

Fast copper removal from aqueous solution using one-pot synthesized magnetic MWCNT diatomite composite

Mostafa Hossein Beyki^{1*}, Mohammad Hadi Ghasemi²

¹*School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.*

²*Applied Chemistry Research Group, ACECR-Tehran Branch, P.O. Box 13145-186, Tehran,*

Iran

Abstract

In this research a simple and fast method for removal of copper from aqueous solution was developed. For this purpose, magnetic multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were synthesized by chemical vapor deposition (CCVD) using iron-doped diatomite as catalyst. To generate acidic and hydroxy functional groups on the nanotube structure as well as remove amorphous carbon from nanotube, concentrated HNO₃ was used. FT – IR and TGA was used to characterize the nanocomposite. Equilibrium time was 10 min and at the optimum conditions (pH = 8, time 10 min and dosage 20 mg) the maximum adsorption capacity of 91.0 mg g⁻¹ was obtained. Regeneration of the sorbent was obtained with 3 M of HCl solution moreover the sorbent showed five time reusability with efficiency of more than 90%.

Keywords: Carbon nanotubes; heavy metals; Diatomite; Copper; Magnetic adsorbent

*Corresponding author: hosseinbakim@gmail.com

تأثیر پدیده زمان دهی بر روی خواص فیزیکی نخ تکسچره شده پلی بوتیلن ترفتالات (PBT)

الهام محمدی^۱، مرجان عباسی*^۲، مهدی نوری^۳

۱- دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی- مهندسی نساجی

۲- دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی- مهندسی نساجی

۳- دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی- مهندسی نساجی

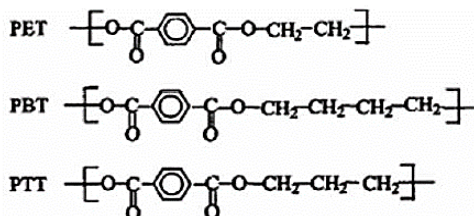
چکیده: هدف از این مطالعه بررسی تأثیر زمان دهی و دمای هیتراول بر خواص فیزیکی نخ تکسچره شده تاب مجازی پلی بوتیلن ترفتالات شامل خواص مکانیکی (استحکام و ازدیاد طول پارگی) و خواص موجی (جمع شدگی تجعد، مدول تجعد و پایداری تجعد) است. الیاف نوریس در دمای ۲۵۷ درجه سانتی گراد و با سرعت ۲۸۴۵ متر بر دقیقه تولید شد. الیاف نوریس بین دمای ۱۶۰-۲۰۰ درجه سانتی گراد با گام ۱۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات کشش-تکسچرایزینگ قرار گرفتند. در عملیات تکسچرایزینگ با افزایش دمای هیتراول جمع شدگی تجعد، مدول تجعد و پایداری تجعد نخ افزایش یافت، اما تأثیر قابل توجهی بر ازدیاد طول پارگی و استحکام نخ نداشت. به علاوه خواص فیزیکی نخ تکسچره شده پلی بوتیلن ترفتالات بعد از ۸۰ روز در محدوده مجاز بودند که این یک امتیاز محسوب می شود و مزیت نگه داری نخ های پلی بوتیلن ترفتالات تکسچره شده در مقایسه با پلی اتیلن ترفتالات و پلی پروپیلن را نشان می دهد.

واژه های کلیدی: پلی بوتیلن ترفتالات، زمان دهی، تکسچرایزینگ، خواص فیزیکی

مقدمه

استفاده شده است [۳]. لیف PBT کشش پذیری و بازگشت بالا با شکل پذیری کم، استحکام کششی خوب، مقاومت در برابر کلر، مواد شیمیایی و نور UV دارد. لیف PBT نرم، انعطاف پذیر و درخشنده است و زبردست مطبوع دارد. به دلیل جذب رطوبت کم (۰/۴٪)، به سرعت خشک می شود. به راحتی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قابل رنگرزی است. تجعد پایدار از ویژگی های بسیار خوب برای نخ های BCF است. زمان دهی یک فرایند طبیعی در مواد به ویژه در پلیمرها است. برخی مثال های تغییر خواص در طول زمان دهی در منسوجات تغییر خواص فیزیکی، قدرت رنگرزی، ابعاد، زبردست، تورم، وزن و غیره است [۷]. در مواد پلیمری، به ویژه الیاف، چندین نوع زمان دهی مانند فیزیکی، فوتوشیمیایی، شیمیایی، حرارتی و مکانیکی ممکن است

در میان بسیاری از پلی استرهای در دسترس ۳ نوع محبوب و عمومی برای منسوجات و پوشاک صنعتی PET, PBT و PTT هستند [۱].



شکل ۱- فرمول مولکولی PET، PBT و PTT [۲]

PBT یک رزین ترموپلاستیک مهم برای قالب ریزی، فیلم و الیاف مصنوعی است. به عنوان یک لیف در بیشتر کاربردها به دلیل توانایی پردازش به لیف با جهندگی و قابلیت رنگرزی بالا

اول ۱۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد با استفاده از دستگاه تکسچرایزینگ ساخت شرکت Barmag کشور آلمان انجام شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۸۰ روز زمان دهی شدند و هر ۲۰ روز خواص فیزیکی نخ‌ها اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری خواص کشش

به منظور اندازه‌گیری خواص کششی نخ (استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی) از دستگاه SIGMA ۵۰۰ که بر اساس سیستم نرخ ثابت ازدیاد طول کار می‌کند، استفاده شده است. سرعت حرکت فک‌ها برای نمونه‌ها ۵۰۰ mm/min و طول اولیه نمونه‌ها mm ۴۰۰ انتخاب شده است.

اندازه‌گیری خواص موجی نخ تکسچره شده

خواص موجی نخ تکسچره شده (جمع شدگی تجعد، مدول تجعد و پایداری تجعد) مطابق استاندارد DIN ۵۳۸۴۰ اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

استحکام

اتفاق بیفتد که ساختار و خواص را به روش‌های مختلف تحت تأثیر قرار می‌دهد [۸]. تکسچرایزینگ به مجموعه عملیاتی گفته می‌شود که در آن الیاف مصنوعی نظیر پلی استر، نایلون، آکرلیک و نظیر آن، خواصی را به دست می‌آورند که به ویژگی‌های الیاف طبیعی نظیر پنبه، پشم، ابریشم و غیره نزدیک می‌گردند [۹]. M. Abbasi و همکارش در اثر زمان دهی نخ نایلون ۶ تکسچره شده تاب مجازی مقداری نوسان در خواص کششی در طول ۵۰-۶۰ روز مشاهده کردند. خواص موجی پاسخ مشابه با خواص کششی نشان داد، جز اینکه زمان ثابت شدن کوتاه‌تر بود [۷].

بخش تجربی

بدین منظور چپیس PBT با ویسکوزیته ذاتی ۰/۸۷ dl/g در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت تحت گاز نیتروژن خشک شد. برای تولید نخ فیلامنتی از دستگاه ذوب ریس استفاده شد که، اکسترودر دارای $L/D = 2$ و پمپ ریسندگی دارای ظرفیت ۴/۲ cc بود. رشته ساز دارای قطر ۰/۲۵ میلی‌متر بود. الیاف پلی بوتیلن ترفتالات در دمای ۲۵۷ درجه سانتی گراد و با سرعت ۲۸۴۵ متر بر دقیقه ریسیده شد.

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) خواص فیزیکی نخ

منابع تغییر	درجه آزادی	استحکام (گرم بر دنیر)	ازدیاد طول (%)	جمع شدگی تجعد (%)	مدول تجعد (%)	پایداری تجعد (%)
تکرار	۴	۰/۰۰۶ ^{ns}	۰/۷۴۹ ^{ns}	۰/۵۶۲ **	۰/۴۴۲ ^{ns}	۷/۰۵۴ **
زمان	۴	۰/۰۱۲*	۱/۵۰۲ ^{ns}	۰/۷۳۹ **	۰/۸۱۶ **	۶/۸۰۲ **
دما	۴	۰/۹۱۰ **	۱۳/۱۴۵ **	۱۱۸۳/۵۲۵ **	۴۵۳/۴۱۸ **	۷۶۲/۶۸۳ **
زمان*دما	۱۶	۰/۰۱۴ **	۱/۳۸۱ ^{ns}	۰/۹۰۳ **	۰/۴۴۰ **	۱/۴۰۱ **
خطا	۸۰	۰/۰۰۴	۰/۹۳۵	۰/۱۴۹	۰/۰۷۹	۰/۴۳۹
ضریب تغییرات		۱/۱۷۷	۴/۹۳۵	۱/۲۷۹	۱/۷۷	۰/۷۸۷

ns، * و ** به ترتیب عدم وجود تفاوت معنی‌دار، معنی‌دار در سطح احتمال ۰/۰۵ و ۰/۰۱.

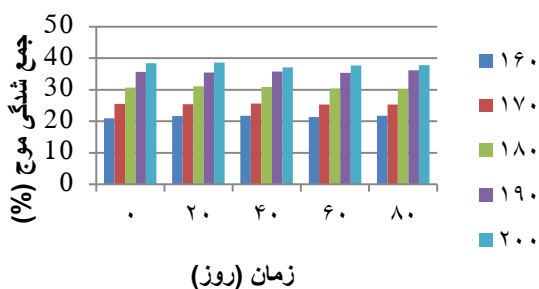
تأثیر زمان دهی نخ‌های تکسچره شده در دماهای مختلف هیتر

کشش - تکسچرایزینگ نمونه‌های نوریس

عملیات تکسچرایزینگ نمونه‌های نوریس به روش تاب مجازی در سرعت ۵۵۰ m/min، نسبت کشش ۱/۵۹، دمای هیتر

تأثیر زمان دهی نخهای تکسچره شده در دماهای مختلف هیتز بر جمع شدگی تجعد نخ در شکل ۳ آمده است. اثرات زمان و دما اثر متقابل این عوامل بر جمع شدگی تجعد نخ معنی دار بود (جدول ۱). نتایج آماری توسط نرم افزار sas نشان داد که در عملیات تکسچرایزینگ با افزایش دمای هیتز اول جمع شدگی تجعد افزایش یافت. دمای ۲۰۰ درجه و ۱۶۰ درجه با مقادیر ۲۰/۹۷ و ۳۸/۴۲ به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقادیر جمع شدگی تجعد بودند. همچنین در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد گذشت زمان تأثیر معنی داری بر جمع شدگی تجعد نخ نداشت.

شکل ۳- تأثیر زمان و دما بر جمع شدگی موج



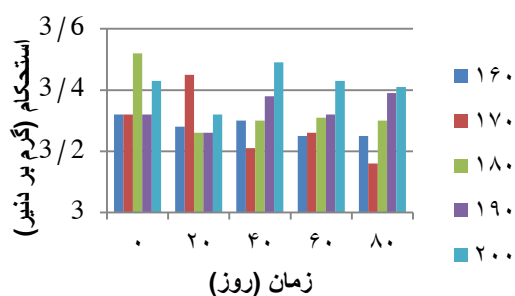
مدول تجعد

مدول تجعد نخ تحت تأثیر زمان و دما و اثر متقابل این عوامل قرار گرفت (جدول ۱). نتایج آماری توسط نرم افزار sas نشان داد که در عملیات تکسچرایزینگ با افزایش دمای هیتز اول مقادیر مدول تجعد افزایش یافت. دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد بیشترین مقدار (۲۱/۴۸) و دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد کمترین مقدار (۱۰/۶۶) مدول تجعد را داشتند. در دماهای ۱۶۰ و ۱۷۰ درجه سانتیگراد گذشت زمان تأثیر معنی داری بر مدول تجعد نداشت.

پایداری تجعد

اثر زمان و دما و اثر متقابل آنها بر پایداری تجعد نخ معنی دار بود (جدول ۱). به طوریکه نتایج آماری توسط نرم افزار sas نشان داد که در عملیات تکسچرایزینگ با افزایش دمای هیتز اول پایداری تجعد افزایش یافته است. مقادیر پایداری تجعد برای دماهای ۲۰۰ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد به ترتیب ۸۹/۷۶ و ۷۵/۳ بود.

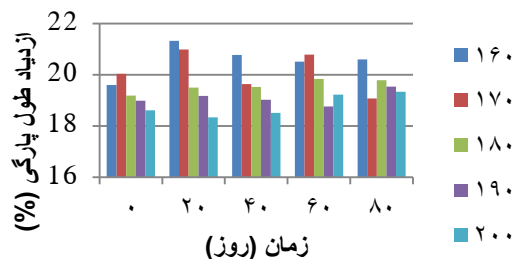
بر استحکام نخ در شکل ۱ آمده است. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثرات زمان و دما و اثر متقابل این عوامل بر استحکام نخ معنی دار بود (جدول ۱). نتایج آماری توسط نرم افزار sas نشان داد که عملیات تکسچرایزینگ در دماهای مختلف تأثیر معنی داری بر استحکام نخ نداشت. همچنین در دماهای ۱۶۰ و ۱۸۰ درجه سانتیگراد گذشت زمان تأثیر معنی داری بر استحکام نخ نداشت.



شکل ۱- تأثیر زمان و دما بر استحکام نخ

ازدیاد طول پارگی

تأثیر زمان دهی نخهای تکسچره شده در دماهای مختلف هیتز بر ازدیاد طول پارگی نخ در شکل ۲ آمده است. نتایج تجزیه واریانس نشان داد که ازدیاد طول نخ تحت تأثیر زمان قرار نگرفت، اما در دماهای مختلف تفاوت معنی داری نشان داد (جدول ۱). با اندازه گیری ازدیاد طول پارگی نخ بعد از عملیات تکسچرایزینگ (روز اول) در دماهای مختلف هیتز اول تأثیر معنی داری بر ازدیاد طول نخ مشاهده نشد اما در روزهای دیگر تفاوت معنی داری



داشت.

شکل ۲- تأثیر زمان و دما بر ازدیاد طول پارگی نخ

جمع شدگی تجعد

تقدیر و تشکر

لازم دیده از زحمات اساتید گرانقدر خانم دکتر عباسی و جناب دکتر مهدی نوری و شرکت نفیس نخ در انجام این تحقیق تشکر شود.

منابع

- [۱] Sinclair, R, *Textiles and fashion materials, design and technology*; Elsevier: Cambridge. ۲۰۱۴.
Hu, J, Lu, J, & Zhu, Y. New developments in elastic fibers. *Polymer reviews*, ۲۰۰۸, ۴۸, ۲۷۵-۳۰۱.
[۲] Hu, J, Lu, J, & Zhu, Y. New developments in elastic fibers. *Polymer reviews*, ۲۰۰۸, ۴۸, ۲۷۵-۳۰۱.
[۳] Chen, S, Yu, W, & Spruiell, J. E. On-line studies of structure development during melt spinning of poly (butylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, ۱۹۸۷, ۳۴: ۱۴۷۷-۱۴۹۲.
[۴] Deopura, B. L, Alagirusamy, R, Joshi, M, & Gupta, B. *Polyesters and polyamides*. Elsevier: Cambridge, England. ۲۰۰۸.
[۵] McIntyre, J. E. *Synthetic fibres: Nylon, polyester, acrylic, polyolefin*. The Textile Institute: Cambridge, England. ۲۰۰۵.
[۶] Abbasi, M and Mojtahedi, M. R. M. The Effect of Aging and first Heater Temperature on The Physical Properties of Nylon ۶ False Twist Textured Yarn. *International Istanbul Textile Congress*, Apr ۲۰۰۴
[۷] Bresee, R. R. General effects of ageing on textiles. *Journal of the American Institute for Conservation*, ۲۰۰۵, ۲۵: ۳۹-۴۸.
[۸] توانایی، حسین؛ تکسچرایزینگ، انتشارات ارکان، اصفهان، ۱۳۸۶، ص ۲.
[10] CANOĞLU, S. Effect of First Heater Temperature Variations on the Polyester Yarn Properties of False-Twist Texturing Techniques. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2009, 17: 35-39.
[۱۱] Ghosh, S, & Wolhar, J. The influence of some machine-setting variables on the properties of yarns in the friction-twist-draw-texturing process. *Textile Research Journal*, ۱۹۸۱, ۵۱, ۳۷۳-۳۸۳.

در دماهای ۱۹۰ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد گذشت زمان تاثیر معنی داری بر پایداری تجعد نداشت.

به دلیل افزایش دمای هیتز، جمع شدگی موج افزایش می یابد. این پدیده را می توان با در نظر گرفتن آنالیز دنتون از ساختار نخ در تکسچرایزینگ تاب مجازی توضیح داد: دو نوع تغییر شکل اعمال شده روی نخ های فیلامنتی مداوم تابدار وجود دارد. یکی تاب در طول امتداد فیلامنت ها، و دیگری شامل خم شدن تعدادی از فیلامنت ها به طوری که آن ها یک مسیر مارپیچی حول محور نخ دنبال می کنند. به علاوه فیلامنت ها در نخ تاب دار از سطح نخ به مرکز نخ و بازگشت مجدد در یک مارپیچ جا به جا می شود. بنابراین فیلامنت ها در طول امتداد شان به طور یکنواخت تغییر شکل نمی دهند. آن بخش هایی از فیلامنت ها که روی محور نخ باقی می مانند نسبتاً مستقیم می مانند و به صورت کاملاً پیچشی تغییر شکل می دهند. همچنین تغییر شکل پیچشی روی سطح نخ یک تغییر شکل مارپیچی وجود دارد. شعاع مارپیچ با فاصله از محور نخ برابر خواهد بود [۱۰، ۱۱].

نتیجه گیری

نتایج آزمایشگاهی به وضوح نشان می دهد که دمای هیتز اول تأثیر قابل توجهی بر خواص موجی نخ تکسچره شده دارد. همان طور که دمای هیتز اول افزایش می یابد مقادیر جمع شدگی موج، مدول تجعد، پایداری تجعد افزایش می یابد. همچنین با افزایش دمای هیتز اول نوساناتی در استحکام و ازدیاد طول پارگی نخ مشاهده شد. نتایج قبلی از پلی استر نشان داد که با افزایش دمای هیتز اول استحکام به دلیل افزایش تبلور نخ که باعث آرایش یافتگی بیشتر می شود، افزایش می یابد. به علاوه ازدیاد طول پارگی به دلیل افزایش دما و خشکی نخ کاهش می یابد و قادر به ازدیاد طول بیشتر نخواهد بود [۱۰]. مقادیر میانگین خواص فیزیکی بعد از ۸۰ روز نسبتاً ثابت باقی می ماند، بدین معنا که با زمان دهی نخ های تکسچره شده دچار افت چشمگیر نمی شود. به نظر می رسد دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد دارای بهترین خواص موجی (جمع شدگی تجعد، مدول تجعد و پایداری تجعد) است.

The Effect of Aging on the Physical Properties of Polybutylene terephthalate (PBT) Textured yarn

Elham Mohammadi^a, Marjan Abbasi^{b*}, Mahdi Nouri^c

^a *Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineering*

^b *Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineering*

^c *Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineering*

Abstract:

This study aims at investigating the effect of ageing and first heater temperature on the physical properties of Polybutylene terephthalate false-twist textured yarn including mechanical properties (tenacity, breaking elongation) and crimp properties (crimp contraction, crimp modulus and crimp stability). As-spun fibers were produced at melt temperature of ۲۵۷ °C and winding speed of ۲۸45 m/min. The results show that as the first heater temperature increased, the value of crimp contraction, crimp module and crimp stability of textured yarns increased but temperature increase had no significant effect on tenacity and breaking elongation of yarn. Besides physical properties of aged textured yarns were more or less admissible after ۸۰ days of aging and this is considered as a good point and indicates the storage advantage of Polybutylene terephthalate texture yarns compared with polyethylene terephthalate and polypropylene.

Keywords: PBT; Aging; Texturizing; Physical Properties

*Corresponding author: m.abbasi@Guilan.ac.ir

مدل سازی فرآیند اکسایش فوتوشیمیایی ترکیبی UV/PS/Ce(IV)

به روش شبکه عصبی مصنوعی

علی رضا سلیمانی*

دانشگاه ملایر، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی.

چکیده: از دیدگاه کاربردی، یک مدل کارآمد جهت شبیه سازی اجرای یک فرآیند می تواند نقش مهمی در کنترل آن در شرایط عملکردی مطلوبش ایفا نماید. در پژوهش حاضر نتایج حاصل از تخریب ماده دایرکت رد ۱۶ (DR16) توسط یک فرآیند فوتوشیمیایی ترکیبی در حضور پرسولفات (PS) به عنوان اکسنده فوتوشیمیایی و یون سریم (Ce(IV)) به عنوان اکسنده شیمیایی از طریق روش شبکه عصبی مصنوعی (ANN) مدل سازی گردیده است. به این منظور یک شبکه سه لایه ای متشکل از یک لایه ورودی، یک لایه پنهانی و یک لایه خروجی در نظر گرفته شد. pH محیط، نسبت اولیه مقدار هر کدام از اکسنده ها به DR16 و زمان واکنش به عنوان متغیرهای ورودی به شبکه و میزان بازده تخریب DR16 به عنوان پاسخ خروجی از شبکه تعریف گردیدند. نوع الگوریتم های آموزشی و توابع انتقال، تعداد نرون های لایه پنهان و تعداد تکرار آموزش به عنوان پارامترهای بهینه سازی ساختار شبکه برای رسیدن به بهترین شبیه سازی فرآیند بودند. معیار کمترین میانگین مربعات خطا (MSE) جهت انتخاب بهترین مدل بکار رفت. نتایج نشان داد که شبکه ای با بکارگیری الگوریتم آموزشی (trainlm) Levenberg-Marquardt، توابع انتقال tansig، تعداد ۷ عدد نرون پنهان و دوست تکرار در یادگیری توانست بهترین شبیه سازی داده های تجربی را اجرا نماید. همچنین بر اساس ماتریکس اوزان اتصالات نرون های شبکه، ترتیب اهمیت نسبی متغیرهای ورودی بر پاسخ خروجی شبکه به صورت $\text{time} > [\text{Ce}]_0 / [\text{DR16}]_0 > [\text{PS}]_0 / [\text{DR16}]_0 > \text{pH}$ تعیین گردید.

واژه های کلیدی: مدل سازی، شبکه عصبی، اکسایش پیشرفته ترکیبی، پرسولفات، یون سریم.

مقدمه

آلاینده رنگزای آلی در آب را به میزان قابل توجهی افزایش دهد

[۱].

از طرف دیگر، در مقیاس های صنعتی و عملیاتی، توانایی و امکان کنترل عملکرد فرآیندها در سطح مطلوب در شرایطی که میزان متغیرهای مستقل تأثیر گذار بر عملکرد آن ها از مقادیر بهینه دچار انحراف گردد، ضروری می باشد. تحقق این امر با در دست بودن مدل های ریاضی قوی که توانایی شبیه سازی نحوه عملکرد فرآیند در شرایط مختلف را دارا باشند، امکان پذیر است. شبکه های عصبی مصنوعی که به اختصار ANN خوانده می شوند از

آلودگی زیست محیطی ناشی از صنایع مختلف در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه در درجه ای است که توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است. در این راستا فرآیند های اکسایش پیشرفته ترکیبی توانسته اند نتایج خوب و قابل قبولی را در حذف آلاینده ها از محیط آبی به دست دهند. در این زمینه در یکی از تحقیقات مشخص شد که به کارگیری همزمان عوامل اکسنده پرسولفات در غلظت کم و مقدار پایین از یون سریم چهار ظرفیتی (Ce(IV)) می تواند بازده حذف یک

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

محاسبه می گردید. تمام آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به اجرا در می آمد [۱].

بخش مدل سازی

شبکه های عصبی از نوع فید-فوروارد سه لایه نشان داده اند که ظرفیت بالایی در مدل سازی فرآیند های اکسایش پیشرفته دارند [۴]. از این رو، در این کار اساس مدل سازی فرآیند UV/PS/Ce(IV) بر استفاده از این شبکه ها بنا نهاده شد. لایه اول در شبکه شامل ۴ نرون که pH محیط، زمان واکنش، نسبت غلظت اولیه پرسولفات و سریم به دایرکت رد ۱۶ ورودی هر کدام از آنها را تشکیل می دادند. تعداد نرونها در لایه پنهان به عنوان یکی از پارامترهای تأثیر گذار در عملکرد شبکه تعریف شد. همچنین میزان بازده فرآیند به عنوان پاسخ شبکه از لایه خروجی در نظر گرفته شد.

جدول ۱- پارامترهای ورودی و خروجی از شبکه به همراه محدوده تغییرات آنها .

Parameter	Range
<i>Input layer</i>	
Reaction time (min)	0 – 30
[KPS] ₀ /[DR16] ₀	0 – 400
[Ce(IV)] ₀ /[DR16] ₀	0– 30
pH	2 – 10
<i>Output layer</i>	
DE%	0 – 100

قبل از معرفی سری داده ها به شبکه، مقیاس تعداد ۱۵۳ سری داده در محدوده بین ۰-۱۰۰ نرمال گردید و سپس ترتیب آنها کاملاً تصادفی شد. از بین این سری داده، تعداد ۱۰۰ سری از آنها جهت آموزش شبیه سازی به شبکه و تعداد ۵۳ سری از آنها جهت آزمایش عملکرد شبکه در شبیه سازی داده ها در نظر گرفته شد. جدول ۱ محدوده مقادیر پارامترهای ورودی و خروجی از شبکه را نمایش می دهد.

بکارگیری الگوریتم های آموزشی، توابع انتقال مناسب، تعداد نرون در لایه پنهانی و همچنین میزان تکرار آموزش شبکه در طراحی یک مدل شبکه عصبی مصنوعی بسیار حائز اهمیت می باشند. در این راستا ۳۶۰ مدل با الگوریتم، توابع انتقال، تعداد نرون پنهان و تعداد تکرار آموزش متفاوت جهت مدل سازی فرآیند

جمله این مدل های ریاضی می باشند که توانایی بالایی در شبیه سازی فرآیندهای مختلف شیمیایی از جمله فرآیندهای اکسایش پیشرفته از خود نشان داده اند [۲]. لذا در این کار پیش رو، با بهره گیری از نتایج تجربی گزارش شده از عملکرد فرآیند ترکیبی اکسایش پیشرفته UV/PS/Ce(IV) اقدام به مدل سازی عملکرد فرآیند مزبور توسط یک شبکه عصبی مصنوعی می گردد. این شبکه از نوع شبکه های سه لایه ای با یک لایه پنهانی می باشد که پارامترهای عملیاتی اسیدیته محیط واکنش، نسبت غلظت اولیه هر کدام از اکسند های پرسولفات و یون سریم به ماده آلاینده دایرکت رد ۱۶ و زمان واکنش به عنوان متغیرهای مستقل اثر گذار بر فرآیند به عنوان فاکتورهای لایه ورودی شبکه و میزان بازده تخریب دایرکت رد ۱۶ به عنوان متغیروابسته فرآیند و پاسخ خروجی از شبکه تعریف گردیدند. الگوریتم های یادگیری مختلف، تعداد نرون های لایه پنهان و همچنین تکرار دفعات آموزش شبکه به عنوان پارامترهای تأثیرگذار در بهینه سازی عملکرد شبیه سازی مدل می باشند. علاوه بر این صحت عملکرد مدل نهایی بهینه شده توسط روش K-Fold مورد ارزیابی قرار می گیرد. همچنین سطح اهمیت هر کدام از پارامترهای ورودی بر پاسخ شبکه تعیین می گردد.

بخش تجربی

فرآیند تخریب دایرکت رد ۱۶ توسط فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی مذکور در یک واکنشگاه فورانی دوجداره با جریان برگشتی کامل صورت پذیرفت [۳]. از یک لامپ با بیشینه تابش در ناحیه فرابنفش دور (۲۵۴ نانومتر) جهت فعال سازی پرسولفات استفاده گردید. ابتدا محلولی با حجم ۰/۹ لیتر از دایرکت رد ۱۶ با pH مشخص به درون واکنشگاه منتقل گشته و سپس ۰/۱ لیتر از محلول پرسولفات و سریم با غلظت مشخص و pH یکسان به محلول قبلی اضافه می گردید. بعد از روشن کردن لامپ و آغاز واکنش در زمان های مختلف از محیط واکنشی نمونه برداری صورت می پذیرفت و غلظت باقی مانده از ماده رنگزا توسط روش اسپکتروفوتومتری با سنجش میزان جذب محلول در طول موج ۵۲۶ نانومتر تعیین شده و بازده حذف رنگ

جدول ۲ - معرفی ویژگیهای اختصاصی مدل های بکار رفته جهت شبیه سازی فرآیند به همراه مقادیر MSE عملکرد آنها.

Model No	Training Function	Transfer Function										
		Hidden layer							Output layer			
1	TtainLM	tansig							purelin			
2		tansig							tansig			
3		tansig							purelin			
4		tansig							tansig			
5		tansig							purelin			
6	Trainscg	tansig							tansig			
		Hidden Neuron No.										
Epoch No.		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	200	12.2	10.0	8.4	5.4	4.2	3.6	6.6	8.2	10.5	10.9	11.5
	400	5.9	7.0	4.3	4.0	6.9	19.0	31.4	9.5	73.4	13.8	18.9
	600	3.2	5.8	11.5	2.4	7.3	41.3	93.7	6.2	26.2	219.2	132.4
	800	9.52	4.99	9.5	15.9	18.8	2.63	295.4	1.7	17.4	10.0	79.1
	1000	10.2	4.1	8.5	11.2	4.3	2415.9	3.5	24.1	9.9	3.1	46.9
2	200	1.66	7.19	0.20	0.67	0.42	3.77	0.84	0.44	1.39	0.91	2.48
	400	22.50	1.92	0.81	0.48	0.57	17.00	2.60	0.45	258.81	24.36	9.83
	600	4.74	14.86	16.97	0.42	0.33	11.63	3.11	3.68	16.20	4.28	4.03
	800	1.60	9.36	2.93	8.53	25.47	0.84	0.81	3.76	10.25	6.47	60.82
	1000	9.64	0.86	11.13	4.06	5.09	2.38	0.63	12.14	10.83	2.78	10.55
3	200	7.82	5.87	5.27	7.59	6.00	12.76	9.81	7.22	6.87	11.60	10.26
	400	6.72	10.11	4.27	6.71	5.66	6.36	6.62	6.57	7.41	10.08	26.19
	600	3.72	6.23	6.23	7.78	12.50	6.73	6.18	4.17	4.87	7.57	5.13
	800	9.53	6.82	5.75	4.74	4.99	5.13	4.69	8.90	4.56	5.85	8.86
	1000	7.40	5.42	7.18	2.97	4.73	4.50	4.73	5.64	6.61	7.51	4.72
4	200	7.28	6.31	6.42	5.61	9.95	7.48	5.06	10.83	8.90	6.80	9.58
	400	7.06	3.35	3.31	8.56	4.25	5.25	4.03	12.17	3.89	98.52	5.73
	600	3.36	2.72	2.71	6.31	4.43	2.86	4.90	4.31	5.48	2.87	159.92
	800	4.81	8.57	2.37	2.35	2.98	7.69	3.20	4.24	2.12	4.05	2.49
	1000	2.60	2.57	3.21	1.84	2.42	3.17	1.73	2.34	2.21	1.74	2.24
5	200	8.17	12.55	5.70	8.65	9.45	9.01	9.52	7.56	11.54	8.54	7.72
	400	9.33	39.78	10.62	7.23	7.39	3.90	7.58	6.90	5.92	5.68	4.74
	600	6.77	7.10	3.99	7.55	5.37	6.20	6.84	4.08	6.15	4.22	12.06
	800	3.65	4.91	6.92	4.97	6.76	8.16	6.12	4.37	7.18	6.77	3.91
	1000	6.13	3.80	5.67	7.15	5.15	7.27	5.77	5.23	6.70	7.28	5.34
6	200	7.29	7.35	6.83	7.32	4.08	9.76	9.85	10.30	7.15	8.07	9.10
	400	16.21	5.36	3.72	4.35	3.97	4.40	3.89	3.89	3.91	5.65	5.74
	600	2.72	2.89	2.55	3.83	3.02	3.29	4.55	3.10	7.44	3.72	3.18
	800	3.70	6.92	2.47	2.40	2.61	5.43	2.26	2.05	2.49	2.01	5.86
	1000	2.65	2.73	2.15	2.19	2.09	2.16	2.13	2.83	2.17	4.08	4.23

صحت و پیچیدگی یک ANN می باشد [۴]. در این راستا سری های داده های تجربی به ۱۴ قسمت مساوی که هر کدام شامل ۱۱ سری داده بود تقسیم شد. مدل مذکور ۱۴ بار مورد ارزیابی قرار گرفت به نحوی که هر بار یک قسمت مشخص از آنها برای تست و ۱۳ قسمت دیگر از سری داده ها برای آموزش بکار گرفته می شدند. نتایج مربوط به پاسخ پیش بینی شده شبکه، همگی در مواجهه با سری داده های تست کننده در مقایسه با داده های تجربی در شکل ۱ گردآوری و مقایسه گردیده است. همانطور که از

اکسایش پیشرفته ترکیبی مذکور مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج آن به همراه معرفی اجزای این مدل های در قالب جدول ۲ ارائه می گردد. مقادیر میانگین مربعات خطا در این جدول نشان می دهد که مدل ۲ با بکارگیری ۷ نرون در لایه پنهان در دوستومین تکرار آموزش خود کمترین مقدار خطا (2×10^{-4}) را در میان همه شبکه ها نشان داده است؛ از این رو این مدل جهت بررسی بیشتر مورد ارزیابی تقاطعی k-fold قرار گرفت. روش ارزیابی تقاطعی یک شیوه اکتشافی برای توازن برقرار کردن بین

نتیجه گیری

در این کار بازده تخریب آلاینده رنگزای دایرکت رد ۱۶ توسط فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی UV/PS/Ce(IV) از طریق شبکه عصبی مصنوعی با موفقیت مدل سازی گردید. اختصاصات شبکه بهینه شده عبارتند از: استفاده از الگوریتم آموزشی trainlm، بهره گیری از تابع انتقال tansig در لایه های پنهان و خروجی، بکارگیری ۷ نرون در لایه پنهان و تکرار شدن دوست مرتبه عملیات آموزش شبکه. در این شرایط میانگین مربعات خطای مقادیر پیش بینی شده بازده فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی مذکور نسبت به مقادیر تجربی مربوطه در مواجهه شبکه با سری داده های تست کننده در روش ارزیابی تقاطعی به رقم $4/5 \times 10^{-4}$ رسید که نشان از عملکرد مطلوب این شبکه به عنوان یک مدل برای شبیه سازی فرآیند دارد. اهمیت میزان تأثیر هر کدام از متغیرهای ورودی شبکه بر بازده فرآیند تخریب آلاینده به ترتیب $pH > [Ce]_0 / [DR16]_0 > [PS]_0 / [DR16]_0 > time$ تعیین گردید.

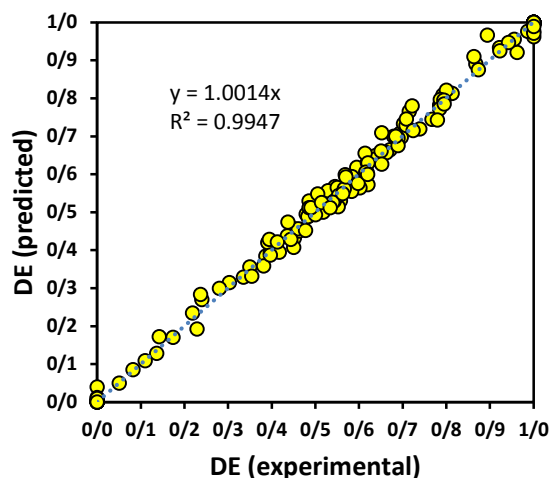
تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه ملایر جهت فراهم آوردن امکانات اجرای این کار پژوهشی اعلام می دارند.

منابع

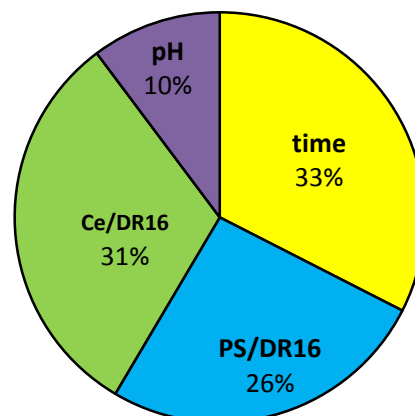
- [1] Soleymani A. R., Afrouzi Kh., Performance of UV/Persulfate/Ce(IV) process for wastewater treatment in a recycled batch reactor, The 15th National Congress of Chemical Engineering, University of Tehran, 17-19 Feb 2015.
- [2] Rezaei Vahidian H., Soleymani A. R., Basiri Parsa J., Development of a four-layered ANN for simulation of an electrochemical water treatment process, *Desalin. Water Treat.*, 2015, 56: 388-398.
- [3] Saien J., Soleymani A.R, Comparative investigations on nano and micro titania photocatalysts in degradation and mineralization: Use of turbidity in kinetic studies, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2009, 6: 602-611.
- [4] Soleymani A. R., Saien J., Bayat H., Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/K₂S₂O₈ process, *Chem. Eng. J.*, 2011, 170: 29-35.

شکل مشخص می گردد تطابق بسیار خوبی بین مقادیر تجربی بازده تخریب آلاینده توسط فرآیند ترکیبی مورد بحث با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل وجود دارد. نزدیکی شیب خط راست برازش شده بین نقاط و ضریب رگرسیون گزارش شده به واحد تأیید کننده این امر می باشد. همچنین میزان میانگین مربعات خطا برای پاسخ های شبیه سازی شبکه در مورد سری داده های تست کننده $4/5 \times 10^{-4}$ می باشد.



شکل ۱- مقایسه مقادیر داده های تجربی با پیش بینی شده توسط مدل.

همچنین با استفاده از ماتریکس اوزان اتصالات نرون های شبکه، سطح میزان تأثیر هر کدام از پارامترهای ورودی بر پاسخ شبکه (بازده فرآیند تخریب) تعیین گردید، [۴]، که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- درجه اهمیت متغیرهای ورودی بر روی بازده تخریب آلاینده.

Modelling of hybrid photochemical oxidation process of UV/PS/Ce(IV) via artificial neural network method

Ali Reza Soleymani*

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

Abstract: *From applied point of view, an efficient model to simulate operation of a process can play important role in the control of process at its desired operation conditions. In the present research, the results of degradation of direct red 16 (DR16) by a hybrid photochemical process in presence of persulfate (PS) as photochemical oxidant and Ce(IV) as chemical oxidant has been modeled via artificial neural network (ANN) method. In this order a three layered network consist of one input, one hidden and one output layer was considered. pH of media, initial ratio of each oxidant dosage to the pollutant and the reaction time were as input variables, and degradation efficiency of the DR16 was as output variable. Type of learning algorithm and transfer functions, number of hidden layer neurons, iteration number of the network learning were applied as optimization parameters of the network structure for achieving to the best simulation of the process. The least mean square errors (MSE) criterion was used to choose the best model. The results showed a network using Levenberg-Marquardt (trainlm) learning algorithm, tansig transfer functions, 7 hidden neurons and 200 iterations in the calibration could perform best simulation of the experimental data. Also based on the weights matrix of the network neuron connections, the order of relative importance of the input variables on the output response was determined as $time > [Ce]_0/[DR16]_0 > [PS]_0/[DR16]_0 > pH$.*

Keywords: Modelling; Neural network; Hybrid process; Persulfate; Cerium ion

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

بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از محلول های آبی توسط نانوکامپوزیت نشاسته -

مونت موریلونیت/ پلی آنیلین

علی اولاد*، مریم باستانیان

ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه کامپوزیت های پلیمری

چکیده: نانوکامپوزیت هیبریدی نشاسته-مونت موریلونیت/پلی آنیلین به عنوان جاذبی ارزان و زیست سازگار به روش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی شیمیایی سنتز شد و از آن برای حذف کروم (VI) از محلول های آبی استفاده گردید. اثر پارامترهایی همچون pH، غلظت اولیه کروم، زمان تماس و مقدار جاذب بر روی راندمان حذف یون های کروم بررسی و بهینه گردید. ساختار و مورفولوژی نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین گردید. نتایج این پژوهش نشان داد که همانند بسیاری از فرآیندهای جذب، مکانیسم حذف به شدت تحت تاثیر pH قرار دارد. در pH برابر ۲، در حالیکه غلظت اولیه کروم ۱۰ میلی گرم بر لیتر باشد، با افزودن ۰/۰۵ گرم از نانوکامپوزیت St-MMT/Pani در زمان ۱۵ دقیقه ۸۹/۲۲٪ از کروم شش ظرفیتی حذف خواهد شد.

واژه های کلیدی: کامپوزیت، پلی آنیلین، نشاسته، مونت موریلونیت، کروم شش ظرفیتی

مقدمه

نشاسته، پلی ساکاریدی ارزان قیمت و زیست سازگار است که در زمینه های مختلفی قابل استفاده است. اما نشاسته خالص ظرفیت جذب کمی برای حذف آلاینده ها دارد، زیرا گروه های عاملی موجود در بدنه ی آن ضعیف هستند [۲]. روش های مختلفی برای بهبود نشاسته به عنوان یک بیوجاذب به کار گرفته شده است. برای اصلاح استحکام و عدم انحلال پذیری نشاسته از افزودن سیلیکات های لایه ای مانند مونت موریلونیت بهره می برند. در سال های اخیر توجه گسترده ای به سنتز کامپوزیت های رسانا/بیوپلیمر شده است [۳].

پلی آنیلین یکی از مهمترین پلیمرهای رسانا است که پایداری محیطی خوبی دارد و به راحتی سنتز می شود. به همین دلیل در زمینه های بسیاری مانند حفاظت از خوردگی، باتری-های قابل شارژ و سنسورها کاربرد دارد. پلی آنیلین به علت داشتن گروه های عاملی آمین و ایمین در ساختار خود به عنوان جاذب در تصفیه آب و فاضلاب استفاده می شود [۴].

توسعه روزافزون صنایع در سال های اخیر باعث افزایش کروم شش ظرفیتی در محیط زیست شده است. کروم به فرم های سه ظرفیتی (III) و شش ظرفیتی (VI) در محیط وجود دارد. کروم (VI) ۱۰۰ برابر سمی، سرطان زا و جهش زاتر از کروم (III) می باشد. سازمان بهداشت جهانی (World Health Organization) مقدار مجاز کروم در آب های سطحی و آشامیدنی را به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۵ mg/lit اعلام کرده است. اصولاً کروم بطور طبیعی در آب وجود ندارد، بلکه از طریق فرآیندهای صنعتی مختلفی مانند دباغی، آبکاری فلزات و ساخت رنگ و کاغذ وارد جریان آب می شود. روش های مختلفی جهت حذف کروم وجود دارد که هر کدام دارای مزایا و معایب متعددی می باشند. در میان تمام روش های پیشنهادی، جذب سطحی روشی موثر، کارآمد و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است [۱].

HCl ۱ مولار) به آن افزوده شد و به مدت ۶ ساعت در این دما تحت همزدن قرار گرفت. در نهایت رسوبات سیاه رنگ نانوکامپوزیت هیبریدی بعد از صاف کردن تحت خلا و شستشو با آب دیونیزه در آون خشک گردید. جذب FTIR نمونه ها با استفاده از Bruker, Tensor 27 Spectrophotometer و تصاویر SEM با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه MIRA3 بدست آمدند.

مطالعات جذب در سیستم ناپیوسته

کلیه آزمایش‌های جذب در قالب جریان ناپیوسته در دمای ۲۵ °C انجام شد و pH محلول توسط pH متر مدل WTW, inolab pH 730 و با استفاده از محلول ۰/۱ M HCl و NaOH تنظیم گردید. در هر مرحله مقدار مشخصی از جاذب به نمونه‌ها اضافه شد و توسط دستگاه شیکر مدل با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه در مدت زمان مشخص مخلوط گردید. اثر عوامل مختلف از جمله pH (۸-۲)، غلظت اولیه کروم (۵-۱۵۰) mg/lit، زمان تماس (۴۰-۱) دقیقه و دوز جاذب (۰/۱-۰/۱) g مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام آزمایش محلول‌های حاوی جاذب از کاغذ صافی عبور داده شدند و غلظت نهایی کروم شش ظرفیتی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل SPECORD 25 Spectrophotometer (ANALYTIK JENA AG, Germany) در طول موج ۳۵۰ nm اندازه گرفته شد. میزان درصد حذف کروم شش ظرفیتی (R%) به صورت زیر محاسبه گردید:

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

C_0 و C_f به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی بر حسب mg/lit می باشد.

نتایج و بحث

تعیین مشخصات نانوکامپوزیت St-MMT/Pani

به منظور تعیین مشخصات نانو جاذب، طیف FT-IR آن گرفته شد (شکل (۱)). پیک های مشخصه هر سه ماده نشاسته، مونت موریلونیت و پلی آنیلین قابل مشاهده است. پیک موجود در

در پژوهش حاضر کامپوزیت نشاسته-مونت موریلونیت/پلی آنیلین با روش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی درجا سنتز گردید. سپس توانایی این کامپوزیت برای حذف کروم شش ظرفیتی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین تاثیر پارامترهایی همچون PH، غلظت اولیه کروم، دوز جاذب و زمان تماس بررسی شد.

بخش تجربی

در این پژوهش همه‌ی مواد شیمیایی به کار برده شده بجز مونومر آنیلین، بدون خالص سازی مصرف شدند. مونومر آنیلین قبل از استفاده تقطیر گردید. مونومر آنیلین با درصد خلوص بالای ۹۷ درصد، آمونیوم پراکسی دی سولفات، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم دی کرومات و نشاسته از شرکت مرک تهیه شدند. سدیم مونت موریلونیت از شرکت سیگما آلدردیج خریداری شد. همچنین در تمامی مراحل از آب دیونیزه استفاده گردید.

تهیه نانوکامپوزیت نشاسته-مونت موریلونیت

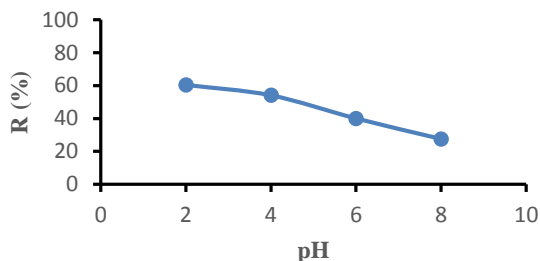
ابتدا ۲ g از نشاسته در ۱۰۰ ml آب دیونیزه بطور کامل در دمای ۵۰-۶۰ °C حل شد تا محلولی با غلظت ۲ w/v٪ حاصل شود. در ظرف جداگانه‌ای ۲ g از مونت موریلونیت در ۱۰۰ ml آب دیونیزه به مدت ۲۴ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. سوسپانسیون حاصله به مدت ۵ دقیقه با توان ۵۰ W تحت اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت محلول پلیمری به صورت قطره قطره به سوسپانسیون مونت موریلونیت افزوده شد و بعد از ۸ ساعت هم زدن برای تهیه ی نانوکامپوزیت هیبریدی مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه نانوکامپوزیت هیبریدی نشاسته-مونت موریلونیت

پلی آنیلین

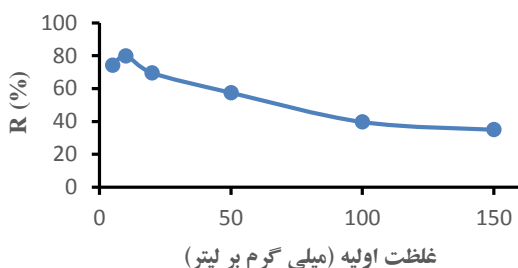
بر روی کامپوزیت تهیه شده در مرحله قبل ۴ ml آنیلین که در ۵۰ ml هیدروکلریک اسید حل شده بود، قطره قطره اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت همزده شد. مخلوط حاصل در حمام آب و یخ قرار داده شد. سپس قطره قطره محلول آمونیوم پراکسی دی سولفات (۹/۱۲) گرم APS حل شده در ۵۰ ml

هرچه بار مثبت سطح جاذب بیشتر باشد نرخ حذف کروم (VI) در محلول سریع تر خواهد بود.



شکل ۳- اثر pH محلول بر راندمان حذف کروم (VI) : (غلظت اولیه = ۵۰ mg/lit، زمان تماس = ۱۰ دقیقه، دوز جاذب = ۰/۰۳ گرم)

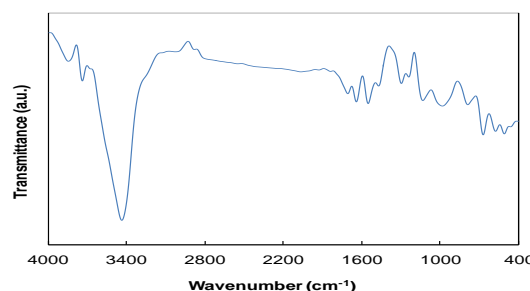
اثر غلظت اولیه کروم: شکل (۴) تاثیر غلظت اولیه کروم (VI) بر کارایی حذف را با استفاده از نانو کامپوزیت در pH بهینه ۲ و زمان ۱۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۳ g نشان می-دهد. باتوجه به نمودار، با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش می یابد.



نمودار ۴- اثر غلظت اولیه کروم (VI) بر راندمان حذف: (زمان تماس = ۱۰ دقیقه، pH = ۲، دوز جاذب = ۰/۰۳ گرم)

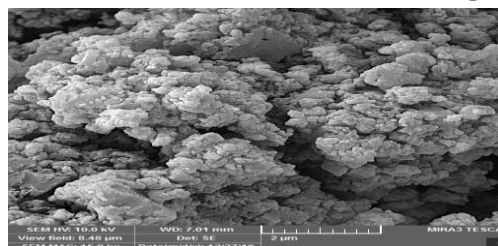
اثر زمان تماس: شکل (۵) تغییرات راندمان جذب کروم (VI) را نشان می دهد. همانگونه که در شکل مشاهده می شود، با افزایش زمان تماس جذب کروم روند افزایشی داشته است و پس از مدتی ثابت گردیده است. ماکزیمم جذب ۸۴/۸۹٪ در زمان ۱۵ دقیقه بدست آمد. در زمان های اولیه جذب سریع اتفاق می افتد، زیرا سایت های فعال در دسترس زیادی وجود دارد.

3435cm^{-1} مربوط به ارتعاش کشش گروه OH در نشاسته است. پیک مشخصه مونت موریلونیت در 1131cm^{-1} مربوط به گروه Si-O دیده می شود. پیک های مشخصه پلی آنیلین در ناحیه 1550cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی حلقه کینوئیدی C=C، ناحیه 1470cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی حلقه بنزوئیدی C=C و ناحیه های 1239cm^{-1} و 1296cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه های CO و CN می باشند.



شکل ۱- طیف FT-IR نانو کامپوزیت St-MMT/Pani

تصویر SEM نانو جاذب کامپوزیتی در شکل (۲) نشان داده شده است. همان طور که در شکل دیده می شود، سطح نانو کامپوزیت هیبریدی از ذرات پلی آنیلین پوشیده شده است. پلیمریزاسیون آنیلین بر روی سطح نانو کامپوزیت St-MMT منجر به تشکیل سطح متخلخل می گردد.



شکل ۲- تصویر SEM نانو کامپوزیت St-MMT/Pani

اثر pH: نتایج حذف کروم در pH های مختلف در شکل (۳) ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می شود، pH مناسب برای حذف کروم توسط نانو کامپوزیت ۲ می باشد. این پدیده را می توان چنین توجیه کرد که در pH های پایین، سطح جاذب توسط مقادیر زیادی از یون های H^+ احاطه می شود و در نتیجه جاذبه الکترواستاتیک بین پلی آنیلین و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ افزایش می یابد.

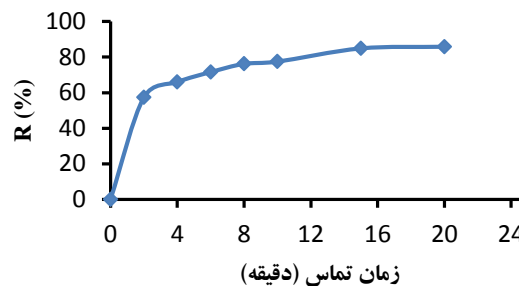
- در طیف FT-IR پیک های مشخصه هر سه ماده نشاسته، مونت موریلونیت و پلی آنیلین مشاهده گردید.
- فرآیند جذب حدودا پس از ۱۵ دقیقه به حالت تعادل رسیده و در این زمان درصد حذف کروم در pH برابر ۲ و غلظت اولیه کروم mg/lit ۱۰ برابر ۸۴/۸۹٪ می باشد.
- با افزایش غلظت کروم (VI) در محلول، میزان جذب کاهش می یابد. این پدیده ناشی از کاهش مکان های موجود برای جذب بر روی سطح جذب است که منجر به کاهش درصد حذف کروم می شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدر دانی خود را از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می دارند.

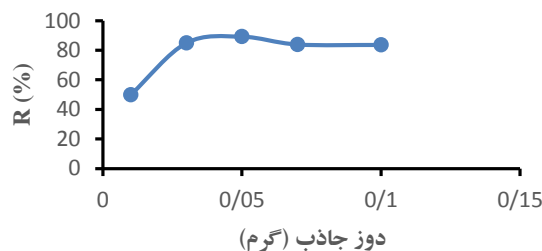
منابع

- [۱] Yavuz, A. G., Dincturk-Atalay, E., Uygun, A.; et al. A comparison study of adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites. *Desalination*, **2011**, 279:325-331.
- [۲] Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Oh, B. T.; et al. Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent. *Carbohydrate polymers*, **2012**, 90: 1437-1444.
- [۳] Azhar, F. F., Olad, A., & Mirmohseni, A. Development of novel hybrid nanocomposites based on natural biodegradable polymer-montmorillonite/polyaniline: preparation and characterization. *Polymer bulletin*, **2014**, 71: 1591-1610.
- [۴] Olad, A., & Farshi Azhar, F. A study on the adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on the alginate-montmorillonite/polyaniline nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, **2014**, 52: 2548-2559



شکل ۵- اثر زمان تماس بر راندمان حذف کروم (VI): (دوز جذب=۰/۰۳ گرم، pH=۲، غلظت اولیه=۱۰ mg/lit)

اثر دوز جذب: اثر مقدار جذب نانوکامپوزیتی بر روی حذف کروم (VI) در شکل (۶) نشان داده شده است. مقادیر مختلف نانو کامپوزیت در شرایط بهینه با ۲۵ ml از محلول تماس داده شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار جذب راندمان جذب کم می شود، زیرا سایت های فعال به صورت اشباع نشده باقی می ماندند. پس مقدار بهینه جذب ۰/۰۵ g می باشد.



شکل ۶- اثر دوز جذب بر راندمان حذف کروم (VI): (زمان تماس=۱۵ دقیقه، pH=۲، غلظت اولیه=۱۰ mg/lit)

نتیجه گیری

در این مطالعه امکان سنجی استفاده از نانوکامپوزیت هیبریدی St-MMT/Pani به عنوان یک جذب ارزان و زیست سازگار جهت حذف کروم (VI) از محلول های آبی بررسی شده است. مهمترین نتایج تحقیق عبارتند از:

- نانوکامپوزیت هیبریدی St-MMT/Pani توسط آغازگر APS به روش پلیمریزاسیون اکسیداسیونی شیمیایی سنتز گردید.

A Study on the removal of chromium(VI) from aqueous solutions by Starch-Montmorillonite/polyaniline nanocomposite

Ali Olad^{a*}, Maryam Bastanian^a, Haleh Bakht Khosh^a

^a Polymer Composite Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

Starch-Montmorillonite/polyaniline nanocomposite as a biocompatible and cheap adsorbent was synthesized by chemical oxidative polymerization and was used for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. The effects of pH, initial chromium concentration, contact time and dosage of adsorbent parameters on the efficiency removal of chromium were investigated and optimized. The structure and morphology of as prepared nanocomposite were characterized utilizing Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The result of this study showed that like many adsorption processes, the mechanism of adsorption is influenced by pH. At solution pH=2 while the concentration of Cr is 10 mg/lit after 15 min exposure the removal efficiency is 89.22%.

Keywords: Composite, Polyaniline, Starch, Montmorillonite, Hexavalent chromium removal

*Corresponding author: a.olad@yahoo.com

مدل سازی فرآیند اکسایش فوتوشیمیایی ترکیبی UV/PS/Ce(IV)

به روش شبکه عصبی مصنوعی

علی رضا سلیمانی*

دانشگاه ملایر، دانشکده علوم، گروه شیمی کاربردی.

چکیده: از دیدگاه کاربردی، یک مدل کارآمد جهت شبیه سازی اجرای یک فرآیند می تواند نقش مهمی در کنترل آن در شرایط عملکردی مطلوبش ایفا نماید. در پژوهش حاضر نتایج حاصل از تخریب ماده دایرکت رد ۱۶ (DR16) توسط یک فرآیند فوتوشیمیایی ترکیبی در حضور پرسولفات (PS) به عنوان اکسنده فوتوشیمیایی و یون سریم (Ce(IV)) به عنوان اکسنده شیمیایی از طریق روش شبکه عصبی مصنوعی (ANN) مدل سازی گردیده است. به این منظور یک شبکه سه لایه ای متشکل از یک لایه ورودی، یک لایه پنهانی و یک لایه خروجی در نظر گرفته شد. pH محیط، نسبت اولیه مقدار هر کدام از اکسنده ها به DR16 و زمان واکنش به عنوان متغیرهای ورودی به شبکه و میزان بازده تخریب DR16 به عنوان پاسخ خروجی از شبکه تعریف گردیدند. نوع الگوریتم های آموزشی و توابع انتقال، تعداد نرون های لایه پنهان و تعداد تکرار آموزش به عنوان پارامترهای بهینه سازی ساختار شبکه برای رسیدن به بهترین شبیه سازی فرآیند بودند. معیار کمترین میانگین مربعات خطا (MSE) جهت انتخاب بهترین مدل بکار رفت. نتایج نشان داد که شبکه ای با بکارگیری الگوریتم آموزشی (trainlm) Levenberg-Marquardt، توابع انتقال tansig، تعداد ۷ عدد نرون پنهان و دوست تکرار در یادگیری توانست بهترین شبیه سازی داده های تجربی را اجرا نماید. همچنین بر اساس ماتریکس اوزان اتصالات نرون های شبکه، ترتیب اهمیت نسبی متغیرهای ورودی بر پاسخ خروجی شبکه به صورت $\text{time} > [\text{Ce}]_0 / [\text{DR16}]_0 > [\text{PS}]_0 / [\text{DR16}]_0 > \text{pH}$ تعیین گردید.

واژه های کلیدی: مدل سازی، شبکه عصبی، اکسایش پیشرفته ترکیبی، پرسولفات، یون سریم.

مقدمه

آلاینده رنگزای آلی در آب را به میزان قابل توجهی افزایش دهد

[۱].

از طرف دیگر، در مقیاس های صنعتی و عملیاتی، توانایی و امکان کنترل عملکرد فرآیندها در سطح مطلوب در شرایطی که میزان متغیرهای مستقل تأثیر گذار بر عملکرد آن ها از مقادیر بهینه دچار انحراف گردد، ضروری می باشد. تحقق این امر با در دست بودن مدل های ریاضی قوی که توانایی شبیه سازی نحوه عملکرد فرآیند در شرایط مختلف را دارا باشند، امکان پذیر است. شبکه های عصبی مصنوعی که به اختصار ANN خوانده می شوند از

آلودگی زیست محیطی ناشی از صنایع مختلف در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه در درجه ای است که توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده است. در این راستا فرآیندهای اکسایش پیشرفته ترکیبی توانسته اند نتایج خوب و قابل قبولی را در حذف آلاینده ها از محیط آبی به دست دهند. در این زمینه در یکی از تحقیقات مشخص شد که به کارگیری همزمان عوامل اکسنده پرسولفات در غلظت کم و مقدار پایین از یون سریم چهار ظرفیتی (Ce(IV)) می تواند بازده حذف یک

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

محاسبه می گردید. تمام آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به اجرا در می آمد [۱].

بخش مدل سازی

شبکه های عصبی از نوع فید-فوروارد سه لایه نشان داده اند که ظرفیت بالایی در مدل سازی فرآیند های اکسایش پیشرفته دارند [۴]. از این رو، در این کار اساس مدل سازی فرآیند UV/PS/Ce(IV) بر استفاده از این شبکه ها بنا نهاده شد. لایه اول در شبکه شامل ۴ نرون که pH محیط، زمان واکنش، نسبت غلظت اولیه پرسولفات و سریم به دایرکت رد ۱۶ ورودی هر کدام از آنها را تشکیل می دادند. تعداد نرونها در لایه پنهان به عنوان یکی از پارامترهای تأثیر گذار در عملکرد شبکه تعریف شد. همچنین میزان بازده فرآیند به عنوان پاسخ شبکه از لایه خروجی در نظر گرفته شد.

جدول ۱- پارامترهای ورودی و خروجی از شبکه به همراه محدوده تغییرات آنها .

Parameter	Range
<i>Input layer</i>	
Reaction time (min)	0 – 30
[KPS] ₀ /[DR16] ₀	0 – 400
[Ce(IV)] ₀ /[DR16] ₀	0– 30
pH	2 – 10
<i>Output layer</i>	
DE%	0 – 100

قبل از معرفی سری داده ها به شبکه، مقیاس تعداد ۱۵۳ سری داده در محدوده بین ۰-۱۰۰ نرمال گردید و سپس ترتیب آنها کاملاً تصادفی شد. از بین این سری داده، تعداد ۱۰۰ سری از آنها جهت آموزش شبیه سازی به شبکه و تعداد ۵۳ سری از آنها جهت آزمایش عملکرد شبکه در شبیه سازی داده ها در نظر گرفته شد. جدول ۱ محدوده مقادیر پارامترهای ورودی و خروجی از شبکه را نمایش می دهد.

بکارگیری الگوریتم های آموزشی، توابع انتقال مناسب، تعداد نرون در لایه پنهانی و همچنین میزان تکرار آموزش شبکه در طراحی یک مدل شبکه عصبی مصنوعی بسیار حائز اهمیت می باشند. در این راستا ۳۶۰ مدل با الگوریتم، توابع انتقال، تعداد نرون پنهان و تعداد تکرار آموزش متفاوت جهت مدل سازی فرآیند

جمله این مدل های ریاضی می باشند که توانایی بالایی در شبیه سازی فرآیندهای مختلف شیمیایی از جمله فرآیندهای اکسایش پیشرفته از خود نشان داده اند [۲]. لذا در این کاربرد، با بهره گیری از نتایج تجربی گزارش شده از عملکرد فرآیند ترکیبی اکسایش پیشرفته UV/PS/Ce(IV) اقدام به مدل سازی عملکرد فرآیند مزبور توسط یک شبکه عصبی مصنوعی می گردد. این شبکه از نوع شبکه های سه لایه ای با یک لایه پنهانی می باشد که پارامترهای عملیاتی اسیدیته محیط واکنش، نسبت غلظت اولیه هر کدام از اکسند های پرسولفات و یون سریم به ماده آلاینده دایرکت رد ۱۶ و زمان واکنش به عنوان متغیرهای مستقل اثر گذار بر فرآیند به عنوان فاکتورهای لایه ورودی شبکه و میزان بازده تخریب دایرکت رد ۱۶ به عنوان متغیروابسته فرآیند و پاسخ خروجی از شبکه تعریف گردیدند. الگوریتم های یادگیری مختلف، تعداد نرون های لایه پنهان و همچنین تکرار دفعات آموزش شبکه به عنوان پارامترهای تأثیرگذار در بهینه سازی عملکرد شبیه سازی مدل می باشند. علاوه بر این صحت عملکرد مدل نهایی بهینه شده توسط روش K-Fold مورد ارزیابی قرار می گیرد. همچنین سطح اهمیت هر کدام از پارامترهای ورودی بر پاسخ شبکه تعیین می گردد.

بخش تجربی

فرآیند تخریب دایرکت رد ۱۶ توسط فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی مذکور در یک واکنشگاه فورانی دوجداره با جریان برگشتی کامل صورت پذیرفت [۳]. از یک لامپ با بیشینه تابش در ناحیه فرابنفش دور (۲۵۴ نانومتر) جهت فعال سازی پرسولفات استفاده گردید. ابتدا محلولی با حجم ۰/۹ لیتر از دایرکت رد ۱۶ با pH مشخص به درون واکنشگاه منتقل گشته و سپس ۰/۱ لیتر از محلول پرسولفات و سریم با غلظت مشخص و pH یکسان به محلول قبلی اضافه می گردید. بعد از روشن کردن لامپ و آغاز واکنش در زمان های مختلف از محیط واکنشی نمونه برداری صورت می پذیرفت و غلظت باقی مانده از ماده رنگزا توسط روش اسپکتروفوتومتری با سنجش میزان جذب محلول در طول موج ۵۲۶ نانومتر تعیین شده و بازده حذف رنگ

جدول ۲ - معرفی ویژگیهای اختصاصی مدل های بکار رفته جهت شبیه سازی فرآیند به همراه مقادیر MSE عملکرد آنها.

Model No	Training Function	Transfer Function										
		Hidden layer							Output layer			
1	TtainLM	tansig							purelin			
2		tansig							tansig			
3		tansig							purelin			
4		tansig							tansig			
5		tansig							purelin			
6	Trainscg	tansig							tansig			
		Hidden Neuron No.										
Epoch No.		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	200	12.2	10.0	8.4	5.4	4.2	3.6	6.6	8.2	10.5	10.9	11.5
	400	5.9	7.0	4.3	4.0	6.9	19.0	31.4	9.5	73.4	13.8	18.9
	600	3.2	5.8	11.5	2.4	7.3	41.3	93.7	6.2	26.2	219.2	132.4
	800	9.52	4.99	9.5	15.9	18.8	2.63	295.4	1.7	17.4	10.0	79.1
	1000	10.2	4.1	8.5	11.2	4.3	2415.9	3.5	24.1	9.9	3.1	46.9
2	200	1.66	7.19	0.20	0.67	0.42	3.77	0.84	0.44	1.39	0.91	2.48
	400	22.50	1.92	0.81	0.48	0.57	17.00	2.60	0.45	258.81	24.36	9.83
	600	4.74	14.86	16.97	0.42	0.33	11.63	3.11	3.68	16.20	4.28	4.03
	800	1.60	9.36	2.93	8.53	25.47	0.84	0.81	3.76	10.25	6.47	60.82
	1000	9.64	0.86	11.13	4.06	5.09	2.38	0.63	12.14	10.83	2.78	10.55
3	200	7.82	5.87	5.27	7.59	6.00	12.76	9.81	7.22	6.87	11.60	10.26
	400	6.72	10.11	4.27	6.71	5.66	6.36	6.62	6.57	7.41	10.08	26.19
	600	3.72	6.23	6.23	7.78	12.50	6.73	6.18	4.17	4.87	7.57	5.13
	800	9.53	6.82	5.75	4.74	4.99	5.13	4.69	8.90	4.56	5.85	8.86
	1000	7.40	5.42	7.18	2.97	4.73	4.50	4.73	5.64	6.61	7.51	4.72
4	200	7.28	6.31	6.42	5.61	9.95	7.48	5.06	10.83	8.90	6.80	9.58
	400	7.06	3.35	3.31	8.56	4.25	5.25	4.03	12.17	3.89	98.52	5.73
	600	3.36	2.72	2.71	6.31	4.43	2.86	4.90	4.31	5.48	2.87	159.92
	800	4.81	8.57	2.37	2.35	2.98	7.69	3.20	4.24	2.12	4.05	2.49
	1000	2.60	2.57	3.21	1.84	2.42	3.17	1.73	2.34	2.21	1.74	2.24
5	200	8.17	12.55	5.70	8.65	9.45	9.01	9.52	7.56	11.54	8.54	7.72
	400	9.33	39.78	10.62	7.23	7.39	3.90	7.58	6.90	5.92	5.68	4.74
	600	6.77	7.10	3.99	7.55	5.37	6.20	6.84	4.08	6.15	4.22	12.06
	800	3.65	4.91	6.92	4.97	6.76	8.16	6.12	4.37	7.18	6.77	3.91
	1000	6.13	3.80	5.67	7.15	5.15	7.27	5.77	5.23	6.70	7.28	5.34
6	200	7.29	7.35	6.83	7.32	4.08	9.76	9.85	10.30	7.15	8.07	9.10
	400	16.21	5.36	3.72	4.35	3.97	4.40	3.89	3.89	3.91	5.65	5.74
	600	2.72	2.89	2.55	3.83	3.02	3.29	4.55	3.10	7.44	3.72	3.18
	800	3.70	6.92	2.47	2.40	2.61	5.43	2.26	2.05	2.49	2.01	5.86
	1000	2.65	2.73	2.15	2.19	2.09	2.16	2.13	2.83	2.17	4.08	4.23

صحت و پیچیدگی یک ANN می باشد [۴]. در این راستا سری های داده های تجربی به ۱۴ قسمت مساوی که هر کدام شامل ۱۱ سری داده بود تقسیم شد. مدل مذکور ۱۴ بار مورد ارزیابی قرار گرفت به نحوی که هر بار یک قسمت مشخص از آنها برای تست و ۱۳ قسمت دیگر از سری داده ها برای آموزش بکار گرفته می شدند. نتایج مربوط به پاسخ پیش بینی شده شبکه، همگی در مواجهه با سری داده های تست کننده در مقایسه با داده های تجربی در شکل ۱ گردآوری و مقایسه گردیده است. همانطور که از

اکسایش پیشرفته ترکیبی مذکور مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج آن به همراه معرفی اجزای این مدل های در قالب جدول ۲ ارائه می گردد. مقادیر میانگین مربعات خطا در این جدول نشان می دهد که مدل ۲ با بکارگیری ۷ نرون در لایه پنهان در دوستومین تکرار آموزش خود کمترین مقدار خطا (2×10^{-4}) را در میان همه شبکه ها نشان داده است؛ از این رو این مدل جهت بررسی بیشتر مورد ارزیابی تقاطعی k-fold قرار گرفت. روش ارزیابی تقاطعی یک شیوه اکتشافی برای توازن برقرار کردن بین

نتیجه گیری

در این کار بازده تخریب آلاینده رنگزای دایرکت رد ۱۶ توسط فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی UV/PS/Ce(IV) از طریق شبکه عصبی مصنوعی با موفقیت مدل سازی گردید. اختصاصات شبکه بهینه شده عبارتند از: استفاده از الگوریتم آموزشی trainlm، بهره گیری از تابع انتقال tansig در لایه های پنهان و خروجی، بکارگیری ۷ نرون در لایه پنهان و تکرار شدن دوست مرتبه عملیات آموزش شبکه. در این شرایط میانگین مربعات خطای مقادیر پیش بینی شده بازده فرآیند اکسایش پیشرفته ترکیبی مذکور نسبت به مقادیر تجربی مربوطه در مواجهه شبکه با سری داده های تست کننده در روش ارزیابی تقاطعی به رقم $4/5 \times 10^{-4}$ رسید که نشان از عملکرد مطلوب این شبکه به عنوان یک مدل برای شبیه سازی فرآیند دارد. اهمیت میزان تأثیر هر کدام از متغیرهای ورودی شبکه بر بازده فرآیند تخریب آلاینده به ترتیب $pH > [Ce]_0 > [DR16]_0 > [PS]_0 > [DR16]_0$ تعیین گردید.

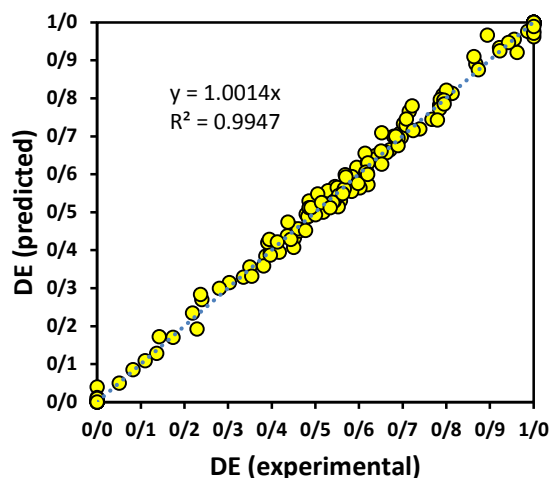
تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه ملایر جهت فراهم آوردن امکانات اجرای این کار پژوهشی اعلام می دارند.

منابع

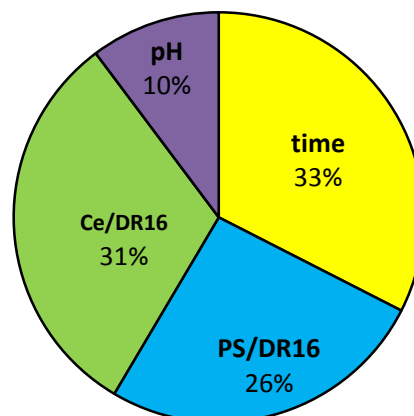
- [1] Soleymani A. R., Afrouzi Kh., Performance of UV/Persulfate/Ce(IV) process for wastewater treatment in a recycled batch reactor, The 15th National Congress of Chemical Engineering, University of Tehran, 2015.
- [2] Rezaei Vahidian H., Soleymani A. R., Basiri Parsa J., Development of a four-layered ANN for simulation of an electrochemical water treatment process, *Desalin. Water Treat.*, 2015, 56: 388-398.
- [3] Saien J., Soleymani A.R., Comparative investigations on nano and micro titania photocatalysts in degradation and mineralization: Use of turbidity in kinetic studies, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2009, 6: 602-611.
- [4] Soleymani A. R., Saien J., Bayat H., Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/K₂S₂O₈ process, *Chem. Eng. J.*, 2011, 170: 29-35.

شکل مشخص می گردد تطابق بسیار خوبی بین مقادیر تجربی بازده تخریب آلاینده توسط فرآیند ترکیبی مورد بحث با مقادیر پیش بینی شده توسط مدل وجود دارد. نزدیکی شیب خط راست برازش شده بین نقاط و ضریب رگرسیون گزارش شده به واحد تأیید کننده این امر می باشد. همچنین میزان میانگین مربعات خطا برای پاسخ های شبیه سازی شبکه در مورد سری داده های تست کننده $4/5 \times 10^{-4}$ می باشد.



شکل ۱- مقایسه مقادیر داده های تجربی با پیش بینی شده توسط مدل.

همچنین با استفاده از ماتریکس اوزان اتصالات نرون های شبکه، سطح میزان تأثیر هر کدام از پارامترهای ورودی بر پاسخ شبکه (بازده فرآیند تخریب) تعیین گردید، [۴]، که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- درجه اهمیت متغیرهای ورودی بر روی بازده تخریب آلاینده.

Modelling of hybrid photochemical oxidation process of UV/PS/Ce(IV) via artificial neural network method

Ali Reza Soleymani*

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

Abstract: From applied point of view, an efficient model to simulate operation of a process can play important role in the control of process at its desired operation conditions. In the present research, the results of degradation of direct red 16 (DR16) by a hybrid photochemical process in presence of persulfate (PS) as photochemical oxidant and Ce(IV) as chemical oxidant has been modeled via artificial neural network (ANN) method. In this order a three layered network consist of one input, one hidden and one output layer was considered. pH of media, initial ratio of each oxidant dosage to the pollutant and the reaction time were as input variables, and degradation efficiency of the DR16 was as output variable. Type of learning algorithm and transfer functions, number of hidden layer neurons, iteration number of the network learning were applied as optimization parameters of the network structure for achieving to the best simulation of the process. The least mean square errors (MSE) criterion was used to choose the best model. The results showed a network using Levenberg-Marquardt (trainlm) learning algorithm, tansig transfer functions, 7 hidden neurons and 200 iterations in the calibration could perform best simulation of the experimental data. Also based on the weights matrix of the network neuron connections, the order of relative importance of the input variables on the output response was determined as $time > [Ce]_0/[DR16]_0 > [PS]_0/[DR16]_0 > pH$.

Keywords: Modelling; Neural network; Hybrid process; Persulfate; Cerium ion

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

بررسی واکنش جابجایی آب-گاز بر سطح نانوکاتالیست سه فلزی Fe-Zn-Cu/SiO₂

تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشسازی جدید

زهره رزم آرا

زابل، دانشگاه زابل، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق

پستی ۳۵۸۵۶-۹۸۶۱۳

چکیده:

در این مطالعه، ابتدا دو کمپلکس $[Zn(dipic)_2Cu(OH_2)_5] \cdot 2H_2O$ و $Na[Fe(dipic)_2] \cdot 2H_2O$ که $dipic$ عبارتست از پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید تهیه شدند و سپس پیشساز معدنی جدید $[Zn(dipic)_2Cu(OH_2)_5] \cdot 2H_2O + Na[Fe(dipic)_2] \cdot 2H_2O / SiO_2$ از قرار گرفتن نسبت مولی برابر از دو کمپلکس بر پایه سلیکاتی تهیه شد، و توسط روشهای متفاوتی مورد مطالعه قرار گرفت. از تجزیه حرارتی این پیشساز در دمای $600^\circ C$ ، نانوکاتالیست سه فلزی Fe-Zn-Cu/SiO₂ تهیه شد. خواص فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست توسط SEM XRD و BET و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. سپس این نانوکاتالیست به عنوان کاتالیست واکنش جابجایی آب-گاز مورد استفاده قرار گرفت. عملکرد نانوکاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیش ساز معدنی با نانوکاتالیست سه فلزی تهیه شده با همین فرمول اما تهیه شده به روش تلقیح مقایسه شد. نتایج نشان داد، نانوکاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی دارای فعالیت بالاتری نسبت به نانوکاتالیست تهیه شده به روش تلقیح هستند که دلیل آن سطح مقطع بیشتر این نانوکاتالیست نسبت به نانوکاتالیست تهیه شده به روش تلقیح می باشد.

کلمات کلیدی: نانوکاتالیست سه فلزی، جابجایی آب-گاز، Fe-Zn-Cu/SiO₂، عملکرد کاتالیزوری، کلسیناسیون

مقدمه

کاتالیست های ناهمگن بخش مهمی از فناوری مورد استفاده در صنایع شیمیایی است. داروهای ضد سرطان، سوخت های حمل و نقل، سرد کننده های بدون کلر و چندین هزار محصول دیگر مورد نیاز جوامع کنونی بدون حضور کاتالیست ممکن نیستند [۵-]. واکنش انجام شده در کاتالیست، روی سطح ذرات فلزی بسیار پراکنده با ابعاد nm ۱-۱۰۰ رخ می دهد.

کاتالیست های نانوذره، بسیار فعال هستند، زیرا سطح بیش تری از

ذرات امکان می یابند تا

در دسترس واکنش گرما باشند. به دلیل نسبت مستقیم کارایی یک کاتالیست با مساحت سطح آن، بسیاری از کاتالیست های ناهمگن مورد استفاده در صنایع امروزی شامل یک یا چند جزء فعال، به صورت ذرات بسیار ریز معمولاً در گستره nm ۱-۱۰۰ نشان ده شده روی سطح یک پایه (مانند اکسید)، ماده ای به شدت متخلخل و مقاوم در برابر گرما با مساحت سطح بالا و مقاومت

به صورت قطره قطره اضافه شد و محلول حاصل در دمای اتاق برای مدت ۳ ساعت به هم زده شد. محلول حاصل برای یک ساعت دیگر هم زده شد. پس از چند روز کریستالها تشکیل شد.

تهیه کمپلکس $\text{Na}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III)

برای تهیه این کمپلکس، مقدار ۱ میلی مول (۰/۱۶۷g) از لیگاند پیریدین ۲،۶-دی کروبوکسیلیک اسید (dipicH_2) که در ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شده، تحت اتمسفر نیتروژن و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، به مدت یک ساعت قرار گرفت، سپس به آن قطره قطره محلولی که شامل ۲ میلی مول (۰/۰۸g) NaOH حل شده در ۱۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر است اضافه شد، سپس مقدار ۰/۵ میلی مول (۰/۱۹۶g) نمک مور (آمونوم آهن II) سولفات $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را به محلول فوق افزوده و محلول حاصل در دمای ۷۰°C برای مدت ۲ ساعت هم زده شد، سپس این محلول جهت اکسایش Fe^{II} به Fe^{III} به آرامی در مجاورت هوا هم زده شد و بلورهای $\text{Na}[\text{Fe}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تشکیل شد. جهت کریستاله کردن مجدد می توان از اتانول استفاده کرد. راندمان ۸۲٪ نسبت به نمک مور می باشد.

تهیه پیش ساز $2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}[\text{Fe}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ $[\text{Zn}(\text{dipic})_2\text{Cu}(\text{OH})_2]_5$

برای تهیه این پیش ساز، ۱ میلی مول از کمپلکس $[\text{Zn}(\text{dipic})_2\text{Cu}(\text{OH})_2]_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و ۱ میلی مول $\text{Na}[\text{Fe}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۰/۴۱۳g) کمپلکس ۱۰۰ میلی لیتر حلال آب و دی متیل فرمامید به نسبت حجمی برابر اضافه شد، سپس به محلول فوق مقدار ۹ گرم سیلیکا اضافه شد. مخلوط حاصل در دمای ۳۰°C هم زده شد تا تبخیر شده و خشک گردد.

مکانیکی کافی هستند [۸-۶]. استفاده از نانو ذرات به مساحت تماس بالا میان ماده فعال کاتالیست و واکنش گره های فاز گاز یا مایع پیرامونی منجر می شود. بیشینه کردن مساحت سطح، تنها دلیل استفاده از نانو ذرات به عنوان کاتالیست ناهمگن نیست. در واقع اندازه ریز بلورهای فلزی در کاتالیست های فلزی روی پایه، اثر زیادی بر فعالیت کاتالیست دارد. جذب واکنش گر ها روی سطح کاتالیست، آغاز واکنش کاتالیستی ناهمگن است که به شکستن یا سست شدن پیوندهای درون مولکولی می انجامد، سپس گونه های جذب شده روی سطح، اغلب در چند مرحله متوالی واکنش می دهند، سرانجام از راه واجذب، محصولات از سطح، به فاز سیال بر می گردند. سایت فعال روی سطح، بازیابی و برای چرخه کاتالیستی بعدی آماده می شود، با کاهش اندازه ذره، کسر نسبت سایت های فعال بر مساحت سطح ذرات فلزی افزایش می یابد، در نتیجه فعالیت کاتالیستی بسیار بالاتر یا واکنش های بسیار واکنش پذیر انتظار می رود. با توجه به اینکه یک واکنش در سطح کاتالیست انجام می شود، نانو کاتالیست ها به دلیل سطح فعال بالا، واکنش پذیری و گزینش پذیری بیشتری نسبت به کاتالیست های غیر نانو دارند [۱۱-۹].

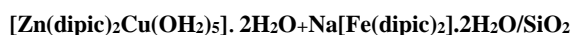
بخش تجربی

تهیه کمپلکس $[\text{Zn}(\text{dipic})_2\text{Cu}(\text{OH})_2]_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

برای تهیه این کمپلکس، ۱ میلی مول (۰/۲۹۷g) نترات روی (II) چهار آبه و ۱ میلی مول نترات مس (II) چهار آبه در ۱۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد. در بشری دیگر مقدار ۲ میلی مول (۰/۳۳۴g) از لیگاند پیریدین ۲،۶-دی کروبوکسیلیک اسید در ۱۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد، سپس به آن قطره قطره محلولی که شامل ۴ میلی مول (۰/۱۶g) NaOH حل شده در ۱۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر است، اضافه شد، لیگاند پس از دی پرو تونه شدن توسط سود به محلول اولیه

واکنش به سمت چپ جابجایی می‌شود و این منجر به درصد تبدیل CO کمتر می‌گردد. کاتالیست‌های آهن کاتالیست‌های دما بالا هستند به این مفهوم که بهترین فعالیت کاتالیستی خود را در دمای بالا نشان می‌دهند و هنگامی که کاتالیست‌های دمای بالا بکار روند تبدیل CO همیشه با افزایش دما کاهش می‌یابد. با افزایش دما، گزینش پذیری هیدروژن به دلیل تولید بیشتر متان کاهش می‌یابد. نانو کاتالیست Fe-Zn-Cu/SiO₂ ماکزیم

کارایی کاتالیستی را در ۴۰۰°C نشان می‌دهد، بنابراین، دمای بهینه برای واکنش جابجایی آب-گاز روی سطح این کاتالیست ۴۰۰°C درجه می‌با



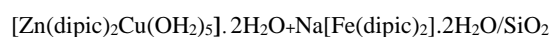
شد. فعالیت کاتالیستی کاتالیست Fe-Ni-Mn/SiO₂ از کاتالیست مرجع تهیه شده به روش تلقیح تر بالاتر است. آهن از جمله کاتالیست‌های بسیار خوب در واکنش جابجایی آب-گاز می‌باشد، در حضور آهن گزینش پذیری نسبت به متان حتی در دماهای بالا پایین باقی می‌ماند و گزینش پذیری نسبت به H₂ به عنوان محصول مطلوب افزایش می‌یابد.

جدول ۱: اثر دمای واکنش روی کارایی کاتالیستی نانو کاتالیست Fe-Zn-Cu/SiO₂ در واکنش جابجایی آب-گاز

نانو کاتالیست	دما	گزینش پذیری	
		درصد تبدیل CO	H ₂
	۳۵۰	۹۶	۶۶
تجزیه حرارتی پیش ساز	۴۰۰	۹۴	۶۳
	۴۵۰	۸۰	۵۹
	۳۵۰	۸۶	۵۱
تلقیح تر	۴۰۰	۸۳	۵۴
	۴۵۰	۸۰	۵۱

تهیه نانو کاتالیست (Fe-Zn-Cu)/SiO₂ به روش تجزیه حرارتی پیش‌ساز

پیش‌ساز



به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در یک کوره الکتریکی مخصوص، حرارت داده شد.

تهیه کاتالیست مرجع (Fe-Zn-Cu)/SiO₂ به روش تلقیح تر

برای مقایسه نانو کاتالیست Fe-Zn-Cu/SiO₂ تهیه شده از تجزیه حرارتی پیش‌ساز معدنی، یک کاتالیست مرجع به روش تلقیح تر تهیه شد. برای این منظور مقدار ۹ گرم سیلیکا به محلول آبی شامل ۱ میلی‌مول (۰/۲۹۷g) روی نترات چهار آب و ۱ میلی‌مول (۰/۴۰۴g) آهن نترات نه آب، ۱ میلی‌مول مس نترات چهار آب اضافه شد و محلول حاصل برای مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. محلول حاصل پس از خشک شدن در ۱۲۰ درجه سلسیوس برای ۴ ساعت در ۶۰۰ درجه سلسیوس تکلیس شد.

نتایج و بحث

واکنش جابجایی آب-گاز بر سطح نانو کاتالیست Fe-Zn-Cu/SiO₂ در فشار ۱ اتمسفر در ناحیه دمایی ۳۵۰-۴۵۰°C و در GHSV=3600 h⁻¹ صورت گرفت. نسبت H₂O/CO برای همه تست‌ها ۴:۱ ثابت نگه داشته شد. اثر دما روی واکنش جابجایی آب-گاز برای محاسبه میزان درصد تبدیل کربن مونوکساید و گزینش پذیری نسبت به هیدروژن در جدول (۱) نشان داده شده است و میزان عملکرد کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس معدنی و کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح تر با یکدیگر مقایسه شدند. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش دما از ۳۵۰ به ۴۵۰°C درصد تبدیل CO کاهش می‌یابد. واکنش جابجایی آب-گاز به طور قابل ملاحظه‌ای گرم‌تر است، بنابراین با توجه به اصل لوشاتولیه در دماهای بالا

- performance nanocatalyst for single- step hydrogenations, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36(1), 20-30..
- Somorjai, G. A., Borodko, Y. G. Research in nanosciences great opportunity for catalysis sciences, *Catal. Lett.* **2001**, 76(1-2), 1-5.
 - Rupprechter, G., Freund, H-J. , Adsorbate- induced restructuring and pressure- dependent adsorption on metal nanoparticles studied by electron microscopy and sum frequency generation spectroscopy. *Top. Catal.*, **2001**, 14(1-4). 3-9.
 - Eppler, A., Rupprechter, G., Guzzi, L., Somorjar, G. A., *J. Phys. Chem. B*, **1997**., 101(48). 9973.
 - Narayanan, R., Shape-dependent nanocatalysis and the Effect of Catalysis on the Shape and Size of Colloidal Metal Nanoparticles, PhD Dissertation , *Georgia Institute of Technology*, **2005**.
 - Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H., *Chem. Rev.* 2002. 102(10), 3757.
 - Moiseev, I. I., Varagafik, M. N., *RUSS. J. Gen. Chem.*, **2002**, 72(4), 512,
 - Mayer, A. B., *Polym. Adv. Technol.*, **2001**, 12 (1-2), 96.,
 - Boennemann, H., Braun, G., Brioux, G., Brinkman, R., Tilling, A., Seevogel, K., Siepen, K., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 520(1-2), 143,
 - Toshima, N., *NATO ASI Ser.*, **1996**.

نتیجه گیری

بررسی عملکرد کاتالیزوری در نانو کاتالیست های Fe-Zn- در محدوده دمایی °C ۴۵۰-۳۵۰ انجام گرفت، دلیل انتخاب این محدوده دمایی، حضور فلز آهن می باشد، زیرا آهن یک کاتالیست دما بالا می باشد. سپس نتایج عملکرد کاتالیزوری نانو کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز با نتایج حاصل از همین نانو کاتالیست که به روش تلقیح تر تهیه شدند، مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج تایید می کند که نانو کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی دارای عملکرد بهتری در واکنش جابجایی آب- گاز در میزان درصد تبدیل CO و میزان H₂ تولیدی هستند. زیرا

۱- در روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی اندازه ذرات کمتر و در نتیجه مساحت سطح ویژه کاتالیست از روش تلقیح تر بیشتر است. ۲- فلز در ساختار کمپلکس می تواند بهتر روی پایه پراکنده شود. ۳- استفاده از کمپلکس معدنی به عنوان پیشساز سبب می شود نسبتهای معین و دقیقی از فلزات استفاده شود و ضمناً برهم کنش های فلز-فلز یا فلز-اکسید افزایش یافته و در مجموع، همه این عوامل سبب عملکرد بهتر نانو کاتالیست های تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی می شود.

تقدیر و تشکر

نویسنده از حمایت های دانشگاه زابل در تمامی مراحل این پژوهش سپاسگزاری می کند.

منابع

- Santra, A. K., Goodman, D. W. Understanding silica – supported noble metal catalysis, *Catal. Electrocatal. Nano. Surf.* **2003**, 281.
- Thomas, J. M., Johnson, B. F. G., Raja, R., Sankar, G., Midgley, P. A., High-

Investigation of Water-Gas shift reaction on the surface nano-catalyst of Cr-Cu/SiO₂ prepared by thermal decomposition of new precursor

Zohreh Razmara

Department of Chemistry, University of Zabol, P.O. Box 98613-35856, Zabol, Iran

Abstract

In this study first, new complexes of [Zn(dipic)₂Cu(OH)₂]₅ · 2H₂O and Na[Fe(dipic)₂]₂ · 2H₂O where dipic is pyridine-2,6-dicarboxylate were synthesized. Then, new precursor of Na[Fe(dipic)₂]₂ · 2H₂O /SiO₂+2H₂O. [Zn(dipic)₂Cu(OH)₂]₅ was prepared and characterized by several methods. Next, nanocatalyst of Fe-Cu-Zn/SiO₂ was prepared by thermal decomposition of the precursor at 600°C. The physicochemical characteristics of nanocatalysts were investigated by XRD, SEM, BET and FT-IR. This nanocatalyst was used as catalyst in water gas shift reaction. The catalytic behavior of this nanocatalyst which was prepared by thermal decomposition of the inorganic precursor was compared to that of the metallic nanocatalyst prepared by impregnation. The results showed that nanocatalyst which was prepared by thermal decomposition of inorganic precursor exhibited the higher activity than those nanocatalyst which was prepared by impregnation method, because the surface area of this nanocatalyst is higher than nan-catalyst that was prepared by impregnation method.

Keywords: Tri-metallic nano-catalyst, Water-Gas shift reaction, Fe-Zn-Cu/SiO₂, Catalytic performance, Calcination

*Corresponding author: razmara@uoz.ac.ir

سنتز و شناسایی پلیمر کوئوردیناسیونی جدید بر پایه کبالت و مطالعه ساختاری آن توسط نظریه DFT

نفیسه مدانلو جویباری*، سارا طریقی

پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این تحقیق چارچوب فلز-آلی تک بعدی از کبالت با فرمول شیمیایی $[(\text{H}_2\text{O})_3(2,2'\text{-bpy})\text{Co}(\mu_2\text{-oxo-bpdc})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ سنتز شده و با استفاده از آنالیز تک بلور اشعه ایکس مورد شناسایی قرار گرفت (در اینجا bpy معادل ۲ و ۲'-بی پیریدین و bpdc معادل ۲ و ۲'-بی پیریدین دی کربوکسیلات می باشد). با اینکه در مواد اولیه از ماده ۱ و ۱۰-فنانترولین-۶ دی-اون استفاده شده بود اما در محصول ۲ و ۲'-بی پیریدین دی کربوکسیلات تشکیل شده است. با استفاده از محاسبات تئوری تابع چگالی ساختار الکترونی ترکیب مورد نظر بهینه شد. همچنین، طیف مادون قرمز به دست آمده از چارچوب کبالت سنتز شده با استفاده از محاسبات فرکانس، کاملاً در تطابق با داده‌های تجربی بوده است. ساختار الکترونی حالت پایه ترکیب با روش TDDFT/PCM در حلال آب به منظور تعیین انرژی و ساختار اوربیتالهای مولکولی محاسبه شد. الگوی به دست آمده مرکز کبالت (II) را با ساختار هشت وجهی انحراف یافته نشان داد.

واژه‌های کلیدی: پلیمر کوئوردیناسیونی، ساختار بلوری، محاسبات DFT، اوربیتال مولکولی

مقدمه

شکل مشخص در مقایسه با سایر ترکیبات متخلخل هستند و بنابراین می‌توانند بر اساس اندازه حفره به دسته‌های مشخص طبقه‌بندی شوند. ترکیبات ماکرومتخلخل دارای قطر حفره بیش از ۵۰ نانومتر بوده، ترکیبات مزومتخلخل دارای قطری بین ۲ تا ۵۰ نانومتر بوده و ترکیبات میکرومتخلخل قطر کمتر از ۲ نانومتر دارند. اکثر چارچوب‌های فلز-آلی دارای حفره‌های با اندازه‌های نانومتری بوده و در محدوده‌ی اندازه حفره مزومتخلخل و میکرومتخلخل قرار می‌گیرند (شکل ۱). اگر اندازه حفرات این ترکیبات در محدوده نشان داده شده با × در شکل ۱ قرار گیرد به

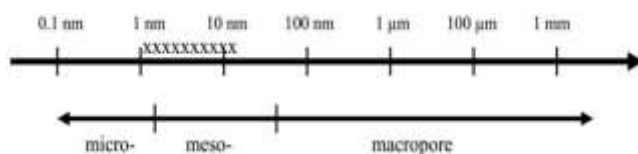
پلیمرهای کوئوردیناسیونی و یا چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Organic Framework) که با نام اختصاری MOF نشان داده می‌شوند، ترکیباتی با شبکه بلوری و چگالی پایین هستند که دارای دو واحد یون فلزی یا کلاستر به عنوان گره و لیگاند‌های آلی به عنوان اتصال دهنده هستند. این مواد را می‌توان به طور معمول در دمای محیط تا ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، فشارهای بین صفر تا ۲۰ اتمسفر و pH هایی بین ۱-۱۰ سنتز نمود [۱]. حفره‌هایی که در این شبکه‌ها وجود دارند دارای اندازه و توزیع

سال ۱۹۷۰ توسط جان پاپل^۵ و گروه تحقیقاتی وی در دانشگاه کارنگی ملون^۶ با عنوان گوسین ۷۰ منتشر شد [۵]. با گذشت زمان نسخه‌های بعدی این نرم‌افزار به شکل کاملتری منتشر گردید. آخرین نسخه‌ی منتشر شده‌ی این نرم‌افزار، گوسین 09 می‌باشد که در سال ۲۰۰۹ منتشر شد. این برنامه قادر به پیشگویی انواع خواص مولکولها و واکنشها مانند تعیین ساختار بهینه مولکولها، انرژی پیوند، مکانیسم واکنش، انرژی ساختارهای حالت‌های گذار، طیف IR و NMR، اوربیتالهای مولکولی، بارهای اتمی و ممانهای دو قطبی و چند قطبی، الکترونخواهی و پتانسیل یونیزاسیون، قابلیت پلاریزاسیون، پتانسیلهای الکتروستاتیک و دانسیته الکترون، فرکانسهای ارتعاشی، خواص ترموشیمیایی و همچنین محاسبه‌ی حالت‌های برانگیخته و بررسی و تفسیر انتقالات الکترونی است. در این مقاله، پلیمر کوئوردیناسیونی تک بعدی کبالت با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شده و با اشعه تک بلور اشعه ایکس، IR و UV مورد شناسایی قرار گرفت و نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار گوسین شبیه سازی شدند که تطابق و هماهنگی بسیار خوبی میان داده های تئوری و تجربی به دست آمد.

بخش تجربی

۰/۱۰۵ گرم (۰/۵ میلی مول) از لیگاند او ۱۰-فنانتروлін ۶-دی اون (فندیون) و ۰/۰۷۸ گرم ۲ و ۲-بی پیریدین (۰/۵ میلی مول) به طور جداگانه در آب مقطر حل شدند و سپس به ۰/۵۸ گرم (۲ میلی مول) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ که در آب مقطر حل شده بود، اضافه شدند. ۲ میلی لیتر محلول سود ۱ مولار به مخلوط این واکنش اضافه شد و محلول حاصل به اتوکلاو ۲۵ میلی لیتری منتقل و در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط هیدروترمال به مدت ۷۲ ساعت حرارت داده شد. محلول همگن نارنجی رنگی به دست آمد که پس از چهار روز در آن کریستال‌های ورقه‌ای نارنجی تشکیل شد که مورد آنالیز اشعه ایکس قرار گرفت. ساختار ORTEP کمپلکس مورد نظر در شکل ۲ ارائه شده است.

این ترکیبات، ترکیبات نانومتخلخل هم گفته می‌شود [۲]. چگالی کم و مساحت سطح بالای MOFها برای فناوری ذخیره گازها، جداسازی آنها و تولید ساختمان‌های از مواد با وزن سبک بسیار مفید هستند. ساختارهای نانومتخلخل MOFها خواص الکترونیکی و کاتالیستی خوبی از خود نشان داده و می‌توانند به عنوان حامل‌های بیولوژیکی در علم پزشکی به کار روند [۱].



شکل ۱- مقیاس اندازه میکرو، مزو و ماکرو حفره‌ها. محدوده نشان داده شده با × نشانگر محدوده نانومتخلخل‌ها است.

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از دانش شیمی است که تلاش در حل نظری مسایل شیمی با کمک نظریه‌های شیمی کوانتومی و بهره‌گیری از تقریب‌های ریاضی دارد. در این زمینه از برنامه‌های رایانه‌ای طراحی شده‌ای که در اغلب رایانه‌ها قابل اجرا است برای پیش‌بینی ساختار مولکول‌ها در حالت پایه و برانگیخته، خواص مولکولی مانند انرژی کل، گشتاور دو قطبی و چهار قطبی، فرکانس‌های ارتعاشی IR، NMR و UV-Vis، میزان واکنش پذیری و همچنین تفسیر طیف‌های مولکولها استفاده می‌شود. در شیمی محاسباتی، شیمیدانها و فیزیکدانها با همکاری یکدیگر الگوریتمها و برنامه‌های کامپیوتری را توسعه می‌دهند تا خواص مولکولی و مسیر واکنشهای شیمیایی را با رعایت بهترین تعادل میان دقت و هزینه محاسباتی پیش‌بینی کنند [۳ و ۴].

امروزه از برنامه‌های متعددی نظیر گوسین، گمس، دالتون^۳ و یا مولپرو^۴ در زمینه‌های مختلف محاسبات ساختار الکترونی استفاده می‌شود. از میان برنامه‌های ذکر شده، گوسین متداولترین برنامه‌ای است که برای انجام محاسبات به کار می‌رود. نرم افزار گوسین یک برنامه‌ی کامپیوتری است که اولین نسخه‌ی آن در

⁴ Molpro

⁵ John Pople

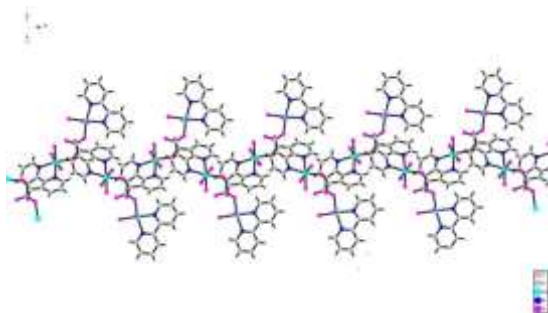
⁶ Carnegie Mellon University

¹ Gaussian

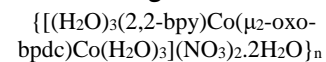
² Gamess

³ Dalton

شده است. زنجیر از سمت کبالتی که ۲ و ۲-بی پیریدین به آن متصل شده است، قطع می شود و کبالتی که ۲ و ۲-بی پیریدین به آن متصل نمی باشد سبب رشد زنجیر شده و ساختار تک بعدی به آن می دهد. این ترکیب در بانک اطلاعاتی کریستالوگرافی کمبریج با کد ۸۶۶۰۸۸ به ثبت رسیده است. ساختار تک بعدی کمپلکس مورد نظر در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲- ساختار ORTEP کمپلکس



بخش محاسباتی

شکل ۳- ساختار تک بعدی کمپلکس تهیه شده در بخش محاسباتی، از مختصات بلورشناسی کمپلکسها برای ورودی محاسبات بهینه سازی استفاده شد و برای کاهش حجم محاسبات از اثر یون مخالف صرف نظر شد. کلیه محاسبات با استفاده از نرم افزار گوسین بسته 09 انجام گرفت. ساختار بهینه MOF سنتز شده در حالت اسپین هفت تایی^(S=3) با استفاده از روش DFT در حالت گازی و در حالت محلول در آب در شکل ۴ نشان داده شده است. پارامترهای تجربی مانند طول پیوند و زوایای پیوندی، همپوشانی و نزدیکی بسیار خوبی با پارامترهای محاسباتی از خود نشان دادند که بیانگر صحت و موفقیت محاسبات انجام شده می باشد. نتایج مربوطه در جدول ۱ نشان داده شده است.



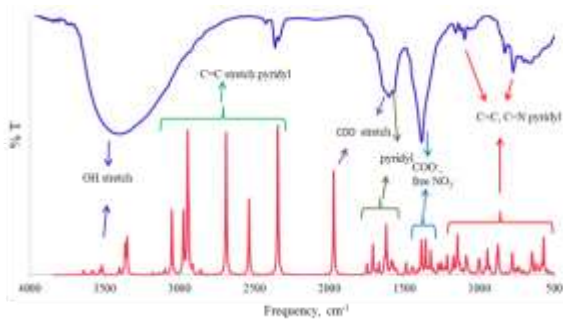
شکل ۴- ساختار بهینه شده MOF سنتز شده توسط برنامه گوسین

با استفاده از نرم افزار گوسین 09، محاسبات کوانتومی کمپلکس مورد نظر در فاز گازی و آبی انجام گرفت [۵]. بهینه سازی کمپلکس به روش DFT و با استفاده از تابعیت هیبریدی B3LYP در فاز گازی انجام گرفت [۶]. در این بخش با توجه به وجود عناصر سبک در لیگاندها (O، N، C و H)، برای همه ی اتم های لیگاند از توابع پایه ی یکسان 6-31+G(d,p) و برای اتم کبالت از دستور LANL2DZ استفاده شد. طیف جذبی، انتقالات الکترونی و اوربیتالهای مولکولی کمپلکسها با استفاده از محاسبات حالت برانگیخته با استفاده از روش TDDFT در حلال آب و با استفاده از مدل حلال IEF-PCM مورد مطالعه قرار گرفتند [۷].

نتایج و بحث

ترکیب فلز-آلی تهیه شده در سیستم مونوکلینیک با گروه فضایی P121/n1 (no.14) متبلور شده است. با مطالعات کریستالوگرافی در این کمپلکس مشخص شد که پیوند میان دو گروه کربونیل در فندیون شکسته شده و تبدیل به مولکول ۲ و ۲-بی پیریدین دی کربوکسیلیک اسید شده و از هر دو سر اکسیژن خود به طور مجزا به عنوان پل سبب اتصال دو کبالت به یکدیگر

شکل ۵- طیف IR تجربی (آبی) و محاسباتی (قرمز)



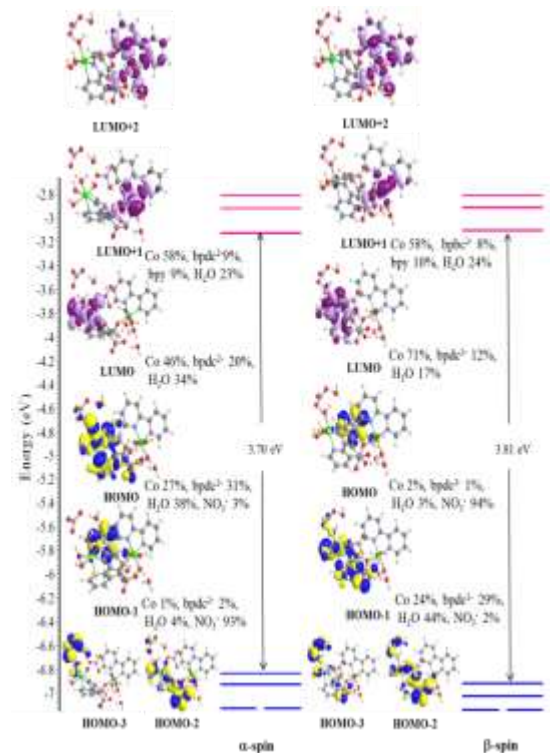
طیف الکترونی حالت برانگیخته برای MOF کبالت که در حضور حلال آب بهینه شده است با استفاده از روش TDDFT/PCM برای تعیین انرژی و ساختار اوربیتالهای مولکولی محاسبه شد. گمارش اوربیتالهای پر اشغال شده (HOMOs) و اوربیتالهای خالی اشغال نشده (LUMOs) که در انتقالات الکترونی حالت آلفا و بتا در حلال آب به همراه توزیع ابر الکترونی مربوط به اتم مرکزی کبالت، لیگاند ۲' و ۲-بی پیریدین، ۲' و ۲-بی پیریدین دی کربوکسیلات و آنیونهای نیترات و همچنین سایر لیگاندها نظیر یون هیدروکسیل و آب در شکل ۶ نشان داده شده است.

جدول ۱ - مقایسه اندازه و زاویه پیوند تجربی و تئوری MOF سنتز شده

تئوری	زاویه پیوند (°)		تئوری	طول پیوند (Å)	
	تجربی	تئوری		تجربی	تئوری
Co1-O7	۲۱۰۸۴(۳۲)	۲۱۰۸۴	C3-C2-C6	۱۱۷/۴۲(۳۳)	۱۱۷/۰۳
Co1-O5	۲۱۰۸۳(۳۲)	۲۱۰۸۷	C3-C2-C1	۱۱۸/۰۲(۳۳)	۱۱۷/۷۹
C6-O2	۱/۲۵۱(۷)	۱/۳۱۸	O2-Co2-N4	۹۲/۷۸(۱۳)	۹۱/۲۲
Co1-N2	۲/۱۳۶	۲/۱۱۷	N1-Co1-N2	۷۷/۳۵(۱۰)	۷۶/۸۸
N2-C7	۱/۳۴۹(۵)	۱/۴۱۰	O4-Co1-N2	۹۴/۵(۱)	۹۳/۳۵
Co2-O8	۲/۰۹۶(۳۲)	۲/۱۰۱	C1-C2-C6	۱۲۴/۱۱(۳۲)	۱۲۴/۹۵
N3-C13	۱/۳۴۰	۱/۳۶۷	N2-C7-C1	۱۱۳/۷۵(۲۹)	۱۱۳/۴۵
Co2-N3	۲/۱۱۱	۲/۱۵۶	O2-Co2-N3	۱۷۰/۰۴(۱۵)	۱۷۴/۷۸
Co2-N4	۲/۰۹۲	۲/۱۳۰	O2-Co2-O9	۹۰/۵۸(۱۲)	۹۱/۶۲

در شکل ۵ طیف IR تجربی و محاسبه شده MOF کبالت سنتز شده نشان داده شده است. در طیف تجربی، پیک پهن در نواحی 3337 cm^{-1} نشان دهنده فرکانس ارتعاشی مولکول آب است. فرکانس ارتعاشی گروههای C=C و C=N متعلق به گروه ۲' و ۲-بی پیریدین با پیکهای آب همپوشانی دارند. معمولاً فرکانس ارتعاشی گروه کربونیل در گروه کربوکسیلیک اسید در حوالی $1690-1730 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود و بنابراین نوارهای متوسط که در حوالی 1630 cm^{-1} مشاهده می شود مربوط به گروه کربوکسیل می باشد که در طیف محاسباتی در 1933 cm^{-1} مشاهده شده است. این امر بیانگر کوئوردینه شدن کامل گروه کربوکسیل می باشد. طیف IR ترکیب به همراه تفسیر سایر پیکها در شکل ۵ نشان داده شده است.

می‌باشد. همچنین طیف UV تجربی و تئوری پلیمر کوئوردیناسیونی سنتز شده در ناحیه مرئی (انتقالات d-d) در شکل ۷ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، طیف مورد نظر نشان دهنده حضور کبالت (II) با ساختار هشت وجهی انحراف یافته است. عمدتاً سه انتقال محتمل برای حالت d^7 وجود دارد که مربوط به انتقالات ${}^2T_{1g}(F) \rightarrow {}^2A_{2g}(F)$ و ${}^2T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ هستند. بنابراین طیف تجربی در ۵۰۰ و ۵۲۳ نانومتر (شانه‌ها) مربوط به اولین و دومین انتقالات الکترونی هستند. سومین انتقال بر اثر انتقال بار شدید ناپدید شده است. از سوی دیگر، طیف محاسباتی در ناحیه مرئی در ۵۴۳/۶ نانومتر و ۵۳۳/۷ نانومتر مشاهده شده است که در تطابق با داده‌های تجربی می‌باشد.



شکل ۶- انرژی (بر حسب eV)، ویژگی‌ها و برخی از اوربیتالهای مولکولی اشغال شده و اشغال نشده. مقادیر مثبت HOMO و LUMO به رنگ‌های آبی و بنفش تیره و مقادیر منفی با رنگ زرد و بنفش به ترتیب نشان داده شده‌اند.

همانگونه که در شکل قابل مشاهده است در هر دو حالت اسپینی آلفا و بتا، HOMOها به طور قابل ملاحظه‌ای ویژگی ۲ و ۲'-بی‌پیریدین دی‌کربوکسیلات و سایر لیگاندها را دارند. سهم مشارکت لیگاند ۲ و ۲'-بی‌پیریدین دی‌کربوکسیلات در HOMO معادل ۴۴٪ و در HOMO-1 در حالت‌های آلفا و بتا به ترتیب معادل ۷۷٪ و ۹۸٪ است. همچنین یون کبالت (II) سهم ۹ تا ۱۸٪ را به خود اختصاص داده است. اما در اوربیتال‌های LUMO قسمت عمده استقرار چگالی الکترونی در حالت اسپینی بتا بر روی اوربیتال‌های d کبالت می‌باشد (۷۰-۸۷٪). بنابراین، اوربیتال‌های HOMO عمدتاً بر روی لیگاندها به همراه مخلوطی از اوربیتال‌های t_{2g} کبالت که شامل اوربیتال‌های dxz ، dxy و dyz کبالت (II) می‌باشد مستقر است، در حالی که اوربیتال‌های LUMO شامل dxz ، dxy و dx^2-y^2 می‌باشد و گپ انرژی میان HOMO و LUMO در دو حالت آلفا و بتا به ترتیب برابر ۲/۲۴ و ۲/۶۰

شکل ۷- طیف UV تجربی (قرمز) و تئوری (آبی) در ناحیه مرئی

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، پلیمر کوئوردیناسیونی کبالت با فرمول $[\text{Co}(\mu_2\text{-oxo}(\text{H}_2\text{O})_3(2,2'\text{-bpy})\text{Co}(\mu_2\text{-oxo}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}))_2] به روش هیدروترمال سنتز شد. آنالیز ساختاری اشعه ایکس تبدیل *in-situ* و ۱۰-فنانترولین را به bpdc و همچنین ساختار تک بعدی را با شاخه‌های جانبی نشان داد. محاسبات تابع چگالی بر روی ترکیب سنتز شده انجام شده تا ساختار الکترونی ترکیب از دیدگاه تئوری بررسی شود. طیف الکترونی ترکیب نیز بررسی شده و از طریق مدل DFT/TDDFT گمارش شد.$

منابع

[1] Zou R, Abdel-Fattah AI, Xu H, Zhao Y, Hickmott DD. Storage and separation applications of nanoporous metal-organic frameworks. *Cryst.Eng.Comm.* **2010**;12(5):1337-53.

[2] Batten SR, Neville SM, Turner DR. Coordination polymers: design, analysis and application. Royal Society of Chemistry; **2009**.

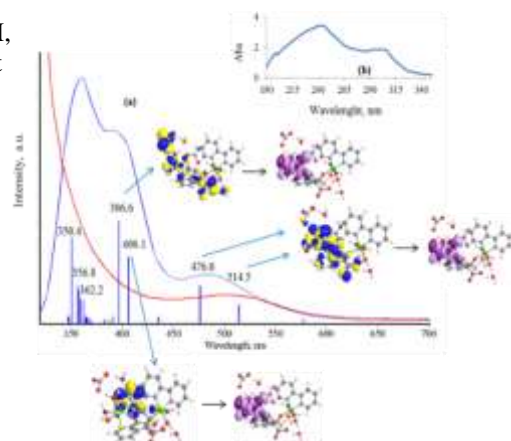
[3] Levine IN, Busch DH, Shull H. Quantum chemistry. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall; **2009**.

[4] Lewars EG. Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. Springer; **2016**.

[5] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery Jr JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM. Gaussian 03, revision B. 05; Gaussian. Inc., Pittsburgh, PA. **2003**:12478.

[6] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics.* **1993**;98(7):5648-52.

[7] Seminario JM, editor. Recent developments and applications of modern density functional theory. Elsevier; **1996**.





Synthesis and characterization of novel coordination polymer based on cobalt and its structural study using DFT calculation

Nafise Modanlou Juibari, Sara Tarighi

Faculty of petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

Abstract:

A novel 1-D polymeric compound, namely $\{[(\text{H}_2\text{O})_3(2,2'\text{-bpy})\text{Co}(\mu_2\text{-oxo-bpdc})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, where bpdc is 2, 2'-bipyridine-3, 3'-dicarboxylate and bpy is bipyridine ligand has been hydrothermally synthesized from 1,10 phenanthroline and 2,2' bipyridine. X-ray single crystal structural analysis revealed that in-situ transformation of 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione (phendione) into bpdc²⁻ occurs under hydrothermal treatment. This coordination polymer exhibited one-dimensional chains with side branches. Density functional theory (DFT) calculations were also performed to understand the electronic structure of the compound from theoretical point of view. The electronic spectrum of the title compound was analyzed and the absorption bands were assigned through the DFT/TDDFT procedures. Furthermore, IR spectra of the compound were calculated through frequency calculations which were in good agreement with the experimental frequencies.

Keywords: Coordination polymer, Crystal structure, Density Functional Theory, Molecular orbital

*Corresponding author: n.modanlou@ippi.ac.ir

اندازه گیری مقادیر کم رنگ کریستال بنفش با روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک امولسیون زدای آلی

عبداله گودرزی^۱، سعادت رستگارزاده^{۱*}

۱- بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

چکیده: در این تحقیق یک روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی بر اساس حلال با دانسیه کم برای پیش تغلیظ و اندازه گیری حساس رنگ کریستال بنفش ارایه شد. از حلال استخراجی ۱- اکتانول و استون به عنوان حلال پخش کننده و حلال امولسیون زدا استفاده شد. در نتیجه برای جدا شدن فاز آبی و آلی نیازی به سانتریفیوژ نبود. پارامترهای موثر بر پیش تغلیظ و اندازه گیری رنگ مانند pH محلول نمونه، نوع و حجم حلال های آلی و زمان مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه بدست آمد. محدوده خطی ۱۰۰-۲ نانو گرم بر میلی لیتر و حد تشخیص روش ۱ نانو گرم بر میلی لیتر بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش برای هفت بار اندازه گیری تکراری در دو غلظت ۱۰ و ۷۵ نانو گرم بر میلی لیتر از رنگ کمتر از ۳٪ حاصل گردید. این روش برای اندازه گیری مقادیر کم رنگ کریستال بنفش در نمونه های مختلف آب بکاربرده شد.

واژه های کلیدی: کریستال بنفش، استخراج مایع-مایع پخشی، ۱- اکتانول، حلال با دانسیته کم

مقدمه

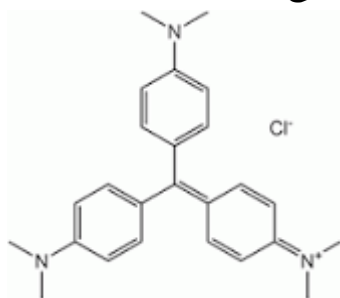
کریستال بنفش یک رنگ کاتیونی محلول در آب است که به طور وسیعی به عنوان عامل قارچ کش استفاده می شود، همچنین به عنوان عامل ضد انگل و ضد عفونی کننده در کشت آبی (پرورش گیاهان و آبزیان) کاربرد دارد. همچنین کریستال بنفش یک عامل آلوده کننده است که به عنوان رنگ در رنگ آمیزی در آزمایشگاه میکروبیولوژی و صنایع رنگرزی مورد استفاده قرار می گیرد. از این رو اگر این پساب ها وارد محیط زیست شود، ضررهای جبران ناپذیری ایجاد می کند. دیده شده است که کریستال بنفش شبیه دیگر ترکیبات تری فیل متان برای انسان سرطان زا و عامل جهش زا می باشد. این رنگ مانع تداوم عبور نور به اکوسیستم های آبی جهت استفاده آبزیان می شود.

امروزه رنگهای طبیعی و سنتزی به طور وسیعی در اهداف صنعتی مختلف مانند کاغذ، چرم، پارچه و منسوجات، مواد غذایی، وسایل آرایشی-بهداشتی همچنین داروسازی و غیره استفاده می شوند. سالانه هزاران تن از این قبیل رنگها به طور پیوسته از طریق این صنایع وارد اکوسیستم می شوند، بعضی از رنگ ها ماهیت پرخطری دارند و حتی دیگر رنگها که به صورت آبی تحدیدی را ایجاد نمی کنند ولی می توانند در ترکیب با برخی مواد، در بدن انسانها و جانوران مضر باشند و مخاطراتی را ایجاد کنند، در نتیجه مراقبت از اکوسیستم و محیط زیست با ردیابی و اندازه گیری رنگ های آلی پر اهمیت می شود. از جمله این رنگها می توان کریستال بنفش را نام برد.

شدن به وسیله حلال دیسپرس کننده مناسب، با حرکت به بالا از فاز آبی میزان سطح تماس با آنالیت مورد نظر افزایش یافته و استخراج و پیش تغلیظ بیشتری انجام می شود. همچنین به دلیل استفاده از یک امولسیون زدا، احتیاج به استفاده از سانتریفیوژ نمی باشد از این رو در زمان عملیات نیز صرفه جویی خواهد شد. در این تحقیق از یک روش DLLME به کمک حلال با دانسیته کم و امولسیون زدای آلی، رنگ کریستال بنفش پیش تغلیظ و سپس به روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری شد.

بخش تجربی

دستگاه های مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از دستگاه اسپکترو فومتر PG Instrument مدل T80 ساخت انگلستان جهت ثبت طیف های جذبی و اندازه گیری جذب در طول موج مشخص و pH متر Metrohm مدل ۶۳۲ ساخت سوییس. در این تحقیق از محلول ذخیره رنگ کریستال بنفش با غلظت 1000 mg L^{-1} که از ماده جامد آن، شکل (۱)، با وزن مولکولی $407/98 \text{ g mol}^{-1}$ (مرک) تهیه شده بود استفاده شد. محلول های رقیق تر رنگ از این محلول ساخته شدند. همچنین تمامی حلالهای آلی به کار رفته از نوع مرک تهیه شدند. در این روش یک وسیله از پیش طراحی شده شفاف، همانطور که در شکل (۲) قابل مشاهده است، جهت انجام استخراج و پیش تغلیظ به کار گرفته شد که موجب تسهیل در تزریق، استخراج و جداسازی فاز آلی تغلیظ شده می شود.

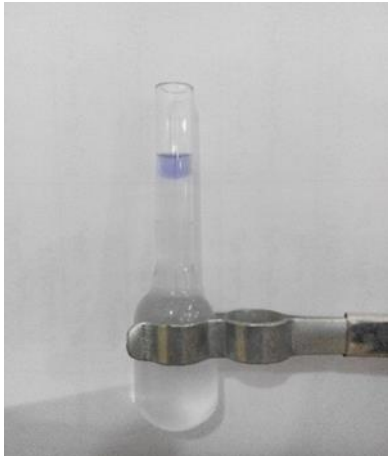


شکل ۱- ساختار رنگ کریستال بنفش

روش کار تکنیک DLLME به این صورت می باشد که در یک بالن حجمی ده میلی لیتری مقادیر مختلفی از محلول رنگ

باتوجه به خواص سرطان زا بودن، استفاده از این رنگ در صنعت کشت آبی نگرانی هایی را به وجود آورده است به خصوص که این استفاده از رنگ از طرف اتحادیه اروپا غیر مجاز اعلام شده است و در کشورهای ایالت متحده امریکا و شیلی و ژاپن استفاده نمی شود. اما در برخی از کشورها به علت هزینه پایین و اثر بخشی بالا به طور غیر مجاز کاربرد دارد. با توجه به غلظت کم رنگ در آب، مرحله پیش تغلیظ قبل از اجرای روش اندازه گیری روی نمونه، لازم و ضروری به نظر می رسد. بسیاری از تکنیک ها برای دستیابی به هدف آماده سازی و پیش تغلیظ گسترش یافته اند. از جمله استخراج با حلال، استخراج فاز جامد، استخراج فاز جامد مولکولی نشانده شده، استخراج نقطه ابری و میکرو استخراج مایع-مایع پخشی. در این میان استخراج نقطه ابری (CPE) یک روش کارآمد برای اکثر آنالیت های آلی و معدنی است اما به دلیل برخی اشکالات مانند نیازمند بودن به حجم زیادی از محلول نمونه و همچنین استفاده از مرحله حرارت دادن توسط حمام آب، طولانی و خسته کننده است. علاوه بر اینها در این روش نیاز به غنی سازی و همچنین رقیق سازی فاز مایسلی جهت انجام تکنیک اندازه گیری هماهنگ با شیمی سبز می باشد. بنابراین با معرفی یک روش استخراج جدید به نام میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) که حلال آلی کمتری مصرف می کند و در تطابق با روش های امروزی و روش های شیمی تجزیه سبز می باشد کار پیش تغلیظ و آماده سازی نمونه بخوبی قابل انجام است. روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی یک تکنیک جذاب است که می تواند با استفاده از مقدار کمتری حلال آلی مصرفی، پیش تغلیظ بالایی از مقدار کم نمونه را با یک عملیات ساده و آسان از فاز آبی به فاز آلی انجام دهد. در این روش چون می توان حتی با یک قطره از حلال آلی عملیات استخراج را انجام داد بسیار مقرون به صرفه نیز هست.

دیگر مزیت های این روش استفاده از یک حلال آلی با دانسیته پایین است که پس از تزریق به فاز آبی حاوی آنالیت و دیسپرس



شکل ۲- ظرف شیشه ای جهت عملیات پیش تغلیظ

کریستال بنفش به همراه بافر سیترات افزوده و به حجم رسانده می شود سپس به ظرف شیشه ای مناسب جهت پیش تغلیظ منتقل شده و مخلوط حلال استخراجی با دانسیته کم و حلال پخش کننده در آن تزریق شد، که بلافاصله مخلوط ابری تشکیل گردید. سپس حلال امولسیون زدا به آرامی به آن اضافه شد و بعد گذشت مدت زمان مشخص حلال استخراجی به همراه رنگ در بالای ظرف جمع شد. فاز آلی جمع شده توسط یک میکروسرنگ به یک میکروسول منتقل شده و جذب آن در طول موج ماکزیم رنگ، ۵۸۹nm، نسبت به شاهد اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

هدف از این تحقیق اندازه گیری مقادیر کم رنگ کاتیونی کریستال بنفش توسط یک روش ساده و حساس میکرو استخراج مایع - مایع پخشی می باشد. به منظور تسریع در اجرای تکنیک از روش بدون بکار گیری از سانتریفیوژ یعنی کمک از مواد امولسیون زدا استفاده شد.

در این مطالعه از حلال های استخراجی متفاوتی با دانسیته پایین استفاده شد. این نوع حلال آلی این خصوصیت را دارد که پس از تزریق به فاز آبی به دلیل اختلاف دانسیته به میزان و سرعت قابل توجهی به حرکت خود رو به بالا ادامه می دهد. از جمله این حلالهای مورد استفاده دکانویک اسید، ۱- دکانول، ۱- تترادکانول و ۱- اکتانول را می توان نام برد که در این میان حلال ۱- اکتانول بهترین کارایی استخراج را نشان داد. از میان حلال های دیسپرس کننده اتانول، استون، استونیتریل و متانول مورد بررسی قرار گرفت که از این میان استون بهترین کارایی در استخراج را داشت، بنابراین به عنوان حلال دیسپرس کننده انتخاب شد. همچنین این حلال بهترین بازدهی را در نقش امولسیون زدا در بین حلالهای آلی مورد بررسی نشان داد در نتیجه به عنوان امولسیون زدا هم انتخاب شد.

برای دستیابی به بیشترین کارایی استخراج اثر عوامل مختلف بر روی استخراج و جذب رنگ در فاز آلی مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه بدست آمد. در ابتدا pH محلول نمونه مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول هایی حاوی رنگ با pH های متفاوت تهیه شد و عملیات DLLME بر روی آن اجرا شد. نتایج نشان داد که بیشترین کارایی استخراج در pH برابر ۵ می باشد. برای تنظیم این pH از بافر سیترات استفاده شد. سپس حجم مصرفی تمامی فازهای آلی مورد استفاده گردید که با توجه به حجم تزریقی به میکروسول مورد استفاده جهت آنالیز با دستگاه اسپکتروفوتومتر مقدار میکرولیتر حلال آلی استخراجی انتخاب شد و مورد استفاده قرار گرفت. در این روش نحوه تزریق و سرعت تزریق با سرنگ یکی از مهمترین عوامل در میزان دیسپرس شدن محلول مورد نظر است که با توجه به قطر نیدل سرنگ سرعت تزریق بالا از عوامل مهم می باشد که سبب افزایش سطح تماس آنالیت با حلال آلی استخراجی و بر این اساس پیش تغلیظ بیشتر می شود. یکی از پارامتر های مهم زمان می باشد که در ابتدا زمان مورد نیاز دیسپرس شدن و در آخر زمان استخراج و جدا کردن فاز آلی و تزریق به آنالیزگر مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد. در شرایط بهینه بدست آمده منحنی استاندارد بر اساس جذب فاز آلی غنی شده از رنگ نسبت به غلظت رنگ کریستال بنفش

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه شهید چمران اهواز جهت حمایت های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می دارند.

منابع

[1] S. S. Mortazavi , R. Sahraei , A. Farmany, Silver nanoparticle-based spectrophotometric method for quantification of Nile blue A in river water, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20: 1581–1583.

[2] M. Eisapour, F. Shemirani ,B. Majidi, The ultratrace detection of crystal violet in fish and environmental water samples using cold-induced aggregation microextraction based on ionic liquid (IL-CIAME) *Anal. Methods*, **2013**, 5:5731–5736

[3] A. Barfi, H. Nazem, I. Saeidi, Moazameh Peyrovi. In-syringe reversed dispersive liquid-liquid microextraction for the evaluation of three important bioactive compounds of basil, tarragon and fennel in human plasma and urine samples, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **2016**, 121:123-134.

[4] E. Ghasemi, M. Kaykhahi. Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples, *Spectrochim. Acta* , **2016**, 164: 93–97.

[5] M. Rezaee, Y. Assadi , M.R.M. Hosseini, Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction , *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1116: 1–9.

[6] C. K. Zacharis, I. Rotsias, P.G. Zachariadis , A. Zotos, Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organochlorine pesticides residues in honey by gas chromatography electron capture and ion trap mass spectrometric detection, *Food Chem.* **2012**, 134: 1665–1672.

[7] B. Barfi, A. Asghari , M. Rajabi, A. G. Moghadam, N. Mirkhani, F. Ahmadi , : Comparison of ultrasound-enhanced air-assisted liquid-liquid microextraction and low-density solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction methods for determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in human urine samples ,*J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **2015**,111:297-305.

رسم گردید. نتایج نشان داد منحنی استاندارد در محدوده غلظتی ۲ تا ۱۰۰ نانو گرم بر میلی لیتر از رنگ خطی می باشد و ضریب همبستگی خط حاصل ۰/۹۹۶۵ بدست آمد. حد تشخیص روش بر اساس ۳ برابر انحراف استاندارد شاهد 1 ng mL^{-1} حاصل گردید. دقت روش توسط هفت بار تکرار اندازه گیری در دو غلظت ۱۰ و ۷۵ نانو گرم بر میلی لیتر رنگ مورد بررسی قرار گرفت و انحراف استاندارد نسبی برای این دو غلظت کمتر از ۳ درصد بدست آمد.

از روش پیشنهادی در این تحقیق برای اندازه گیری رنگ کریستال بنفش در نمونه های آب رودخانه و حوضچه های ماهی استفاده شد. درصد بازیابی مناسب در محدوده ۹۵ تا ۱۰۵ درصد برای نمونه های افزوده شده با محلول استاندارد رنگ بدست آمد.

نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از یک روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی با استفاده از حلال با دانسیته کم وبدون استفاده از سانتریفیوژ رنگ کریستال بنفش با درصد بالایی پیش تغلیظ و اندازه گیری شد. اندازه گیری مقادیر کم این رنگ در نمونه های زیست محیطی اهمیت ویژه ای دارد. این روش به دلیل اینکه با استفاده از یک سیستم ساده وبدون صرف هزینه یا وقت اضافی میتواند مراحل پیش تغلیظ را انجام دهد، یک روش کارآمد محسوب می شود و نسبت به روشهای مشابه برتری خاصی از نظر حد تشخیص کم، دقت وصحت مناسب، زمان صرف شده کم، سهولت کار برای فرد آنالیزگر، استفاده کمتر و مقرون به صرفه جهت انجام مراحل کار ومواد مورد استفاده دارد. همچنین از دیگر مزایای این روش این است که نیازی به سانتریفیوژ کردن جهت جدایی فاز ها ندارد. در نهایت رنگ کریستال بنفش بطور موفقیت آمیزی در نمونه های مختلف آب اندازه گیری شد.

Determination of trace crystal violet using dispersive liquid-liquid microextraction method assisted by organic demulsifier

Abdollah Goodarzi^a, Saadat Rastegarzadeh^{a*}

^a *Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz*

Abstract:

In this research a dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) method based on low-density solvent is introduced for preconcentration and the sensitive determination of crystal violet dye. 1-Octanol as extraction solvent and acetone as disperser and demulsifier were used in DLLME procedure. Consequently the separation of phases was carried out without centrifugation. The effective parameters on preconcentration and determination of dye such as pH of sample solution, type and volume of solvents and time were investigated and optimum conditions were obtained. The method yields a linear calibration curve in the concentration range of 2 to 100 ng mL⁻¹, and the limit of detection was 1 ng mL⁻¹ for target analytes. The relative standard deviation for seven replicate measurements of 10 and 80 ng mL⁻¹ of crystal violet was less than 3%. The proposed method was successfully applied to determination of trace amounts of crystal violet in different water samples with satisfactory recoveries for spiked samples.

Keywords: Crystal violet; Liquid-liquid microextraction; 1-Octanol; Low-density solvent

*Corresponding author: rastegarz@scu.ac.ir

سنتر نانو فتوکاتالیست مغناطیسی جزیره‌ای قابل بازیافت تیتانیا

هادی رضایی وحیدیان^۱، علیرضا زارعی*^۱، علیرضا سلیمانی^۲

۱- دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران.

۲- دانشکده علوم گروه شیمی دانشگاه ملایر

چکیده:

در این کار یک فتوکاتالیزور مغناطیسی جدید با نانو جزایر تیتانیا سنتر شده است. به منظور شناسایی کاتالیست سنتر شده از روش‌های *TEM*، *EDS*، *XRD* و *VSM* استفاده شده است. نتایج آنالیز *TEM* نشان داد که هسته با اندازه 490 nm ساخته شده و نانو جزایر تیتانیا با ابعاد 50 nm بر روی آن قرار گرفته اند. نتایج آنالیز *VSM* نشان داد که کاتالیست خاصیت سوپراپارامغناطیسی با مغناطیس اشباع 50 emu g^{-1} دارد. همچنین خاصیت فتوکاتالیزوری کاتالیست سنتر شده در حذف پارانیتروفنول مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حذف ۴۳ درصدی با استفاده از 100 ppm از کاتالیست در $\text{pH} = 6/5$ بعد از ۶۰ دقیقه از فرایند را نشان داد.

واژه های کلیدی: فتوکاتالیزور تیتانیا، فتوکاتالیست مغناطیسی، نانو جزایر تیتانیا

مقدمه

بوده و همچنین به راحتی در فاز مایع پخش می‌شوند. استفاده از نانو ذرات مخصوصاً به روش سوسپانسیونی مشکلاتی را به وجود می‌آورد. به عنوان مثال: جداسازی نانو ذرات بعد از فرایند به سختی قابل انجام بوده و هزینه بر است. از طرفی با ورود نانو ذرات به محیط زیست، اخیراً آلاینده‌های نانو به عنوان یک آلاینده جدید مطرح شده و مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ذرات می‌توانند برای موجودات زنده سمی باشند [۴]. از طرف دیگر تولید کاتالیزورهای نانو هزینه بر است و از دید صنعتی باید آن‌ها را بازیافت کرده و دوباره مورد استفاده قرار داد. به منظور جلوگیری از ورود نانو ذرات به محیط زیست و بازیافت آن‌ها در برخی موارد نانو ذرات را بر روی بسترهای مختلفی تثبیت می‌کنند [۵]. جهت غلبه بر مشکل بازیافت نانو ذرات و حفظ سیستم سوسپانسیونی می‌توان از نانو ذرات مغناطیسی استفاده کرد و در انتهای واکنش با استفاده از یک آهنربای خارجی به راحتی نانو ذرات مغناطیسی را از مخلوط واکنش جداسازی کرد [۶، ۷].

یکی از روش‌های مؤثر در تصفیه پساب‌های سمی، روش اکسایش پیشرفته با استفاده از فتوکاتالیست‌ها می‌باشند. در این روش رادیکال‌های فعال تولید شده و این رادیکال‌ها آلاینده‌های آلی را تخریب و به مواد معدنی با سمیت کمتر یا غیر سمی تبدیل می‌کنند [۱].

رادیکال هیدروکسیل یکی از اکسنده‌های قوی در فرایندهای مبتنی بر اکسایش پیشرفته است. یکی از پرکاربردترین راه‌های تولید این اکسنده استفاده از فرایند فتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور تیتانیا است [۲]. اندازه ذرات یک فتوکاتالیزور تأثیر زیادی بر میزان شکاف انرژی آن دارد. با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات، پهنای شکاف نوار انرژی افزایش پیدا می‌کند و قدرت کاهندگی و اکسنده‌گی آن بیشتر خواهد شد [۳]. همچنین کاتالیزوری که دارای سطح ویژه زیاد باشد فعالیت زیادی خواهد داشت. نانو ذرات دارای این ویژگی

برای شستن یون‌های کلرید و سولفات رسوب حاصله چند بار با آب و الکل شستشو شد. سپس در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد [۸]. برای پوشاندن سطح میکرو ذرات مگنتیت با سیلیکا، مگنتیت حاصل از مرحله قبل را با استفاده از آلتراسونیک در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر دیسپرس کرده و در ادامه ۸۰ میلی لیتر اتانول به آن اضافه شد. سپس ۲/۵ میلی لیتر آمونیاک همراه با هم زدن مکانیکی قطره قطره اضافه شد. در انتها یک میلی لیتر تترا اتیل ارتو سیلیکات TEOS را اضافه کرده و مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی هم زده شد. پس از طی زمان ذکر شده ذرات مگنتیت با استفاده از آهنربا جداسازی شده و با آب و الکل شسته شد و به مدت دو ساعت در آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد [۹]. در ادامه مقدار ۰/۲ گرم از کاتالیست مرحله قبل در ۳۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ دیسپرس شد. محلول حاصل در دمای صفر درجه سانتی گراد قرار داده و یک میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار تترا بوتیل تیتانات در اتانول ۹۹٪ را به صورت قطره قطره به آن اضافه کرده و به مدت یک ساعت هم زدن ادامه داده شد. سپس چهار میلی لیتر محلول آب و اتانول به نسبت حجمی (اتانول/آب) ۱:۴ با هم زدن شدید به محلول اضافه کرده و به مدت یک ساعت دیگر هم زده شد. در انتها به محلول حاصل ۴۰ میلی لیتر اتانول اضافه کرده و به داخل ظرف اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری انتقال داده شد. اتوکلاو در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. در انتها کاتالیزور حاصل به روش دکانته کردن مغناطیسی چند بار با آب و اتانول شسته شد، و در آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد.

نتایج و بحث

آنالیز SEM هسته Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@SiO_2$

در این بخش هدف سنتز هسته مغناطیسی در ابعاد بزرگ تر بود تا بتوان ذرات تیتانیا را به صورت جزیره‌ای روی آن قرارداد. به این منظور هسته مگنتیت مورد نظر سنتز شده و پوشش سیلیکا روی آن قرار داده شد. برای بررسی ابعاد هسته مگنتیت و هسته با

خاصیت مغناطیسی نانوذرات تاحدودی کم بوده و برای جداسازی باید از آهنرباهای پرقدرت استفاده نمود از طرفی مقداری از نانو ذرات هنگام جداسازی از دست می رود.

در این کار به منظور بالا بردن خاصیت مغناطیسی فتوکاتالیزور و همچنین حفظ نانو بودن ذرات تیتانیا، نانو ذرات تیتانیا به صورت جزیره‌ای بر روی هسته مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکا قرار گرفت.

بخش تجربی

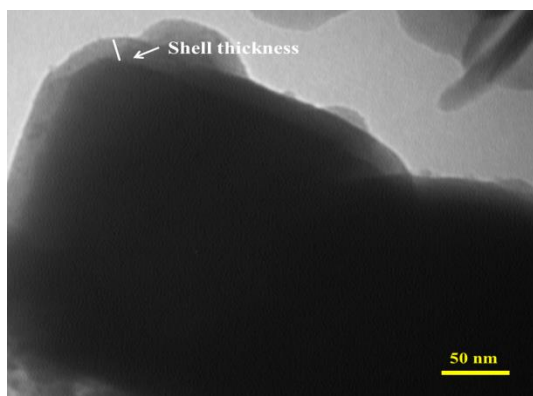
تجهیزات مورد استفاده

بررسی تشکیل ساختار هسته پوسته و اندازه ذرات FST از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (EM10C-100 KV- Germany) و اندازه گیری اندازه میکروذرات Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@SiO_2$ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (VEGA II TESCAN) انجام شد. به منظور مشخص کردن ساختار کریستالی کاتالیزورهای سنتز شده دستگاه پراش اشعه ایکس (Philips PW 3710) XRD مورد استفاده قرار گرفت. بررسی خواص مغناطیسی نانو کاتالیزورهای مغناطیسی با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (MDKFD-Iran) (VSM) ارزیابی شد. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDS (American EDAX) برای شناسایی عناصر موجود در کاتالیزور استفاده شد. همه مواد مصرفی در این کار با خلوص آزمایشگاهی بوده و از آب مقطر برای ساخت محلول ها استفاده شده است.

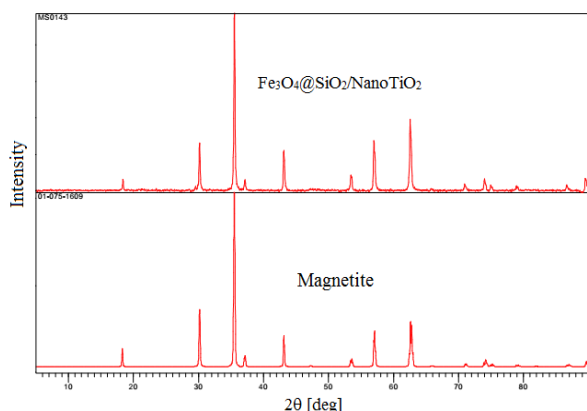
سنتز کاتالیست

برای سنتز مگنتیت در ابعاد میکرو، مقدار ۷۵ میلی لیتر از محلول KOH یک مولار را با ۳۸ میلی لیتر KNO_3 دو مولار، با هم مخلوط کرده و به مدت دو ساعت نیتروژن دهی شد. سپس ۳۹۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۳ مولار سولفات آهن (II) به محیط اضافه شد. در ادامه ظرف را در داخل حمام روغن ۹۰ درجه قرار داده و نیتروژن دهی به مدت پنج دقیقه ادامه داده شد. سپس در ظرف را بسته و به مدت چهار ساعت به ژل هیدروکسید حاصله زمان ماند داده شد. با تشکیل مگنتیت رنگ رسوب سیاه می شود.

در ۲۰های ۱۸، ۳۰، ۳۵، ۴۳، ۵۷ و ۶۲ مربوط به مگنتیت بوده و حضور هسته مگنتیت کاملاً تأیید می‌شود. در حالی که پیک‌های مربوط به تیتانیا مشاهده نشده است. دلیل ظاهر نشدن پیک‌های مربوط به تیتانیا مقدار کم ذرات تیتانیا نسبت به هسته مگنتیت می‌باشد.



شکل ۲- تصویر TEM فتوکاتالیزور مغناطیسی با جزیره‌های تیتانیا



شکل ۳- طیف XRD کاتالیزور FS/NT

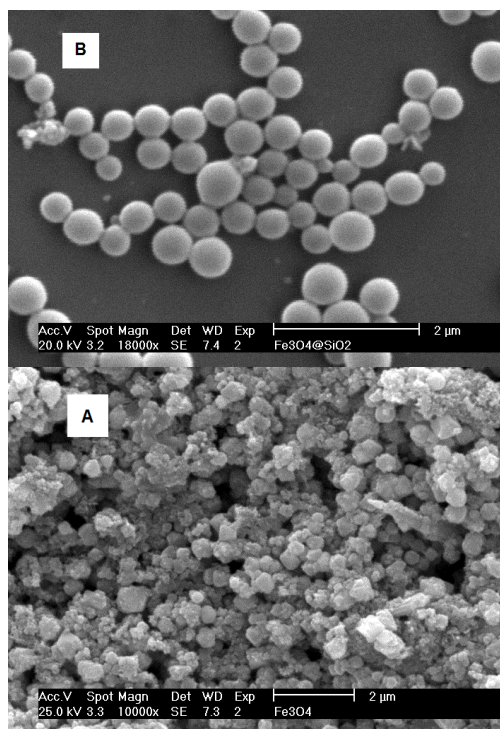
آنالیز EDS فتوکاتالیزور FS/NT

همان‌طور که در بخش قبل ذکر شد حضور تیتانیا با سنجش XRD مشخص نشد. برای تأیید حضور ذرات تیتانیا بر روی هسته مغناطیسی سنجش EDS انجام شد که طیف مربوطه در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل حضور تیتانیا تأیید می‌شود. همچنین سنجش EDS مقدار فلز تیتانیوم، سیلیس و آهن را به ترتیب در حدود ۳، ۱۷ و ۸۰٪ نشان داد.

VSM فتوکاتالیزور FS/NT

به منظور بررسی خواص مغناطیسی کاتالیزور از دستگاه مغناطیس سنج VSM استفاده شد. در شکل (۵) حلقه پسماند

پوشش سیلیکا از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد که تصاویر مربوطه در شکل (۱) نشان داده شده است. سنجش ابعاد ذرات سنتز شده نشان داد که ذرات مگنتیت به طور میانگین حدود ۴۵۰ nm و ذرات مگنتیت با پوشش سیلیکا حدود ۴۹۰ nm است.



شکل ۱- تصویر SEM هسته مغناطیسی A: Fe₃O₄ و B:

Fe₃O₄@SiO₂

آنالیز TEM فتوکاتالیزور FS/NT

برای تأیید سنتز موفق ساختار هسته و پوسته و مشخص شدن جزیره‌های تیتانیا بر روی هسته مغناطیسی از سنجش TEM استفاده شد که تصویر مربوطه در شکل (۲) نشان داده شده است. با توجه به شکل ساختار هسته مگنتیت و پوسته سیلیکا مشخص بوده و جزایر تیتانیا نیز بر روی هسته مربوطه مشخص است. سنجش تصویر و بررسی ابعاد ذرات نشان داد که جزایر تیتانیا با ابعاد ۵۰ nm سنتز شده است.

آنالیز XRD فتوکاتالیزور FS/NT

برای تأیید سنتز کاتالیزور FS/NT و مشخص کردن فاز کریستالی آن، سنجش XRD انجام شد که طیف مربوطه در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به شکل پیک‌های موجود

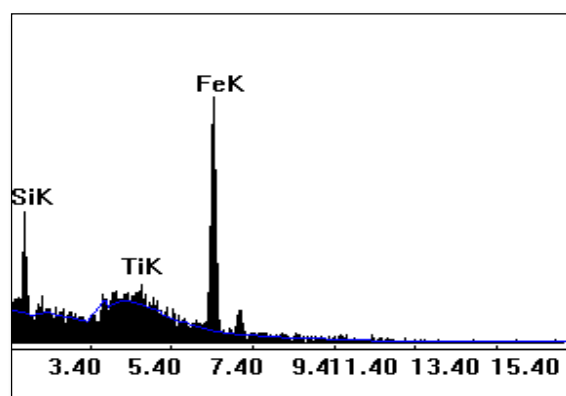
نتیجه گیری

در این کار ساخت کاتالیست جدید جزیره‌ای تیتانیا با هدف تقویت قدرت مغناطیسی هسته و قرار دادن نانو جزایر تیتانیا بر روی هسته مغناطیسی انجام شد که نتایج آنالیز، سنتز این کاتالیست با خصوصیات مد نظر را تایید کرد. همچنین آزمایش تخریب فتوکاتالیزوری نشان داد که کاتالیست سنتز شده خاصیت فتوکاتالیزوری دارد.

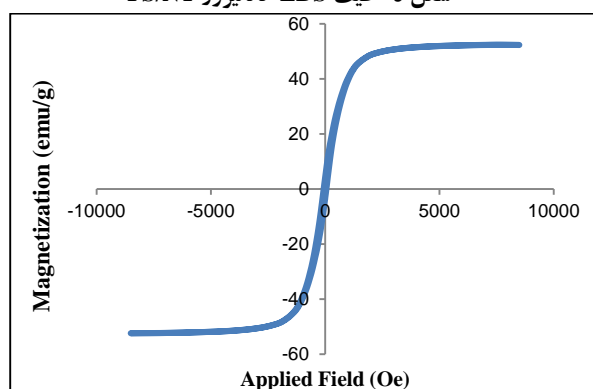
منابع

- [1] Mahamuni NN, Adewuyi YG. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010;17:990-1003.
- [2] Goresy AE, Dubrovinsky L, Sharp TG, Saxena SK, Chen M. A Monoclinic Post-Stishovite Polymorph of Silica in the Shergotty Meteorite. *Science*. 2000;288:1632-4.
- [3] Saien J, Soleymani AR. Comparative investigations on nano and micro titania photocatalysts in degradation and mineralization: use of turbidity in kinetic studies. *J Iran Chem Soc*. 2009;6:602-11.
- [4] Ray PC, Yu H, Fu PP. Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs. *J Environ Sci Health, Part C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*. 2009;27:1-35.
- [5] Horikoshi S, Watanabe N, Onishi H, Hidaka H, Serpone N. Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth. *Appl Catal, B*. 2002;37:117-29.
- [6] N. savage, M. Diallo, J. Duncan, A. Street, R. Sustich. Nanotechnology applications for clean water norwich: William Andrew 2009.
- [7] Z.Wang, L. Shen, S. Zhu. Synthesis of Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ Microspheres and Their Application as Recyclable Photocatalysts. *Int J Photoenergy* 2012:Article ID 202519, 6 pages.
- [8] Beydoun D. Development of a Novel Magnetic Photocatalyst. Preparation, Characterisation and Implication for Organic Degradation in Aqueous Systems: The University of New South Wales; 2000.
- [9] Y. Deng, C. Wang, J. Hu, W. Yang, S. Fu. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach. *Colloids and Surf A: Physicochem Eng Aspects*. 2005;262:87-93.

کاتالیزور FS/NT نشان داده شده است. با توجه به باریک بودن حلقه پسماند کاتالیزور سنتز شده یک ماده پارامغناطیس است. مقدار مغناطیس اشباع آن حدود ۵۲ emu/g بوده و مقدار مغناطیس پسماند ۴ emu/g و نیروی ضد پسماند ۶۰ Oe است. در مقایسه با کاتالیزور FST کاتالیزور جزیره‌ای FS/NT مغناطیس اشباع بیشتری دارد.



شکل ۴- طیف EDS کاتالیزور FS/NT



شکل ۵- نمودار VSM کاتالیزور FS/NT

بررسی حذف PNP توسط فتوکاتالیزور FS/NT

در این بخش به منظور بررسی خاصیت فتوکاتالیزوری FS/NT، حذف PNP بررسی شد. به این منظور آزمایشی با PNP به غلظت ۳۰ ppm و FS/NT به غلظت ۱۰۰ ppm در pH = ۶/۵ انجام شد. همچنین به منظور مقایسه آزمایشی در همین شرایط بدون استفاده از کاتالیزور و در حضور نور انجام شد. نتایج نشان داد که حذف PNP بعد از ۶۰ دقیقه از انجام فرآیند، با استفاده از این کاتالیزور حدود ۴۳ درصد بوده و اختلاف آن با تخریب مستقیم توسط نور حدود ۷ درصد بیشتر است.

Synthesis of a Recyclable Magnetic Nano Island Titania Photocatalyst

Hadi Rezaei-Vahidian^a, Ali Reza Zarei^{a*}, Alireza Soleymani^b

^a Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

^b Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

Abstract:

In this study a new magnetic nano island titania photocatalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\cdot\text{TiO}_2$) has been designed and fabricated. Characterization of the synthesized catalyst was performed by XRD, EDS, TEM, and VSM analysis. The TEM analysis showed that the overall size of the catalyst is about 490 nm and titania islands on the magnetic core is about 50 nm. VSM analysis showed that the photocatalyst has a fantastic paramagnetic property with magnetic saturation of 52 emu g^{-1} . Also photocatalytic activity of the catalyst was evaluated in removal of p-nitrophenol such that its removal efficiency was obtained 43% using 100 ppm of the catalyst in $\text{pH}=6.5$ after 60 min of the process.

Keywords: Titania photocatalyst, Magnetic photocatalyst, Titania nano island.

*Corresponding author: zare128@gmail.com

کاربرد نانوکاتالیست Cr-Cu/SiO₂ تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس

معدنی در واکنش فیشر-تراپش

زهره رزم آرا

زابل، دانشگاه زابل، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۵۸۵۶-۹۸۶۱۳

چکیده: در این مطالعه، ابتدا کمپلکس جدید $[Cr(dipic)_2Cu(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$ که $dipic$ عبارتست از پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید تهیه شد. سپس پیش ساز جدید معدنی تهیه شد و توسط روش های آنالیز توزین حرارتی (TGA) و آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مساحت سطح ویژه (BET) مورد مطالعه قرار گرفت. در بخش بعد، نانوکاتالیست Cr-Cu/SiO₂ از تجزیه حرارتی پیشساز معدنی تهیه شد. خواص فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست توسط XRD، SEM، BET مورد بررسی قرار گرفت، سپس این نانوکاتالیست به عنوان کاتالیست واکنش فیشر-تراپش مورد استفاده قرار گرفت. عملکرد نانوکاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیش ساز معدنی با نانوکاتالیست تهیه شده به روش تلقیح مقایسه شد. نتایج نشان داد، نانوکاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی دارای فعالیت بالاتری نسبت به نانوکاتالیست تهیه شده به روش تلقیح هست که دلیل آن سطح مقطع بیشتر این نانوکاتالیست نسبت به نانوکاتالیست های تهیه شده به روش تلقیح می باشد.

کلمات کلیدی: نانوکاتالیست، تجزیه حرارتی، نانوذرات اکسیدی، فیشر-تراپش

مقدمه

روش به کار رفته در سنتز نانو ذرات برای کاربردهای کاتالیستی آن ها بسیار مهم است، زیرا اندازه، شکل و پایداری ذرات تهیه شده، کارایی کاتالیستی را تعیین می کند [۱-۴]. استفاده از ذرات ریز در کاتالیزگری ناهمگن، حجم کاتالیست و در نتیجه رآکتور را کم و استفاده بهینه از جزء فعال را میسر می کند بنابراین کاهش اندازه ذرات در کاتالیزگری همواره مورد توجه بوده است [۱۲-۵]. هنگامی که مواد در اندازه نانو تهیه می شوند، در حالی بین مولکولی و توده قرار می گیرند، مواد خصوصیات حالت توده ای خود را از دست داده و یک سری از خصوصیات وابسته به اندازه در آنها ظاهر می شود. خواص نوری، خواص مغناطیسی، نقاط ذوب، گرمای ویژه و ریخت شناسی بلور از جمله مواردی هستند که تحت تاثیر اندازه قرار می گیرند [۱۸-۱۳].

بخش تجربی

تهیه کمپلکس دو هسته ای
 $[Cr(dipic)_2Cu(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$

برای تهیه این کمپلکس، ۱ میلی مول (۰/۲۴۱g) نمک مس نیترات سه آب و ۱ میلی مول (۰/۲۳۸g) نمک کرم نیترات نه آب در ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شد. در ظرف دیگری مقدار ۲ میلی مول (۰/۳۳۴g) از لیگاند پیریدین ۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید در ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شد، سپس به این محلول، مقدار ۴ میلی مول (۰/۱۶g) NaOH حل شده در ۱۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر اضافه شد، سپس این لیگاند پس از دی پروتونه شدن توسط سود به محلول نمک های فلزی اضافه شد و محلول حاصل در دمای اتاق برای مدت ۳ ساعت هم زده شد، محلول حاصل صاف و در دمای اتاق تبخیر شد.

کربن مونوکساید بر سطح نانوکاتالیست دمای ۳۶۰ درجه سانتی گراد می‌باشد. با افزایش زمان واکنش، درصد تبدیل هیدروکربن‌های دارای کربن بیشتر افزایش می‌یابد زیرا این زمان برای تبدیل شدن در اختیار ترکیبات قرار می‌گیرد.

جدول ۱: اثر دمای واکنش روی کارایی کاتالیتیکی نانوکاتالیست Cr-

Cu/SiO₂ در هیدروژناسیون کربن مونوکساید

روش	دمای (°C)	CO تبدیل (%)	گزینش (% پذیری)			
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
	280	43.1	21	13.4	10.1	7.4
تجزیه حرارتی	300	49.6	25.5	18	12.4	9
	320	58.6	27	23.8	13.9	12
	340	64.5	28.6	25.3	15	14.3
	360	68.7	30	26.4	17	16.4
	280	44	28.5	10.8	8	7
تلفیح	300	37.5	37.9	12.2	9.3	2.8
	320	39.6	39.3	14.8	11.5	3
	340	41	32.4	19.3	13	3.7
	360	43.2	35.1	22.4	18.5	4.4

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا کمپلکس [Cr(dipic)₂Cu(H₂O)₅] در 2H₂O/SiO₂ تهیه شد سپس پیش‌ساز 2H₂O/SiO₂ [Cr(dipic)₂Cu(H₂O)₅] از قرار گرفتن کاتالیست بر روی پایه SiO₂ تهیه شد. نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که این پیش‌ساز توده ساختار و پارامغناطیس است. پیش‌ساز معدنی فوق مورد تجزیه حرارتی قرار گرفت و نانوکاتالیست Cr-Cu/SiO₂ تهیه شد. این مطالعات تایید می‌کند که کاتالیست حاصل نانو ساختار بوده و اندازه

کریستال‌های [Cr(dipic)₂Cu(H₂O)₅].2H₂O پایدار در هوا و قابل حل در آب تشکیل شد. بازده این کمپلکس ۶۹ درصد است

تهیه پیش‌ساز SiO₂/ [Cr(dipic)₂Cu(H₂O)₅].2H₂O

برای تهیه پیش‌ساز SiO₂/ [Cr(dipic)₂Cu(H₂O)₅].2H₂O مقدار ۱ میلی‌مول کمپلکس [Cr(dipic)₂Cu(H₂O)₅].2H₂O در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل شد، سپس مقدار ۱۲ گرم سیلیکا به محلول فوق اضافه شد. مخلوط در دمای ۳۰°C هم زده شد تا تبخیر شده و خشک گردد.

تهیه نانوکاتالیست Cr-Cu/SiO₂ به روش تجزیه حرارتی

پیش‌ساز

پیش‌ساز [Cu(H₂O)₅Cr(dipic)₂].2H₂O/SiO₂ به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در یک کوره الکتریکی مخصوص تجزیه حرارتی، حرارت داده شد.

نتایج و بحث

هیدروژناسیون کربن مونوکساید بر سطح نانوکاتالیست، در فشار ۱ اتمسفر و محدوده دمایی ۳۶۰-۲۸۰°C و ۳۶۰۰h⁻¹ GHSV که این پارامتر سرعت فضایی خوراک (CO(g) + H₂(g)) را نشان می‌دهد و با زمان ماندگاری خوراک روی سطح نانوکاتالیست رابطه عکس دارد. نسبت H₂/CO = ۲ می‌باشد. جدول (۱) اثر دما روی هیدروژناسیون کربن مونوکساید را در تبدیل CO و گزینش پذیری هیدروکربن‌های سبک را نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول مشاهده می‌شود، درصد تبدیل CO با افزایش دما افزایش می‌یابد این نانوکاتالیست گزینش پذیری بالایی را نسبت به متان نشان می‌دهد. گزینش پذیری نانوکاتالیست، نسبت به تمامی هیدروکربن‌های حاصله با افزایش دما افزایش می‌یابد. این نانوکاتالیست بیشترین درصد تبدیل CO و بیشترین گزینش پذیری نسبت به هیدروکربن‌ها را در دمای ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. بنابراین، دمای بهینه برای سنتز اولفین‌های سبک در واکنش هیدروژناسیون

منابع

1. Cornils, T. B., Herrmann, W. A., Schlogel, R., Wong(eds), C-H., *Catalysis from A to Z: Concise Encyclopedia*, 2 ed., Wiley, **2003**
2. Argo, A. M., Odzak, J. F., Lai, F. S., Gates, B. C., Observation of ligand during alkene hydrogenation catalyzed by supported metal clusters, *Nature*., **2002**, 415 : 623- 626,
3. Alexis, T., Bell, The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Sciences.*, **2003**, 299:1688- 1691,
4. Zhou, B., Balee, R., Groenedall, R., *Nanotechnology Law & Business*, **2007**, 3, 222,
5. Zhou, B., Rueter. M., Parasher, S., *Headwaters Annual Project Rep.* **2004**, available at http://www.headwaters.Com./data/upimages/Headwaters_AR2004_sm.pdf (last visited Aug. 1, 2008)
6. Cornils, T. B., Herrmann, W. A., Schlogel, R., Wong(eds), C-H., *Catalysis from A to Z: Concise Encyclopedia*, 2 ed., Wiley, **2003**
7. Alexis, T., Bell, The impact of nanosciences on heterogeneous catalysis. *Sciences.*, **2003**, 299, 1688-1691,
8. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N., Novel gold catalyst for the oxidation of carbon monoxide is no at a temperature far below 0°C₂. *Chemistry Letters*, **1987**, 16, 405-408,.
9. Haruta, M., When gold is not noble catalysis by nanoparticles, *the Chemical Record*, **2003**, 3, 75-87.
10. Haruta, M., *Science and Technology in Catalysis*, **2003**, 31, 145.
11. Haruta, M., Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides, *Cattech*, 2002, 6, 102-115.
12. Haruta, M., Gold as a novel catalyst in the 21st century preparation, working mechanism and application, *Gold Bulletin*, **2004**, 37, 27.
13. Schmid, G., Large clusters and colloids. Metal in the embryonic state, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1709-1727,.
14. Zhang, H. Z., Banfield, J. F., Thermody. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2073-2076, .
15. Isley, L. S., Penn, R. L., Titanium dioxide nanopartivles effect of sol-gel Ph on phase composition particle size and particle growth mechanism, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, 112, 4469-4474.
16. Finnegan, M. P., Zhang, H. Z., Banfield, J. F., Phase stability and transformation in titania

ذرات آن زیر ۵۰ نانومتر است. مطالعه خواص مغناطیسی نیز تغییر خواص مغناطیسی از پارامغناطیس در پیش ساز توده ساختار به فرومغناطیس سخت در نمونه های تکلیس شده نانو ساختار را نشان می دهد. با توجه به اینکه خاصیت مغناطیسی از جمله خواصی می باشد که به اندازه ذرات وابسته است، نانو اندازه شدن عامل تغییرات در خواص مغناطیسی می باشد، ضمناً دمای تکلیس شدن برای پیش ساز ۶۰۰ درجه سلسیوس است.

عملکرد کاتالیزوری این نانو ذرات در واکنش فیشر-تراپش مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه عملکرد نانو کاتالیست Cr- Cu/SiO₂ در محدوده دمایی ۲۸۰-۳۶۰ °C صورت گرفت، زیرا این فلزات، کاتالیست های دما پایین می باشند. سپس نتایج عملکرد کاتالیزوری نانو کاتالیست های تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز با نتایج حاصل از همین نانو کاتالیست که به روش تلقیح تر تهیه شدند، مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج تایید کرد که نانو کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی دارای عملکرد بهتری در واکنش هیدروژناسیون مونوکسید کربن و میزان هیدروکربن تولیدی هست. زیرا

۱- در روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی اندازه ذرات کمتر و در نتیجه مساحت سطح ویژه کاتالیست از روش تلقیح تر بیشتر است.

۲- فلز در ساختار کمپلکس می تواند بهتر روی پایه پراکنده شود.

۳- استفاده از کمپلکس معدنی به عنوان پیشساز سبب می شود نسبت های معین و دقیقی از فلزات استفاده شود و ضمناً برهم کنش های فلز-فلز یا فلز-اکسید افزایش یافته و در مجموع، همه این عوامل سبب عملکرد بهتر نانو کاتالیست های تهیه شده به روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی می شود.

تقدیر و تشکر

نویسنده از حمایت های دانشگاه زابل در تمامی مراحل این کار پژوهشی سپاسگزار می کند.

nanoparticles in aqueous solution dominated by surface energy. *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 1962-1968.

17. Medasani, B., Park, Y. H., Vasiliev, I., *Phys. Rev. B* **2007**, 75, Article Number 235436.
18. Ouyang, G., Tan, X., Yang, G. W., Thermodynamic model of the surface energy of nanocrystals. *Phys. Rev. B*, **2006**, 74.

Application nanocatalyst of Cr-Cu/SiO₂ prepared by thermal decomposition of inorganic complex in the Fisher-Tropsch reaction

Zohreh.Razmara

Department of Chemistry, University of Zabol, P.O. Box 98613-35856, Zabol, Iran

Abstract:

In this study first, new complexes of [Cr(dipic)₂Cu(H₂O)₅]. 2H₂O where dipic is pyridine-2,6-dicarboxylate were synthesized. Then, new precursor was prepared and characterized by TGA, DSC, SEM and BET techniques. Next, nanocatalyst of Cr-Cu/SiO₂ was prepared by thermal decomposition of the precursor. The physicochemical characteristics of nanocatalysts were investigated by XRD, SEM, BET and FT-IR. This nanocatalyst was uses as catalyst in Fisher-Tropsch reaction. The catalytic behavior of this nanocatalyst which was prepared by thermal decomposition of the inorganic precursor was compared to that of the metallic nanocatalyst prepared by impregnation. The results showed that nanocatalyst which was prepared by thermal decomposition of inorganic precursor exhibited the higher activity than those nanocatalyst which was prepared by impregnation method, because the surface area of this nanocatalyst is higher than nan-catalyst that was prepared by impregnation method.

Keywords: Nano-catalyst, Thermal decomposition, Oxide nanoparticles, Fisher-Tropsch reaction

*Corresponding author: razmara@uoz.ac.ir

حذف متیلن بلو از پساب با استفاده از نانولوله های کربنی عامل دار شده با

بتاسیکلودکسترین

اسداله محمدی^{1*}، پیام ویسی²

1- استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان
2- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان

چکیده: حذف رنگ های آلی صنعتی یکی از مشکلات جهت اطمینان یافتن از سالم بودن منابع آب برای همه و همچنین برای حفاظت از محیط زیست است. بنابراین حذف این رنگ ها از محیط پساب شهری اجتناب ناپذیر است. هدف از انجام این مطالعه، حذف رنگ متیلن بلو بوسیله ی جاذب نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین می باشد. در این کار یک کامپوزیت نانولوله چند دیواره اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین که توسط نانولوله های کربنی چند دیواره و بتاسیکلودکسترین به عنوان مواد خام تهیه شد. ساختار و مورفولوژی کامپوزیت توسط طیف سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد. اثرات اصلاح و بهبود سطح بر روی جذب سطحی رنگ های آلی در سیستم های ناپیوسته به کمک پارامترهای گوناگون همچون زمان تماس، پی اچ، مقدار جاذب، غلظت اولیه ی رنگ و دما بررسی شد. که در مقایسه با جاذب های دیگر راندمان جذب برای کامپوزیت نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح شده افزایش یافته بود. نتایج ما تایید کرد که نانولوله ی اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین با توجه به ظرفیت بالا و همچنین زمان رسیدن به تعادل کوتاه برای رسیدن به تعادل استفاده شود.

واژه های کلیدی: نانولوله های کربنی چند دیواره، اصلاح سطح، جذب سطحی، بتاسیکلودکسترین، متیلن بلو

مقدمه

از بین روش های متداول، فرآیندهای جذب با توجه به توانایی تصفیه غلظت های بالای رنگزا و عدم تولید محصولات جانبی و نیز به دلیل امکان احیا و استفاده مجدد، مورد توجه زیادی قرار گرفته اند (4). نانولوله های کربنی جهت رفع مشکل آلایندگی های محیطی در سالهای اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. نانولوله های کربنی به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فردی چون داشتن ساختاری توخالی و پر منفذ، سطح ویژه بالا، چگالی پایین، رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا، استحکام بالا و توانایی برهم کنش قوی با مولکول های آلایندگی از پتانسیل بالایی

آلاینده های محیط به عنوان یک تهدید جدی برای موجودات زنده و محیط زیست محسوب می شوند. یکی از مهمترین عوامل آلوده کننده آب ها تخلیه پساب های رنگی از صنایع نساجی، چرم سازی، کاغذ و چاپ، دارویی و صنایع دیگر می باشد (1). روش های زیادی از جمله انعقاد و لخته سازی، تعویض یونی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، ازن زنی، فوتوفنتون، اکسیداسیون پیشرفته و جذب بر روی کربن فعال جهت حذف رنگها مورد استفاده قرار گرفته است (2 و 3). در سالهای اخیر،

* نویسنده مسئول: a_mohammadi@guilan.ac.ir

مورد بررسی قرار گرفت. کارایی جذب سطحی (R%) از مقدار رنگ های جذب شده روی جاذب (mg/g) به وسیله معادله ی زیر به دست می آید:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

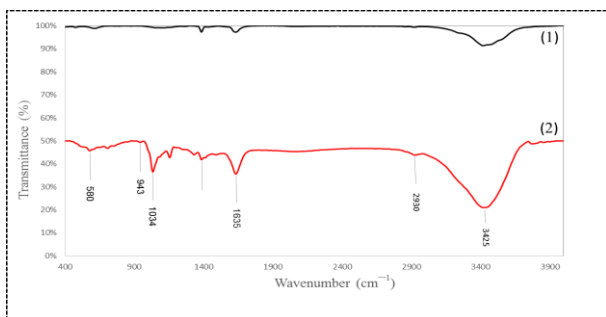
در معادله (1)، R بازده جذب رنگ ها می باشد که به وسیله ی جاذب کامپوزیت جذب شده و بر حسب درصد % بیان می شود. C_0 غلظت اولیه ی محلول رنگی است (mg/L)، C_t غلظت محلول رنگی در زمان t. ظرفیت جذب سطحی q_t یا مقدار رنگ جذب شده روی جاذب کامپوزیت (mg/g) به وسیله معادله ی زیر محاسبه می شود:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} \times V \quad (2)$$

q_t ظرفیت رنگ جذب شده به وسیله ی جاذب کامپوزیت است میلی گرم به گرم (mg/g)؛ M جرم جاذب بر حسب گرم g؛ V حجم محلول رنگی بر حسب لیتر L می باشد.

نتایج و بحث

طیف مادون قرمز مربوط جاذب کامپوزیت در شکل 1 نشان داده شده است.



شکل 1- طیف مادون قرمز مربوط به (1) نانولوله کربنی اصلاح نشده (2) نانولوله کربنی اصلاح شده

همان طور که در شکل 1- (1) دیده می شود پیک های ناحیه ی 1635 ، 3420 - 3450 مربوط به گروه های هیدروکسیل روی سطح نانو لوله است. همانطور که در شکل 1- (2) می بیند که مربوط به جاذب کامپوزیتی است طیف پهن در ناحیه ی 3150 - 3650 به دلیل وجود هیدروکسیل های فراوان در لبه ی ساختار لوله مانند بتاسیکلودکسترین مشاهده می شود. حداکثر مقدار ارتعاش کششی پیوند کربن-هیدروژن ($-CH_2-$) در بتاسیکلودکسترین در 2940 cm^{-1} ظاهر می شود و ثابت می کند

جهت کاربردهای زیست محیطی برخوردارند (5). سیکلودکسترین ها الیگوساکاریدهای حلقوی اند که شامل واحدهای گلوکز متصل به پیوند های α -1 و β -4- گلیکوزیدی هستند (6). در ساختار حفره ای ویژه سیکلو دکسترین نوعی میکرو محیط غیر قطبی را تشکیل داده برای اینکه به تعدادی از مولکول های آلی کوچک و یون های غیر آلی اجازه ورود دهد. بتاسیکلودکسترین دارای یک حفره به اندازه ی 6 ، 6 نانومتر و هزینه ی پایین تولید است و در حال حاضر تنها تولید انبوه در صنایع بوده و کاربردهای وسیعی دارد به علاوه بتاسیکلودکسترین می تواند انتخاب پذیری مولکولی بالایی داشته باشد (7) و قابلیت حل شدگی و پایداری مواد کاربردی را بهبود بخشد (8).

بخش تجربی

رنگ متیلن بلو مورد استفاده در این تحقیق، نانولوله های کربنی چند دیواره و بتا سیکلو دکسترین از شرکت سیگما آلدریج و مرک خریداری شد.

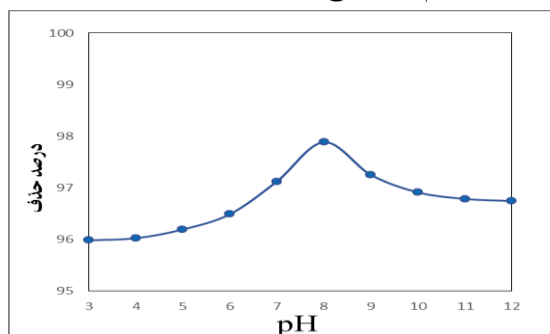
جاذب سنتزی به کمک روشی تازه و همچنین بدون استفاده از مواد زیان آور تهیه شد. در این روش نانولوله و گلاسیسین به نسبت معین در حجم مناسب از حلال آب به مدت 24 ساعت در دمای اتاق همزده می شود. پس از آن محلول را صاف کرده و به مدت 10 ساعت در دمای 60 درجه در آون خشک شد. در مرحله دوم ماده سنتزی مرحله قبل را در مقداری آب حل کرده، نسبت معینی از بتا سیکلودکسترین نیز بصورت کامل در آب حل شد. محلول حاوی بتاسیکلودکسترین را به آرامی به محلول نانو لوله اضافه کرده و به مدت 24 ساعت همزده می شود. سپس محلول حاوی جاذب سنتز شده را صاف کرده و سه مرتبه به کمک آب و اتانول شستشو داده شد. در نهایت رسوب در دمای 60 درجه به مدت 8 ساعت در آون خشک شد.

به منظور آزمایش توانایی جذب سطحی جاذب سنتز شده رنگ متیلن بلو به عنوان رنگ مدل انتخاب شد. مقدار مناسب از جاذب را در 10 میلی لیتر محلول 20 میلی گرم در لیتر محلول رنگ ها حل شد. جذب سطحی بعد از یک دوره ی زمانی خاص انجام شد و محلول سانتریفیوژ شد. سپس محلول رویی به وسیله ی روش طیف سنجی فرابنفش - مرئی در طول موج ماکزیمم 664 نانومتر

به کمک آنالیزهای مذکور می توان نتیجه گرفت که بتا سیکلودکسترین از طریق پیوند کوالانسی روی سطح نانولوله های کربنی چند دیواره ترسیب داده شده اند.

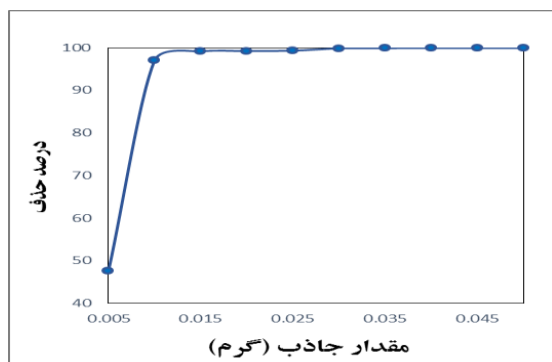
جذب سطحی رنگ :

اثر پارامترهای مختلفی چون pH، دز جاذب، زمان تماس و دما بر ظرفیت جذب سطحی محلول رنگی متیلن بلومورد بررسی قرار گرفتند. ماکزیمم طول موج برای برای متیلن بلو 664 نانومتر بود.



شکل 4: تاثیر pH بر روی درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب اصلاح شده (دز جاذب 0.1 گرم، دمای 25 درجه سانتی گراد، غلظت رنگ 20 میلی گرم بر لیتر و زمان 30 دقیقه)

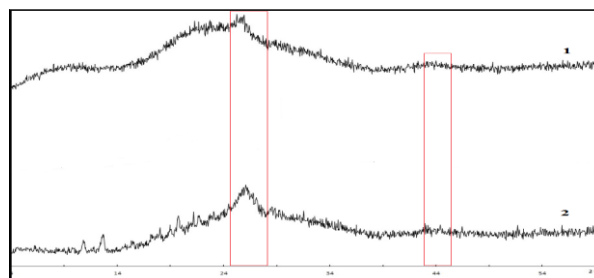
اثر pH بر روی کارایی جذب سطحی در شکل 4 نشان داده شده است. همان طور که در شکل می بینید بازده جذب سطحی با افزایش دامنه ی pH از 2 تا 8 برای متیلن بلو افزایش می یابد که این امر می تواند ناشی از پروتونه شدن هیدروکسیل در سطح جاذب کامپوزیتی باشد. سپس بازده جذب سطحی با افزایش pH از 8 به 12 برای متیلن بلو به وضوح کاهش می یابد. علت آن هم این است که پیوند هیدروژنی به راحتی تشکیل نمی شوند. بنابراین در pH=8 متیلن بلو به ترتیب بازده جذب سطحی در بیشترین میزان خود قرار دارد.



شکل 5: تاثیر مقدار جاذب بر روی درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب اصلاح شده (pH=6، دمای 25 درجه سانتی گراد، غلظت رنگ 20 میلی گرم بر لیتر و زمان 30 دقیقه)

که ساختار بتا سیکلودکسترین خراب نشده است. پیک ناحیه ی 580 cm^{-1} پیک مشخصه ی مربوط به بتا سیکلودکسترین می باشد. و همچنین حداکثر مقدار ارتعاش پیوندهای a-4 و 1-4 گلوکز در 943 cm^{-1} ظاهر می شود. با توجه به شواهد طیف مادون قرمز می توان به حضور بتا سیکلودکسترین روی نانولوله های کربنی چند دیواره اذعان داشت.

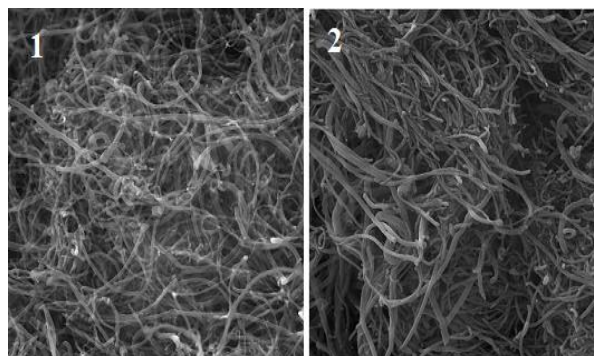
الگوی پراش اشعه ی ایکس مربوط به جاذب کامپوزیتی در شکل 2 نشان داده شده است. همان طور که در شکل 2-1 دیده می شود اوج پراش های ناحیه ی $2\theta = 26^\circ$ & 44° مربوط به ساختار نانولوله های کربنی می باشد.



شکل 2: طیف پراش پرتو ایکس مربوط به (1) نانولوله های کربنی اصلاح نشده (2) نانولوله های کربنی اصلاح شده

طبق شکل 2-2 می توان اوج پراش شدیدتر در $2\theta = 26.7^\circ$ را که مربوط به بتا سیکلودکسترین است را مشاهده کرد و این باعث می شود که در ناحیه ی $2\theta = 26^\circ$ اوج پراش پهن تری را مشاهده کرد.

در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده می شود که ساختارهای حفره ماندی رو سطح نانولوله های کربنی قرار گرفته است و همچنین می توان مشاهده کرد که قطر نانولوله های کربنی افزایش پیدا کرده است.



شکل 3: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (1) نانولوله های کربنی اصلاح نشده (2) نانولوله های کربنی اصلاح شده

سینتیک جذب سطحی:

در صورتی که عامل کنترل کننده ی جذب، نفوذ در لایه مرزی باشد، سینتیک جذب معمولاً از شبه درجه اول تبعیت می کند که در آن تغییرات در نرخ جذب با زمان، متناسب با تعداد سایت های اشغال نشده در سطح جذب می باشد. شکل خطی معادله ی شبه درجه اول به معادله ی ۳ است که در آن مقدار عددی k_1 با رسم منحنی خطی $\log(q_e - q_t)$ به صورت تابعی از t محاسبه می شود.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (3)$$

در این تحقیق مدل سینتیکی درجه دوم برای کار با داده های شکل ۶ به کار برده شد. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم به صورت معادله ی زیر بیان می شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

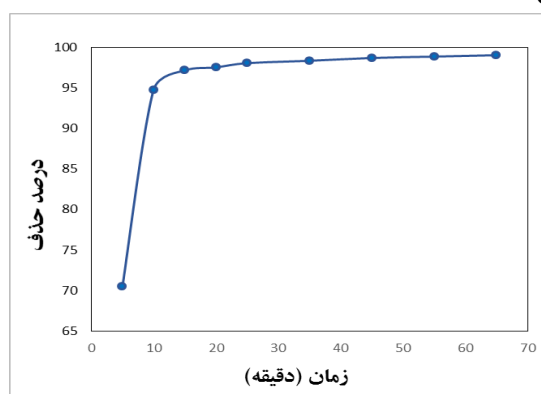
که در اینجا k_2 (g/mg min) ثابت رشد شبه درجه دوم را نشان می دهد، q_t (mg/g) ظرفیت جذب سطحی در زمان t ، q_e (mg/g) ظرفیت جذب سطحی تعادلی می باشد. رسم نمودار t/q_t در مقابل t یک رابطه ی خطی ایجاد می کند که می توان به کمک آن مقادیر k_2 و q_e را محاسبه کرد. داده ها و پارامترهای محاسبه شده در جدول ۱ فهرست شده اند. در جدول ۱ مشاهده می شود که معادله ی سینتیک درجه دوم می تواند فرآیند جذب سطحی را با دقت توصیف کند.

جدول ۱- پارامترهای مربوط به مدل های سینتیکی (۱ شبه مرتبه اول) و (۲) دوم

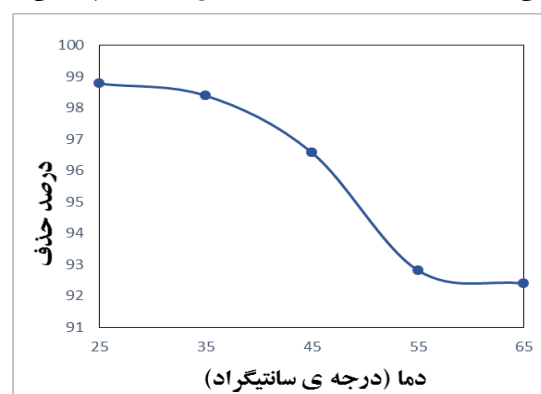
k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	q_{cal} (mg/g)	Time (min)	۱
0.083	19.50	0.85	2.48	20	
k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2	q_{cal} (mg/g)	Time (min)	۲
0.049	19.50	0.99	20.16	20	

مقدار q_{cal} که به صورت تئوری محاسبه شده با مقدار واقعی q_e همسو است. مدل شبه درجه دوم شامل تمام فرآیند های جذب سطحی است و می تواند مکانیسم جذب سطحی را به درستی نشان دهد. این حقایق بیان می کند که داده های جذب سطحی به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق دارند.

طبق شکل ۵ زمانی که دز جذب ۰,۰۱ گرم باشد، بازده حذف رنگ ها در بیشترین مقدار خود قرار دارد و این مقدار برای رنگ متیلن بلو برابر ۹۷ درصد می باشد مقایسه ی نانولوله ها در مقایسه با نانولوله های اصلاح شده نشان می دهد که وجود بتا سیکلو دکسترین در کامپوزیت می تواند بازده حذف رنگ را بالا ببرد. اصولاً افزایش بازده جذب سطحی با افزایش دز جذب به افزایش سطح تماس نسبت داده می شود.



شکل ۶: تاثیر زمان تماس بر روی درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب اصلاح شده (pH=6، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۰,۰۱ گرم) همانطور که در شکل ۶ می بینید، در مرحله ی جذب سطحی اولیه بازده جذب با طولانی شدن زمان به سرعت افزایش می یابد و سپس در ادامه به آرامی افزایش پیدا می کند و به تعادل جذب سطحی در زمان ۲۰ دقیقه برای رنگ متیلن بلو دست پیدا می کند.



شکل ۷: تاثیر دما بر روی درصد حذف متیلن بلو توسط جاذب اصلاح شده (pH=6، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و زمان ۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰,۰۱ گرم) دما عامل موثر در سیستم تصفیه ی آب است. همانطور که در شکل ۷ دیده می بینید، بازده جذب سطحی با افزایش دما از ۲۵ به ۶۵ درجه سانتیگراد برای متیلن بلو کاهش می یابد.

رنگی و دمای ۲۵، زمان تماس $pH = 8.20$ برای متیلن بلو شرایط بهینه تحقیق هستند. مطالعات سینتیک جذب سطحی و ترمودینامیک جذب سطحی نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی کرده است، همچنین پارامترهای ترمودینامیکی هم نشان می دهند که فرآیند جذب سطحی گرماده است.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از پژوهشکده ی حوضه ی آبی دریای خزر دانشگاه گیلان جهت حمایت های مالی از این تحقیق سپاس گزاری می گردد.

منابع

- [1] Natarajan, T. S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J., Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. *Chem. Eng. J.*, **2011**, *169*: 126-134.
- [2] Mahvi, A. H., Maleki, A., Photosonochemical degradation of phenol in water. *Desalination and Water Treatment*, **2010**, *20*: 197-202.
- [3] Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., & Grulke, E. A., Carbon materials in environmental applications. *Chem. Phys. Carbon.*, **2001**, *1*-66.
- [4] Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Deng, Y., Tan, C., Zhou, S., & Hu. X., Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicidediuron from aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, **2012**, *193*: 339-347.
- [5] Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., & Wang, X., Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chem. Eng. J.*, **2011**, *170*, 395-410.
- [6] Zhang, W., Chen, M., Gong, X., & Diao, G., Universal water-soluble cyclodextrin polymer-carbon nanomaterial with supramolecular recognition, *Carbon*, **2013**, *61*: 154-163.
- [7] Freeman, R., Finder, T., Bahshi, L., Willner, I, Beta Cyclodextrin modified CdSe/ZnS quantum dots for sensing and chiroselective analysis. *Nano Lett*, **2009**, *9*, 2073-2076
- [8] Wei, M., Tian, D., Liu, S., Zheng, X., Duan, S., Zhou, C. Beta Cyclodextrin functionalized graphene material: A novel electrochemical sensor for simultaneous determination of 2chlorophenol and 3chlorophenol. *Sens. Actuators, B: Chemical*, **2014**, *195*, 452-458.

ترمودینامیک جذب سطحی :

ترمودینامیک برای جذب سطحی رنگ ها رو جاذب کامپوزیت با دمایی در محدوده ی ۲۹۸-۳۳۸ کلون انجام شد، پارامترهای ترمودینامیک همچون انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی با استفاده از معادله ی زیر محاسبه می شوند:

$$\ln k_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5)$$

که در اینجا k_p ثابت تعادل در زمان t ، $R(8.314 \text{ j/mol k})$ ، ثابت جهانی گازها و همچنین دما برحسب کلون است که بارسم نمودار $\ln k_p$ در مقابل $1/T$ یک خط مستقیم با شیب $-\Delta H^\circ/R$ و عرض از مبدأ $\Delta S^\circ/R$ را ارائه می دهد تغییر انرژی آزاد گیبس بر اساس معادله ی زیر محاسبه می شوند:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_p \quad (6)$$

پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب سطحی رنگ ها روی سطح جاذب همگی در جدول ها فهرست شده است.

جدول ۲- داده های مربوط به ترمودینامیک جذب سطحی

T(K)	$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{J/mol/K})$
298	-10.8749	-44.7933	-113.0371
308	-10.5378		
318	-8.8296		
328	-6.9773		
338	-7.0165		

مقدار منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان می دهد فرآیند خودبه خودی رخ داده است. علاوه بر آن مقدار منفی آنتالپی ماهیت گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی را نشان می دهد و تحقیق گزارش شده نیز تایید می کند فرآیند جذب سطحی رنگ های به کار رفته گرمازا می باشد. علاوه بر آن مقدار منفی آنتروپی نیز بیانگر کاهش بی نظمی در هنگام فرآیند جذب رنگ روی جاذب کامپوزیتی است.

نتیجه گیری :

جاذب سنتز شد و خصوصیات آن توسط روش های طیف سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر عوامل محیطی همچون pH ، مقدار جاذب، زمان و دما با جزئیات بررسی شدند. نتایج نشان داد که جاذب اصلاح شده دارای بالاترین جذب سطحی یعنی ۹۸ درصد حذف در شرایط بهینه هستند. دز جاذب ۰/۰۱ گرم برای محلول

Removal of Methylene blue from wastewater using cyclodextrin-functionalized carbon nanotubes

Asadollah Mohammadi^a, Payam Veisi^{b*}

^a Department of Chemistry, University of Guilan, Rasht, Iran

^b Department of Chemistry, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract:

Removal of industrial organic dyes is one of the biggest challenges in ensuring safe water for all as well as protecting the environment [1-3]. In this work, a novel β -cyclodextrin-functionalized carbon nanotube composite (MWCNTs- β -CD) was prepared with multiwall carbon nanotube (MWCNTs) and β -cyclodextrin (β -CD) as raw materials. The structure and morphology of MWCNTs-CD were characterized by FT-IR, XRD and SEM. The effects of surface improvement on the adsorption of organic dyes were studied in a batch system by considering various parameters such as contact time, adsorbent dosage, pH, initial dye concentration and temperature. In comparison with the other adsorbents, the dye removal efficiency was increased for prepared MWCNTs/ β -CD composite. Our results confirmed that cyclodextrin-functionalized MWCNTs can be used as an effective dye adsorbent due to their high adsorption capacity as well as the short adsorption time needed to achieve equilibrium. Therefore, MWCNTs serve an important role in the removal of organic contaminants from industrial wastewater.

Keywords: Multi-walled carbon nanotube, surface modification, Adsorption, Beta-cyclodextrine, Methylene blue

*Corresponding author: a_mohammadi@guilan.ac.ir

سنتز نانوکامپوزیت جدید هیبرید آلی معدنی PCuMo-MgCu₂O₄@CS

به عنوان کاتالیزور کارآمد در گوگردزدایی اکسیداسیونی از بنزین

فرشته اکبرزاده^{۱*}، مریم شاطریان^۲، محمدعلی رضوانی^۳، معصومه اقمشه^۴

۴،۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی، دانشگاه زنجان

۳،۲- استادیار گروه شیمی معدنی، دانشگاه زنجان

چکیده:

در این پژوهش، به منظور دستیابی به سوخت پاک، نانوکامپوزیت جدید $PCuMo-MgCu_2O_4@CS$ به روش سل ژل سنتز و به عنوان نانوکاتالیست سبز در حذف ترکیبات گوگردی از بنزین به کاررفته است. خواص فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست سنتزی توسط روش های آنالیز دستگامی (FT-IR)، (XRD) و (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. اندازه متوسط نانوذره در حدود ۲۸/۶ نانومتر است. فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت هیبریدی نوع کگین در حضور هیدروژن پراکسید و استیک اسید با نسبت حجمی ۱:۲ به عنوان اکسیدان بر روی سوخت بنزین واقعی تست و پس از یک ساعت و در دمای ۳۵ °C حذف گوگرد به ۹۸٪ رسیده است. سیستم گوگردزدایی اکسیداسیونی یک روش کارآمد، مناسب و عملی برای مهار ترکیبات گوگردی می باشد.

واژه های کلیدی: گوگردزدایی، پلی اکسومتالات، سرامیک، پلیمر

مقدمه

شده و به راحتی از سوخت توسط استخراج با حلال برداشته شده است. پراکسید هیدروژن مناسب ترین اکسنده برای فرآیند (ODS) شناخته شده است [۳]. اما جداسازی دو فاز آبی و آلی از هم مشکل بوده به همین منظور می توان از پلی اکسومتالات لود شده روی نانوسرامیک (اکسید فلزی) برای اکسیداسیون مواد آلی، تخریب اکسایشی آلاینده ها و همچنین افزایش سطح فعال به عنوان یک کاتالیزور در فرایندهای صنعتی مختلف استفاده کرد. اما کاتالیزور به لحاظ ناهمگن بودن، در محیط واکنش حل نمی شود و برای اختلاط با محیط واکنش و افزایش راندمان حذف ترکیبات گوگردی استفاده از بستر آلی مانند کیتوسان که پلیمر زیستی و کاتیونی بوده، ضروری است [۴]. بنابراین سنتز نانوکامپوزیت $PCuMo-MgCu_2O_4@CS$ در

گوگردزدایی عمیق از سوخت های هیدروکربنی به موضوع تحقیقاتی مهم در سراسر جهان به دلیل نگرانی های زیست محیطی تبدیل شده است. روند متعارف برای کاهش میزان گوگرد سوخت در پالایشگاه ها گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) هست، اما بنا به دلایلی این روند به یک چالش عمده عملیاتی و اقتصادی تبدیل شده است [۱]. گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) همراه با استخراج به طور هم زمان به علت بهره وری بالا و هزینه های پایین یک روش جایگزین مناسب بخصوص برای پالایشگاه های کوچک می باشد [۲]. طبق این فرآیند ترکیبات گوگردی نسوز به اکسید مربوط قطبی تبدیل

۴-۲ اثر کاتالیستی نانوکامپوزیت از بنزین واقعی: طبق فرآیند ۵۰ ml بنزین واقعی به بالن موجود در حمام آب گرم افزوده شد. ۰/۱g نانوکاتالیست PCuMo-MgCu₂O₄@CS به محلول فوق اضافه شد و با استفاده از یک همزن مغناطیسی به هم زده شد. مخلوطی از استیک اسید و هیدروژن پراکسید در نسبت حجمی ۲:۱ قطره قطره به محلول اضافه شد. فرآیند ODS، به مدت ۱h و دمای ۳۵°C به طول انجامید، سپس محلول در دمای اتاق سرد شد و ۱۰ ml استونیتریل برای استخراج سولفونهای تولید استفاده شد. و در نهایت جداسازی انجام گرفت.

نتایج و بحث

۱-۳ ارزیابی طیف تبدیل فوریه - مادون قرمز (FT-IR): طیف مربوط به شکل (1a)، پلی اکسومتالات مس (PMo₁₁CuO₃₉) است، که چهار باند تشخیصی در ناحیه ۷۳۰، ۷۹۲، ۹۴۵ و cm⁻¹ ۱۰۵۵ هست، به ترتیب مربوط به پل Mo-Oc-Mo ناشی از مولیبدات هشت وجهی، پل بین گوشه و لبه مشترک Mo-Ob-Mo، پل انتهایی Mo=O و ارتعاشات کششی P-O ناشی از حضور فسفات چهاروجهی است. همچنین دو پیک ۱۶۲۵ و cm⁻¹ ۳۴۳۸ متعلق به ارتعاشات O-H هست [۵]. طیف مربوط به شکل (1b)، نانوسرامیک منیزیم کوپرات (MgCu₂O₄) است، باند ۲۹۱۹ و cm⁻¹ ۳۳۶۰ مربوط به جذب آب بوده، پیک cm⁻¹ ۳۱۷۷ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن CH₂، پیک ۱۶۳۷ و cm⁻¹ ۱۷۳۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-O و (COO) هست، پیکهای ۵۲۷ و cm⁻¹ ۶۷۴ مربوط به Cu-O-mg می باشد. طیف مربوط به شکل (1c)، کیتوسان (CS) است. پیک جذبی از محدوده ۳۰۵۰ تا cm⁻¹ ۳۶۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروههای -NH و -OH بوده، نوار مربوط به ۲۸۷۵ و cm⁻¹ ۲۹۰۵ به ارتعاشات کششی نامتقارن CH₃ و CH₂ نسبت داده شده است، همچنین نوار ۱۵۹۲ و cm⁻¹ ۱۶۷۰ مربوط به کشش -NH₂ و C=O بوده، نوار ۱۰۸۰ مربوط به کشش C-O می باشد. طیف مربوط به شکل (1b) به نانوکامپوزیت، پلی اکسومتالات کگینی تک حفره لود شده روی نانوسرامیک و تثبیت آن روی پلیمر کیتوسان (PCuMo-MgCu₂O₄@CS) سنتز شد.

حذف DBT مؤثر بوده و می توان به راحتی بازیافت و به طور بالقوه در صنعت استفاده نمود.

بخش تجربی

۱- مواد شیمیایی

فسفومولیدیک اسید (با درجه تجاری AR)، کوپرات منیزیم، پلیمر کیتوسان با وزن ملکولی (۷۵-۸۵)٪، استیک اسید (۲٪) و هیدروژن پراکسید با درصد حجمی (۳۰٪) از شرکت شیمیایی آلد ریچ تهیه گردید. نانوکامپوزیت سنتزی توسط آنالیز FT-IR، XRD و SEM مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه بنزین واقعی نیز با توجه به اطلاعات جدول مورد آزمایش قرار گرفت.

۱-۲ سنتز نانوسرامیک منیزیم کوپرات:

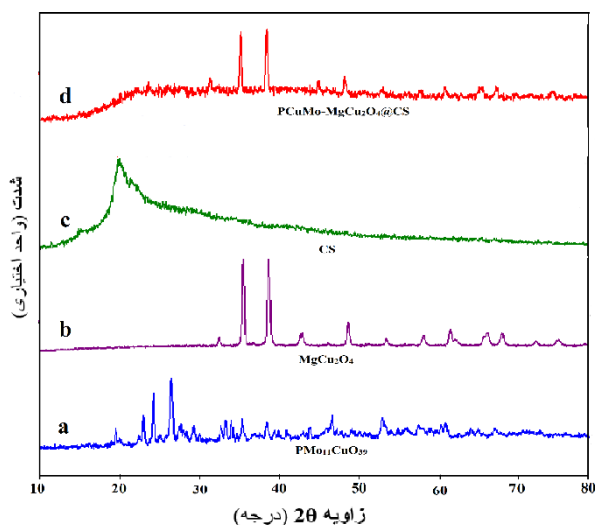
استات مس و منیزیم کلرید به عنوان پیش ماده ها به نسبت ۱:۲ جداگانه در حلال اتیلن گلیکول مونواتیل اتر حل گردید و محلول های شفاف تحت هیتر استیرر به آرامی در ۶۰ دقیقه بهم اضافه شد. همزمان از پایدارکننده اولئیک اسید به مخلوط اضافه گردید، در پایان ژل به مدت ۱ ساعت و دمای ۷۰۰°C به کوره انتقال یافت.

۲-۲ سنتز پلی اکسومتالات مس تک حفره:

۲/۳ گرم سدیم مولیبدات در ۲۰ ml آب مقطر حل شد. ۰/۱۳g سدیم فسفات و ۰/۲۲g استات مس محلول به آن اضافه شد. pH محلول در ۴/۵ تنظیم شد و در دمای ۸۵°C تحت هیتر استیرر قرار گرفت. سپس ۰/۲۴g پتاسیم کلرید در ۵ ml آب مقطر حل شد و به محلول بالا اضافه گردید. در نهایت، رسوب به دست آمده با استونیتریل اتر فیلتر و خشک گردید.

۲-۳ سنتز نانوکاتالیست به روش سل-ژل:

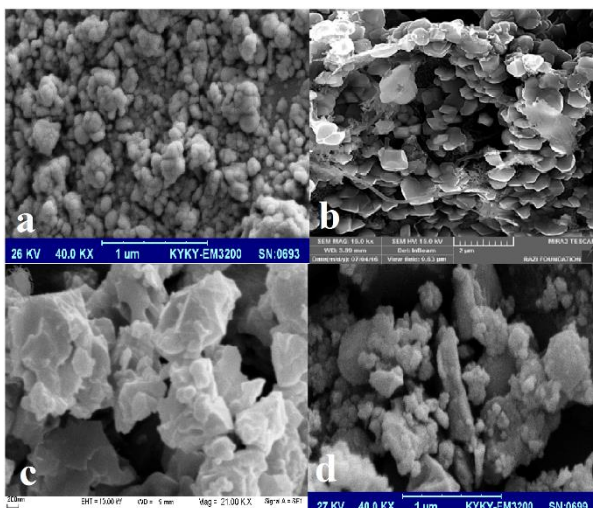
ابتدا ۰/۲۵g پلیمر کیتوسان به ۱۲ ml استیک اسید (۲٪) اضافه شد (۱). سپس ۰/۷۵g پلی اکسومتالات مس تک حفره حل شده در ۱۰ ml آب مقطر به آرامی به محلول (۱) تحت هیتر استیرر در دمای ۶۰°C اضافه گردید. در ادامه ۰/۰۵g نانوسرامیک به محلول بالا اضافه گردید. ژل سبز تیره به دست آمده در ۷۰°C به مدت یک روز درون آون قرار گرفت و خشک شد و نانوکامپوزیت PCuMo-MgCu₂O₄@CS سنتز شد.



شکل ۲- الگوی XRD

۳-۳ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM):

مورفولوژی سطح خالص هر یک از ماده‌های a، b و c با نانوکامپوزیت نهایی (4d) مقایسه شد. ویژگی سطح به نمایش گذاشته شده PCuMo-MgCu₂O₄@CS پراکنده بوده این نشان می‌دهد بی‌نظمی و حفرات ایجاد شده روی سطح نانوکاتالیست مکان‌های مناسب برای به دام انداختن ترکیبات گوگردی و شرکت آن‌ها در واکنش اکسیداسیون هست.

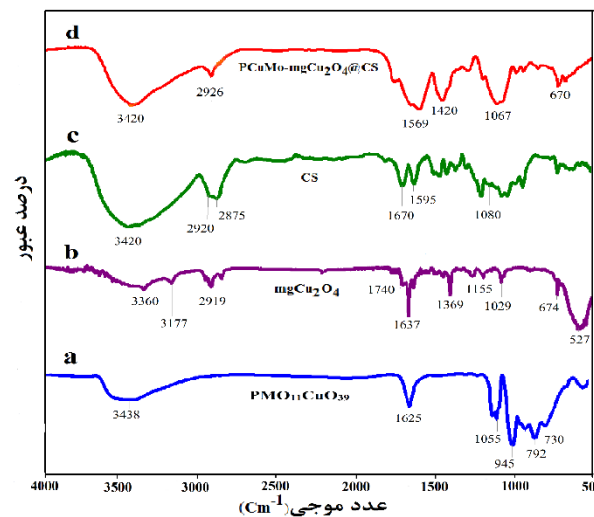


شکل ۳- نمونه SEM

۳-۴ گوگردزایی

مقدار گوگرد بنزین، قبل و بعد از فرآیند (ODS) با استفاده از دستگاه فلورسانس اشعه X مدل (Tanaka Scientific RX-360) (SH) براساس آزمون‌های استاندارد ASTM و ASTM D-4294

می‌باشد. چهار باند مشخصه از محدوده ۷۰۰ تا cm^{-1} ۱۱۰۰ مشاهده شد، که در (1a) تفسیر شد. همچنین پیک‌های محدوده ۲۹۲۶ و cm^{-1} ۳۴۲۰ مربوط به جذب آب می‌باشد. این نتایج حاکی از انتقالات امواج و حفظ ساختار کگین بوده و به‌وضوح می‌تواند نشان دهد ترکیب با موفقیت سنتز شده است.



شکل ۱- طیف FT-IR

۳-۲ ارزیابی پراش اشعه ایکس (XRD):

الگوی پراش در محدوده زاویه تابش (2θ) از ۱۰ تا ۸۰ بررسی شده که بازتاب اصلی قله برای پلی اکسومتالات مس در شکل (2a) در محدوده $2\theta = 19/19^\circ, 23/10^\circ, 24/40^\circ, 26/58^\circ, 29/62^\circ$ و $29/62^\circ$ به‌دست آمده است که بیانگر کریستالیزاسیون نمک می‌باشد. الگوی نانوسرامیک مربوط به شکل (2b) در محدوده $2\theta = 19/11^\circ, 23/36^\circ, 36/65^\circ, 39/88^\circ$ الگوی مربوط به شکل (2c) کیتوسان خالص بوده، یک پیک در محدوده ۱۹/۹۰ نشان داد. با توجه به الگوی مربوط به نانوکامپوزیت نهایی در شکل (2d)، از پیک‌های مشخصه $2\theta = 19/11^\circ, 24/11^\circ, 31/39^\circ, 35/70^\circ$ و 39° در ساختار حفظ شده است. معادله دبای شرر برای محاسبه اندازه نانو کریستال استفاده شده است [۶].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

نانوکامپوزیت جدید PCuMo-MgCu₂O₄@CS به روش سل-زل سنتز و به عنوان نانوکاتالیست سبز در حذف ترکیبات گوگردی از بنزین بکار رفته است. فعالیت کاتالیزوری آن در حضور هیدروژن پراکسید/ استیک اسید به عنوان اکسیدان بر روی سوخت بنزین واقعی تست شده و پس از یک ساعت و دمای ۳۵°C حذف گوگرد DBT>BT>Th با مقادیر ۹۶٪، ۹۷٪ و ۹۸٪ رسیده است. سیستم گوگردزدایی اکسیداسیونی یک روش مناسب برای تولید سوخت بنزین در جهت حفاظت از محیط زیست باشد.

منابع

[۱] Ma X.L., Sakanishi K.Y., Mochida I., Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel, *Ind Eng Chem Res.*, 1994, 33: 218-222

[۲] Rezvani M.A., Shojaie A.F., Loghmani M.H., Synthesis and characterization of novel nanocomposite, anatase sandwich type polyoxometalate, as a reusable and green nano catalyst in oxidation desulfurization of simulated gas oil, *Catal. Commun.*, 2012, 25: 36-40.

[۳] Shang H., Zhang H., Liu Z., Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oil, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19: 1426-1431.

[۴] Wang L., Meng C.G., Han M., MaW., Lithium uptake in fixed-pH solution by ion sieves, *J. of Colloid and Interface Science.*, 2008, 325: 31-40.

[۵] Boussema F., Maaref A., Haddad R., Holzinger M., Cosnier S., Ghandour Y., Belkhiria M.S., Polyoxometalate[PMo11O39]⁷⁻ carbonnanocomposites for sensitive amperometric detection of nitrite, *Electrochimica Acta.*, 2016, 222:402-408.

[۶] Kaviyarasua K., Magdalaneb C.M., Anandc K., Manikandand E., Maaza M., Synthesis and characterization studies of MgO:CuO nanocrystals by wet-chemical method, *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 142: 405-409.

D-3227 تعیین شد و نتایج بدست آمده در جدول ۱ خلاصه شده است.

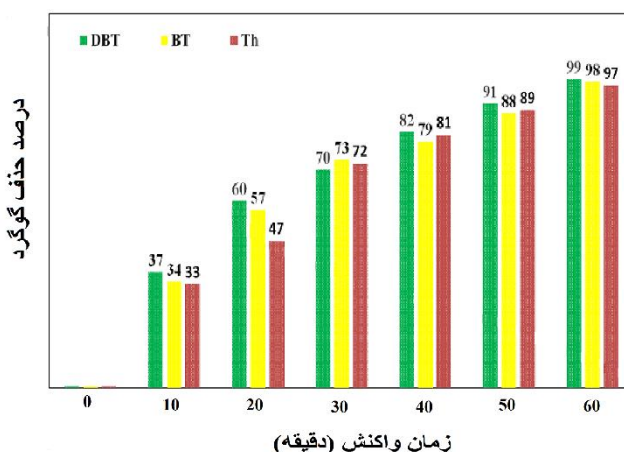
جدول ۱ - نتیجه گوگردزدایی اکسیداسیونی نانوکاتالیزور

PCuMo-MgCu₂O₄@CS

Entry	Properties of gasoline	Unit	Before ODS	After ODS ^a
1	Total Sulfur by X-Ray	Wt. %	0.4986	0.0113
2	Mercaptans	ppm	97	3
3	Density by hydrometer @ 15 °C	g/ml	0.7988	0.7986
4	Salt	(pub)	13	12
5	Water Content by distillation	vol. %	Nil	Nil
6	Distillation	IBP □	47.6	48.2
			208.4	208.2
			68.3	67.5
			119.3	118.9
			186.5	186.2
		95	207.3	207.0

۳-۴ درجه حرارت بر روی ODS بنزین واقعی:

فرآیند (ODS) در دمای ۳۵°C و زمان یک ساعت ایده آل ترین حالت برای حذف ترکیبات گوگردی به ترتیب DBT>BT>Th هست که در شکل ۴ مشاهده می شود.



شکل ۴- تأثیر دمای بهینه ۳۵°C در حذف DBT, BT و Th.

نتیجه گیری

Synthesis new nano composite organic-inorganic hybrid PCuMo-MgCu₂O₄@CS As efficient catalysts in oxidation desulfurization of gasoline

Fereshteh Akbarzadeh^{a*}, Maryam shaterian^b, Mohamad Ali Rezvani^c, Masomeh aghmasheh^d

^{a&d} Msc Student of Inorganic Chemistry, University of Zanjan

^{b&c} Assistant of Inorganic Chemistry, University of Zanjan

Abstract: In this study, in order to achieve clean fuel, the new nanocomposite PCuMo-MgCu₂O₄@CS is used as a green nanocatalyst the removal of sulfur compounds from gasoline. Evaluates physical and chemical properties of synthetic nanocatalyst by device analysis techniques, Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The average size of nanocomposites is about 28.6nm. The catalytic activity of the nanocomposite hybrid Keggin type present CH₃COOH/H₂O₂ volume ratio 1/2 as oxidant on gasoline after an hour and a temperature of 35°C total sulfur removal is 98%. Oxidative desulfurization system an efficient, convenient and practical to contain sulfur compounds.

Keywords: Desulfurization, Polyoxometalate, Ceramic, Polymer.

*Corresponding author: F. Akbarzadeh@znu.ac.ir

سنتر نانوکامپوزیت $TBaNiPW_{11}O_{39}@NiO$ به روش سل-ژل و بررسی خواص

کاتالیزوری آن در گوگردزدایی اکسیداسیونی از گازوئیل

معصومه اقمشه^{۱*}، محمد علی رضوانی^۲، مریم شاطریان^۳، فرشته اکبرزاده^۴

۴و۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشگاه زنجان

۳و۲- استادیار شیمی معدنی، دانشگاه زنجان

چکیده: در این تحقیق نانوکامپوزیت $TBaNiPW_{11}O_{39}@NiO$ به روش سل-ژل، با استفاده از تثبیت پلی اکسومتالات تک استخلافی نوع کگین بر روی اکسید فلزی با موفقیت، سنتز شد و بعنوان یک نانوکاتالیست سبز و کارآمد در حذف ترکیبات گوگردی از سوخت های هیدروکربنی بکار گرفته شد. خواص فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست توسط روش های آنالیز دستگاهی FT-IR، SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات XRD نشان داد، اندازه متوسط نانوذره در حدود ۲۸/۱ nm نانومتر است. فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت در گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) از گازوئیل واقعی در واکنش مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست سنتزی، نشان دهنده کاهش ترکیبات گوگردی از سوخت به میزان ۹۴/۷ درصد بوده که این امر بعلاوه خواص منحصر بفرد افزایش سطح فعال و پراکندگی یکنواخت پلی اکسومتالات بوده است.

واژه های کلیدی: گوگردزدایی اکسیداسیونی، پلی اکسومتالات، اکسید فلزی

مقدمه

طولانی تر نیازمند سرمایه گذاری عظیمی بوده است؛ از این رو به منظور توسعه پتانسیل فرآیندهای گوگرد عمیق و افزایش کارایی از روش هایی همچون، گوگردزدایی جذب [۳]، استخراج [۴]، اکسیداسیون [۵]، فرآیند بیو [۶]، گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) همراه با استخراج [۷]، در سیستم های دو فازی جایگزین فرآیند HDS می شود. گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) یکی از فرآیندهای امیدوار کننده برای کاهش محدودیت در حذف ترکیبات گوگردی است. این فرآیند در شرایط ملایم انجام می شود و ترکیبات غیرقطبی گوگردی اکسیده شده و به ترکیبات قطبی (سولفو کسیدها یا سولفون ها) تبدیل می شوند. بدین صورت می توانند به راحتی از سوخت توسط استخراج با حلال حذف شود. [۸] پلی اکسومتالات ها (POMs) یک دسته از اکسیدهای فلزی آنیونی، دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد می باشند. به عنوان مثال: اسید

حذف ترکیبات گوگردی از سوخت، توسط جامعه علمی و پالایشگاه های نفت در سال های اخیر بطور جدی مورد توجه قرار گرفته است. ترکیبات گوگردی آلی در فرآیند پالایش نامطلوب بوده و موجب غیرفعال شدن کاتالیست ها در فرآوری نفت خام، خوردگی تجهیزات، آلودگی زیست محیطی، باران اسیدی و... را سبب می شود. [۱] گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) روش مناسبی برای حذف ترکیبات گوگردی شناخته شده است که البته این فرآیند دارای معایبی از جمله ناتوانی در حذف ترکیبات گوگردی آلیفاتیک چون تیول بوده و برای ترکیبات گوگردی آروماتیک همانند DBT بعلاوه ممانعت فضایی در اتم گوگرد کمتر موثر واقع شده است. [۲] همچنین اجرای این فرآیند بدلیل درجه حرارت و فشار بالا، مصرف هیدروژن زیاد و استفاده از کاتالیزور فعال تر یا مدت زمان

که با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد و توسط استونیتریل و اتر شست و شو داده شد؛ سپس در شرایط متعارفی خشک گردید.

۲-۲: تهیه نانو ذرات NiO

در ابتدا ۱/۹۰ گرم (۱۰ میلی مول) از سیتریک اسید مونوهیدرات در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. پس از انحلال کامل، این محلول قطره قطره به ۱۵ میلی لیتر از محلول آبی حاوی ۲/۹۰ گرم (۱۰ میلی مول) از نیکل نترات تحت هم زدن مغناطیسی در ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۵ دقیقه به صورت ژل سبز اضافه شده است. ژل بدست آمده در ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک شده و سپس نمونه خشک در ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شد.

۲-۳: تهیه نانو کامپوزیت ((n-C₄H₉)₄N)₄[PW₁₁NiO₃₉]@NiO

نانو کامپوزیت تهیه شده با استفاده از روش سل-ژل بدست آمد. در هنگام تشکیل ژل سبز رنگ از نیکل و سیتریک اسید محلول تهیه شده از TBAPW₁₁Ni به آرامی اضافه شد و محلول بدست آمده به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد هم زده شد؛ سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد.

۱- گوگردزدایی اکسیداسیونی

در ابتدا حمام آب تهیه شده و دمای محیط واکنش در ۶۰°C تثبیت شد. سپس ۳ mL از CH₃COOH/H₂O₂ به نسبت حجمی ۱/۱ در زمان مناسب به ۵۰ میلی لیتر از گازوئیل و ۰/۱ گرم از کاتالیست سنتز شده به فلاسک اضافه و به طور مداوم در دمای تعیین شده به مدت یک ساعت هم زده شد. مخلوط در دمای اتاق خنک و سپس با استفاده از ۱۰ میلی لیتر حلال استخراج کننده CH₃CN دو فاز تشکیل شده توسط دکانتور جداسازی شد.

نتایج و بحث

مقدار گوگرد در گازوئیل، قبل و بعد از اکسیداسیون با استفاده از دستگاه فلورسانس اشعه X مدل (Tanaka Scientific

برونستد قوی، اکسیدکننده قوی، محدوده بی همتا از ساختار مولکولی، جاذب کارآمد، کاتالیزور سبز و دارای فعالیت ردوکس و ... [۹]

آماده سازی نانو کامپوزیت TBANiPW₁₁O₃₉@NiO و کاربرد آن به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن برای گوگردزدایی اکسیداسیونی از گازوئیل مورد بررسی قرار گرفته است. این نانو کاتالیست با استفاده از روش سل-ژل سنتز شد. برای ارزیابی عملکرد کاتالیزوری واکنش های اکسیداسیون در گازوئیل معمولی با استفاده از CH₃COOH/H₂O₂ به نسبت حجمی ۱/۱ به عنوان اکسیدان انجام شد.

بخش تجربی

۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این سنتز تجاری بوده در دسترس می باشند. هیدروژن پراکسید ۳۰٪ حجمی، استیک اسید ۹۹/۷٪، سدیم تنگستات دی هیدرات، هیدروژن فسفات دی سدیم و تترامیل آمونیوم بروماید از سیگما آلد ریچ خریداری شد. نیکل نترات هگراهیدرات و اسیدسیتریک مونوهیدرات خریداری شده از مرک می باشد.

گازوئیل مورد استفاده با تراکم ۰/۸۳۷ g/mL در ۱۵ درجه سانتیگراد و گوگرد کل ۹۸ درصد وزنی می باشد.

۲- آماده سازی کاتالیست

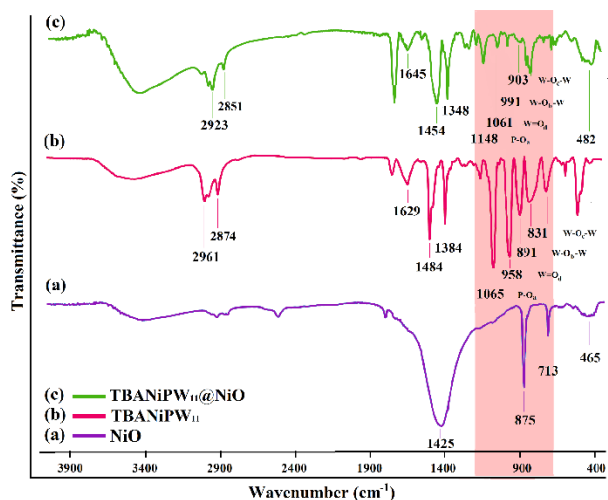
۲-۱: تهیه ((n-C₄H₉)₄N)₄H[PW₁₁NiO₃₉]

روش سنتز با توجه به روش آزمایش در مقاله [۱۰] انجام گرفت. در ابتدا ۳/۲۹ گرم (۱۰ میلی مول) سدیم تنگستات دی هیدرات در ۲۰ mL آب مقطر حل شد و به محلول تهیه شده، ۰/۱۳ گرم (۰/۹۱ میلی مول) هیدروژن فسفات دی سدیم و ۰/۳۵ گرم (۱/۲ میلی مول) نیکل نترات، اضافه شد. سپس pH محلول و دمای آن در ۴/۵ و ۸۰-۸۵ درجه سانتی گراد ثابت شد. محلول آبی تهیه شده از ۱/۴۵ گرم (۴/۵ میلی مول) تترامیل آمونیوم بروماید به آرامی به محلول بالا اضافه شده است. محلول با استفاده از هم زن مغناطیسی تحت هم زدن شدید قرار گرفت و در نهایت رسوب سفید رنگ ((n-C₄H₉)₄N)₄H[PW₁₁NiO₃₉] (TBANiPW₁₁) بدست آمده

و ۲۸۷۴ ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن CH_2 از کانیون

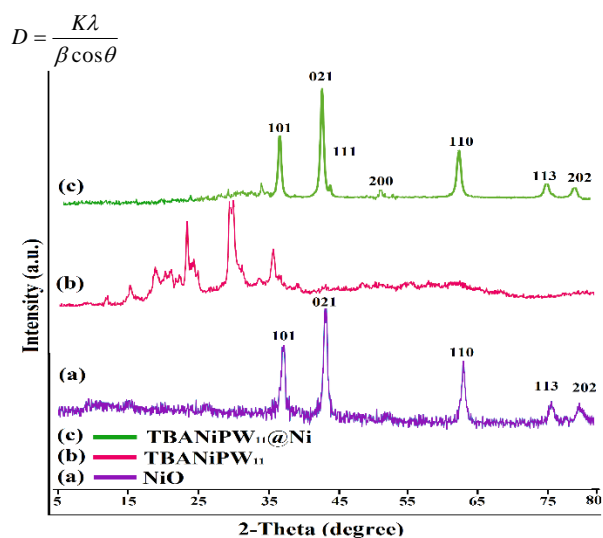
ترامتیل آمونیوم نسبت داده می‌شود. [۱۲]

(c) پیک‌های موجود در پلی‌اکسومتالات در محصول با مقداری جایجایی مشخص شده است و پیک‌های اکسید نیکل با مقداری پوشش توسط باندهای TBANiPW_{11} در ۱۳۴۸، ۱۴۵۴ و ۴۸۲ مشاهده شده، که نشان دهنده تأیید سنتز موفق کامپوزیت می‌باشد.



شکل ۱- طیف FT-IR

بر اساس نتایج بدست آمده، الگوی XRD مورد بررسی قرار گرفته شد؛ بر این اساس قله‌های پراش ساختار بلورین مکعبی مشاهده شد. اندیس‌های میلر مشخصه هر ماده، مشخص شد و اندازه نانو کریستال با استفاده از معادله دباي شرر محاسبه گردید. [۱۳]



شکل ۲- الگوی XRD

ASTM D-4294 براساس آزمون‌های استاندارد

ASTM D-3227 تعیین شد و نتایج بدست آمده در جدول ۱

خلاصه شده است.

جدول ۱: گوگردزدایی اکسیداسیونی از گازوئیل بوسیله کاتالیست

کامپوزیت $\text{TBANiPW}_{11}\text{O}_{39}/\text{NiO}$				
Entry	Properties of gas oil	Before ODS	After ODS ^a	After ODS ^b
Total sulfur				
1	content Wt. %	0.9854	0.0522	0.0524
2	Density @ 15 °C	0.8372	0.8371	0.8371
3	Mercaptans ppm	287	11	10
4	Flash point (°F)	145	144	144
Water content vol. %				
5		0.025	0.025	0.025
6	Cloud point (°C)	-4	-4	-4
7	Color test	1.5	1.5	1.5
Viscosity KIN @ 50 °C. CST.				
8		2.9	2.8	2.8
9	Pour point (°C)	-12	-12	-12
Distillation (IBP °C)				
10		157.7	157.6	157.5
Distillation (FBP °C)				
11		386.4	386.3	386.2

^a گوگرد زدایی با استفاده از کاتالیست سنتز شده از گازوئیل.

^b استفاده مجدد از کاتالیزور در گوگردزدایی از گازوئیل واقعی.

طیف‌های FT-IR در شکل ۱ نمایش داده شده است.

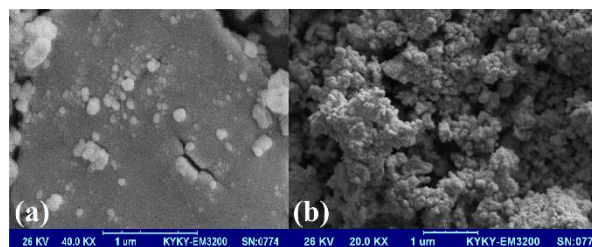
(a) پیک‌های مربوط به اکسید نیکل در ۴۶۵، ۷۱۳، ۸۷۵ و ۱۴۲۵ cm^{-1} ظاهر شده؛ پیک گسترده در ۴۶۵ cm^{-1} توسط باند ارتعاشی Ni-O و در ۷۱۳ cm^{-1} بر اثر ارتعاشات باند کششی Ni-O-H ایجاد شده است. [۱۱]

(b) پیک‌های مربوط به TBANiPW_{11} در ۱۰۶۵، ۱۰۵۸، ۸۹۱ و ۸۱۳ cm^{-1} که الگوی مشخصه ساختار پلی‌اکسومتالات کگین میباشد، نمایش داده شده است. پیک ۱۰۶۵ cm^{-1} مربوط به باند کششی P-O_a از چهاروجهی PO_4 اختصاص داده شده است. باند کششی W-O_d و کشش پیوندهای اکسیژن پل $\text{W-O}_b\text{-W}$ بین اکسیژن‌های گوشه به اشتراک گذاری شده و اکسیژن‌های لبه به اشتراک گذاری شده $\text{W-O}_c\text{-W}$ در هشت‌وجهی WO_6 نسبت داده می‌شوند. علاوه بر این پیک‌هایی در ۱۴۸۴ و ۱۳۸۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات قیچی وار $\text{N}^+\text{-CH}_3$ در ۲۹۶۱

Fuels, vol. 24, p. 4285–4289, 2010.

- [۵] L. He, H. Li, W. Zhu, J. Guo, X. Jiang, J. Lu and Y. Yan, "Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Using Peroxophosphomolybdate Catalysts in Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, p. 6890–6895, 2008.
- [۶] A. Caro, K. Boltjes, P. Let' on and E. Garc'ia-Calvo, "Dibenzothiophene biodesulfurization in resting cell conditions by aerobic bacteria," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 35, p. 191–197, 2007.
- [۷] F.-t. Li, R.-h. Liu, J.-h. Wen, D.-s. Zhao, Z.-m. Sun and Y. Liu, "Desulfurization of dibenzothiophene by chemical oxidation and solvent extraction with Me₃NCH₂C₆H₅Cl·2ZnCl₂ ionic liquid," *Green Chem.*, vol. 11, p. 883–888, 2009.
- [۸] H. Shang, H. Zhang, W. Du and Z. Liu, "Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, p. 1426–1432, 2013.
- [۹] S. Omwoma, C. T. Gore, Y. Ji, C. Hu and Y.-F. Song, "Environmentally benign polyoxometalate materials," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 286, pp. 17-29, 2015.
- [۱۰] "Oxidation of Cyclohexane and Ethylbenzene by Hydrogen Peroxide over Co-substituted Heteropolytungstate Catalyst," *Materials and Minerals*, vol. 20, pp. 29-34, 2010.
- [۱۱] M. N. Rifaya, T. Theivasanthi and M. Alagar, "Chemical Capping Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles and their Characterizations Studies," *Nanoscience and Nanotechnology*, pp. 134-138, 2012.
- [۱۲] R. Frenzel, D. Morales, G. Romanelli, G. Sathicq, M. Blanco and L. Pizzio, "Synthesis, characterization and catalytic evaluation of H₃PW₁₂O₄₀ included in acrylic acid/acrylamide polymer for the selective oxidation of sulfides," *Journal of Molecular Catalysis A*, 2016.
- [۱۳] M. A. Rezvani, S. khandan and M. Aghmasheh, "Synthesis and characterization of new nanocomposite TBA-PW₁₁Ni@NiO as an efficient and reusable heterogeneous catalyst in oxidative desulfurization of gasoline," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, pp. 1-8, 2017.

مورفولوژی سطح نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر a بستر NiO و تصویر b، TBANiPW₁₁ را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که TBANiPW₁₁ بر روی سطح اکسید نیکل با موفقیت تثبیت شده است.



شکل ۳- الگوی SEM

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت $[(n-C_4H_9)_4N]_4[PW_{11}NiO_{39}]@NiO$ به روش سل-ژل سنتز شد و برای اولین بار به عنوان کاتالیزور در روند ODS از گازوئیل، مورد بررسی قرار گرفت. کارایی بالا این سیستم و با استفاده از CH_3COOH/H_2O_2 به نسبت حجمی ۱/۱ به عنوان اکسیدان و ۱/۱ گرم از کاتالیزور در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد بعد از ۲ ساعت بدست آمد و به عنوان یک روش موثر و عملی برای حذف گوگرد از گازوئیل معرفی شد.

تقدیر و تشکر

باتشکر از دانشگاه زنجان و ستاد توسعه فناوری نانو

منابع

- [۱] V. C. Srivastava, "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels", *RSC Adv*, pp. 759-783, 2012, 2.
- [۲] K. B. Shyamal, K. M. Samir and T. T. Uday, "Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies," *Energy & Fuels*, pp. 1227-1237, 2004.
- [۳] J.-M. Kwon, J.-H. Moon, Y.-S. Bae, D.-G. Lee, H.-C. Sohn and C.-H. Lee, "Adsorptive Desulfurization and Denitrogenation of Refinery Fuels Using Mesoporous Silica Adsorbents," *ChemSusChem*, vol. 1, p. 307 – 309, 2008.
- [۴] F.-t. Li, Y. Liu, Z.-m. Sun, L.-j. Chen, D.-s. Zhao, R.-h. Liu and C.-g. Kou, "Deep Extractive Desulfurization of Gasoline with xEt₃NHCl·3 FeCl₃ Ionic Liquids," *Energy*

Synthesis of TBANiPW11O39@NiO nanocomposite by sol-gel method and its catalytic properties in oxidative desulfurization of gas oil

Masomeh aghmasheh^{a*}, Mohamad Ali Rezvani^b, Maryam Shateryan^c, Fereshteh Akbarzadeh^d

^{a&d} Msc Student of Inorganic Chemistry, University of Zanjan

^{b&c} Assistant of Inorganic Chemistry, University of Zanjan

Abstract:

In this manuscript, the catalytic oxidative desulphurization by using immobilized mono substituted keggin-type polyoxometalate, was prepared via sol-gel method, and used as a green and efficient nanocatalysts for the removal of sulfur compounds from hydrocarbon fuels. The physical and chemical properties nanocatalyst properties examined by a device analysis methods FTIR, XRD, and SEM. XRD Studies showed that the average of particle size is about 28.1 nm. The catalytic activity of the nanocomposite was examined in oxidative desulfurization (ODS) of real gas oil. Evaluation of synthetic nanocatalyst Performance, showed reduction of sulfur compounds from the fuel quantity 94.7%. This system is suggested as an effective strategy with a great potential in the preparation of clean gasoline fuel.

Keywords: Oxidative Desulfurization; polyoxometalate; metal oxide.

*Corresponding author: M.Aghmasheh@znu.ac.ir

تخریب فوتوکاتالیستی رنگدانه اریوکروم بلک تی توسط فوتوکاتالیست

Ag/AgBr-RH/MCM-41

سیما دارائی موشنگائی*^۱، شبنم سهراب نژاد^۱

۱- گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی توسط فوتوکاتالیست های نیمه هادی در حوزه تصفیه آب رشد چشمگیری داشته است. فلزات نجیب مثل طلا و نقره با اثر رزونانس پلاسمون خود نقش مهمی در این زمینه دارند. نیمه هادی نقره برمید با گپ انرژی ۲٫۵ الکترون ولت کاربرد های زیادی در فرایندهای فوتوکاتالیستی دارد. آلودگی آب ها از جمله بحران های اساسی پیش روی بشر می باشند و رنگدانه ها از منابع مهم آلوده کننده به شمار می روند. پوسته برنج در سنتز مواد حفره دار مانند MCM-41 دارای کاربرد است. در واقع پوسته برنج نه تنها منبع سیلیس بلکه به عنوان یک سوپسترا برای سنتز ماده مزوپوری به کار می رود. در این کار پژوهشی نانو ذرات نقره برمید بر بستر حفره دار Rice husk /MCM-41 نشانده شد و نانو کامپوزیت سنتز شده توسط آنالیزهای متعددی شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی بازتابشی انتشاری (DRS) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. نتایج XRD از نمونه های بدست آمده تشکیل ماده مزوپوری MCM-41 از پوسته برنج و تشکیل نانو ذرات نقره برمید را نشان داد. تصاویر TEM بیانگر تشکیل ذراتی نانو متری و کروی است. تصاویر SEM مورفولوژی سطح را نشان داد و مطالعات حاصل از طیف سنجی انتشاری نانو ذرات وجود یک لبه جذب در حدود ۴۹۶ نانومتر می باشد.

واژه های کلیدی: فوتوکاتالیست، تصفیه آب، اریوکروم بلک تی، نقره برمید

مقدمه

ترکیبات به کار رفته است. از جمله این جاذب ها می توان به ژئولیت، کربن های فعال، خاک رس، رزین های تعویض یون، جاذب های پلیمری و جاذب های زیستی اشاره نمود [۲]. در بین جاذب های ذکر شده ابتدا کربن فعال و ژئولیت به علت ظرفیت های بالای جذب و در دسترس بودن مورد توجه قرار گرفتند، اما معایب این جاذب ها سبب شده که مطالعات روی خانواده دیگری از جاذب ها متمرکز شود. در سال های اخیر نسل جدیدی از جاذب های متخلخل به بازار عرضه شدند که کارایی آنها در زمینه جذب موثر و در برخی موارد منحصر به فرد برای

تصفیه آب های آلوده نیاز به تکنولوژی های متعددی دارد. رنگ ها یک دسته بزرگ از ترکیبات آلی آلوده کننده آب ها به شمار می روند. رنگ های نساجی دارای پایداری فوتوکاتالیتیکی و مقاوم در برابر اکسایش شیمیایی هستند [۱]. تاکنون روش های زیادی برای حذف ترکیبات آلاینده از آب ها پیشنهاد شده و تحقیق در این رابطه همچنان ادامه دارد. در بین روش های مذکور، تکنولوژی جذب، توسعه و کاربرد بیشتری یافته است. جاذب های بسیار زیادی نیز برای حذف این

بالای عناصر فلزی به داخل چهارچوب آن و قابلیت جدایی بار و تولید الکترون و حفره بسیار حائز اهمیت است [۱۶].

در این مطالعه کامپوزیت پوسته برنج با ماده مزوپوری MCM-41 بعنوان ساپورت برای نانوذرات Ag/AgBr در نظر گرفته شد و خواص فوتوکاتالیستی این نانو کامپوزیت برای رنگدانه اریوکروم بلک تی بررسی شد.

بخش تجربی

ابتدا کامپوزیت RH/MCM-41 تحت شرایط هیدروترمال با استفاده از سیلیس طبیعی حاصل از پوسته برنج و سورفاکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) سنتز گردید که سورفاکتانت CTAB به عنوان قالب برای جهت دهی سیلیس طبیعی به کار برده شد. سپس این کامپوزیت سنتز شده بعنوان بستر برای سنتز نانوذرات نقره برمید بکار رفت. به این ترتیب که با وارد کردن مقدار مشخصی از یک ترکیب نقره دار نانو کامپوزیت Ag/AgBr-RH/MCM-41 تحت دمای محیط و طی ۱۲ ساعت استیر شدن بدست آمد. سرانجام از این نانو کامپوزیت برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگدانه آنیونی اریوکروم بلک تی استفاده شد.

تست فوتوکاتالیست

تخریب فوتوکاتالیستی رنگدانه در رآکتور مخصوص و در حضور نور مرئی انجام گردید. به منظور رسیدن تعادلات جذب و واجذب بین فوتوکاتالیست و واکنشگر، محلول فوتوکاتالیست و رنگدانه به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی استیر شدند. به منظور انجام تست های فوتوکاتالیستی ابتدا مقدار کاتالیست را ۰,۰۲، ۰,۰۴، ۰,۰۶ گرم سپس غلظت رنگدانه ۲۳، ۲۵، ۲۷ ppm و مقادیر pH اسیدی، بازی و خنثی را مورد بررسی قرار داده شد.

گونه های مختلف به اثبات رسیده است. این جاذب ها که از خانواده جاذب های نانو متخلخل هستند، دارای حفراتی در اندازه ۲-۵۰ نانومتر بوده و با نام کلی ترکیبات مزوپوروس شناخته شده اند [۳]. اریوکروم بلک تی یکی از مهمترین رنگدانه های آزو می باشد که در رنگرزی ابریشم، پشم، نایلون، در صنعت چاپ و در آزمایشگاهها بعنوان تیرانت در تخمین یون های کلسیم و منیزیم آب کاربرد دارد. این رنگ به دلیل تولید نفتاکینون به شدت سرطان زا می باشد و نگرانی های زیادی در پی داشته است [۴،۵].

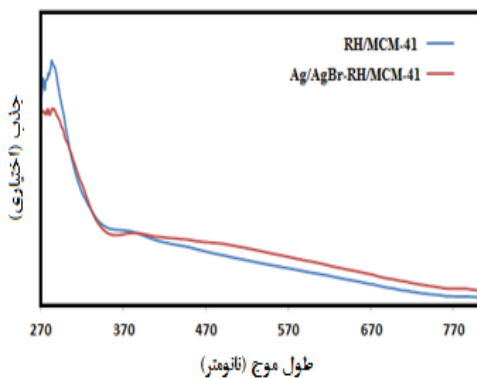
نقره نوعی فلز با اثر پلاسمون سطحی می باشد یعنی جذب فوتون در اثر تابش نور سبب جذب قوی در ناحیه مرئی می گردد [۶،۷]. هالید های نقره بعنوان مواد حساس به نور مرئی شناخته شده اند و بطور گسترده در فیلم فوتوگرافیکی کاربرد دارند. جذب فوتون توسط هالیدهای نقره الکترون ها و حفره های مثبت را می سازند که این الکترون ها با یون های نقره ترکیب شده و اتم های نقره را می سازند [۸].

پوسته برنج (RH) یک ماده زائد در حوزه کشاورزی می باشد که به مقدار زیاد تولید می شود. و شامل ۵۰٪ سلولز، ۲۵-۳۰٪ لیگنین و ۱۵-۲۰٪ سیلیکا می باشد [۹]. پوسته برنج به دلیل پایداری بالا، انحلال ناپذیری، هزینه کم و در دسترس بودن کاربرد گسترده ای در صنعت دارد. این ماده در سنتز ترکیبات متخلخل جدیدی مثل کربن های مزوپور [۱۰]، زئولیت ZSM-5 [۱۱] و زئولیت MCM-22 [۱۲] به کار رفته است. کامپوزیت پوسته برنج با MCM-41 و MCM-48 در شرایط هیدروترمال قابل سنتز بوده که بعنوان جاذب بسیار حائز اهمیت می باشد [۱۳،۱۴]. MCM-41 یک نوع الک کننده مولکولی سیلیکاتی با آرایش هگزاگونالی یا لانه زنبوری بوده که حفره های یکسانی به اندازه ۲-۱۰ نانومتر دارد این حفره ها سبب می شوند که این ماده بتواند مولکول های بزرگ را در خود جای دهد. این ماده مزوپور دارای مساحت سطح بالا حدود ۹۰۰-۱۰۰۰ m²/g بوده که یک مشخصه مهم در واکنش های فوتوکاتالیستی به شمار می رود [۱۵]. بنابراین فعالیت فوتوکاتالیستی این ماده حفره دار به دلیل پراکندگی و جایگیری

نتایج و بحث

آنالیز طیف سنجی بازتابشی انتشاری (DRS)

مطابق شکل ۳، طیف بازتابشی انتشاری نانوکامپوزیت RH/MCM-41 در ناحیه UV و برای نانوکامپوزیت Ag/AgBr-RH/MCM-41 لبه ی جذب ۴۹۶ نانومتر دیده شده که مربوط به نانو ذرات نقره برمید می باشد. حضور نقره به دلیل اثر رزونانس پلاسمون جذب قوی در ناحیه مرئی نشان داده است.

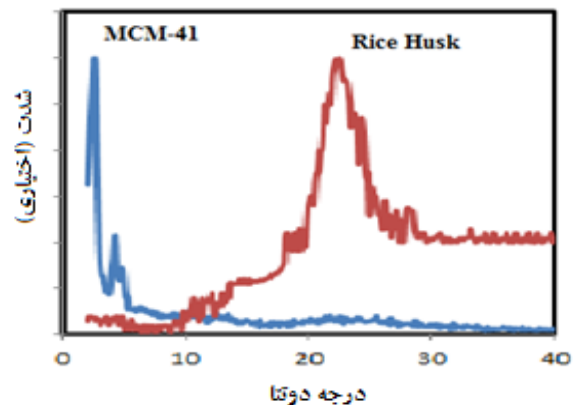


شکل ۳- طیف UV-Vis کامپوزیت و نانوکامپوزیت

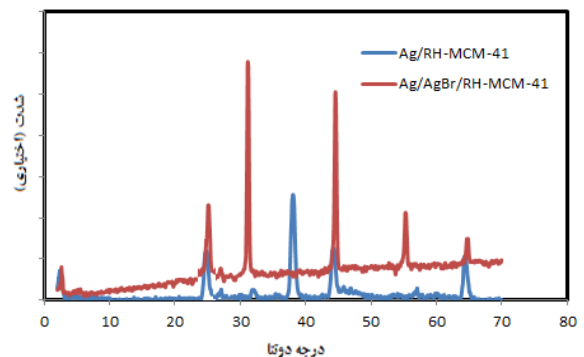
تصویر میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM)

تصویر SEM به منظور نشان دادن ساختار و مورفولوژی ذرات مزوپروس به کار گرفته شد. شکل ۴ تصویر کلی از نانوکامپوزیت، شامل بستر و ذرات نشانده شده روی آن را نشان می دهد.

به منظور بررسی ساختار ترکیبات سنتز شده، آنالیز XRD برای نمونه های پوسته برنج، MCM-41 حاصل از پوسته برنج و نانوکامپوزیت Ag/AgBr-RH/MCM-41 انجام گردید. مطابق شکل ۱، طیف XRD کامپوزیت RH/MCM-41 یک پیک در 2θ ۲۲٫۵ درجه که نمایانگر سیلیکای موجود در پوسته برنج و پیک دیگری در محدوده ۲ تا ۳ درجه دارد که دلالت بر سنتز ماده مزوپوری MCM-41 می باشد. مطابق شکل ۲، طیف XRD نانوکامپوزیت سنتز شده نشان دهنده حضور چهار پیک در 2θ ۳۱٫۱۵، ۴۴٫۵۵، ۵۵٫۲۵، ۶۴٫۶۵ درجه که دلالت بر سنتز نانوذرات نقره برمید و پیک هایی در 2θ ۳۷٫۱۵، ۴۴٫۰۵، ۶۲٫۸۵ درجه دلیل بر وجود ذرات نقره می باشد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت MCM-41 و پوسته برنج



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت سنتز شده

نتیجه گیری

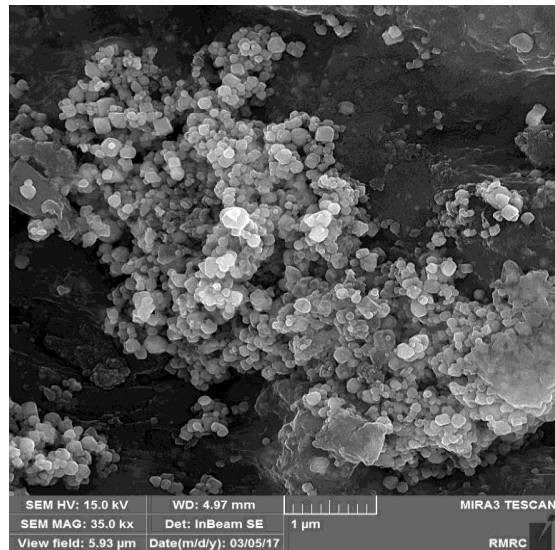
نتایج آزمایشگاهی نشان داد که روش انجام شده در تولید کاتالیست Ag/AgBr-RH/MCM-41 روشی کارآمد در تجزیه آلاینده رنگی اریو کروم بلک تی است. علت تشکیل رادیکال های فعال سوپر اکسید و هیدروکسیل در فرایند فوتوکاتالیستی مکانیسم الکترون-حفره توسط نیمه هادی نقره برمید است. در واقع مقدار ۰,۰۶ گرم کاتالیست توانست محلول ۲۵ ppm رنگدانه را در pH خنثی بیش از ۹۰٪ تخریب کند.

تقدیر و تشکر

از استاد ارجمند و بزرگوارم سرکار خانم دکتر شبنم سهراب نژاد که در انجام این پروژه مرا صمیمانه یاری نمودند، کمال سپاس و تشکر را دارم.

منابع

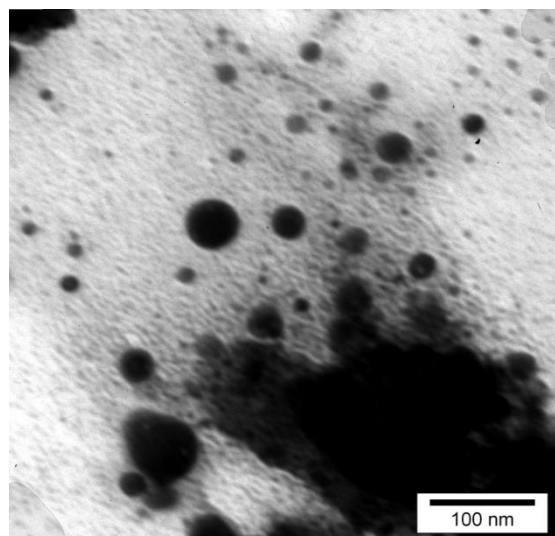
- [1] Guo C., Xu J., He Y., Zhang Y., Wang Y., Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO₂ catalysts under simulated solar irradiation, *J. Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 257: 3798-3803.
- [2] Huang J. H., Huang K. L., Liu S. Q., Wang A. T., Yan C., Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution, *J. Colloids. Surfaces A.*, **2008**, 330: 55-61.
- [3] Anbia M., Mohammadi N., A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions, *J. Desalination.*, **2009**, 249: 150-153.
- [4] Ejhieh A. N., Khorsandi M., Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 176: 629-637.
- [5] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *J. Bioresource. Technol.*, **2001**, 77: 247-255.
- [6] Wang Y., Sun L., Fugetsu B., Morphology-controlled synthesis of sunlight-driven plasmonic photocatalysts Ag@ AgX (X= Cl, Br) with graphene oxide template, *J. Mater. Chem. A.*, **2013**, 1: 12536-12544.



شکل ۴- تصویر SEM از نانوکامپوزیت Ag/AgBr- RH/MCM-41

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

به منظور بررسی اندازه و شکل نانوذرات تولید شده از آنالیز TEM بهره گرفته شد. شکل ۵ تصویر نانوکامپوزیت سنتز شده شامل ذرات کروی نقره و نقره برمید را نشان می دهد.



شکل ۵- تصویر TEM از نانوکامپوزیت Ag/AgBr-RH/MCM-41

- [7] Awazu K., Fujimaki M., Rockstuhl C., Tominaga J., Murakami H., Ohki Y., Yoshida N., Watanabe T. A., Watanabe T., A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130: 1676-1680.
- [8] Kakuta N., Goto N., Ohkita H., Mizushima T., Silver bromide as a photocatalyst for hydrogen generation from CH₃OH/H₂O solution, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103: 5917-5919.
- [9] Siddique, R. *Waste materials and by-products in concrete*; Springer Science & Business Media: New York, 2007.
- [10] Yeletsky P. M., Yakovlev V. A., Mel'gunov M. S., Parmon V. N., Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk, *J. Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 121: 34-40.
- [11] Ali I. O., Hassan A. M., Shaaban S. M., Soliman K. S., Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb²⁺ onto unmodified and surfactant-modified zeolite, *J. Sep. Purif. Technol.*, **2011**, 83: 38-44.
- [12] Cheng Y., Lu M., Li J., Su X., Pan S., Jiao C., Feng M., Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, 369: 388-394.
- [13] Seliem M. K., Komarneni S., Parette R., Katsuki H., Cannon F. S., Shahien M. G., Khalil A.A., El-Gaid I. A., Composites of MCM-41 silica with rice husk: hydrothermal synthesis, characterisation and application for perchlorate separation, *J. Mater. Res. Innovations.*, **2010**, 14: 351-354.
- [14] Seliem M. K., Komarneni S., Parette R., Katsuki H., Cannon F. S., Shahien M. G., Khalil A.A., El-Gaid I. A., Perchlorate uptake by organosilicas, organo-clay minerals and composites of rice husk with MCM-48, *J. Appl. Clay. Sci.*, **2011**, 53: 621-626.
- [15] Schmidt R., Stöcker M., Hansen E., Akporiaye D., Ellestad O. H., MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous materials, *J. Microporous. Mater.*, **1995**, 3: 443-448.
- [16] Anpo M., Yamashita H., Ikeue K., Fujii Y., Zhang S. G., Ichihashi Y., Park D.R., Suzuki Y., Koyano K., Tatsumi T., Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂ O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts, *J. Catal Today.*, **1998**, 44: 327-332.

Highly enhanced photocatalytic degradation of Eriochrome black T on the hybrid catalyst of Ag/AgBr-RH/MCM-41

Sima daraee moshangae^{1*}, shabnam sohrabnezhad¹

¹Address: Department of chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract:

Photocatalytic degradation of organic pollutants by using semiconductor photocatalysts is of growing interests for water purification. The plasmonic noble metals (typically gold and silver) have played an important role in the field of photo driven chemical conversion due to their surface plasmon resonance (SPR). Silver based photocatalysis has been widely investigated for the degradation of environmental pollutants in water fields. More recently, AgBr semiconductor with a direct band gap of 2.5 eV has been used in photocatalytic applications. Rice husk (RH) were used in the synthesis of new porous material such as MCM-41. Rice husk served as not only a silica source but also as a substrate for the deposition of MCM-41.

In this study, composite of MCM-41 silica with rice husk (RH/MCM-41) synthesized under hydrothermal conditions and Ag/AgBr nanoparticles on RH/MCM-41 loaded. The photocatalytic activity of Ag/AgBr-RH/MCM-41 nanocomposite was investigated in Eriochrome black T (EBT) azo dye degradation as a model of pollutant. The prepared nanocomposite were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and transmission electron microscopy (TEM). The results indicated that the dye solution became completely colourless after the reaction time (75min) when we used Ag/AgBr-RH/MCM-41 as the photocatalyst.

Keywords: photocatalyst, Eriochrome black T, water purification, MCM-41, AgBr

*Corresponding author: www.simaa.daraee@gmail.com

بررسی عملکرد سیستم تصفیه فاضلاب از نوع رشد چسبیده و مقایسه آن با استانداردهای زیست محیطی ایران در سال ۱۳۹۵

فیروزه خلیفه نژاد برازجانی^{*}،

۱- بوشهر، نیروگاه اتمی بوشهر

چکیده: اهداف تحقیق: با توجه به محدودیت منابع آب و ضرورت استفاده بهینه از این منابع، اهمیت استفاده از پساب های تصفیه شده در مواردی که به کیفیت پایین تری از آب نیاز است مشخص می گردد. از طرفی فاضلاب تصفیه نشده می تواند مشکلات عدیده زیست محیطی به دنبال داشته باشد. هدف از انجام این مطالعه بررسی عملکرد سیستم تصفیه فاضلاب از نوع رشد چسبیده می باشد. سیستم تصفیه فاضلاب رشد چسبیده شامل مراحل تصفیه فیزیکی، بیولوژیکی و گندزدایی می باشد.

روش تحقیق: این مطالعه از نوع توصیفی- مقطعی می باشد که در آزمایشگاه شیمی در سال ۹۵ در مدت سه ماه به انجام رسید. هر هفته یکبار آزمایشات اکسیرن مورد نیاز شیمیایی (COD) و اکسیرن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) و مواد جامد معلق (TSS) و جمعاً ۲۴ بار نمونه برداری از ورودی و خروجی تصفیه خانه به صورت لحظه ای صورت گرفت. آزمایشات براساس آخرین روش ارائه شده در کتاب استاندارد متد (آزمایشات آب و فاضلاب) بر روی آن انجام شد و در پایان نیز با استفاده از نرم افزار Excel تجزیه و تحلیل داده ها صورت گرفت.

. . واژه های کلیدی: رشد چسبیده، تصفیه فاضلاب

مقدمه

جوامع امروزی امری کاملاً ضروری است. (۲) به دلیل وجود آلاینده های مختلف میکروبی و شیمیایی در فاضلاب، تخلیه بدون تصفیه آن به محیط زیست و یا استفاده از آن در کشاورزی، منجر به آلودگی منابع آب، خاک و محصولات کشاورزی شده و در نهایت خطرات سوء بهداشتی آن متوجه بهداشت و سلامت انسان می گردد. به طوری که تخمین زده شده است که هر متر مکعب فاضلاب تصفیه نشده می تواند ۴۰ تا ۶۰ متر مکعب آب را به شدت آلوده نماید. (۳) اگر فاضلاب تصفیه نشده انباشته شود، تجزیه ناقص مواد آلی آن ممکن است منجر به تولید مقادیر زیادی

فاضلاب، اساساً همان آب مصرفی جامعه است که در نتیجه کاربردهای مختلف، آلوده شده و قابل استفاده برای مصارف مورد نظر نمی باشد. از نظر منابع تولید، فاضلاب شهری را می توان ترکیبی از زائداتی دانست که توسط آب از مناطق مسکونی، اداری و تاسیسات تجاری و صنعتی درون شهری، حمل شده و بر حسب شرایط ممکن است با آب های زیرزمینی، آب های سطحی یا سیلاب ها آمیخته شده باشد. (۱) بنابراین انتقال سریع فاضلاب از منبع تولید و سپس تصفیه و دفع صحیح آن نه فقط مطلوب بلکه در

* نویسنده مسئول: fkhalife@yahoo.com

صورت گرفت. سیستم تاسیسات تصفیه فاضلاب از نوع رشد چسبیده می باشد. ساختار کلی تصفیه خانه به صورت یک واحد آشغالگیر، یک واحد تصفیه بیولوژیکی که بعد از آن یک واحد ته نشینی و یک واحد تصفیه شیمیایی نیز قرار دارد. پساب این تصفیه خانه در نهایت به دریا تخلیه می شود. در این مدت برای تعیین ویژگی های کیفی فاضلاب ورودی و خروجی تصفیه خانه، نمونه برداری و آزمایشات بصورت روزانه انجام گرفت. در این تحقیق نمونه برداری بصورت خام در نوبت صبح به حجم یک لیتر برداشته شده و به منظور آنالیز به آزمایشگاه منتقل گشت. پارامترهای اندازه گیری شده شامل اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) و مواد جامد معلق (TSS) و می باشد. آزمایشات براساس آخرین روش های ارائه شده در کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد و در نهایت داده های بدست آمده، بررسی و به کمک نرم افزار Excel مورد آنالیز و تحلیل آماری قرار گرفت.

نتایج و بحث

در این مطالعه نمونه برداری از سیستم در طول ۱۲ هفته و هر هفته یکبار از فاضلاب ورودی و پساب خروجی انجام گرفت که میانگین ماهانه نتایج آن در جدول و شکل های ۳-۱ آمده است. در جدول شماره یک استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران جهت پساب خروجی تصفیه خانه های فاضلاب را نشان میدهد که متأسفانه چون استاندارد جهت خروجی به دریا هنوز وجود ندارد بنابراین در این تحقیق ملاک استاندارد، تخلیه به آبهای سطحی در نظر گرفته شد. همانطور که مشاهده می شود عملکرد تصفیه خانه در تمام ماه ها در حذف BOD، COD و TSS استاندارد نبوده است و بیش از مقدار استاندارد آن می باشد. جدول ۱- استاندارد پساب خروجی سازمان حفاظت محیط زیست

ایران

آلاینده	تخلیه به آبهای سطحی (mg/l)	تخلیه به چاه جذب (mg/l)	مصارف آبیاری (mg/l)
TSS	40	-	۱۰۰
BOD5	30	30	100
COD	60	60	۲۰۰

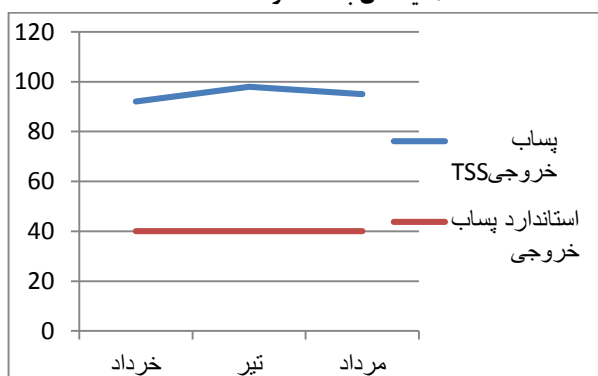
گازهای بد بو گردد. همچنین فاضلاب ها دارای مواد مغذی نیز هستند که می توانند سبب تحریک رشد گیاهان آبی شده و پدیده پیری زودرس آب های سطحی را به وجود آورند. در فاضلاب تصفیه نشده، هر نوع عامل بیماریزا (باکتری ها، ویروس ها و انگل ها) در فاضلاب شهری یافت می شود، اما تعداد اندکی از عوامل بیماریزا پس از تصفیه فاضلاب به حیات خود ادامه می دهند. (۴) به منظور تصفیه فاضلاب از فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می شود. یکی از روش های تصفیه فاضلاب استفاده از فرآیند رشد چسبیده می باشد. عملکرد یک تصفیه خانه فاضلاب برای تأمین استانداردهای مجاز زیست محیطی از اهمیت والایی برخوردار است. زمانی که کارایی سیستم تصفیه فاضلاب نادرست بوده و یا طراحی آن از ابتدا مشکل داشته باشد، عدم تأمین شرایط استاندارد زیست محیطی رخ خواهد داد که از گزینه در این موارد، عملیات ارتقاء. یکی از راه های مناسب برای حل مشکل سیستم تصفیه فاضلاب می باشد. اهداف اجرای عملیات ارتقاء شامل دستیابی به تصفیه دقیق تر و مؤثرتر، افزایش ظرفیت آلی و هیدرولیکی تصفیه فاضلاب و بهبود عملکرد سیستم تصفیه فاضلاب می باشد. (۵) قبل از ارتقاء سیستم تصفیه فاضلاب، عملکرد آن باید ارزیابی شده و فاکتورهای محدود کننده عملکرد باید تعیین شوند، سپس تصمیمات مناسب برای بهبود فعالیت سیستم اتخاذ شود. پس در ابتدا به بررسی عملکرد سیستم پرداخته و سپس به ارائه راهکار جهت بهبود سیستم پرداخته می شود. از جمله پارامترهای که برای ارزیابی عملکرد سیستم های تصفیه فاضلاب کاربرد دارد، میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD)، میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، مواد جامد معلق (TSS) و pH خروجی سیستم می باشد. (۶)

بخش تجربی

مطالعه حاضر بصورت توصیفی- مقطعی که در واحد آزمایشگاه روی فاضلاب ورودی و پساب خروجی تصفیه خانه ی طی یک دوره سه ماهه از خرداد ماه لغایت مرداد ماه سال ۱۳۹۵



شکل ۲- میانگین تغییرات خروجی تصفیه خانه در سه ماه و مقایسه آن با استاندارد



شکل ۳- میانگین تغییرات خروجی تصفیه خانه در سه ماه و مقایسه آن با استاندارد

نتیجه گیری

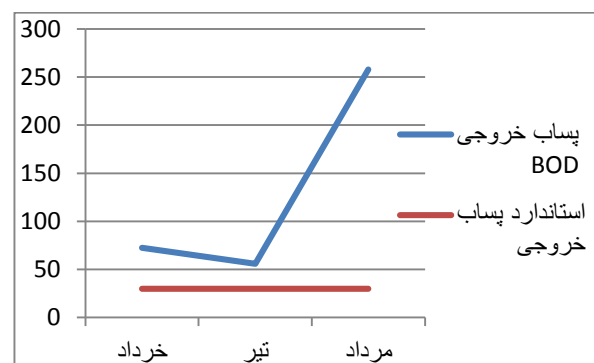
با توجه به آزمایشات انجام گرفته در آزمایشگاه و یافته های حاصل از این آزمایش در جداول مشاهده شده که راندمان حذف آلاینده های ورودی به تصفیه خانه در این سه ماه در حد مطلوب نمی باشد که این پایین بودن کارایی سیستم رشد چسبیده این تصفیه خانه را می رساند. کنترل پایش همیشگی فرایند تصفیه به خصوص در حالت سیستم رشد چسبیده امری ضروری می باشد. زیرا تغییر پارامترهای مختلف از جمله دما، بار آلی ورودی، میزان هوادهی مناسب بیوفیلترها و می تواند بر عملکرد سیستم تصفیه فاضلاب اثر گذار باشد. با توجه به نتایج به دست آمده می توان گفت که پایین بودن کیفیت پساب خروجی این تصفیه خانه می تواند دلایل مختلفی داشته باشد که می توان به بالا بودن COD در اکثر نمونه ها اشاره کرد که بالا بودن COD نشان دهنده ی عدم تصفیه مناسب فاضلاب به روش رشد چسبیده می باشد.

جدول ۲- میانگین COD، BOD و TSS ورودی تصفیه خانه در سه ماه

ماه	COD ورودی (mg/l)	BOD ورودی (mg/l)	TSS ورودی (mg/l)
خرداد	160.5	124.75	99.0
تیر	191.4	152.8	112.0
مرداد	605.5	483.75	103.0
میانگین ± انحراف معیار	202±319.13	163±253.76	5±104.67

جدول ۳- میانگین COD، BOD و TSS خروجی تصفیه خانه در سه ماه

ماه	COD ورودی (mg/l)	BOD ورودی (mg/l)	TSS ورودی (mg/l)
خرداد	93	72.5	92.0
تیر	70.2	56	98.0
مرداد	323.25	258	95.0
میانگین ± انحراف معیار	114±162.15	91±128.83	2±95



شکل ۱- میانگین تغییرات خروجی تصفیه خانه در سه ماه و مقایسه آن با استاندارد

علل دیگر می توان به بالا بودن میزان کل جامدات معلق (TSS) در اکثر نمونه های گرفته شده اشاره کرد که این باعث افزایش میزان COD موجود در فاضلاب نیز شده است. این مطالعه نشان داد که به طور کلی تصفیه فاضلاب به روش رشد چسبیده جهت مراکز صنعتی که با ورودی دبی کمی نیز مواجه هستند روش مناسبی نمی باشد. در نهایت با توجه به بررسی عمل آمده پیشنهاداتی جهت بهبود عملکرد سیستم ارایه گردید.

انجام پایش روزانه و دقیق توسط اپراتورهای سیستم تصفیه فاضلاب

هوادهی مناسب بیوفیلترها بطوریکه عملکرد مناسبی داشته باشند.

منابع

[1].Metcalf and Eddy Inc, (2003). Wastewater engineering: treatment and Reuse. 4Edition. McGraw: Hill.
[۲] ابریشم چی ا، افشار ع، جمشید ب، ۱۳۷۴، مهندسی فاضلاب، مرکز نشر دانشگاهی.

[۳] حسینی میر مختار، (۱۳۸۱)، دفع فاضلاب در اجتماعات کوچک، انتشارات دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، چاپ دوم.

[۴] کی نژاد م ع، ابراهیمی س، ۱۳۸۲، مهندسی فاضلاب، مرکز نشر دانشگاهی، ص ۳

[5].3US- EPA,1974, process design manual for upgrading existing wastewater treatment plants, Technology transfer.

[6] M Farzadkya. two-stage activated sludge process in wastewater treatment efficiency of livestock slaughter of Hamadan. Hamadan Journal. 2005;38.

[Persian]

اصلاح ساختاری هاردنر پلی آمین آلیفاتیک برای بهبود خواص مکانیکی رزین

اپوکسی پخت یافته

عبدالرضا میرمحسنی*، حمید پور تقی زاهد

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

چکیده: در سالهای اخیر به طور خاص و عظیمی تقاضای تولید عوامل پخت رزین اپوکسی از منابع گیاهی تجدیدپذیر به جای منابع نفتی انجام شده است. پلی آمین های آلیفاتیک از قبیل پلی اتیلن پلی آمین ها هاردنرهایی با قابلیت سرعت پخت بالا، نسبت مخلوط شدگی بحرانی، القای شکنندگی بالا و انعطاف پذیری پایین به رزین اپوکسی هستند. در این پروژه از روش اصلاح هاردنر پلی آمین آلیفاتیک در جهت تولید نوعی پلی آمیدو آمین بر پایه روغن گیاهی برای بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی رزین اپوکسی پخت یافته استفاده شد. این نوع پلی آمیدو آمین در نتیجه واکنش پلی آمین (تری اتیلن تترا آمین، TETA) با تری گلیسرید غیر اشباع گیاهی (روغن کرچک، RCO) حاصل شد. این عمل سبب اضافه شدن فاز زنجیره هیدروکربنی به ساختار پلی آمین آلیفاتیک می شود. فاز زنجیره هیدروکربنی خصوصیات انعطاف پذیری ظاهری، مقاومت به ضربه و چقرمی القاء شده به رزین اپوکسی پخت یافته را افزایش داد. در تولید هاردنر اصلاحی افزایش نسبت وزنی RCO/TETA از ۰/۰ الی ۱/۵ خصلت مقاومت به ضربه (Izod) در نمونه های پخت یافته را از ۱/۰ تا ۲/۲ kJ/m^2 افزایش داد. در حالی که افزایش دما و زمان واکنش خصلت Izod نمونه های پخت یافته را کاهش و رنگ هاردنر اصلاحی را افزایش داد.

واژه های کلیدی: اصلاح هاردنر، روغن گیاهی، رزین اپوکسی، پلی آمیدو آمین

مقدمه

پذیری و چقرمی رزین پخت یافته می شود ولی با این حال پلی-اتیلن آمین ها خواص فیزیکی و شیمیایی نسبتاً خوبی را به رزین القاء می کنند. نسبت مخلوط شدگی پلی اتیلن آمین ها با رزین اپوکسی بحرانی بوده و زمان بکارگیری (Pot Life) بسیار کمتری در مقایسه با سایر هاردنرها دارند. پلی اتیلن آمین ها به رطوبت حساس بوده، فشار بخار بالا (فراریت در دمای پایین) و پدیده کربناته شدن سطحی ناشی از ناسازگاری با رزین اپوکسی را ایجاد می کنند. ضعف دیگر آنها گرمایابی بالا در بخش های ضخیم است که امکان تجزیه حرارتی را فراهم می کند [۲].

افزایش خصلت ارتجاعی رزین اپوکسی با اضافه شدن فاز دوم در جهت افزودن زنجیره هیدروکربنی و همچنین کاهش تراکم اتصالات عرضی میسر می شود. در واقع کاهش تراکم اتصالات عرضی می تواند در نتیجه افزودن بعضی از اجزاء

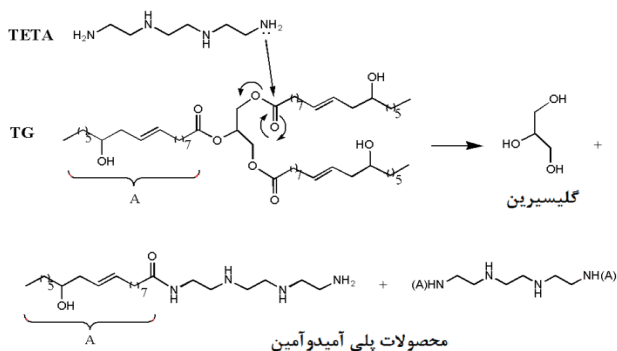
رزین های اپوکسی بوسیله تعدادی از مواد شامل پلی آمینها، پلی آمیدها، پلی سولفیدها، اسیدها، انیدرید اسیدها و اوره و فنول-فرمالدئیدها از طریق کوپل شدن یا واکنش های تراکمی پخت می شوند [۱].

با گسترش روز افزون صنایع پوشش و چسب بر پایه پلیمرهای حاصل شده از منابع نفتی، الزامات زیست محیطی تولید کنندگان را در جهت تولید هاردنرهای رزین اپوکسی از منابع طبیعی هدایت می کند. در طرف دیگر نیز یکسری نقص-های شیمیایی و مکانیکی برخی هاردنرها باعث بروز ایراداتی در پوشش خواهد شد. وزن اکسی والان کم پلی اتیلن آمین ها باعث تشکیل نسبت بالاتر واحدهای اتصال یافته عرضی به زنجیر-های هیدروکربنی شده است. این فرایند سبب کاهش انعطاف

مولکولی ۱۴۶/۲۴ گرم، محتوای اکسی والان هیدروژن ۲۴ گرم، ویسکوزیته ۲۱/۴ mPa.s در دمای ۲۵ °C و مقدار توصیه شده آن ۱۳ phr (۱۳ گرم به ازای ۱۰۰ گرم رزین اپوکسی اپیران ۶) است.

ترازوی دیجیتال GT-2100 ساخت آمریکا با دقت ۰/۰۱ جهت وزن کردن مواد مورد استفاده قرار گرفت. گرم کننده و همزن مغناطیسی IKA RCT basic ساخت آلمان جهت گرم کردن و هم زدن مواد مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه استحکام ضربه آیزود به مدل Zwick Roell- HIT25P ساخت کشور آلمان جهت تست مقاومت به ضربه نمونه‌های پخت یافته بکار برده شد.

در این پروژه تحقیقی-کاربردی برای اصلاح ساختاری هاردنر TETA و به عبارتی تولید PAMA از روغن کرچک استفاده شد. با توجه به نسبت وزنی RCO/TETA ارائه شده در جدول ۱ اوزان مشخص از هر کدام توزین شد. در حال همزدن افزایش دما تا ۸۷ و ۱۱۵ °C تحت نیتروژن انجام گرفت به طوری که دمای واکنش تا زمان حداکثر ۴۸ h ثابت نگه داشته شد (جدول ۱). پیشرفت واکنش توسط TLC (Thin Layer Chromatography) کنترل شد. مکانیسم واکنش در شماتیک ۱ نشان داده شده است.



شماتیک ۱ مکانیسم فرایند تهیه PAMA از TETA و روغن تری گلیسرید کرچک (TG) [۱۰،۱۱].

نتایج و بحث

پارامترهای موثر در فرایند تشکیل PAMA، دما، زمان و نسبت وزنی واکنش دهنده‌ها (RCO/TETA) است. با تغییر پارامترهای مذکور خواص فیزیکی، ظاهری، رفتار پخت هاردنرها و همچنین خصلت ضربه پذیری نمونه‌های پخت یافته

واکنش پذیر و غیر واکنش پذیر با رزین و یا هاردنر باشد [۸-۳]. رویکرد دیگر در این زمینه، استفاده از پلی آمید و پلی-آمیدوآمین (PAMA) بوده که به عنوان عوامل پخت سیستم رزین اپوکسی محسوب می‌شوند. هر دو هاردنر اشاره شده می‌تواند محصول واکنش آمین‌های آلیفاتیک باشد که در زیر طبقه بندی اصلاح آمین‌ها قرار می‌گیرد. عامل پخت پلی آمید از طریق واکنش اسید چرب دیمیری با آمین آلیفاتیک حاصل می‌شود. هاردنر پلی آمید در مقایسه با آمین آلیفاتیک انعطاف پذیری، مقاومت به رطوبت و همچنین چسبندگی بهینه شده‌ای را نشان می‌دهد. با این حال رزین اپوکسی پخت شده با پلی آمید مقاومت برشی و حرارتی پایینی دارد. این رفتار به دلیل کاهش تراکم پیوند عرضی و از دست دادن استحکام ساختاری با افزایش دما است. PAMAها تمام خواص پلی آمیدها، به جز ویسکوزیته کاهش یافته را دارند که آنها را در فرمولاسیون پوشش با رزین ویسکوزیته بسیار بالا و سایر کاربردها توانمند نشان می‌دهد [۹،۱۰،۱۱].

در این پروژه تولید PAMA بر پایه TETA و روغن تری گلیسرید کرچک با توجه به بررسی دما، زمان و نسبت وزنی RCO/TETA انجام گرفت. همچنین اثر تولید PAMA و پارامترهای موثر تولید بر روی ضربه پذیری (Izod)، زمان پخت و خواص ظاهری به صورت مقایسه‌ای از نمونه‌های پخت شده با TETA و PAMA بررسی شد.

بخش تجربی

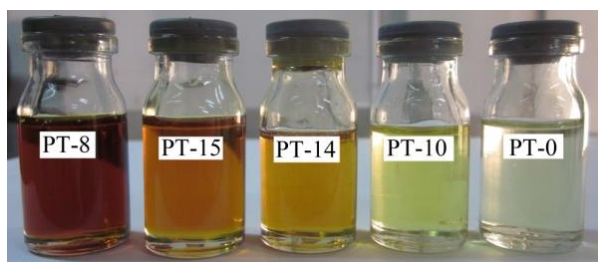
تمامی مواد مورد استفاده در این پروژه تحقیقاتی-کاربردی صنعتی بوده و بدون خالص سازی استفاده گردید. رزین اپوکسی مورد استفاده رزین اپیران ۶ بوده که از شرکت پتروشیمی خوزستان خریداری شد و در فرایند پخت مورد استفاده قرار گرفت. این رزین به صورت مایع شفاف بوده و دارای وزن اکسی والان ۱۹۲-۱۸۵ g/eq، ویسکوزیته ۱۴۰۰۰-۱۰۰۰۰ mPa.s در دمای ۲۵ °C و محتوای مواد غیر فرار ۹۹ درصد می‌باشد. هاردنر تری اتیلن تترا آمین از شرکت آکزونوبل سوئد خریداری شد و جهت پخت رزین اپوکسی و اصلاح خواص مورد استفاده قرار گرفت. این هاردنر یک پلی آمین آلیفاتیک می‌باشد. دارای وزن

جدول ۱- اثر دما، زمان و نسبت وزنی RCO/TETA در تولید PAMA بر روی رفتار پخت، خواص فیزیکی و مکانیکی رزین اپوکسی پخت یافته

کد نمونه	نوع هاردنر	شرایط سنتز هاردنر			نتایج			وضعیت ظاهری	Izod (kJ/m ²) ^ب
		دما (°C)	زمان (h)	نسبت وزنی RCO/TETA	Pot life (min) ^ا	Gel Time (min) ^ا	Curing Time (min) ^ا		
PT-0-D	TETA	-	-	-	۶۵	۱۳۵	۲۲۵	بسیار شکننده	۱/۰
PT-8-A	PAMA	۱۱۵	۵	۱/۰	۶۵	۹۰	۲۹۵	شکننده	۱/۱
PT-10-A	PAMA	۸۷	۵	۱/۰	۵۰	۸۰	۲۸۵	منعطف	۱/۸
PT-14-A	PAMA	۸۷	۱۲	۱/۰	۵۵	۹۸	۲۶۰	منعطف	۱/۴
PT-15-A	PAMA	۸۷	۴۸	۱/۰	۵۰	۱۰۰	۲۸۰	کم منعطف	۱/۲
PT-17-A	PAMA	۸۷	۵	۱/۵	۳۵	۱۵۰	۴۷۰	منعطف	۲/۲
PT-21-A	PAMA	۸۷	۵	۶/۰	۰	۵۷۰۰	>۹۰۰۰	بسیار منعطف	-

^ا زمانهای پخت مطابق با استانداردهای ISO 9514 و ASTM D-2471 اندازه گیری شد.

^ب خصلت مقاومت به ضربه مطابق با استاندارد ASTM D256 اندازه گیری شد.



شکل ۱ اثر دما و زمان واکنش بر روی شدت رنگ ظاهری محصولات (پلی آمیدوآمینهای بر پایه TETA و RCO). کد هاردنر: شرایط واکنش، PT-0 (TETA): PT-10: ۵h, ۷۵°C; PT-14: ۵h, ۷۵°C; PT-15: ۵h, ۷۵°C; PT-8: ۴۸h, ۱۱۵°C

عدم تغییر چشمگیر ویسکوزیته ظاهری محصول با افزایش دما و زمان می تواند به دلیل احتمال تخریب رادیکالی ناشی از NO_x در جهت کاهش جرم مولکولی و از طرف دیگر تشکیل گونه های قطبی برای افزایش پیوند هیدروژنی و افزایش ویسکوزیته باشد که هر دو رفتار اثر همدیگر را کمرنگتر می-کنند [۱۲،۱۴].

افزایش نسبت وزنی RCO/TETA از ۱ تا ۶ سبب افزایش چشمگیر ویسکوزیته ظاهری هاردنر تولیدی تا حد شبه جامد شد در حالیکه در رنگ محصول تغییر چشمگیری ایجاد نشد. افزایش نسبت وزنی RCO/TETA باعث افزایش مول تری گلیسیرید در مخلوط واکنش و تشکیل گروههای آمیدوآمینی بیشتر توسط یک مولکول TETA می شود. به طوریکه این رفتار سبب افزایش جرم مولکولی محصول و افزایش ویسکوزیته شده است [۱۵،۱۰].

بررسی شدند. کد هاردنر با علائم PT-No. و کد نمونه های پخت یافته توسط هاردنر مربوط با علائم PT-No.-X مشخص شده است (جدول ۱ و شکل ۱).

بررسی دمای واکنش در ۸۷ و ۱۱۵ °C، زمان واکنش ۵، ۱۲ و ۴۸ h، نسبت وزنی RCO/TETA در ۱، ۱/۵ و ۶ برای تولید PAMA انجام شد (جدول ۱). هاردنرهای اصلاح شده نسبت به TETA شدت رنگ و ویسکوزیته ظاهری بیشتری داشتند. افزایش ویسکوزیته به دلیل انجام واکنش و ازدیاد جرم مولکولی محصول PAMA می باشد. افزایش دما و زمان واکنش تولید پلی آمیدوآمین به ترتیب تا ۱۱۵ °C و ۴۸ h سبب تیره تر شدن رنگ زرد-قهوه ای محصول شد در حالیکه تغییر قابل ملاحظه ای در ویسکوزیته ظاهری دیده نشد (شکل ۱). رفتار افزایش رنگ محصول با افزایش دما و زمان می تواند به دلیل احتمال انجام واکنش های اکسایشی، مزدوج شدن آلدهیدی و تخریب رادیکالی دی اکسید نیتروژن باشد. اندرکنش دی اکسید نیتروژن و NO_x با گروههای آمیدی و زنجیر متصل به آن باعث تولید گونه های با گروههای قطبی رزونانس دهنده با پیوندهای دو گانه مزدوجی و تولید گروههای رنگزایی شود [۱۴-۱۲].

در حالیکه افزایش نسبت وزنی از ۱/۰ تا ۶/۰ باعث ازدیاد خصلت مقاومت به ضربه و انعطاف پذیری ظاهری تا حد بسیار نرم شد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه تبریز، آزمایشگاه لاستیک و پلاستیک-خانم سمیه ایامی در پارک علم و فناوری آذربایجان شرقی به ترتیب جهت حمایت از پروژه تحقیقاتی-کاربردی و آنالیز Izod قدردانی می نمایم.

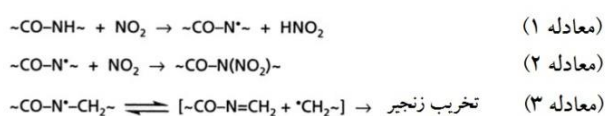
منابع

- [1] May, C. A. *Epoxy Resins Chemistry and Technology, second ed.*; Marcel Dekker: Inc, 1988.
- [2] Jacqueline I. K. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Epoxy Resins*; John Wiley & Sons: New York, Vol. 9, 2004.
- [3] Salinas-Ruiz, M. D. M.; Skordos, A. A.; Partridge, I. K. *J. Mater. Sci.* 2010, 45, 2633.
- [4] Barcia, F. L.; Amaral, T. P.; Soares, B. G. *Polymer* 2003, 44, 5811.
- [5] Levita, G.; Marchetti, A.; Butta, E. *Polymer* 1985, 26, 1110.
- [6] Sankaran, S. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 39, 1635.
- [7] Verchere, D.; Sautereau, H.; Pascault, J.; Moschiar, S.; Iaccardi, C.; Williams, R. *Polymer* 1989, 30, 107.
- [8] Chikhi, N.; Fellahi, S.; Bakar, M. *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 251.
- [9] Petrie, E. M. *Epoxy Adhesive Formulations*; McGraw-Hill: New York, 2006.
- [10] Raymond; W. R. E.; Dubowik, D. A.; Vedage, G. A. US Patent 8,513,376 (2013).
- [11] Khemani, K.; Scholz, C. *In Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice*; American Chemical Society: Washington, 2013.
- [12] Abdel-Bary E. M. *Handbook of Plastic Films*; Rapra Technology: Shrewsbury, 2003.
- [13] Jellinek, H. H. G., Yokota R., Itoh Y., Reaction of Nitrogen Dioxide with Nylon 66, *Polym. J.*, **1973**, 4: 601-606.
- [14] Pariiskii G. B., Gaponova I. S., Davydov E. Y., Reactions of nitrogen oxides with polymers, *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, 69: 985-999.
- [15] Abbasi, E.; Vatankhah, M.; Hosseini, Y.; Ariana, M. A.; Ayazi M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 4023.
- [16] Jellinek, H. H. G., Chaudhuri A., Inhibited degradation of nylon 66 in presence of nitrogen dioxide, ozone, air, and near-ultraviolet radiation, *J. Polym. Sci. A: Chem.*, **1972**, 10: 1773-1788.

افزایش دما و زمان واکنش تولید PAMA سبب افزایش زمان پخت و کاهش انعطاف پذیری نمونه های هاردنر اصلاحی در شرایط یکسان شد. در عین حال تمامی نمونه های اصلاح شده شکنندگی کمتری نسبت به نمونه پخت شده با TETA داشتند (جدول ۱).

پلی آمیدوآمین های اصلاحی حاصل اتصال زنجیرهای طولی اسید چرب TG کرچک به آمین TETA می باشند. حضور زنجیرهای اسید چرب در ساختار پلی آمیدوآمین سبب افزایش ممانعت فضایی مراکز آمینی هاردنر و به دنبال آن افزایش زمان پخت، کاهش شکنندگی و تراکم اتصالات عرضی در نمونه های پخت یافته می شود [۱۵،۱۰] (جدول ۱).

افزایش دما و زمان واکنش تهیه PAMA باعث تخریب رادیکالی مراکز آمیدی هاردنر توسط NO₂ و به دنبال آن افزایش زمان پخت و کاهش انعطاف پذیری نمونه های پخت یافته می شود (معادلات ۱-۳) [۱۴،۱۶] (جدول ۱).



نتیجه گیری

پلی آمین آلیفاتیک TETA هاردنری با قابلیت سرعت پخت بالا، نسبت مخلوط شدگی بحرانی و القای شکنندگی بالا و انعطاف پذیری پایین به رزین اپوکسی است. روش اصلاح هاردنر TETA در جهت تولید نوعی پلی آمیدوآمین بر پایه روغن گیاهی کرچک برای بهبود خواص انعطاف پذیری ظاهری و مکانیکی رزین اپوکسی پخت یافته استفاده شد. تهیه پلی آمیدوآمین و استعمال آن در پخت رزین اپوکسی باعث افزایش انعطاف پذیری ظاهری و خصلت مقاومت به ضربه از ۱/۰ به بالاتر از ۲/۰ kJ/m² نسبت به نمونه پخت یافته با TETA شد. افزایش دما و زمان واکنش باعث افزایش شدت رنگ ظاهری هاردنر و ثابت ماندن تقریبی ویسکوزیته آن شد. با افزایش دما و زمان واکنش و نسبت وزنی RCO/TETA زمان پخت رزین اپوکسی افزونی یافت. افزایش دما و زمان واکنش خواص انعطاف پذیری ظاهری و مقاومت به ضربه را کاهش داد

Structural Modification of Aliphatic Polyamine Hardener to Improve Mechanical Properties of Cured Epoxy Resin

Abdolreza Mirmohseni*, Hamid Pourtaghi-Zahed

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

In recent years renewable feedstock especially vegetable oils have seen great demand on synthesis of curing agent for epoxy. The aliphatic polyamines such as polyethylene polyamines are hardeners with fast cure rate, critical mix ratio and give high brittle and low flexibility to epoxy resin. In this study aliphatic polyamines modification method was used to produce a type of polyamidoamine based on vegetable oil to improve physical and mechanical properties of cured epoxy resin. The polyamidoamine was obtained by reaction of polyamine (triethylenetetramine, TETA) with vegetable unsaturated triglyceride (castor oil, RCO). This behavior adds hydrocarbon chains to aliphatic polyamines structure. The hydrocarbon chains increased properties of flexibility, impact resistance and toughness of cured epoxy resin. In production of modification hardener increasing RCO/TETA from 0.0 to 1.5 increased impact resistance (Izod) of cured epoxy resin from 1.0 to 2.2 kJ/m^2 respectively. While enhancing reaction time and temperature decreased Izod of cured epoxy resin and increased color of modification hardener.

Keywords: Hardener modification; Plant oil; Epoxy resin; Polyamidoamine

*Corresponding author: mirmohseni@tabrizu.ac.ir

بازیابی فلز پالادیوم با استفاده از روش استخراج حلال و طراحی آزمایش از

کاتالیست های مستعمل از صنایع پتروشیمی

سوده المعی^{1*}، دکتر داریوش سالاری²، دکتر علیقلی نیایی³، مسعود عبرت خواهان⁴، جواد ریسی پور⁵

- 1- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران
- 2- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران
- 3- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران
- 4- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران
- 5- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

چکیده: در این تحقیق درصد بازیابی فلز پالادیوم با استفاده از نرم افزار مینی تب و با روش رویه پاسخ سطح (RSM) از کاتالیست مستعمل Pd/Al_2O_3 صنعت نفت و پتروشیمی تبریز مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست مستعمل بوسیله روش استخراج حلال (هیدرومتالوژی) شستشو داده شده است و 3 پارامتر موثر (دما، زمان و نسبت مقدار اسید به گرم کاتالیست/L/S) در مقادیر مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. داده های تجربی و برای 3 فاکتور، 20 آزمایش توسط این نرم افزار پیشنهاد شده است. پایگاه داده ها مطابقت خوبی با نتایج دارند و ضریب همبستگی (R^2) این خط برابر با 0/91 می باشد. شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم افزار شامل دما 125/45 درجه سانتی گراد، زمان 223 دقیقه و $L/S = 22/29$ بود و بیشترین درصد بازیابی فلز پالادیوم، 91٪ توسط نرم افزار تخمین زده شده است. با توجه به نتایج حاصل می توان نتیجه گیری کرد که مدل حاصل توانسته است با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدلسازی کند.

واژه های کلیدی: فلز پالادیوم، درصد بازیابی، رویه پاسخ سطح، شرایط بهینه

مقدمه

زمان و مقدار نسبت اسید به گرم کاتالیست (L/S) مورد بررسی قرار گرفته است [3]. برای رسیدن به شرایط بهینه پارامترهای استفاده شده در این روش از نرم افزار رویه پاسخ برای طراحی آزمایش¹ عبارتست از ایجاد تغییرات هدفمند در ورودیها یا مشخصه های یک فرآیند به منظور مشاهده و آزمون تغییرات حاصل در خروجی ها یا نتایج که شامل تکنیک هایی است که با کمترین هزینه و صرف وقت، بیشترین بازدهی را به وجود می آورند [4]. در واقع هدف از طراحی آزمایش ها، تعیین متغیرهایی است که بیشترین تأثیر را در پاسخ y دارند و همچنین تعیین موقعیت متغیرهای قابل کنترل x می باشد، به طوریکه تقریباً y همیشه نزدیک مقدار اسمی مطلوب باشد [5]. خسروی و

صنایع نفت و پتروشیمی سالانه مقادیر قابل توجهی کاتالیست مستعمل حاوی پلاتین و پالادیوم و سایر فلزات گرانبها را از چرخه خارج می نماید [1]. این کاتالیست های مستعمل از نظر محیطی بسیار خطرناک می باشند و حاوی آلاینده هایی مضر و سمی هستند از طرف دیگر منابع این فلزات محدود بوده و هزینه تولید آنها بالا می باشد. بنابراین با توجه به این مسائل و کاربرد زیاد فلزات گرانبها در صنایع مختلف حتی با توجه به درصد نسبتاً پایین این فلزات در کاتالیست که کمتر از 1٪ می باشد، فرایندهای بازیابی فلزات گرانبها از کاتالیست های مستعمل، از نظر اقتصادی و همچنین از نظر محیط زیست قطعاً مورد توجه و باارزش خواهد بود [2]. در روش تیزاب سلطانی 3 پارامتر (دما،

¹ Design Of Examination (DOE)

*Corresponding author: soudeh.almaee@gmail.com

اسید به گرم کاتالیست مستعمل (L/S) در مقادیر مختلف برای بدست آوردن بیشترین درصد بازیابی فلز پالادیوم مورد بررسی قرار گرفت. داده های تجربی بوسیله رویه پاسخ (RSM) طراحی و مدل سازی شده است.

طراحی آزمایش

روش رویه پاسخ سطح² ترکیبی از تکنیک های ریاضی و آمار است که برای مدل بندی و تحلیل مسائلی که پاسخ مورد نظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار می گیرد مفید است و هدف آن بهینه سازی این پاسخ می باشد. در صورتی که نتیجه یک فرایند (y) تحت تأثیر چندین متغیر (x) باشد تابع هدف مورد نظر به صورت زیر تعریف می شود که در آن ε خطای مشاهده در پاسخ y است [10].

معادله (1)

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) + \varepsilon$$

در اکثر مسائل مربوط به رویه پاسخ، وابستگی بین پاسخ و متغیرهای مستقل نامعلوم است؛ پس اولین قدم در رویه پاسخ یافتن تقریبی مناسب برای وابستگی واقعی موجود بین y و مجموعه متغیرهای مستقل است. اگر پاسخ بخوبی بوسیله یک تابع خطی از متغیرهای مستقل مدل سازی شده باشد آنگاه تابع تقریب کننده، مدل مرتبه اول (معادله (2)) بوده و در صورتی که در سیستم، خمیدگی وجود داشته باشد آنگاه باید از چند جمله ای های مرتبه بالاتر مانند مدل مرتبه دوم (معادله (3)) استفاده شود. مدل درجه دوم با در نظر گرفتن تمامی عوامل همراه با اثرهای متقابلشان و همچنین توانهای دوم شان قادر به بررسی وجود یا عدم وجود خمیدگی های سیستم و تحلیل آن می باشد [11, 12].

معادله (2)

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

(3)

معادله

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

پارامترهای مورد بررسی شامل دما، زمان و نسبت مقدار اسید به

همکارانش از طریق روش انحلال بازیابی کاتالیست مستعمل را مورد بررسی قرار دادند [3]. یانگ و همکارانش برای بدست آوردن بهترین شرایط در استخراج میکروویو از RSM استفاده کردند [6]. دکتر بی ریا و همکارانش در سال 2009 حذف فلزات سنگین ($Ni^{2+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$) را توسط نرم افزار رویه پاسخ طراحی کردند [7]. هدف اصلی از این پژوهش بدست آوردن شرایط بهینه انحلال تیزاب سلطانی، جهت رسیدن به ماکزیمم درصد بازیابی فلز پالادیوم با استفاده از طراحی آزمایش (RSM) است.

بخش تجربی

کاتالیست Pd/Al_2O_3 در مرحله اول واحد بنزین پیرولیز در پتروشیمی تبریز مورد استفاده قرار می گیرد. ویژگی کلی این کاتالیست در جدول 1 نشان داده شده است.

جدول 1 مشخصات کاتالیست مستعمل صنعتی Pd/Al_2O_3

Property	LD 265
Pd (Wt %)	0.3
Support	Alumina
Surface Area (m ² / gr)	70
Pore Volume (cm ³ / gr)	0.6
Estimated Life Time (year)	3-4
Bulk Density (Kg / Lit)	660-680

در کاتالیزورهای نفتی، تجزیه هیدروکربن ها در دمای بالا موجب تشکیل لایه ضخیمی از کک ها و گوگرد بروی سطوح و منافذ کاتالیزور می گردد و همین باعث غیرفعال شدن کاتالیزور می شود [8]. کاتالیست های مستعمل ابتدا وارد کوره می شوند تا میزان هیدروکربن ها، کک و گوگرد در آن ها کاهش یابد. [9]. در مرحله اول کاتالیست مستعمل Pd/Al_2O_3 کک زدایی شده است. در مرحله بعد شستشوی کاتالیست مستعمل از روش استخراج حلال (یکی از روش های متداول هیدرومتالورژی) با استفاده از اسیدهای قوی مورد آزمایش قرار گرفت که در این روش اسیدهای قوی (تیزاب سلطانی) باعث حل شدن فلز پالادیوم در کاتالیست مستعمل شده و فلز پالادیوم در فاز آبی قرار گرفت. در این آزمایش 3 پارامتر موثر (دما، زمان و نسبت

²Response Surface Methodology (RSM)

نتایج و بحث

داده های تجربی مورد بررسی در جدول 3 آورده شد و توسط نرم افزار RSM طراحی و مدل سازی شد. جدول 3: آزمایش های طراحی شده، نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ سطح

درصد بازیابی فلز پالادیوم	فاکتورها یا متغیرهای ورودی به شکل کد			ترتیب آزمایش ها
	زمان (min)	دما (°C)	L/S	
85	165	110	20	1
80	165	110	20	2
86	200	120	25	3
78	130	120	25	4
84	165	110	20	5
75	200	100	25	6
88	223/863	110	20	7
77	106/137	110	20	8
80	165	110	28/40	9
65	165	110	11/591	10
73	130	120	15	11
77	200	100	15	12
68	130	100	15	13
71	165	93/182	20	14
83	165	110	20	15
85	165	110	20	16
70	130	100	25	17
90	165	126/818	20	18
86	165	110	20	19
80	200	120	15	20

همانطور که در شکل (1) نشان داده می شود بین داده های تجربی بر حسب درصد بازیابی فلز پالادیوم و نتایج بدست آمده از طریق نرم افزار رویه پاسخ مقایسه انجام شد و بر طبق شکل، داده های تجربی مطابقت خوبی را با نتایج مدل سازی دارند.

گرم کاتالیست (L/S) بود و سطوح مختلف این پارامترها در جدول 2 نشان داده شده است. طراحی آزمایش با استفاده از نرم افزار مینی تب³ انجام شده و برای 3 فاکتور، 20 آزمایش توسط این نرم افزار پیشنهاد گردیده است که در جدول 3 آزمایش های طراحی شده نشان داده شده است. نمودارهای سه بعدی درصد بازیابی پالادیوم بر حسب 3 داده تجربی (مقادیر L/S، دما و زمان) بوسیله رویه پاسخ سطح مورد بررسی قرار گرفت.

مدلسازی

بر اساس نتایج حاصل، ضرایبی که بوسیله نرم افزار بدست آمده است (با استفاده از روش رگرسیون Least Square) و رابطه درجه دوم زیر بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل حاصل گردید. رابطه (1)

$$y = 83.90 + 7.26x_1 + 5.84x_2 + 4.46x_3 - 4.70x_1x_2 - 2.70x_1x_3 - 12.70x_2 + 0.35x_1^2 + 3.88x_2^2 - 1.06x_3^2$$

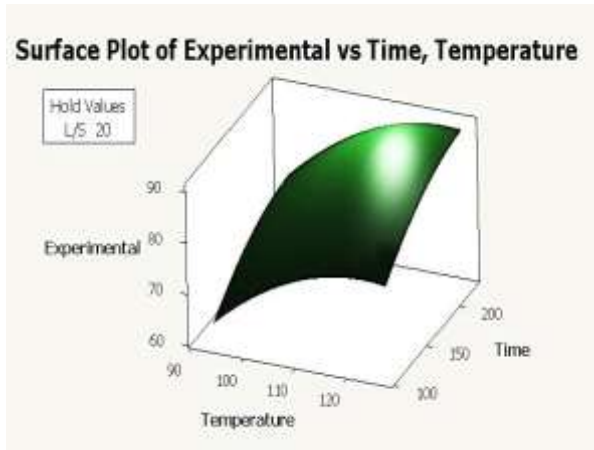
y متغیر پاسخ (درصد بازیابی فلز پالادیوم) و x_i ها سطوح آزمایشی متغیرها به شکل کد هستند. نتایج حاصل بر اساس مدل بدست آمده (رابطه 1) نیز در جدول 2 نشان داده می شود.

جدول 2: فاکتورهای منتخب و سطوح آنها در طراحی آزمایش

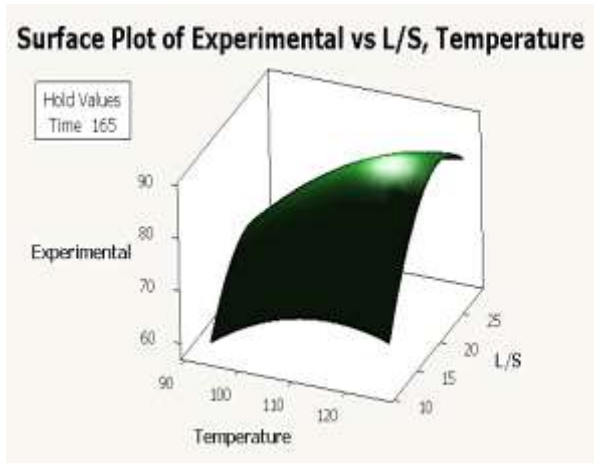
فاکتورها	سطوح فاکتورها				
	-1/68	-1	0	1	1/68
مقدار نسبت اسید به کاتالیست (L/S)	11/591	15	20	25	28/40
دما (°C)	93/182	100	110	120	126/818
زمان (min)	106/137	130	165	200	223/863

³ Minitab 14

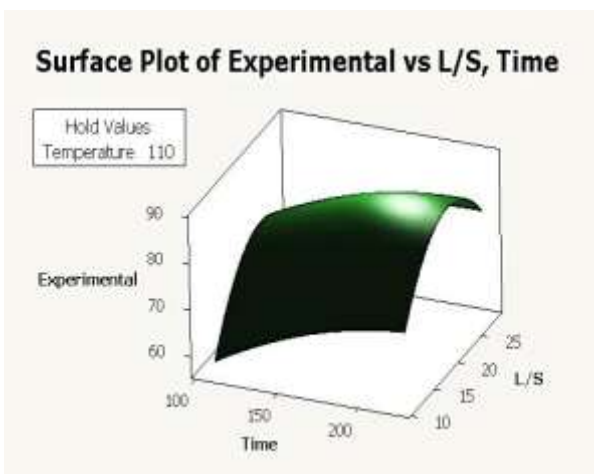
درصد بازیابی فلز پالادیوم بیشتر می شود پارامتر زمان سیر صعودی نسبت به پارامتر دما در برابر L/S نشان می دهد.



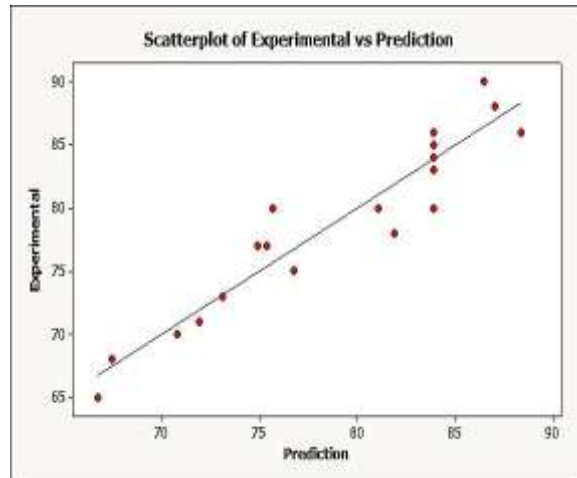
شکل 2: مقایسه دما و زمان



شکل 3: مقایسه دما و نسبت L/S



شکل 4: مقایسه زمان و نسبت L/S



شکل 1: مقایسه نتایج تجربی درصد بازیابی فلز پالادیوم با نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ سطح

مقادیر تجربی متغیر پاسخ بر حسب مقادیر محاسبه شده از طریق مدل بدست آمده (رابطه 1)، رسم شده است. همانطور که مشاهده می شود مطابقت خوبی بین نتایج وجود دارد و ضریب همبستگی (R^2) این خط برابر با 0/91 می باشد.

نمودارهای سه بعدی (رویه⁴)، درصد بازیابی پالادیوم را بصورت تابعی از متغیرهای مستقل نشان می دهند. در این نمودارها یکی از متغیرها در نقطه مرکزی اش ثابت نگه داشته شده و دو متغیر دیگر در محدوده آزمایشی تغییر می کنند. در واقع با استفاده از این نمودارها می توان تاثیر برهمکنش بین متغیرهای مستقل و درصد بازیابی پالادیوم را بدست آورد. با استفاده از رویه پاسخ (RSM) نمودار سه بعدی برای 3 فاکتور مورد آزمایش (دما، زمان و L/S) رسم شد و مقایسه بین فاکتور ها در نمودارهای زیر مورد بررسی قرار گرفت.

همانطور که در شکل (2) نشان داده می شود با افزایش دما و زمان میزان انحلال فلز پالادیوم در تیزاب سلطانی بیشتر می شود و در نتیجه درصد بازیابی فلز پالادیوم افزایش می یابد. در شکل (3) مشاهده می کنیم با افزایش نسبت اسید به مقدار گرم کاتالیست (L/S) میزان درصد بازیابی فلز پالادیوم افزایش می یابد بیشترین درصد بازیابی در L/S = 20 مشاهده می شود که دارای 90 درصد راندمان است همچنین با بالا رفتن دما درصد بازیابی فلز پالادیوم افزایش می یابد. در شکل (4) با افزایش پارامتر زمان و با افزایش پارامتر L/S میزان

Surface plot⁴

[5] R.V. Lenth, T.U.o. Iowa, Response-Surface Methods in R, Using rsm, 32 (2009).

[6] E.Y.H.-Y.Z. Ying-Kun Liu, Zhi-Qi Zhang, Response surface optimization of microwave-assisted extraction for HPLC-fluorescence determination of puerarin and daidzein in Radix Puerariae thomsonii, (2011) 13-19.

[7] D.B.], E.M.], A.R.T.], S.U.o.T. [R Roostazad Department of Chemical and Petroleum Engineering, Azadi st. Tehran, Iran, Application of response surface methodology in electrochemical removal of heavy metals (Cd 2+, Ni 2+, Cr3+, Hg2+) from two industrial sludge samples, civilica, (2009) 8.

[8] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, (2001) 17-60.

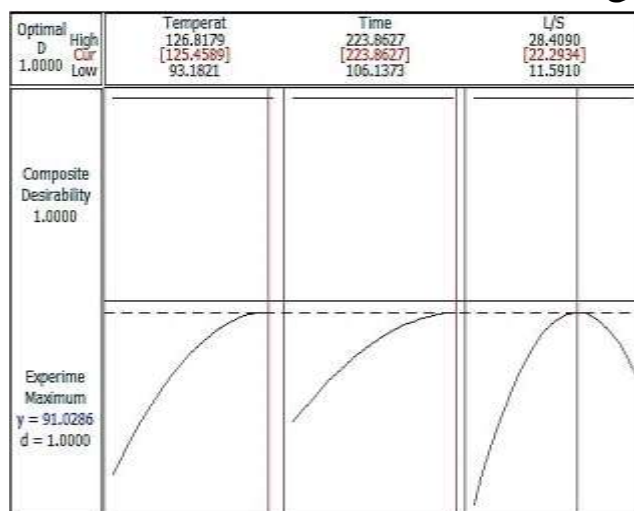
[9] A.A. de Sá Pinheiro, T.S. de Lima, P.C. Campos, J.C. Afonso, Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride-containing medium, Hydrometallurgy, 74 (2004) 77-84.

[10] Designing Experiments Design of Experiments (DOE) Overview, (2003-2004).

[11] D.S. P. Nakhostin Panahi, A. Niaei, * S.M. Mousavi, NO reduction over nanostructure M-Cu/ZSM-5 (M: Cr, Mn, Co and Fe) bimetallic catalysts and optimization of catalyst preparation by RSM, (2013) 1793-1799.

[12] Reed J. Hendershot a, Rohit Vijay a, Christopher M. Snively a,b, Jochen Lauterbach, Response surface study of the performance of lean NOx storage catalysts as a function of reaction conditions and catalyst composition, (2007) 160-171.

برای رسیدن به بهترین شرایط و بالاترین درصد بازیابی فلز پالادیوم از کاتالیست مستعمل نمودار زیر با استفاده از رویه پاسخ سطح طراحی و مدلسازی شد.



با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل حاصل توانسته است با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدلسازی کند و می‌توان از این مدل برای پیش‌بینی متغیر خروجی در شرایط دیگر نیز استفاده کرد. هدف اصلی از طراحی آزمایش بدست آوردن شرایط بهینه انحلال تیزاب سلطانی، جهت رسیدن به ماکزیمم درصد بازیابی فلز پالادیوم بود. شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم افزار شامل دما 125/45 درجه سانتی گراد، زمان 223 دقیقه و $L/S = 22/29$ بود بیشترین درصد بازیابی فلز پالادیوم، 91٪ توسط نرم افزار تخمین زده شده است.

منابع

[1] F.R.F. Elisa Alonso, Randolph E. Kirchain, A Case Study of the Availability of Platinum Group Metals for Electronics Manufacturers, (2008).

[2] K. Crisp, Platinum Group Metals – Strategic Roles, (2005) 71-74.

[3] M. Baghalha, H. Khosravian Gh, H.R. Mortaheb, Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions, Hydrometallurgy, 95 (2009) 247-253.

[4] A.R.M. Khoo Daw Deeng, Subhash Bhatia, Process optimization studies of structured Cu-ZSM-5 zeolite catalyst for the removal of NO using design of experiments (DOE), (2004) 147-157.

Palladium metal recovery by using solvent extraction and experimental Design of spent catalysts in petrochemical industry

Soudeh Almaee^{a*}, Dr.darush salari^b Aligoli Niaei^c, Masoud Ebratkhan^d, Javad Raeisipour^e

^a Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

^b Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

^c Faculty of Engineering Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

^d Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

^e Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

In this study, the percentage of palladium metal recovery with using minitab software, by the response surface methodology (RSM) of the spent catalyst Pd / Al₂O₃ and tabriz petrochemical industry was investigated. spent catalyst is washed by solvent extraction method (hydrometallurgy) and three effective parameters (temperature, time and the ratio of acid catalyst to warm L / S) were experimental at different doses. 20 experiment suggested by the software for the third factor of experimental data. databases are good agreement with the results. The correlation coefficient (R²) equal to 91/0 respectively. The optimum conditions set by the software include temperature was 45/125 ° C, time was 223 minutes and L / S was 29 / 22. The highest percentage of recovered, estimated by the software was 91% of palladium metal. According to the results we can conclude that The model is able to accurately acceptable, modeled the experimental results.

Keywords: palladium, recovery, response surface methodology(RSM), optimum condition

سنتر و شناسایی نانوجاذب مبتنی بر کیتوسان برای حذف رنگ متیلن بلو: طراحی آزمایش و بهینه‌سازی

ناهید قاصد*^۱، عباس تیموری^۱، سعید حبیب‌اللهی^۱، شیما قنواتی^۲

۱- دانشگاه پیام نور اصفهان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵.

۲- دانشگاه شهرکرد، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۱۵.

چکیده: هدف از انجام این تحقیق، حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی، توسط روش جذب سطحی و با استفاده از نانوکامپوزیت کیتوسان/MCM-41/نانوگاما آلومینا بعنوان جاذب می‌باشد. نانوکامپوزیت سنتز شده توسط روش‌های XRD, FESEM, FTIR و BET شناسایی شد. پارامترهای موثر بر جذب با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) برآورد شده است. همچنین با توجه به داده‌های تجربی مشخص گردید که ایزوترم جذب با مدل لانگمویر و سینتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارد و آزمایش بازیابی جاذب پس از پنج دوره حاکی از آن است که نانوجاذب کیتوسان/MCM-41/نانوگاما آلومینا قابلیت استفاده مجدد تا حد قابل قبولی را دارا می‌باشد. حداکثر ظرفیت جذب نانوجاذب کیتوسان/MCM-41/نانوگاما آلومینا در نقطه‌ی بهینه طبق ایزوترم جذب برای رنگ متیلن بلو برابر با ۸۰ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، متیلن بلو، کیتوسان، نانوگاما آلومینا، MCM-41، طراحی مرکب مرکزی

مقدمه

رنگ به ۳۰-۲۰ گروه تقسیم می‌شوند که مهم‌ترین آنها آزو، آنتراکوئینون، فتالوسیانین و تری آریلن اتان هستند. ترکیبات آزو، از بزرگترین گروه رنگ‌زاهای آلی سنتزی را تشکیل می‌دهند. حذف رنگ از فاضلاب‌های صنعتی با روش‌های گوناگون نظیر انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسایش شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون و فرایند جذب سطحی امکان پذیر است. امروزه فرآیند جذب سطحی به عنوان گزینه‌ای جهت حذف بهینه مواد رنگ‌زا در محصولات آبی مطرح می‌باشد. این روش توانایی حذف ترکیبات آلی و غیرآلی نظیر فلزات، مواد

مواد رنگ‌زای شیمیایی به میزان فراوانی در صنایع مختلفی چون نساجی، چاپ، غذایی، کاغذ، آرایشی و بهداشتی، پلاستیک و چرم استفاده می‌شود. در این بین رنگ‌زاهای نساجی یکی از متداول‌ترین مواد شیمیایی مصرفی با گستره‌ای در حدود ده هزار نوع رنگ‌زای مختلف، یکی از بزرگ‌ترین گروه ترکیبات آلی هستند که سالانه حدود هفتصد هزار تن تولید می‌شوند که از مقدار بیشتر از پنجاه درصد رنگ‌زاهای تولیدی رنگ‌زاهای آزو می‌باشند [۱]. رنگ‌ها براساس ساختار شیمیایی یا گروه‌های عاملی

*nahid.ghased@gmail.com

استفاده شده است. با توجه به تعداد متغیرها در سطوح مختلف، تعداد ۳۰ آزمایش توسط برنامه ارائه گردید و تمامی آزمایش‌های مربوط به بهینه سازی با توجه به برنامه ریزی نرم افزار انجام شدند. چهار فاکتور با پنج سطح مورد آزمایش قرار گرفتند. فاکتورهای بررسی شده شامل pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت در دمای ثابت ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد می‌باشند.

بعد از طراحی آزمایش‌ها، کلیه آزمایش‌ها در بشرهای ۲۰ میلی لیتری، دمای ۲۵ درجه‌ی سانتیگراد و دور همزن ۳۰۰ دور در دقیقه انجام گردیدند. محلول‌های رنگی با غلظت‌های مورد نظر از طریق رقیق کردن محلول مادر با آب دو بار تقطیر تهیه شد. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و رنگ از همزن استفاده شد. بعد از اتمام زمان تماس در نظر گرفته شده، محلول رنگ و جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا شده، سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS میزان جذب هر آزمایش چهار بار در طول موج حداکثر ۶۷۴ نانومتر قرائت گردید و درصد حذف (y) طبق رابطه زیر تعیین گردید.

$$\% \text{Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1-1)$$

100

C_0 غلظت اولیه رنگ و C_e غلظت محلول رنگ بعد از فرآیند جذب با جاذب می‌باشد.

نتایج و بحث

۱- مشخصه یابی نانوکامپوزیت سه جزئی

کیتوسان/MCM-41/نانوگاما آلومینا

۱-۱- بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت

برای شناسایی ترکیبات موجود در نانوکامپوزیت سه جزئی، با سه نسبت ۷۰:۳۰ (شکل ۱ الف)، ۵۰:۵۰ (شکل ۱ ب) و ۳۰:۷۰ (شکل ۱ ج) از نانوکامپوزیت سه جزئی MCM-41/نانوگاما آلومینا به MCM-41 و جاذب‌های دو جزئی MCM-41/نانوگاما آلومینا (شکل ۲ الف)، کیتوسان/

رنگزا و ترکیبات تولیدکننده بو را دارا می‌باشد. جذب سطحی فرآیندی است که در آن اتم‌ها، یون‌ها و یا مولکول‌های یک گاز، مایع و یا جامد به یک سطح متصل می‌شوند. ماهیت دقیق این اتصال به جزئیات گونه‌های درگیر در فرآیند جذب بستگی دارد [۲]. متیلن‌بلو یک ترکیب شیمیایی آروماتیک و هتروسیکل است و به‌عنوان یک رنگ خیلی سمی در نظر گرفته نمی‌شود، اما اثرات بسیار مضر در موجودات زنده ظاهر می‌کند. بعد از استنشاق محلول این رنگ علائمی مانند افزایش ضربان قلب، مشکلات تنفسی، استفراغ، شوک و موجب مرگ بافت در انسان می‌شود [۳]. هدف از انجام این تحقیق، حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی، توسط روش جذب سطحی و با استفاده از نانوجاذب کیتوسان/MCM-41/نانوگاما آلومینا می‌باشد.

بخش تجربی

– سنتز نانو کامپوزیت سه جزئی کیتوسان / MCM-41

/ نانوگاما آلومینا

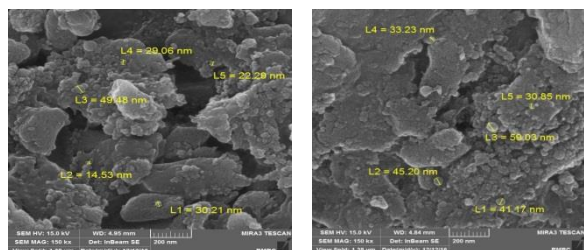
مقداری از کیتوسان را در ۵۰ میلی لیتر استیک اسید ۰/۱ مولار در بشر ریخته و در حمام فراصوت مخلوط می‌کنیم تا کیتوسان کاملاً در حلال حل گردد. از طرفی، مقداری از نانوکامپوزیت سه جزئی را با MCM-41 به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی حل می‌کنیم. سپس، محلول کیتوسان را نیز به ظرف حاوی نانوکامپوزیت سه جزئی و MCM-41 اضافه نموده و میزان ۲۵۰ میکرولیتر گلو تاردهید ۲۵٪ را با استفاده از میکروپیت اضافه می‌کنیم و مجدداً می‌گذاریم ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی و در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد هم بخورد و در مرحله‌ی انتهایی، مخلوط را می‌گذاریم خشک شود.

– حذف رنگ متیلن‌بلو و بهینه‌سازی با استفاده از روش

سطح پاسخ

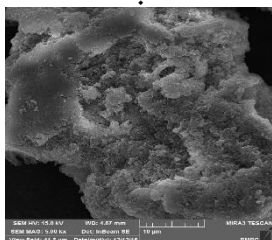
در این پژوهش به منظور یافتن شرایط بهینه‌ی آزمایش و تحلیل داده‌ها از روش آماری پاسخ سطح، روش طرح مرکب مرکزی (CCD) و نرم افزار طراحی آزمایش نسخه شماره ۱۷

همان گونه که از تصاویر مشخص است هر چه مقدار MCM-41 در کامپوزیت بیشتر می شود، در تصاویر کانال های باریک و مزوپور بودن بیشتر مشهود است.

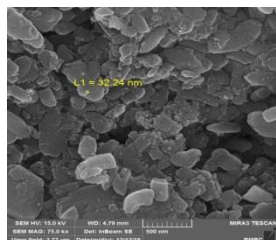


ب

الف



د



ج

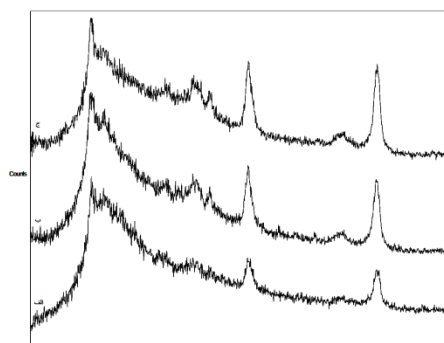
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت های سه جزئی (الف) کیتوسان/MCM-41 (۳۰٪)/نانوگاما آلومینا (۷۰٪)، (ب) کیتوسان/MCM-41 (۵۰٪)/نانوگاما آلومینا (۵۰٪)، (ج) کیتوسان/MCM-41 (۷۰٪)/نانوگاما آلومینا (۳۰٪) و (د-۵) نانو کامپوزیت پس از جذب رنگ متیلن بلو

همچنین، همانطور که در شکل ۳ د نیز مشاهده می کنید، تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوجاذب پس از جذب رنگ متیلن بلو بخوبی نشان می دهد که چگونه مولکول های رنگ در جاذب گیراندازی شده و جاذب توانایی حذف این رنگ را داشته است.

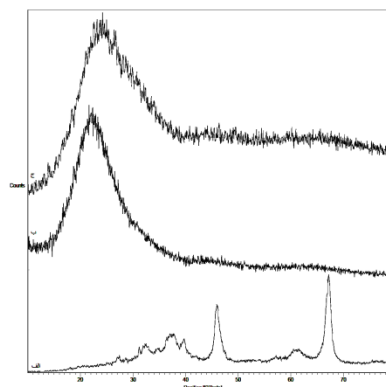
۳-۱- طراحی آزمایش و بهینه سازی

شرایط بهینه حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از جاذب پیشنهادی به روش سطح پاسخ مورد مطالعه قرار گرفت. جدول مربوط به فاکتورها و رنج مورد بررسی در جدول ۱ آورده شده است. ماتریس طراحی آزمایش توسط نرم افزار طراحی و نتایج مربوط به درصد حذف طبق طرح پیشنهادی، وارد ماتریس می شود و پس از انجام آنالیزهای مربوطه توسط روش مختلط مرکزی برای ۳۰ آزمایش طراحی شده نیز بدست آمد که همگی

نانوگاما آلومینا (شکل ۲ ب) و کیتوسان/MCM-41 (شکل ۲ ج) از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. همان گونه که در شکل ۱ الف، دیده می شود، در الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت سه جزئی مورد استفاده در این پژوهش، کیتوسان/۳۰٪ MCM-41/۷۰٪ نانوگاما آلومینا پیک های پراش در نقاط $2\theta = 41/5237, 26/0825, 21/5960, 19/8044, 10/1396$ که مربوط به کیتوسان و در نقاط $2\theta = 37/50, 46/40, 67/10$ که مربوط به گاما آلومینا می باشد مشاهده می گردد [۴].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نانو کامپوزیت سه جزئی کیتوسان/MCM-41/نانوگاما آلومینا با درصدهای الف-۳۰:۷۰ ب-۷۰:۳۰ ج-۵۰:۵۰ از نانوگاما آلومینا به MCM-41



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نانو کامپوزیت های دو جزئی الف- MCM-41/نانوگاما آلومینا ب- کیتوسان/نانوگاما آلومینا ج- کیتوسان/MCM-41

۲-۱- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو کامپوزیت

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی کیتوسان/MCM-41/۴۱ نانوگاما آلومینا را با سه نسبت متفاوت را نشان می دهد.

۸۰ mg/g در شرایط بهینه به دست آمد که نشان از پتانسیل خوب جذب برای حذف رنگ مورد نظر دارد. مطالعات ایزوترم جذب نشان داد که فرآیند جذب با مدل لانگمویر همخوانی بالایی دارد. همچنین مطالعات سینتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت داشت. بازیابی جذب نیز مورد بررسی قرار گرفت و تا پنج دوره درصد حذف خوبی برای رنگ متیلن بلو دارد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه پیام نور اصفهان قدردانی می شود.

منابع

- [1] Ramalho, P.A.; Scholze, H.; Ramalho, M.T.; et al. A. Oliveira-Campos, Improved conditions for the aerobic reductive decolourisation of azo dyes by *Candida zeylanoides*, *Enz. and Micro. Tech.*, **2002**, 31: 848-854.
- [2] Henderson, A.P.; Seetohul, L.N.; et al. A novel isotherm, modeling self-assembled monolayer adsorption and structural changes, *Lang.*, **2008**, 25: 931-938.
- [3] Kannan, N.; Sundaram, M.M.; Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes Pigm.*, **2001**, 51: 25-40.
- [4] Potdar, H.S.; Jun, K.-W.; Bae, J.W.; et al. Synthesis of nano-sized porous γ -alumina powder via a precipitation/digestion route, *Appl. Catal. A*, **2007**, 321: 109-116.

حاکمی از مدل برازش شده صحیح می باشد، زیرا مقدار p برای مدل معنی دار و برای عدم برازش بی معنا می باشد.

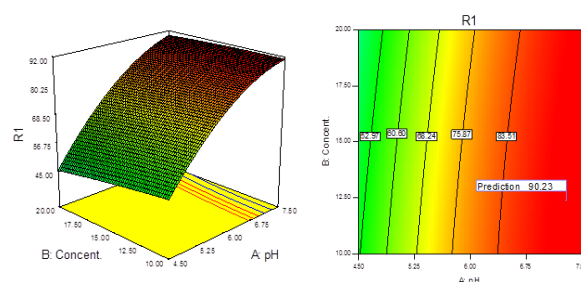
جدول ۱- فاکتورهای مؤثر و محدوده آزمایش

نماد	فاکتورهای مؤثر	محدوده آزمایش
A: pH		۳-۹
B: غلظت اولیه رنگ متیلن بلو (mg/L)		۵-۲۵
C: مقدار جذب (g)		۰/۰۵-۰/۱
D: زمان تماس (min)		۳۵-۵۵

۱-۳-۱- نمودار سطح پاسخ

بررسی اثر ترکیبی غلظت اولیه رنگ متیلن بلو و pH

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می گردد، درصد حذف متیلن بلو با افزایش غلظت با شیب اندکی کاهش می یابد، زیرا با افزایش غلظت سایت های در دسترس جذب پر شده و کارایی کاهش می یابد و در غلظت های پایین تر کارایی بیشتری مشاهده می گردد. همچنین با افزایش pH، درصد حذف رنگ متیلن بلو افزایش می یابد. زیرا همانطور هم که انتظار می رود با توجه به کاتیونی بودن رنگ متیلن بلو می بایست در pH بازی کارایی افزایش یابد که همین گونه نیز می باشد. (برای مابقی فاکتورها نیز این نمودارها قابل گزارش می باشند).



شکل ۴- نمودار سه بعدی و کانتور برهمکنش pH و غلظت (AB)

نتیجه گیری

نانوجاذب مبتنی بر کیتوسان برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی سنتز گردید. شرایط بهینه برای جذب سطحی رنگ با استفاده از طراحی مرکب مرکزی مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین ظرفیت جذب طبق ایزوترم لانگمویر مقدار

Synthesis and characterization of Chitosan-based nanoadsorbent for removal of Methylene blue: Experimental design and optimization

Nahid Ghased^{a*}, Abbas Teimouri^a, Saeed Habibollahi^a, Shima Ghanavati^b

^a *Isfahan Payam Noor University, Chemistry Department, 19395-3697.*

^b *Shahrekord University, Chemistry Department, P.O. Box 115.*

Abstract:

The aim of this study, is the removal of Methylene blue from aqueous solution by adsorption on nanocomposite of Chitosan/MCM-41/nano γ -Al₂O₃. The prepared nanocomposite was characterized by FTIR, FESEM, XRD, BET analysis. Adsorption was estimated by Central composite design (CCD). Adsorption experiments were carried out to investigate the effect of different adsorption parameters such as contact time, initial concentration, pH and adsorbent dose. The kinetic and equilibrium data were well described by pseudo-second-order and Freundlich models.

Investigation of the isotherm and kinetic models showed that the experimental data were correlated with Langmuir adsorption isotherm model and Pseudo-second order kinetic and the maximum adsorption capacity of the nanocomposite for Methylene blue was evaluated to be about 80/00 mg/g by Isotherm analysis.

Keywords: Adsorbent, Chitosan, Nano γ -Al₂O₃, MCM-41, Methylene blue, CCD

* nahid.ghased@gmail.com

بهبود چسبندگی رزین استایرن بوتادین استایرن به سابستریتهای مختلف با استفاده از عوامل افزودنی موثر

دکتر عبدالرضا میرمحسنی^{۱*}، مهدیه رضایی^۲

۱- عضو هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

۲- کارشناس ارشد دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

چکیده: برای تهیه فرمولاسیون چسب استایرن بوتادین استایرن از رزین SBS اصلاح شده با پیوند یورتانی استفاده شد. سپس رزین SBS حاصل با تعیین نوع حلال های آلی (متیل اتیل کتون و تولوئن) در نسبت های مختلف جهت بهینه سازی انحلال، بصورت محلول تهیه شد. در ادامه فرمولاسیون اولیه توسط عامل سیلانی و پرکننده سیلیکا چسبندگی لازم را برای تست توسط سابستریتهای مختلف (چرم مصنوعی و طبیعی، PVC، شیشه و زیره PU) کسب کرد. با اندازه گیری خواص فیزیکی و مکانیکی چسب نظیر ویسکوزیته، استحکام گسستگی (peel-T)، محتوای جامد و تکنیک FTIR بهبود چسبندگی آن ارزیابی و مشاهده شد که افزودن دو ماده ی افزودنی سیلیکا و عامل سیلانی باهم، موجب افزایش چسبندگی محلول حاصل گردیده است.

واژه های کلیدی: استایرن بوتادین استایرن، پرکننده سیلیکا، استحکام گسستگی

مقدمه

SBS ها، به دلیل ساختار شیمیایی شان، خواص ترموپلاستیکی دارند. آنها ترکیبات چند فازی هستند که در آن فازها، از طریق هم بسپارش دسته ای یا بلوک های کوپلیمریزاسیون، به طور شیمیایی با یکدیگر پیوند برقرار کرده اند. یکی از فازها، پلیمر استایرینی است که در دمای اتاق سخت می باشد ولیکن وقتی حرارت داده شود به سیال تبدیل میشود. این در حالی است که فاز دیگر، ماده ی نرم تری است (بوتادین) که در دمای اتاق، شبیه لاستیک عمل میکند و رفتار لاستیک مانند دارد [۲].

الاستومرهای ترموپلاستیک استایرینی یا همان کشپارهای گرمانرم ساخته شده بر پایه ی استایرن (SBS)، گروه بی نظیری از مواد را به خود اختصاص میدهند که در حدود سال ۱۹۶۵ معرفی شدند [۱].

SBS ها بلوک های کوپلیمری متشکل از بوتادین، بخش نرم و انعطاف پذیر الاستیک و استایرن بخش سخت رزین می باشند. این رزین ها بسیاری از خواص لاستیکهای ولکانیزه، همچون نرمی، انعطاف پذیری و جهندگی را از خود نشان می دهند.

* نویسنده مسئول: مهدیه رضایی، mahta.r1991@gmail.com

چسب ها، عملکرد دی الکتریکی خوب، استحکام کششی و الاستیکی بالا، تعادل عالی بین خاصیت چسبندگی به سطح و چسبندگی به پیوند چسب، امکان اختلاط پلیمر و کارایی دمایی بسیار خوبی را از خود نشان می دهد [۵].

بخش تجربی

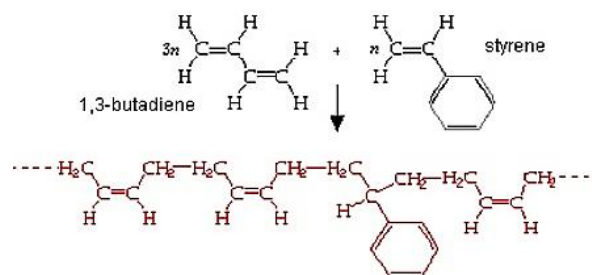
مخلوط اولیه ی چسب استایرن بوتادین استایرن با اختلاط ۱۰ الی ۱۵ درصد وزنی رزین SBS اصلاح شده با پیوند یورتانی در مخلوط حلال های متیل اتیل کتون و تولوئن حاصل شد. چسب استایرن بوتادین استایرن با افزودن ۵ الی ۱۰ درصد وزنی عامل سیلانی و ۱ الی ۵ درصد وزنی سیلیکا (SiO₂) به مخلوط اولیه و اختلاط توسط همزن مکانیکی صنعتی با دور ۱۱۰۰ rpm در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در مدت ۶ ساعت بدست آمد. درصد محتوای جامد چسب از اختلاف وزن فیلم تهیه شده قبل و پس از تبخیر حلال حاصل شد. جهت تایید پیوند های یورتانی و تشکیل پیوندهای جدید بین گروه های عاملی رزین و افزودنی های بکار رفته از طیف سنجی مادون قرمز FTIR (مدل Tensor 27 مارک Bruker) استفاده شد.

آزمون استحکام گسستگی (T-Peel Test) براساس استاندارد ASTM D 1876-01، بر روی نمونه های چرمی در ابعاد (mm³ ۱۵۰*۵۰*۲) در دمای ۲۷ درجه سانتیگراد پس از ۷ روز از اتصال چسب بر روی سابستریت ها، توسط دستگاه -GOTECH AL-7000M و با سرعت ۱۰۰ میلیمتر بر دقیقه انجام شد. جهت بررسی رفتار رئولوژیکی و اندازه گیری ویسکوزیته ی چسب حاصل از ویسکومتر بروکفیلد استفاده شد.

نتایج و بحث

با بهینه سازی درصد حلال ها و رزین مصرفی، چسب استایرن بوتادین استایرن با محتوای جامد ۱۲ درصد بدست آمد. با توجه به شکل ۲، مشاهده می گردد، که طیف FTIR محلول SBS در طول موج های ⁻¹cm ۳۳۴۶، ۲۹۵۳، ۱۷۳۱، ۱۵۳۰، ۱۲۲۰، ۱۱۷۱ و ۱۰۶۹ دارای پیک جذب می باشد. پیک جذبی در ناحیه ⁻¹cm ۳۳۴۶ مربوط به ارتعاشات کششی گروه N-H می باشد.

بیشتر مولکول های پلیمری SBS، در نواحی یا قلمروهای مختلف، بخش ها یا سگمنت های پلی استایرن انتهایی خودشان را دارند. در دمای اتاق، این نواحی پلی استایرنی، سخت بوده و بعنوان اتصالات عرضی عمل میکنند که زنجیره های الاستومری را به یکدیگر متصل نموده و یک شبکه سه بعدی پدید می آورند [۲].



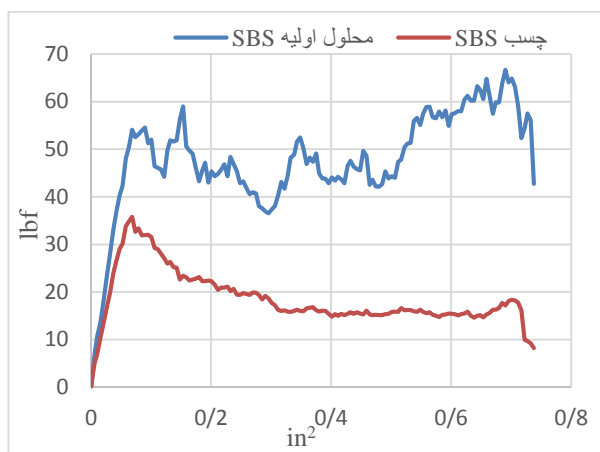
شکل ۱) شمایی از کوپلیمر استایرن بوتادین استایرن [۲].

سرعت تولید بالا و قیمت پایین رزین SBS، موجب شده است تا رشد بازار الاستومر ترموپلاستیک، سریعتر اتفاق افتاده و توسعه قابل توجهی پیدا کند. در SBS ها تبدیل به شکل نهایی برگشت پذیر است، لذا از این رزین در جاهایی که خواص فیزیکی-مکانیکی در حین مصرف یا به هنگام کاربرد نهایی اهمیت کمتری دارد، مثل کفش، عایق بندی سیم، چسب ها، مخلوط کردن پلیمرها، درزگیرها و پوشش ها، استفاده می شود [۳].

بلوک های کوپلیمری استایرن بوتادین استایرن (SBS) مزایای قابل توجهی برای فرمولاسیون چسب دارند به طوری که به راحتی در دمای اتاق جریان می یابند. کوپلیمرهای SBS را می توان با وزن مولکولی مختلف ترکیب و به محدوده ی گسترده ای از پلیمرهای دیگر ترکیب کرد. این چسب ها می توانند در بسیاری از صنایع همانند صنعت ساختمان، صنعت چاپ و صحافی کتاب، ظروف یکبار مصرف، مبلمان، صنعت کفش، بسته بندی و درزگیرها چالش برانگیز باشند [۴].

این چسب ها قابل بازیافت بوده و چسبندگی آنها برای محدوده ی گسترده ای از سابستریت ها مناسب می باشد. چسب SBS در محدوده ی گسترده ای از سختی مناسب می باشد. این

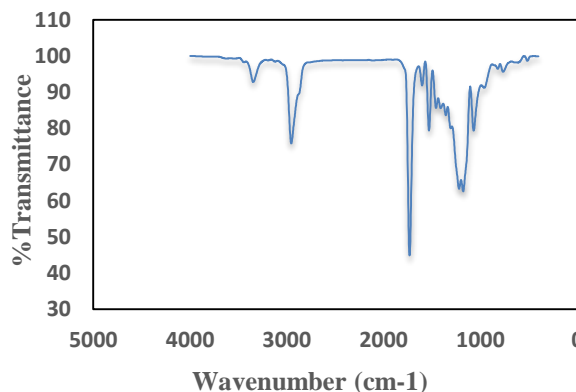
با بررسی آزمون استحکام گسستگی مشاهده شد چسبندگی این چسب به دو سبستریت چرمی با افزودن افزودنی های عامل سیلانی و سیلیکا به نسبت مخلوط اولیه، افزایش قابل ملاحظه ای داشته است (شکل ۳). استحکام گسستگی چسب استایرن بوتادین استایرن با مقدار (psi) 445 lbp/in^2 به میزان دو برابر بیشتر از مخلوط اولیه رزین و حلال ها گزارش شد.



شکل ۳) مقایسه استحکام گسستگی محلول اولیه SBS و چسب SBS

با توجه به شکل ۳، مشاهده شد استحکام گسستگی محلول اولیه حاوی ۱۱ درصد رزین SBS و حلال های متیل اتیل کتون و تولوئن برابر 210 lbp/in^2 می باشد، این در حالی است که استحکام گسستگی چسب حاصل با افزودنی های عامل سیلانی و پرکننده سیلیکا برابر 445 lbp/in^2 می باشد. اثر افزایش استحکام گسستگی را می توان در تاثیر هر افزودنی در فرموله شدن چسب جستجو کرد. علت چسبندگی خوب (عدم جداسازی سبستریت-ها با اعمال فشار دست) این چسب به شیشه را می توان در نقش عامل سیلانی تعریف کرد. مولکولهای سیلان دو عاملی هستند و شامل گروه های سیلانولی قطبی و گروه های عاملی آلی هستند که آنها را قادر می سازد تا با پلیمرها واکنش دهند. این جفت شونده ها به دلیل داشتن گروه های سیلانی قدرت پیوند عالی با بستر شیشه-ای یا سیلیس و یا پلیمرهای با الیاف شیشه ای از طریق ایجاد پیوند کووالانسی سطحی با کراسلینک پلیمر دارند. گروه های سیلانی در نقش بهبوددهنده ی چسبندگی می توانند به عنوان مواد افزودنی به پلیمر افزوده شوند. همچنین علت دیگر افزایش چسبندگی در

پیک جذب مشاهده شده در طول موج های 2953 cm^{-1} و 1731 cm^{-1} به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی گروه CH_2 و ارتعاشات کششی مربوط به گروه C=O در استرها می باشد. گروه N-H به همراه گروه های C=C موجود در حلقه ی آروماتیک، جذبی را در طول موج 1530 cm^{-1} نشان می دهند. همچنین پیک جذبی در نواحی 1220 cm^{-1} ، 1171 cm^{-1} و 1069 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده ی ارتعاشات کششی پیوند C-O اتری، ارتعاشات پیوند C-N و پیوند C-O استری می باشد. طیف حاصل نشان می دهد که پلیمر حاوی گروه های یورتانی بوده و افزودنی های اضافه شده در جهت تقویت پیوندهای یورتانی و افزایش خصلت چسبندگی عمل کرده اند.



شکل ۴) طیف FTIR چسب SBS

همچنین جهت تنظیم ویسکوزیته ی چسب حاصل با توجه به وجود مقادیر زیاد حلال در فرمولاسیون چسب های پایه حلالی، ترکیب نهایی چسب بسیار رقیق بوده و در نتیجه استفاده از یکسری پرکننده های معدنی ضروری می باشند. در کار پژوهشی حاضر جهت افزایش ویسکوزیته ی چسب پایه حلالی تهیه شده، از سیلیکا استفاده شد. در اثر افزودن پرکننده سیلیکا، ویسکوزیته نهایی چسب 4000 سانتی پوآز بدست آمد.

کیفیت چسبندگی چسب تهیه شده با بررسی استحکام اتصال از طریق جداسازی با اعمال نیروی دست بررسی شد و مشاهده شد این چسب قابلیت چسبندگی به سبستریت های چرم مصنوعی، چرم طبیعی، زیره PU و PVC به انواع چرم و شیشه را دارا می باشد. این کیفیت ظاهری از طریق استحکام گسستگی نیز تایید شد.

[4] Srinivasan, K. S. V., ed. *Macromolecules: New Frontiers: Proceedings of the IUPAC International Symposium on Advances in Polymer Science and Technology, MACRO-98, January 5-9, 1998*. Vol. 2. Allied Publishers, 1998.

[5] Ebnesajjad, Sina., *Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing*. William Andrew, 2010.

چسب حاصل را می توان در نقش سیلیکا در کنار عوامل سیلانی تعریف کرد. سیلیکا تمایل به جدایی فاز بین قسمت سخت و قسمت نرم دارد. هرچه درهم رفتگی اجزای سخت و نرم کمتر باشد مولکول نرم تر و کشسان تر خواهد بود. پیوند هیدروژنی بین گروه کربونیل استر در گروه یورتانی و گروه های سیلانول در سطح سیلیکا ایجاد شده و پیوندها بیشتر تمایل به افزایش محتوای سیلانول دارند. در این روند با افزایش محتوای سیلانولی سیلیکا، استحکام کششی افزایش یافته و طول شکست چسب کاهش می یابد. علاوه بر این افزایش سیلیکا، باعث افزایش چسبندگی فوری چسب به پی وی سی، پلی یورتان و... می شود. خواص مکانیکی و رئولوژیکی چسب حاوی سیلیکا با محتوای سیلانولی و استحکام نهایی چسب در این حالت بسیار افزایش می یابد.

نتیجه گیری

در پژوهش صورت گرفته، چسب استایرن بوتادین استایرن توسط حلال های متیل اتیل کتون، تولوئن و افزودنی های جفت شونده سیلانی و سیلیکا تهیه و با آزمون استحکام گسستگی و روش های فیزیکی ذکر شده بهبود چسبندگی چسب حاصل به نسبت مخلوط اولیه بررسی شد. نتایج نشان می دهد که قدرت چسبندگی چسب تهیه شده بر روی سابستری چرمی با مقدار 445 lbp/in^2 نسبت به مخلوط اولیه رزین و حلال ها به میزان ۲ برابر افزایش داشته است. همچنین محتوای جامد و ویسکوزیته ی چسب حاصل به ترتیب ۱۲ درصد و ۴۰۰۰ سانتی پوآز بدست آمد.

منابع

- [1] Hsieh, Henry L., Kinetics of polymerization of butadiene, isoprene, and styrene with alkylolithiums. Part II. Rate of initiation. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 3, no. 1 (1965): 163-172.
- [2] Gaul, J. M., T. Nguyen., and J. S. Babiec Jr., Novel isocyanate binder systems for composite wood panels. *Journal of Elastomers & Plastics* 16, no. 3 (1984): 206-228.
- [3] Landel, Robert F., and Lawrence, E. Nielsen. *Mechanical properties of polymers and composites*. CRC Press, 1993.

Improvement on adhesion of Styrene butadiene styrene resin to different substrates using an effective additives

Mahdieh rezaei^a, Abdolreza mirmohseni^{b*}

^a *Master of science on chemistry faculty of Tabriz university*

^b *Faculty member on chemistry faculty of Tabriz university*

Abstract:

Styrene butadiene styrene resin modified with urethane bond was used for producing solvent-based adhesive. The SBS resin solution was prepared by determining the type and ratio of organic solvents (methyl ethyl ketone and toluene). The first formulation was improved by the adhesive bonding agent like silane agent and silica fillers to test by different substrates such as (natural and synthetic leather, PVC, glass and PU outsole). Physical and mechanical properties of adhesive were evaluated by measuring the viscosity of the solution, tensile strength T-peel, solid content and FTIR technique. Finally, Improvement adhesion assessed and it was found that the addition of silica filler and silane agent increase the adhesive bond.

Keywords: styrene butadiene styrene; silica filler; peel-T strength.

*Corresponding author: mahta.r1991@gmail.com

مدل سازی دمای تشکیل هیدرات در زغال سنگ

محمد مهدی عباسی^{۱*}، الهیار داغبندان^۲، عاطفه آرزین تاجانی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

۲- عضو هیئت علمی، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه گیلان، گروه مهندسی شیمی

چکیده:

در این مطالعه تلاش شده است مدل‌هایی به منظور پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات متان از آب جذب شده در سطح زغال سنگ با استفاده از ماتریس وندرمونده و الگوریتم لونیبرگ_مارکواردت ارائه شود. هیدرات‌ها فرم جدیدی از وجود گاز و آب در زغال سنگ هستند. حضور هیدرات‌های گاز در زغال سنگ می‌تواند بر فیلتراسیون، خواص مکانیکی و حرارتی آن، و همچنین القاء ناهنجاری حرارتی و فشاری محلی تاثیر گذارد. تشکیل هیدرات‌های گاز از آب جذب شده در سطح ذرات، نه تنها در مواد کربنی، بلکه در لایه‌های اعماق زمین که غنی از مواد آلی است می‌تواند رخ دهد. بنابراین پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات در زغال سنگ می‌تواند بسیار مفید باشد. در این مطالعه مدل ارائه شده جهت رسیدن به این هدف بر مبنای ماتریس وندرمونده و الگوریتم لونیبرگ_مارکواردت بنا نهاده شده است. در این راستا داده‌های تجربی موجود بر روی زغال سنگ بتمنس استفاده شده است. در نهایت داده‌های تجربی و پیش بینی شده با هم مقایسه شدند و با محاسبه رگرسیون و آنالیز خطانشان داده شد که مطابقت خوبی بین داده‌های تجربی و مدل ارائه شده وجود دارد که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل‌ها است.

واژه‌های کلیدی: هیدرات‌های گازی، دمای تشکیل هیدرات، مدل‌سازی، ماتریس وندرمونده، الگوریتم لونیبرگ_مارکواردت

مقدمه

وجود داشته باشند. معمولاً افزایش فشار موجب می‌شود که هیدرات‌های گازی در دمای بالاتری تجزیه شوند. به عنوان مثال فشار تعادلی هیدرات متان خالص ۲/۵۱ و ۹/۶۵ مگا پاسکال در دمای ۰ تا ۱۰ درجه سانتی گراد است. برای گازهای سنگین‌تر این فشار پایین‌تر است. بنابراین فشار تعادلی کربن دی‌اکسید در ۰ درجه سانتی گراد در فشار ۹/۶۵ مگا پاسکال و در دمای ۱۰ درجه سانتی گراد در فشار ۴/۴۹ مگا پاسکال می‌باشد. هیدرات‌های گازی که توسط مخلوط‌های گازی شکل می‌گیرد اغلب توسط فشارهای تعادلی مشخص می‌شوند. در دمای ۱۰ درجه سانتی گراد فشار تعادلی برای متان حاوی ۱٪ و ۲/۶٪ پروپان به

هیدرات‌های گاز طبیعی جامد‌های بلوری هستند که ظاهری شبیه یخ دارند و جز خانواده کلاتریت‌ها محسوب می‌شوند. حفره‌های شبکه آب (میزبان) که از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب به هم متصل شده‌اند. مولکول‌های گازی (مهمان) با وزن مولکولی کم را درون شبکه خود به دام می‌اندازند. نمونه بارز این مولکول‌های گازی ترکیبات کوچکتر از پنتان موجود در گاز طبیعی از قبیل متان، اتان، پروپان و کربن دی‌اکسید می‌باشند [۱]. تحت فشار متوسط اکثریت هیدرات‌های گازی که می‌توانند تنها در دمای زیر ۲۰ درجه سانتی گراد

زغال سنگ نشان داند که آب جذب شده در سایت‌های جذب ثانویه از زغال سنگ قادر به تشکیل هیدرات متان با درجه حرارت تعادلی بوده که با هیدرات متان توده ای مطابقت دارد. به علاوه خنک کردن این آب رفتار شیشه ای مانند را نشان می‌دهد. در نهایت آنها به این نتیجه رسیدند که مناطق آب دوست از سطح زغال سنگ که در آن ترجیحا قطرات آب واقع هستند، به عنوان سایت‌های فعال هسته زایی ناهمگن از هیدرات متان رفتار می‌کنند [۵]. با وجود اینکه بهترین راه جهت به دست آوردن اطلاعات لازم انجام آزمایش است اما این روش همواره با محدودیت‌های روبه‌رو بوده است که از مهمترین آن‌ها می‌توان به وقت گیر بودن و صرف هزینه اشاره کرد همچنین داده‌های تجربی برای یک سری نقاط مشخص که اندازه گیری شده‌اند مناسب است. بنابراین دو مدل ریاضی که بتواند جایگزین انجام آزمایش شوند می‌توانند منجر به صرفه‌جویی در زمان و هزینه شود. با توجه به مطالعات انجام شده تا کنون هیچ مدلی که بتواند شرایط تشکیل هیدرات را در زغال سنگ پیش‌بینی کند ارائه نشده است. هدف این مطالعه ارائه‌ی مدل‌های ریاضی و مقایسه این دو مدل است تا بتواند شرایط تشکیل هیدرات در زغال سنگ را به خوبی پیش‌بینی کند. غیائی و همکارانش [۶] توسط الگوریتم لونیبرگ _ مارکوارت و بهادری و همکارانش [۷] به کمک ماتریس وندرمونده از جمله مدل‌های خوبی هستند که می‌توانند شرایط تشکیل هیدرات را پیش‌بینی کنند. بنابراین مدل‌های ارائه شده در این کار بر اساس ماتریس وندرمونده و الگوریتم لونیبرگ _ مارکوارت بنا نهاده شده است.

ارایه مدل بر اساس ماتریس وندرمونده

ماتریس وندرمونده مطابق رابطه‌ی (۱) ماتریسی است که

شامل ترم‌های هندسی تصاعدی در هر سطر باشد [۸]:

$$V = \begin{bmatrix} 1 & x_0 & x_0^2 & \dots & x_0^n \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^n \\ 1 & x_2 & x_2^2 & \dots & x_2^n \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_m & x_m^2 & \dots & x_m^n \end{bmatrix} \quad (1)$$

ترتیب ۴/۳۶ و ۳/۱ مگا پاسکال می باشد [۲]. هیدرات های گازی متان اساسا در طبیعت فراوان است. همان طوری که بیان شد هیدرات در محل هایی که فشار و دمای مناسب وجود داشته باشد، تشکیل می شود و از این رو کاوش های آن در مناطق سردی مثل قطب و کانادا و منطقه سبیری و نیز کف اقیانوس ها در جریان است. این از آن جهت است که از هیدرات گازی به عنوان منبع عظیم برای تامین انرژی یاد می شود. محدوده عمق مربوط به ثبات هیدرات های گازی ^۱ GHSZ نامیده می شود که حداقل عمق لازم برای وجود هیدرات در دریا های شمال ۲۰۰ متر و برای مناطق استوایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ متر است [۳]. زغال سنگ یکی از رایج ترین سوخت های فسیلی است که از مواد آلی در طول میلیون ها سال تشکیل می شود فرآیند زغالی شدن یک سیر تکاملی است که به وسیله پوسیدگی مواد آلی در باتلاق ها ایجاد می شود. این فرآیند یک ساختار چند سطحی پیچیده از مواد کربنی است که شامل درشت مولکول هایی با هسته آروماتیکی هستند که با گروه های مختلف کاربردی (کربوکسیل و کربونیل و.....) شکل گرفته شده است. با افزایش درجه زغال سنگ محتوای کربن های حاوی آروماتیک رشد می کنند و باعث میشود این گروه ها کاربرد ویژه ای را پیدا کنند. به طور کلی سطح زغال سنگ شامل مناطق به شدت آبگریز، ضعیف آبگریز و آبدوست است. سطح زغال سنگ ماهیتی متخلخل با ساختار شیمیایی متنوع است که یک ماده جاذب بسیار عالی به شمار می رود. گاز و آبی که در زغال سنگ وجود دارند تقریبا نشان دهنده جذب سطحی کامل هستند. زغال سنگ معمولا حاوی ۹۰ تا ۹۷ درصد از متان با مواد افزودنی از هیدرو کربن های سبک ($C_1 - C_4$) کربن دی اکسید، هیدروژن و نیتروژن است. به طور کلی متان به سه صورت در بستر زغال سنگ پذیرفته می شود: به صورت ماکرو مولکول های آزاد، جذب و محلول در آب خالص [۴].

تا کنون مطالعاتی که در مورد شرایط تشکیل هیدرات در زغال سنگ صورت گرفته به صورت آزمایشگاهی بوده است. ویاجسلاو اسمیرنوف و همکارانش با بررسی تشکیل هیدرات در

¹ gas hydrate stability zone

$$B = b_1 + b_2w + b_3(w^2) + b_4(w^3) \quad (10)$$

$$C = c_1 + c_2w + c_3(w^2) + c_4(w^3) \quad (11)$$

$$D = d_1 + d_2w + d_3(w^2) + d_4(w^3) \quad (12)$$

در رابطه (۸) دمای تشکیل هیدرات، P فشار تشکیل هیدرات و w درصد وزنی آب موجود در هیدرات می باشد.

ارائه مدل براساس الگوریتم لونبرگ - مارکوارت

الگوریتم لونبرگ مارکوارت دارای همگرایی با سرعت بالا است که برای یافتن کمینه‌ی یک تابع غیر خطی چند متغیره که به عنوان یک روش استاندارد برای حل مساله کمینه مربعات برای توابع غیر خطی استفاده می شود.

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^m [y_i - f(x_i, \beta)]^2 \quad (13)$$

مانند سایر الگوریتم ها، الگوریتم لونبرگ مارکوارت یک روش تکراری است. در صورتی که حدس اولیه تا حدودی نزدیک به راه حل نهایی باشد با کمترین مقدار تکرار الگوریتم همگرا میشود. در هر مرحله تکرار پارامتر برداری β توسط یک برآورد جدید $\beta + \delta$ جایگزین شده است. برای تعیین δ تابع $f(x_i, \beta + \delta)$ را به منظور خطی سازی به شرح زیر تخمین زد:

$$f(x_i, \beta + \delta) \approx f(x_i, \beta) + J_i \delta \quad (14)$$

$$J = \frac{\partial f(x_i, \beta)}{\partial \beta} \quad (15)$$

که در آن J شیب f باتوجه به β است.

در بالا تقریب مرتبه اول تابع $f(x_i, \beta + \delta)$ میدهد:

که دترمینان این ماتریس به صورت زیر است [۹]:

$$\text{Det}(V) = \prod_{1 \leq i < j \leq n} (\alpha_j - \alpha_i) \quad (2)$$

یکی از بیشترین کاربردهای این ماتریس در تعیین ثوابت یک چندجمله‌ای است [۱۰]:

$$P_n(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (3)$$

نحوه کار این ماتریس به این صورت است که $n + 1$ نقطه را درون بایی می کند و یک سیستم خطی از معادلات را تشکیل می دهد:

$$P_n(x_0) = y_0 \Rightarrow a_0 + a_1x_0 + a_2x_0^2 + \dots + a_{n-1}x_0^{n-1} + a_nx_0^n = y_0 \quad (4)$$

$$P_n(x_1) = y_1 \Rightarrow a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + \dots + a_{n-1}x_1^{n-1} + a_nx_1^n = y_1 \quad (5)$$

: : :

$$P_n(x_n) = y_n \Rightarrow a_0 + a_1x_n + a_2x_n^2 + \dots + a_{n-1}x_n^{n-1} + a_nx_n^n = y_n \quad (6)$$

که فرم ماتریسی آن به صورت زیر است:

$$\begin{bmatrix} 1 & x_0 & x_0^2 & \dots & x_0^{n-1} & x_0^n \\ 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^{n-1} & x_1^n \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{n-1} & x_{n-1}^2 & \dots & x_{n-1}^{n-1} & x_{n-1}^n \\ 1 & x_n & x_n^2 & \dots & x_n^{n-1} & x_n^n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_{n-1} \\ a_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_0 \\ y_1 \\ \vdots \\ y_{n-1} \\ y_n \end{bmatrix} \quad (7)$$

در این مدل پیش بینی دمای تشکیل هیدرات بر اساس تابعی از فشار، درصد وزنی آب موجود در نمونه ارایه شده است. با توجه به مدل ارائه شده توسط بهادری و همکارانش [۷] در پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات توسط ماتریس و ندرمونده، در این مطالعه رابطه‌ی (۸) پیشنهاد شد:

$$\ln T = A + \frac{B}{P} + \frac{C}{P^2} + \frac{D}{P^3} \quad (8)$$

که:

$$A = a_1 + a_2w + a_3(w^2) + a_4(w^3) \quad (9)$$

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{the actual value} - \text{predicted value})^2}{n} \quad (20)$$

$$MEAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\text{predicted value} - \text{actual value}|}{\text{actual value}} * 100 \quad (21)$$

$$MIPE = \frac{\min|\text{predicted value} - \text{actual value}|}{\text{actual value}} * 100 \quad (21)$$

$$(22)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{(i,exp)} - Y_{(i,model)})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{(i,exp)})^2}$$

نتایج و بحث

در این تحقیق تلاش شده است مدل های مناسبی برای پیش بینی دمای تشکیل هیدرات در زغال سنگ از داده های استخراج شده در مطالعات آزمایشگاهی صورت گرفته توسط ویاجسلاو اسمیرنوف و همکارانش صورت گیرد [۵]. همانطور که گفته شد دو مدل ماتریس و ندرمونده و مدل الگوریتم لونیبرگ _ مارکوارت از جمله مدل های مناسب برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات هستند. در این مدل ها فشار و درصد وزنی آب موجود در زغال سنگ به عنوان متغیر مستقل و دمای تشکیل هیدرات را متغیر وابسته در نظر گرفته شده است. با توجه به روابط گفته شده جدول های ۱ و ۲ به ترتیب نشان دهنده مقادیر ثابت محاسبه شده توسط ماتریس و ندرمونده و مقادیر محاسبه شده توسط الگوریتم لونیبرگ _ مارکوارت هستند.

$$S(\beta + \delta) \approx \sum_{i=1}^m (y_i - f(x_i, \beta) - J_i \delta)^2 \quad (16)$$

گرفتن مشتق نسبت به δ و تعیین در نقطه صفر رابطه زیر را میدهد:

$$(J^T J) \delta = J^T [y - f(\beta)] \quad (17)$$

(3)

J ماتریس ژاکوبین است. این مجموعه معادلات خطی برای δ حل می شود.

لونیبرگ معادله قبل را به صورت زیر بهینه سازی کرد:

$$(J^T J) \delta = J^T [y - f(\beta) (J^T J + \lambda I) \delta = J^T [y - f(\beta)] \quad (18)$$

که در آن λ ، ماتریس واحد است، که به منظور افزایش مقدار δ ، ارامتر برداری β تخمین زده شده است.

بر اساس آزمایش و مدل حاصل از غیائی و همکارانش [۶] دما را متغیر وابسته و فشار و درصد وزنی آب موجود در نمونه را متغیرهای مستقل در نظر می گیریم و رابطه ی چند جمله ای (۱۹) را مبنای مدل سازی خود قرار می دهیم:

$$T = A_0 + A_1 \times (w) + A_2 \times (w)^2 + A_3 \times \ln(P) + A_4 \times (\ln(P))^2 + A_5 \times (w) \times \ln(p) \quad (19)$$

به منظور ارزیابی صحت و دقت مدل ها از پارامترهای آماری چون متوسط مربعات خطا $(MSE)^2$ ، میانگین خطای مطلق $(MEAE/\%)^3$ ، حداکثر مطلق خطا $(MAPE/\%)^4$ و همچنین حداقل مطلق خطا $(MIPE/\%)^5$ و ضریب تعیین $(R^2)^6$ استفاده شد [۱۳، ۱۴]:

² Mean Squared Error

³ Mean absolute error

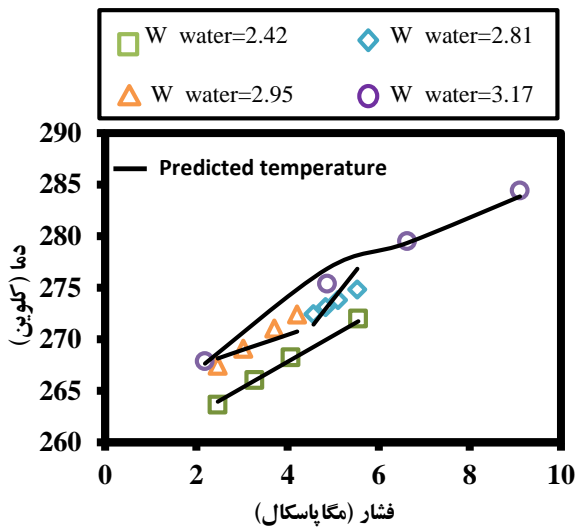
⁴ Maximum absolute percentage error

⁵ minimum absolute percentage error

⁶ Coefficient of Determination

جدول ۲. مقادیر ثابت رابطه (۱۹)

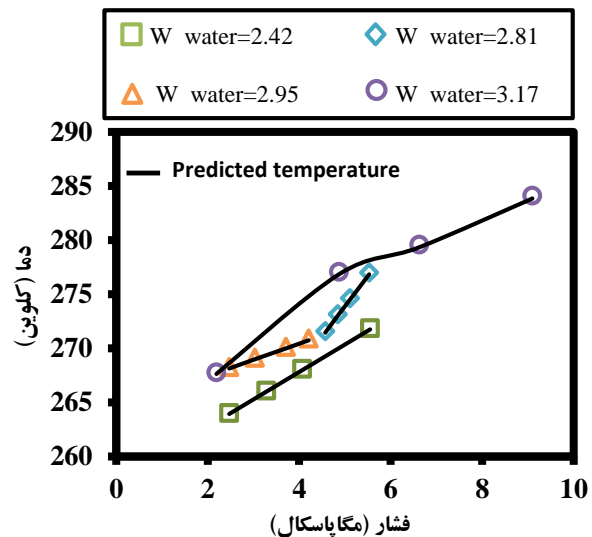
مقدار	ثابت	مقدار	ثابت
۱/۱۷۱	a_3	۲۳۰/۶	a_0
۳/۵۳۵	a_4	۱۶/۰۸	a_1
-۰/۰۴۱۱۵	a_5	-۱/۶۶۱	a_2



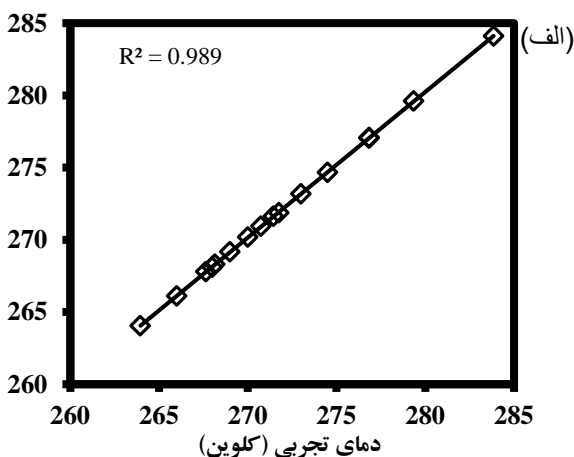
شکل ۲: مقایسه داده‌های تجربی و داده‌های تخمین زده شده توسط مدل جدید (۲)

شکل ۳ نشان دهنده رگرسیون مدل جدید ۱ و مدل جدید ۲ می‌باشد. همان طور که در اشکال زیر مشاهده می‌شود دقت رگرسیون مدل جدید ۱ از مدل جدید ۲ در توافقی نسبتاً بهتری با داده‌های تجربی قرار دارند.

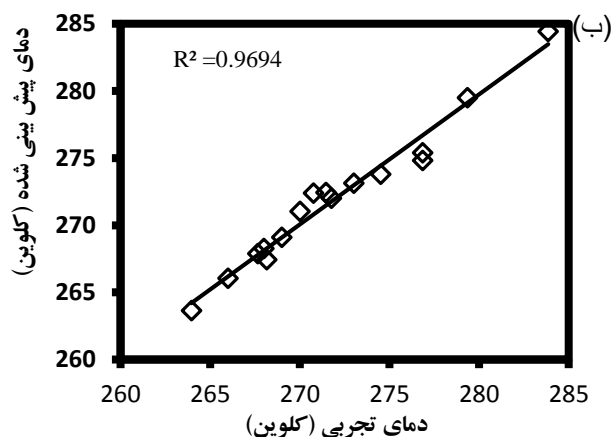
با مشاهده شکل‌های ۱ و ۲ می‌توان داده‌های تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط هر یک از مدل‌های ماتریس و ندر موند (مدل جدید ۱) و الگوریتم لونبرگ - مارکوارت (مدل جدید ۲) را مورد مقایسه قرار داد.



شکل ۱: مقایسه داده‌های تجربی و داده‌های تخمین زده شده توسط مدل جدید (۱)



مقدار	ثابت
-۴۹۰/۹۰۰۵	a_1
۵۳۱/۸۶۲۸	a_2
-۱۸۸/۶۲۹۲	a_3
۲۲/۱۶۸۱	a_4
۵۹۵۰/۰۶۶۱	b_1
-۶۳۷۱/۸۹۷	b_2
۲۲۵۹/۰۱۰۹	b_3
۲۶۵/۳۸۳۴	b_4



شکل ۳: نمایش دقت پیش بینی دمای تشکیل هیدرات (الف) ماتریس و ندرمونده (ب) الگوریتم لونبرگ-مارکوارت

جدول ۳: نتایج آنالیز خطا برای مدل جدید ۱ و مدل جدید ۲

درصد وزنی آب موجود در نمونه	%MSE		MEAE%		MIPE %		MAPE%	
	مدل جدید ۱	مدل جدید ۲	مدل جدید ۱	مدل جدید ۲	مدل جدید ۱	مدل جدید ۲	مدل جدید ۱	مدل جدید ۲
۲/۴۲	۰/۰۱۰۳	۰/۰۵۶۲	۰/۰۳۷۸	۰/۰۸۰۵	۰/۰۴۲۱	۰/۱۱۵۵	۰/۰۳۲۵	۰/۰۱۷
۲/۸۱	۰/۰۲۷۷	۱/۴۰۷۲	۰/۰۶۰۸	۰/۳۵۰۰	۰/۰۶۲۲	۰/۷۳۵	۰/۰۵۹۵	۰/۰۴۵
۲/۹۵	۰/۰۲۵۶	۱/۰۷۷۸	۰/۰۵۹۱	۰/۳۲۳۸	۰/۰۶۵۸	۰/۶۰۷	۰/۰۵۰۲	۰/۰۰۳
۳/۱۷	۰/۰۵۰۶	۰/۶۳۲۱	۰/۰۷۹۰	۰/۲۱۶۰	۰/۰۹۲۷	۰/۵۲۷	۰/۰۵۲۲	۰/۰۵۳
مجموع	۰/۰۲۸۶	۰/۷۹۳۳	۰/۰۵۹۲	۰/۲۴۲۶	۰/۰۹۲۷	۰/۷۳۵	۰/۰۳۲۵	۰/۰۱۷

نتیجه گیری

حضور هیدرات‌های گاز در زغال سنگ می‌تواند بر فیلتراسیون، خواص مکانیکی و حرارتی آن، و همچنین القاء ناهنجاری حرارتی و فشاری محلی تاثیر گذارد. در نتیجه در این مطالعه سعی بر آن شده است که مدل‌های مناسبی برای پیش بینی رفتار دمای تشکیل هیدرات در زغال سنگ ارائه شود. نتایج مدل‌های به دست آمده نشان می‌دهند که میزان خطا و رگرسیون در هر دو مدل رضایت بخش بوده مخصوصاً خطای الگوریتم لونبرگ-مارکوارت که با درصد خطای مناسب مدل مطلوبی می‌باشد. با توجه به مطالعات انجام شده تا کنون هیچ مدل

جهت بررسی بیشتر میزان صحت نتایج به دست آمده به بررسی محاسبه آنالیز خطا پرداخته می‌شود که این نتایج به صورت جداگانه در جدول ۳ گزارش شده است. میزان خطاهای بدست آمده در مدل جدید ۱ از مدل جدید ۲ کم تر بوده و نشان می‌دهد که مدل جدید ۱ از مدل جدید ۲ از دقت بالاتری برخوردار است.

of the American Statistical Association, Vol.101,119–137,2006

[11].James W. Haefner (1996), Modeling Biological Systems: Principles and Applications, Springer. pp. 186–189.

[12].Lehmann, E. L.; Casella, George (1998), Theory of Point Estimation (2nd Ed.), New York: Springer.

[13].Montgomery, D. C.; Runger, G. C, Applied Statistics and Probability for Engineers, Student Solutions Manual, John Wiley and Sons: New York, 2006.

[14].Montgomery, D. C, Introduction to Statistical Quality Control, John Wiley and Sons: New York,2008.

جامعی ارایه نشده است که بتواند رفتار تشکیل هیدرات را در زغال سنگ پیش بینی کند از این رو این مدل می تواند جایگزین آزمایشات گوناگون و بسیاری شود و در هزینه و زمان صرفه جویی شود.

منابع

[1].Khosravani, E. Moradi, Gh., Sajjadifar, S., " An accurate thermodynamic model to predict phase behaviour of clathrate hydrates in the absence and presence of methanol based on the genetic algorithm", J. Chem. Thermodynamics, Vol.57, pp. 286–294, 2013

[2].Sloan ED, Koh CA. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. Boca Raton (London, New-York): CRC Press; 2008.

[3].Makogon YF, Holditch SA, Makogon TY. Natural gas-hydrates — a potential energy source for the 21st Century. J Petrol Sci Eng, Vol.56, pp. 14–31, 2007

[4].Rice DD. Composition and origin of coal bed gas.

<<http://archives.datapages.com/data/specpubs/mineral1/data/a180/a180/0001/0150/0159.htm>> [last accessed May 14, 2015].

[5].Vyacheslav G. Smirnov, Andrey Yu. Manakov, Elissa A. Ukraintseva, Galina V. Villevald, Tamara D. Karpova, Valeriy V. Dyrdin, Sergey Yu. Lyrshchikov, Zinfer R. Ismagilov, Irina S. Terekhova, Andrey G. Ogienko, Formation and decomposition of methane hydrate in coal, Fuel, 166 ,pp, 188–195 ,2016

[6].Ghiasi.M.M, Initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases based on new empirical correlation, Natural Gas Chemistry, Vol.21, pp. 508-512 ,2012.

[7].Bahadori A., Vuthaluru H.B.:A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases, Natural gas chemistry, Vol.18, pp, 453-457 2009

[8].Fulton, W. & Harris, J. (1991), Representation theory: A first course, graduate texts in mathematics, readings in mathematics (Volume 129), New York: Springer-Verlag.

[9].Horn, R.A. & Johnson, C.R. (1991), Topics in matrix analysis (Section 6.1), UK: Cambridge University Press.

[10].Bair, E., Hastie, T., Paul, D., & Tibshirani, R., Prediction by supervised principal components, Journal

Modeling of hydrate formation temperature in coal

Mohammad mehdi Abbas^{a*}, allahyar Daghandan^b, Atefeh Azin Tajani^c

^a *Masters student, Guilan university, Chemical engineering*

^b *member of professoriate, Guilan university, Chemical engineering*

^c *Masters student, Guilan university, Chemical engineering*

Abstract:

the subject of this paper is to predict models for conditions of methane hydrate formation from absorbed water on coal surface using vandermunde matrix and levenberg-marcoardet algorithm. hydrates are new forms of gas and water existence in coal. The presence of gas hydrates in coal can affect on filtration, its mechanical and thermal properties and also can affect on thermal abnormalities infusion and local pressure. formation of gas hydrates from water adsorbed on the particle surface can occur not only in carbonic materials but also in deeper layers which are rich of organic compounds. therefore, conditions of hydrate formation in coal can be very useful. in this paper, the presented model is based on vandermunde matrix and levenberg-marcoardet and experimental data of bituminous coal have been used. at the end of the process, experimental and predicted data were compared, and regression and error analysis showed well accordance between experimental and predicted data.

Keywords: Gas hydrates¹; Hydrate formation temperature²; Modeling³; Vandrmvndh Matrix⁴; Levenberg_Marquart algorithm

*Corresponding author: m_a2510@yahoo.com

سنتر نانو ساختار هسته پوسته $Fe_3O_4@SiO_2@CeO_2$ جهت کاربرد در حذف آلاینده

های رنگی

فاطمه ضیالالدینی^{*}، فریبا فتحی راد، طیبه شمس پور

بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

چکیده: در کار حاضر، نانو ساختار هسته پوسته $Fe_3O_4@SiO_2@CeO_2$ با استفاده از روش رسوبگیری همگن سنتز شد. صحت ترکیبات سنتزی توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه تاکنون ساختارهای هسته پوسته به طور گسترده ای در حذف رنگ های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته اند، توانایی ساختار هسته پوسته سنتزی به منظور حذف آلاینده های رنگی صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد نانو ساختار $Fe_3O_4@SiO_2@CeO_2$ به خوبی می تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست کارا برای حذف رنگ های صنعتی از جمله متیل اورانژ مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر این نتایج حاکی از این است که بهینه سازی پارامترهای مختلف می تواند باعث بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی این نانو ساختار شود.

واژه های کلیدی: ترکیبات نانو ساختار، نانو ساختارهای هسته پوسته، حذف رنگ

مقدمه

هم متفاوت هستند. با تغییر در مواد تشکیل دهنده یا تغییر نسبت هسته به پوسته می توان به خواص این مواد بهبود بخشید. علاوه بر بهبود خواص، نانو ذرات هسته پوسته از جنبه اقتصادی نیز اهمیت دارند زیرا می توان مواد با ارزش را توسط یک ماده ارزان قیمت پوشش داد و باعث کاهش مصرف آن شد. پوشش دهی روی هسته پوسته به منظور افزایش سطح، اصلاح سطح، افزایش عملکرد، پایداری هسته و کاهش در مصرف مواد گران قیمت و... است. نانو ساختارهای هسته پوسته کاربردهای گسترده ای در زمینه الکترونیک، اپتیک، کاتالیست و فوتوکاتالیست دارند [۲]. توسعه سریع روش های تولید نانو ساختارهای هسته پوسته

پایه اصلی نانو تکنولوژی بر استفاده از مواد است. مواد نانو ساختار به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و اندازه کوچکشان دارای خواص فیزیکی- شیمیایی ویژه ای هستند و به طور گسترده ای در صنایع مختلف از جمله صنعت نساجی، الکترونیک، در صنعت ساختمان، زیست پزشکی، داروسازی و... مورد استفاده قرار می گیرند [۱].

نانو ساختارهای مرکب متشکل از یک هسته (ماده داخلی) و یک پوسته (لایه بیرونی) می باشند. خواص این نانو ساختارها ناشی از مواد هسته یا پوسته است که در برخی موارد این دو از

*نویسنده مسئول: fatemezia@yahoo.com

سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن از روش همرسوبی استفاده شد. برای این منظور ابتدا نمک های آهن دو و سه ظرفیتی در آب مقطر حل شد. سپس محلول ۲۰٪ بازی هیدروکسید آمونیوم به آهستگی به محلول قبلی اضافه گردید و مقدار pH در گستره ۸ تا ۹ کنترل شد. رسوب سیاه رنگ حاصل به روش ته نشینی به کمک آهنربا از محلول جدا و در آن خلأ قرار گرفت، تا پودر سیاه رنگ نانوذرات خشک شود.

سنتز نانوذرات SiO_2

در سنتز نانوذرات SiO_2 از روش همرسوبی استفاده شد. برای سنتز نانو ذرات ابتدا آمونیاک غلیظ به اتانول اضافه شد. تترا اتیل اورتو سیلیکات به محلول فوق اضافه گردید. محلول به مدت یک ساعت در دمای اتاق نگه داشته شد، سپس در آن قرار گرفت تا پودر سفید رنگ نانوذرات خشک شود.

سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$

برای سنتز این نانوذرات از روش stober استفاده شد. مرحله اول پودر Fe_3O_4 به همراه اتانول به بالن منتقل شد. سپس آمونیاک به آن اضافه شد. در مرحله دوم تترا اتیل اورتو سیلیکات به اتانول اضافه شد. این محلول قطره قطره به محلول مرحله یک اضافه گردید. رسوب حاصل در دمای محیط خشک گردید.

روش سنتز نانو ساختار هسته پوسته

$Fe_3O_4@SiO_2@CeO_2$

برای سنتز $Fe_3O_4@SiO_2@CeO_2$ از روش رسوبگیری همگن استفاده شد. در مرحله اول $Fe_3O_4@SiO_2$ همراه با اتیلن گلیکول ۸۵٪ به مدت ۵ دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفت. در مرحله دوم محلول سریم سولفات ۴ آب قطره قطره به محلول مرحله اول اضافه شد و در همان حالت هم زده شد. در آخر، آمونیاک ۳ مولار قطره به محلول در حال هم خوردن اضافه شد. رسوب حاصل با آهنربا جدا و در آن خلأ خشک شد.

نتایج و بحث

مشخصه یابی نانو ساختارهای سنتزی

موجب پدیدار شدن انواع پیشرفته نیمه هادی های نانومقیاس شده است. ویژگی های منحصر به فرد این ساختارها موجب شده تا اهمیت و نقش فتوکاتالیستی این ترکیبات نیز در حوزه هایی نظیر محیط زیست، کنترل بو، استریل کردن و انرژی های تجدید پذیر افزایش یابد [۳].

در کار حاضر نانو ساختارهای $Fe_3O_4@SiO_2$ ، SiO_2 ، Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@SiO_2@CeO_2$ با استفاده از روش رسوبگیری همگن سنتز شدند. پس از مشخصه یابی ترکیبات سنتزی، توانایی نانو ساختار هسته پوسته $Fe_3O_4@SiO_2@CeO_2$ به عنوان فتوکاتالیست در فرایند حذف آلاینده های رنگی صنعتی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

لیست مواد مصرفی

الف) سولفات آهن دو ظرفیتی ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)، کلرید آهن سه ظرفیتی ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، اتانول، آمونیاک غلیظ، هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH)، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، سریم سولفات ۴آب، اتیلن گلیکول و سود (NaOH).

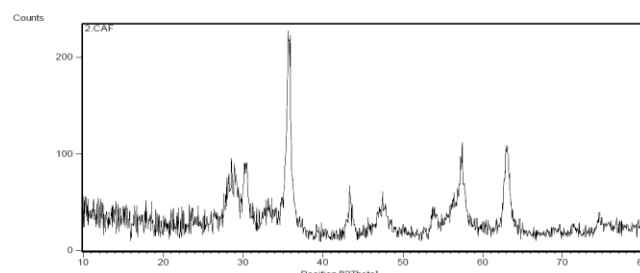
لیست تجهیزات مورد استفاده

آهنربا نئودیمیم بلوکی ساخت کشور ایران، آن خلأ مدل YVO 500-32 ساخت شرکت یاران بهگزین پارسا کشور ایران، ترازوی دیجیتال مدل ۲۱۰- LIBROR AEU با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم ساخت شرکت شیمادزو ژاپن، pH متر دیجیتالی مدل ۸۲۷ متر با الکترو د ترکیبی کالومل - شیشه ساخت کشور سوئیس، هیتر مجهز به همزن مغناطیسی مدل ۳۴۵۳۲ ساخت Cenco Instrumenten b.v کشور هلند، حمام فراصوت مدل PK-255-H ساخت شرکت بندلین آلمان، کلیه ظروف شیشه ای از نوع براند ساخت کشور آلمان، طیف سنج Tensor-27 ساخت کشور آلمان جهت ثبت طیف تبدیل فوریه مادون قرمز، کوره، اسپکترو فو تو متری مرئی - فرابنفش.

بررسی ساختار کریستالی و خلوص فازی

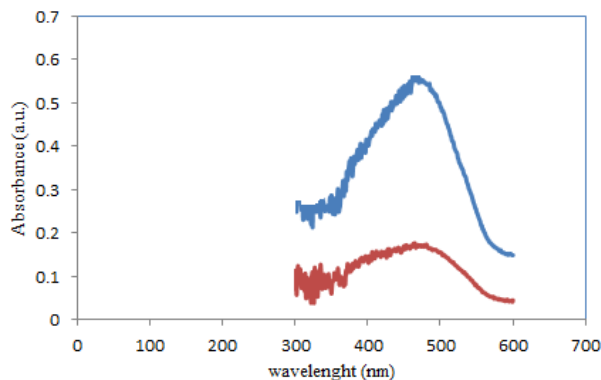
شکل ۱ الگوی XRD نانوساختار هسته

پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود پوشش دهی سطح نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ با CeO_2 به وسیله حضور پیک های CeO_2 تایید می شود.



شکل ۱- الگوی XRD نانوساختار هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$

تر در حضور نانوساختار هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$ می باشد. همانطور که در شکل دیده می شود، در حضور نانوساختار حذف رنگ انجام می پذیرد. که با بهینه سازی پارامترهای مختلف می توان راندمان حذف رنگ را افزایش داد.



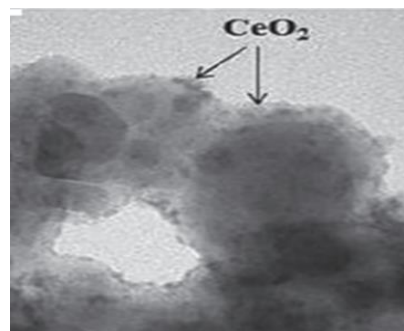
شکل ۱۰- طیف UV-Vis محلول متیل اورانژ. منحنی قرمز رنگ در عدم حضور و آبی رنگ در حضور نانوساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$

نتیجه گیری

امروزه فعالیت های فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات هسته پوسته دارای فناوری پیشرفته و با قابلیت کاربردهای محیطی گسترده شامل تصفیه هوا، تصفیه آب، فاضلاب با گندزدایی آب و پالایش پسماندهای خطرناک هستند. هزینه فتوکاتالیست و سمیت، از جمله محدودیت های برخی مواد در تصفیه آب است. نانوساختار هسته پوسته نیمه هادی از این نظر مطلوب بوده و در حال توسعه به منظور استفاده های وسیع می باشد. از آن جایی که تخریب آلاینده های آلی نظیر رنگ های صنعتی، که اثر زیان آوری در زندگی انسان دارد، در مقیاس وسیعی هدف تحقیقات جهان علمی قرار گرفته است، نانو ساختار هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$ سنتز و صحت محصول توسط آنالیزهای مختلف تأیید شد. نانوساختار هسته پوسته سنتزی به منظور فعالیت های فتوکاتالیستی جهت حذف رنگ متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز طیف سنجی ماورای بنفش- مرئی نشان داد که این نانوساختار توانایی استفاده به منظور حذف آلاینده های رنگی را دارد که با بهینه کردن پارامترهای مختلف می توان راندمان حذف رنگ را افزایش داد.

بررسی ساختار پوسته - هسته

تصویر TEM نانوذرات در شکل ۲ آمده است. نواحی کمرنگ پوسته نانوساختار و نواحی پررنگ هسته نانوساختار را نشان می دهد.



شکل ۲- تصویر TEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$

بررسی عملکرد کاتالیستی نانوساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$

به منظور بررسی توانایی نانوساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$ در حذف آلاینده های رنگی صنعتی، نانوساختار سنتزی را در محلول متیل اورانژ مورد بررسی قرار دادیم. شکل ۱۰ نشان می دهد که این نانوساختار توانایی حذف رنگ متیل اورانژ را دارد. منحنی بالاتر بدون استفاده از نانوساختار می باشد و منحنی پایین

قدردانی

وظیفه خود دانسته از تمامی اساتید محترمی که در این پژوهش مرا یاری نموده اند علی الخصوص خانم دکتر فریبا فتحی راد و خانم دکتر سلجوقی و دوست عزیزم مژده کاویانی فر کمال تشکر را داشته باشم.

منابع

1. Nanomaterials and Nanochemistry Editors: Catherine Bréchnignac PhD, Philippe Houdy PhD, Marcel Lahmani PhD ISBN: 978-3-540-72992-1 (Print) 978-3-540-72993-8 (Online)
2. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications
3. R. R.M. Mohamed, D.L. McKinney, W.M. Sigmund, Materials Science and Engineering: R Reports, 73(2012) 1–13

Synthesis of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$ nanostructure for application in colorful pollutants removal

Fateme ziaadini *, Fariba Fathirad , Tayebeh Shamspur

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Iran

Abstract

In the present work, the core shell nanostructure of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$ was synthesized by homogeneous precipitation method. The synthesized compound were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), x-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Considering that so far the core-shell nanostructures have widely been used in industrial dye removal, the ability of synthesized nanostructure for removal of industrial dye pollutants was studied. The results showed that the core shell nanostructure of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{CeO}_2$ can be used as effective photocatalyst for the removal of dye pollutants such as methyl orange. In addition, these results suggest that the optimization of various parameters can improve the catalytic performance of the synthesized nanostructure.

Keywords: Nanostructured compounds, Core-shell nanostructures, Dye removal

*Corresponding author: fatemezia@yahoo.com

حذف گلايفوسیت از آب‌های طبیعی با استفاده از زئولیت 4A اشباع شده با مس

سیامک زواره*، زهرا فرخزاد

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، ایران

چکیده: آلودگی آب‌های طبیعی با علف‌کش گلايفوسیت به عنوان یک مسئله زیست‌محیطی مورد توجه است. بنابراین، حذف موثر و انتخابی گلايفوسیت از آب از اهمیت زیادی برخوردار است. هدف از این کار، افزایش توانایی جذب زئولیت 4A برای حذف موثر و انتخابی گلايفوسیت از آب‌های طبیعی است. برای این منظور، جذب زئولیت 4A اصلاح شده با Cu^{2+} تهیه و به عنوان جاذب در حذف گلايفوسیت از آب به کار برده شد. رفتار جذبی زئولیت اصلاح شده در حذف گلايفوسیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که داده‌ها بیشتر از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند و ظرفیت جذب جاذب اصلاح شده بسیار بیشتر از زئولیت خالص در محدوده $pH=2-11$ در دمای اتاق است. جاذب اصلاح شده انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به گلايفوسیت در حضور آنیون‌های متداول آب‌های طبیعی به عنوان عوامل مداخله‌گر از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب، گلايفوسیت، جذب سطحی، زئولیت 4A

مقدمه

ارگانوفسفرها می‌باشد که در بازار با نام‌های تجاری مختلف وجود دارند. گلايفوسیت غیر قابل تبخیر و در مقابل نور و هوا پایدار است. گلايفوسیت یک علف‌کش سیستمیک و غیر انتخابی است که در برابر انواع علف‌های هرز به صورت محلول آبی موثر است و به طور گسترده برای گیاهان یک سالانه و چند سالانه در باغات و زمین‌های زراعی و غیر زراعی مثل گیاهان چوبی و علف‌های هرز پهن برگ استفاده می‌شود [۲]. این ترکیب می‌تواند از طرق مختلف وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و آن‌ها را آلوده نماید. حضور این ترکیب در منابع آب‌های طبیعی مورد مطالعه

امروزه به طور وسیعی از سموم دفع آفات نباتی برای افزایش تولید محصولات کشاورزی با توجه به افزایش روز افزون تقاضای این محصولات استفاده می‌شود، این سموم می‌توانند از راه‌های مختلف وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و آن‌ها را آلوده نمایند. یک دسته‌ی مهم از این سموم کشاورزی، ترکیبات ارگانوفسفرها هستند که به طور وسیعی به عنوان علف‌کش و حشره‌کش در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. گلايفوسیت علف‌کش متداول و پر مصرف از ترکیبات

گلایفوسیت، زئولیت 4A، سود، اسید کلریدریک

روش‌های تعیین ویژگی جاذب‌ها

SEM

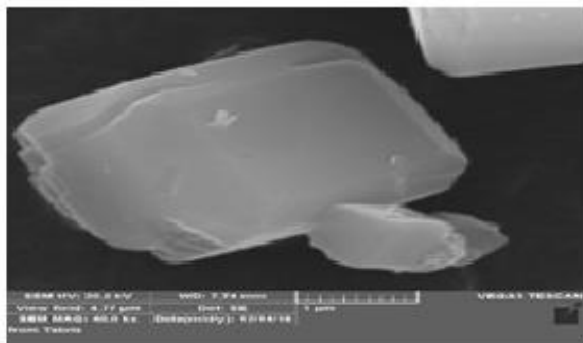
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از یک باریکه‌ی الکترونی پر انرژی برای تولید سیگنال‌های مختلف در سطح نمونه‌های جامد استفاده می‌کند. سیگنال‌هایی که از برهمکنش بین نمونه و الکترون ساطع می‌شوند حاوی اطلاعاتی درباره مورفولوژی سطح می‌باشند. در کار حاضر برای مشاهده‌ی مورفولوژی سطح جاذب از SEM استفاده شد.

FTIR

طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. ساختار شیمیایی جاذب‌ها توسط طیف سنجی FTIR برای ارزیابی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در سطح نمونه مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM زئولیت 4A را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویر SEM زئولیت 4A

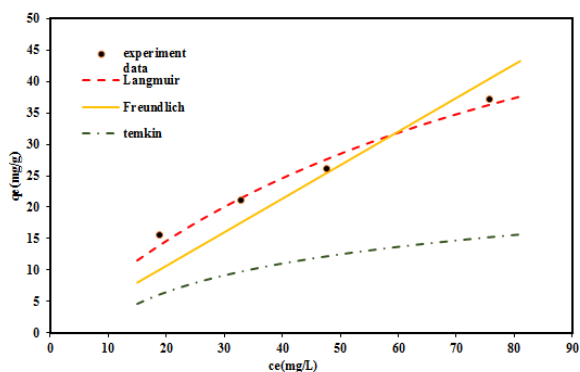
طیف FTIR زئولیت 4A در شکل ۲ نشان داده شده است. پیکی که در اطراف 1640 cm^{-1} و 3430 cm^{-1} مشاهده می‌شود به ارتعاش کششی گروه O-H موجود در زئولیت مربوط می‌شود و پیک‌های ظاهر شده در 603 cm^{-1} و 1013 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های Si-O و Al-O می‌باشند.

قرار گرفته و اثبات شده است [۳]. علف کش گلایفوسیت در آب‌های طبیعی به ویژه آب‌های آشامیدنی تأثیر بسیار نامطلوبی برای سلول‌های غدد درون ریز و سیستم عصبی مرکزی انسان ایجاد می‌کند و خاصیت سرطان‌زایی آن به اثبات رسیده است [۴]. روش‌های مختلفی برای حذف علف کش گلایفوسیت از آب وجود دارد که متداول‌ترین آن‌ها عبارتند از: روش بیوشیمیایی، اکسیداسیون پیشرفته، اسمز معکوس، انعقاد و جذب سطحی. از بین این روش‌ها، فرآیند جذب سطحی به دلیل سادگی، سهولت فرآیند، کارایی بالا، هزینه پایین، مصرف انرژی پایین و انعطاف پذیری به طور گسترده برای تصفیه آب‌های آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. زئولیت‌ها در حاضر به عنوان جاذب‌های کم هزینه مورد استفاده قرار می‌گیرند. از لحاظ ساختاری زئولیت‌ها چارچوب‌هایی از آلومینوسیلیکات‌های آبدار فلزات قلیایی و قلیایی خاکی دارای ساختار سه بعدی و متخلخل هستند. بلوک اصلی زئولیت یک چهار وجهی از چهار آنیون اکسیژن است که یک سیلیسیم و یا آلومینیوم را احاطه کردند و این چهار وجهی‌ها طوری قرار گرفته‌اند که چهار اتم اکسیژن هر چهار وجهی با چهار اتم دیگر مشترک است. آنها دارای ویژگی‌های مساحت سطح بالا، پایداری حرارتی، شیمیایی و فیزیکی بالا، دهیدراته شدن بالا، هدایت الکتریکی خوب، قیمت پایین و ظرفیت تبدیلی بالا بدون تغییر ساختمانی هستند و به دو صورت طبیعی و مصنوعی هستند. امروزه کاربرد زئولیت‌های مصنوعی به دلیل خلوص بالا در صنعت بیشتر است، زئولیت‌های مصنوعی یک طیف وسیع‌تری از هم‌تایان طبیعی هستند [۶]. جاذب‌های اصلاح شده ظرفیت جذب بالاتری را برای آلاینده‌های آبی مختلف نسبت به جاذب‌های اصلاح نشده نشان می‌دهند. تقریباً همه جاذب‌ها را به منظور افزایش ظرفیت جذب و کارایی در فرآیند تصفیه می‌توان مورد اصلاح قرار داد. بنابراین جاذب‌های اصلاح شده متنوع بوده و تعدادشان بیشمار است [۷]. اخیراً برای حذف علف کش گلایفوسیت از آب‌های طبیعی از جاذب پلی‌آنیلین و کامپوزیت آن با زئولیت ZSM_5 استفاده شده است [۸].

بخش تجربی

مواد

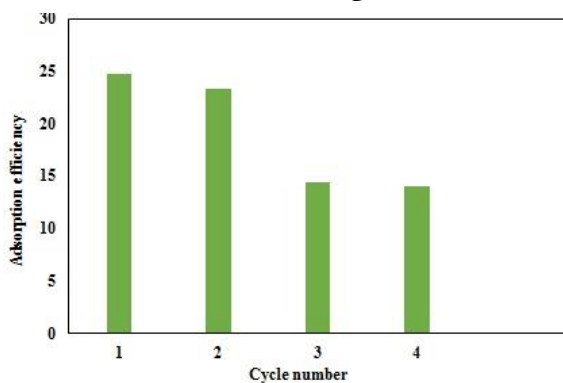
گلایفوسیت بر روی جاذب با همبستگی بیشتری از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.



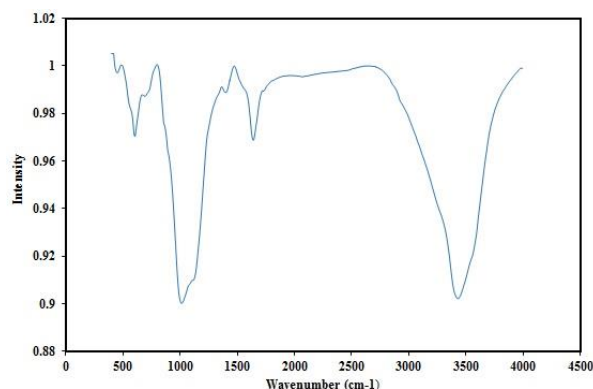
شکل ۴- انطباق داده های جذبی بر ایزوترم ها برای جاذب Cu-zeolite 4A

بررسی بازیافت مجدد جاذب Cu-zeolite 4A

در این مطالعه برای بررسی استفاده مجدد از جاذب آزمایش های واجذب به کار گرفته شد و سیکل های جاذب واجذب برای جاذب تا ۴ بار تکرار شد. نتایج حاصل در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود جاذب اصلاح شده از قابلیت احیای خوبی برخوردار است.



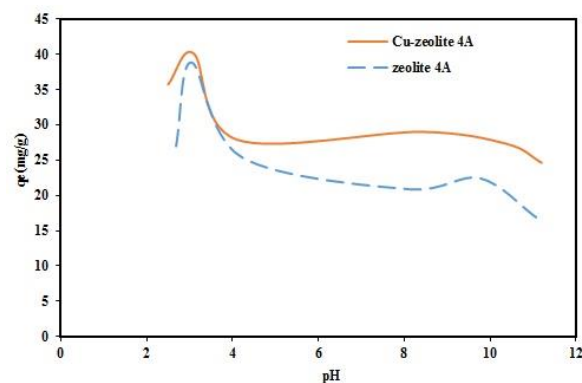
شکل ۶- راندمان جاذب جاذب Cu-zeolite 4A در سیکل های مختلف در محلول گلایفوسیت



شکل ۲ طیف FTIR مربوط به زئولیت

تأثیر pH بر روی جذب گلایفوسیت

ظرفیت جذب دو جاذب برای جذب گلایفوسیت از آب در pH ۱ تا ۱۱ در دمای اتاق بررسی شد. جذب در pH های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می گردد میزان جذب گلایفوسیت در pH=۳ برای زئولیت اصلاح شده بیشترین مقدار را دارد و همچنین ظرفیت جذب اصلاح شده در تمام محدوده pH مورد مطالعه از جاذب دیگر بیشتر است.



شکل ۳- تأثیر pH بر جذب گلایفوسیت

بررسی ایزوترم های جاذب سطحی

ایزوترم مهم ترین پارامتر در طراحی سیستم های جاذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جاذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. در مطالعه حاضر از سه مدل جاذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شده است. انطباق داده های جذبی محلول گلایفوسیت بر فرم غیر خطی ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای Cu-zeolite 4A در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که جذب سطحی

[5] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085.

[6] Jaymand, M. (2014). Conductive polymers/zeolite (nano-) composites: under-exploited materials. *RSC Advances*, 4(64), 33935-33954.

[7] Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11-24.

[8] Milojević-Rakić, M., Janošević, A., Krstić, J., Vasiljević, B. N., Dondur, V., & Ćirić-Marjanović, G. (2013). Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, 141-15.

نتیجه گیری

در این مطالعه با اصلاح سطح زئولیت 4A توسط مس، جاذب اصلاح شده با مس به طور موفقیت آمیزی سنتز شد و در حذف گلايفوسیت از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که جاذب اصلاح شده قدرت انتخاب پذیری بالایی در حضور آنیون‌های متداول موجود در آب‌های طبیعی دارد. جاذب اصلاح شده در مقایسه با زئولیت خالص در محدوده pH ۱۱ تا ۲ ظرفیت جذب بالاتری را دارد و داده‌های جذب برای جاذب اصلاح شده با ایزوترم‌های تمکین، فروندلیچ، لانگمویر تطابق داده شد و نتایج نشان داد که داده‌های جذب با ایزوترم لانگمویر هم بستگی خوبی دارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از مسئولین و دست‌اندرکاران دانشگاه مراغه بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

- [1] Pehkonen, S. O., & Zhang, Q. (2002). The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(1), 17-72.
- [2] Pernak, J., Niemczak, M., Giszter, R., Shamshina, J. L., Gurau, G., Cojocaru, O. A., ...& Rogers, R. D. (2014). Glyphosatebased herbicidal ionic liquids with increased efficacy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(12), 2845-2851.
- [3] Regnery, J., & Püttmann, W. (2010). Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. *Water Research*, 44(14), 4097-4104.
- [4] Gasnier, C., Dumont, C., Benachour, N., Clair, E., Chagnon, M. C., & Séralini, G. E. (2009). Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology*, 262(3), 184-1.

Removal of glyphosate from natural waters by using of Cu²⁺-impregnated zeolite 4A

Siamak Zavareh^{a*}, Zahra Farokhzad^a

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, Iran

Abstract: Pollution of natural waters with Glyphosate herbicides is an environmental issue of increasing concern. Therefore, effective and selective removal of Glyphosate from water is of great importance. The aim of this work is to increase the adsorption ability of zeolite 4A for effective and selective removal of Glyphosate from natural waters. For this purpose, Cu²⁺-impregnated zeolite 4A was prepared and employed as adsorbent for removal of Glyphosate from water. Adsorption behavior of the modified adsorbent for removal of Glyphosate was studied. The results showed that the data followed Langmuir model. The adsorption capacity for the modified adsorbent is much higher than that of neat zeolite in the pH range of 2-11 at room temperature. The modified adsorbent exhibited a high selectivity toward Glyphosate in the presence of natural waters common anions as interfering agents.

Keywords: water pollution; Glyphosate; adsorption; zeolite 4A

* Corresponding author: ss.zavareh@gmail.com

آنالیز دستگاهی فرآیند حذف رنگ Reactive blue 19 موجود در پساب با استفاده از الیاف کربن فعال

محمدسعید خضروی^{۱*}، دکتر منوچهر بهمنی^۲، دکتر محمد ابراهیم علیاء^۳، دکتر سید مسعود اعتضاد^۴

- ۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال - دانشکده شیمی - گروه شیمی تجزیه
- ۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال - دانشکده شیمی - گروه شیمی تجزیه
- ۳- مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش - گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست
- ۴- مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش - گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست

چکیده: یکی از عمده ترین مصرف کننده آب صنایع نساجی می باشد، که سبب تولید فاضلاب صنعتی بسیاری میشود. روشهای تصفیه ساده و کارآمد به منظور تصفیه فاضلاب های حاوی مواد رنگزای الی مورد توجه محققان قرار گرفته است. هدف اصلی از این تحقیق امکان استفاده از الیاف کربن فعال به عنوان یک جاذب مناسب و خوب برای جذب رنگ راکتیو آبی ۱۹ می باشد. همچنین، علاوه بر تعیین مشخصات الیاف کربن فعال (خصوصیات مورفولوژی و مشخصات بافتی آن)، اثر فاکتورهای همچون زمان تماس، pH اولیه، میزان جاذب و غلظت اولیه رنگزا بر بازدهی حذف رنگزا و دور همزن مورد بررسی قرار گرفتند نتایج نشان دهنده سطح ویژه بالای کربن فعال تهیه شده از فاضلاب های صنعتی بود. بیشینه حذف رنگزا با راندمان ۹۸٫۳ درصد از محلول در مدت زمان ۱۰ دقیقه، pH اولیه ۵، میزان جاذب معادل ۰٫۲۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۲۰ ppm با دور همزن ۶۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت.

کلید واژه ها: جذب سطحی، الیاف کربنی، راکتیو آبی ۱۹

مقدمه:

نظر به افزایش روز افزون مصرف آب در صنایع و کاربرد همزمان مواد رنگزا آلی، تولید فاضلاب های صنعتی حاوی مواد رنگزا در سالهای اخیر به شدت افزایش یافته است. [1] رنگهای سنتزی جزئی دسته مهمی از الایندهای محیط زیست میباشند که در صنایع نساجی و رنگرزی کاغذ سازی چرم ساز، به خاطر قیمت پایین و مقاومت بالا در برابر دما و نور به طور گسترده کاربرد بسیاری دارد [2-4] فاضلاب صنعت نساجی عموماً از الایندهایی مانند اسیدها بازها و ترکیبات سمی و رنگهای آلی شامل گروه های اروماتیک استخلاف دار و هترو سیکل دار، پل ازو، ری اکتیو دیسپرسیو ازو، دی ازو انتراکینون و بر پایه کمپلکس فلزی می باشند. [5-7] رنگ های ری اکتیو دسته ای از رنگ های اند که بطور گسترده در صنعت استفاده میشوند و به خاطر درخشندگی و رنگ آمیزی خوب و راحت مورد استفاده بسیار قرار گرفته اند [8] حدود نیمی از رنگهای ری اکتیو به کار رفته در صنعت نساجی بطور مستقیم وارد فاضلاب کارخانه ها میشوند [9] در صورتی که مواد رنگزا وارد منابع آب شوند باعث ایجاد بیماری های کلیوی، کبدی مغز و اعصاب میشوند و به علت داشتن گروه های حلقوی و کلریدها و فلزات سنگین ممکن است باعث جهش و سرطانزایی در بدن موجودات زنده میشود. [10,11] بسیاری از این رنگها سمی و مضر هستند و سبب مرگ آبزیان و میکرو ارگانیسم ها میشوند [12-15] بنابراین این پساب های صنعتی باید قبل از وارد شدن به محیط زیست تصفیه شوند. در حال حاضر به خاطر اهمیت کیفیت آب توجه زیادی به حذف رنگ در پساب های صنعتی شده است [16] روش

های تصفیه گوناگون شامل روشهای فیزیکی مانند جذب تبادل یونی فیلتراسیون غشایی عموماً برای رنگزدایی بدون تولید محصولات جانبی ناخواسته موثر هستند [17] روش های شیمیایی مانند انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته مانند اوزن دار کردن از لحاظ بازده کاری مقرون به صرفه نیست [18,19] روش های بیولوژیکی برای رنگزدایی مورد استفاده قرار میگیرد که زمان بر بوده و به دستگاههای گران و نیاز به تجهیزات مخصوص با صرف انرژی بالا میباشند. [20] افزون بر این، چون این رنگها حلالیت بسیار بالایی در آب دارند سبب تولید مقادیر زیادی از محصولات فرعی و پیچیده میشوند حذف آنها از پساب بسیار دشوار است [21-23] جاذب از جنس کربن فعال و بسیاری از جاذب های جدید مانند زغال سنگ، خاکستر حاصل از نیروگاه حرارتی میتوانند نسبت به سایر روش های تصفیه فیزیکی و شیمیایی برتری داشته باشند و به عنوان جاذب رنگ و فلزات سنگین به کار برده میشوند. [24-28]

الیاف کربن فعال یکی از کارآمدترین و با اهمیت ترین جاذب ها نسبت به سایر جاذب های دیگر میباشد. الیاف کربن فعال دارای منافذ بسیار فراوان و ریز با حداقل *mesoporosity* میباشد الیاف کربن فعال دارای دانسیته تراکم بالا و سطح ویژه بالا و سرعت جذب عالی و *small foot print* میباشد [29,30]

از الیاف کربن فعال میتوان در حذف فلزات سنگین [31,32] کاربرد های پزشکی [32,33] خازن ها [32-34,35] و حسگر بخار [32] منجمد کردن [31,32]

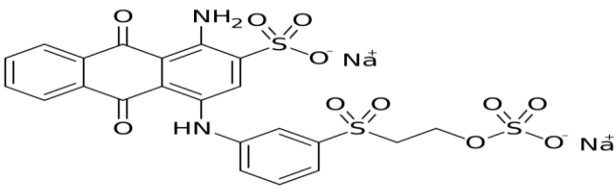
مواد و روش های:

کاتالیست [36,37] کاربردها الکترو شیمیایی [38,39] ذخیره گاز طبیعی و بیو گاز [40,41] استفاده کرد.

مواد:

در این پژوهش امکان استفاده از الیاف کربن فعال به عنوان یک جاذب برای حذف Reactive blue 19 از محلول آبی بررسی شده به منظور یافتن شرایط بهینه شرایط آزمایش، عوامل محیطی شامل pH، دما، زمان، دوز همزن، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا در پساب مورد آزمایش قرار گرفت.

ماده رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از شرکت الوان تهیه گردید. جدول ۱ بیانگر مشخصات رنگزای RB19 می باشد. جاذب مورد نظر از کمپانی جاکوبی JACOBI سوئد خریداری شد.

پارامترها	مشخصه
Name	Reactive blue 19
Symbol	RB19
Type color	Anionic
Molecular Formula:	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃
Molecular weight (g/mol)	626.54
Wavelength of maximum absorption (nm)	۵۶۸
Chemical structure of color	

جدول ۱-۱ مشخصات ماده رنگزا Reactive blue 19

روش: به منظور یافتن شرایط بهینه شرایط آزمایش، عوامل محیطی شامل pH، دما، زمان، دوز همزن، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگزا در پساب مورد آزمایش قرار گرفت.

شرایط محیطی اولیه برای شروع بهینه سازی با توجه به فاضلاب صنایع نساجی در دمای محیط آزمایشگاه با غلظت اولیه ppm ۲۰ و دور همزن ۷۰ rpm و میزان جاذب ۰٫۳ گرم در لیتر و و در بازده زمانی ۳۰ دقیقه انجام گردید. آزمایشات جذب رنگ

توسط دستگاه جارتست ساخت شرکت آکوالایتیک آلمان و سپس نمونه های به داخل فالکون ها انتقال داده شد و توسط سانتریفیوژ ذرات معلق ان ته نشین شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر میزان جذب نوری نمونه ها که بیانگر غلظت رنگزا در محلول است، تعیین گردید. میزان حذف رنگزا قبل و بعد از فرایند و گذشت زمان برای رسیدن به تعادل، اندازه گیری و بازده حذف ماده رنگزا (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد.

$$R = \frac{A_0 + A_t}{A_0} * 100 \quad (1-1)$$

A_0 : میزان جذب نوری ماده رنگزا (در طول موج مشخصه

ان، λ_{max}) در زمان صفر

A_t : میزان جذب نوری پس از گذشت زمان t

برای انجام واکنش ها از راکتور Fixed-bed استفاده شد. به این منظور سیستمی شامل یک راکتور استوانه ای به صورت ایستاده به طول ۹,۵cm و قطر داخلی ۱۲cm اجرا شد. داخل ستون توسط الیاف کربن اکتیو پر گردید به منظور ایجاد بالا بردن راندمان حذف رنگ، شرایط pH، دما، دوز همزن، مقدار جذب و غلظت اولیه رنگزا بهینه بدست آمده از عملیات پیوسته فراهم شد. پساب مصنوعی حاوی ۲۰ppm ماده رنگزا Reactive blue 19 وارد راکتور حاوی الیاف کربن اکتیو شد و میزان حذف غلظت ماده رنگزا خروجی از راکتور ور فاصله زمانی مشخص به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد سنجش قرار گرفت.

وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی:

به منظور اندازه گیری میزان جذب نوری مایعات در این تحقیق از دستگاه Visible Spectrophotometer 6300 JENWAY استفاده گردید از این دستگاه برای اندازه گیری و بررسی میزان حذف ماده رنگزا در طول آزمایش ها استفاده گردید. همچنین برای حذف ذرات معلق و عدم دخالت ذرات معلق در خواندن جذب نوری در نمونه های مورد آزمایش از دستگاه سانتریفیوژ مدل ۱۰۷۶۸ GTK، استفاده شد. به منظور تنظیم pH پساب مصنوعی، از محلول های مولار NaOH و HCL در محدوده ۳ تا ۱۱ تنظیم گردید. در این تحقیق از pH متر دیجیتالی Mettler Toledo استفاده شد.

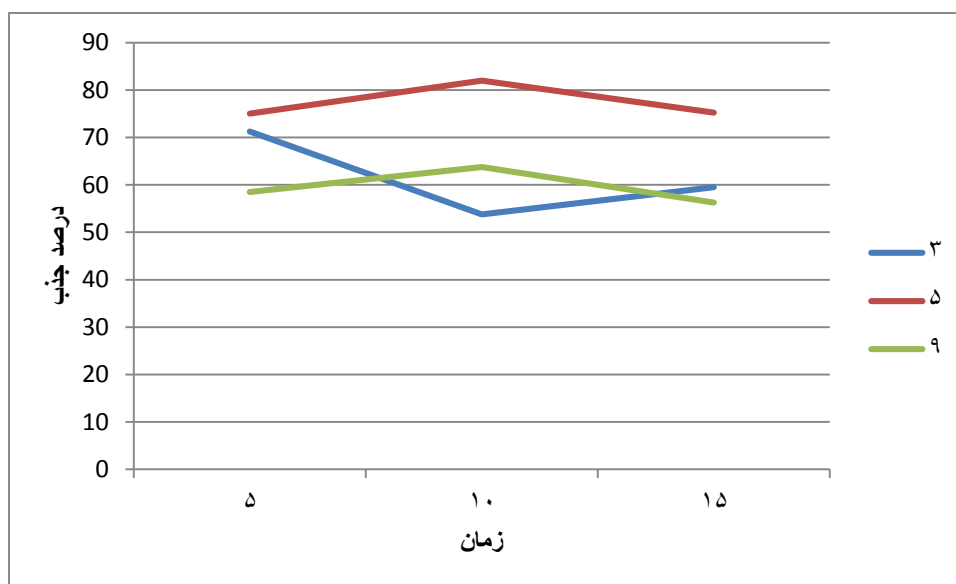
نتایج و بحث:

اثر pH:

در این مرحله به منظور بررسی اثر pH و یافتن مقدار بهینه آن، پنج عدد ارلن ۵۰۰ml با غلظت ۲۰ ppm از ماده رنگزا به طور جداگانه با pH های (۳-۵-۷-۹-۱۱) در مقدار مناسب از جاذب کربن اکتیو تهیه شد و pH محلولها با افزایش محلول های ۱ مولار HCL، NaOH تنظیم گردید و با pH متر دیجیتالی اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده از اثر pH اولیه بر میزان بازدهی در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل در مقدار ثابت غلظت اولیه رنگزا ظرفیت جذب رنگ مورد نظر بر روی الیاف کربن pH های اسیدی افزایش معنی داری میابد بیشترین حذف در مدت زمان ۱۰ دقیقه رخ میدهد پروتون موجود در محیط اسیدی میتواند تولید بار مثبت در سطح کربن نموده و مولکول های رنگ را که آنیونی هستند جذب خود کرده و سرعت

جذب را بالا ببرند و همچنین در pH های بالا، بازدهی حذف خوبی مشاهده نشده است که احتمالاً به خاطر تمایل به رقابت گروه هیدروکسیل با مولکولهای رنگ آنیونی برای جذب شدن به جایگاههای مثبت روی الیاف کربن فعال میباشد. [42,43] و

نیز اکسیداسیون ترکیبات اکسیژنی موجود در سطح میتواند موجب انتقال بار مثبت به سطح کربن فعال شود [44,45] در نتیجه بهترین راندمان حذف در $pH = 5$ مشاهده شد.

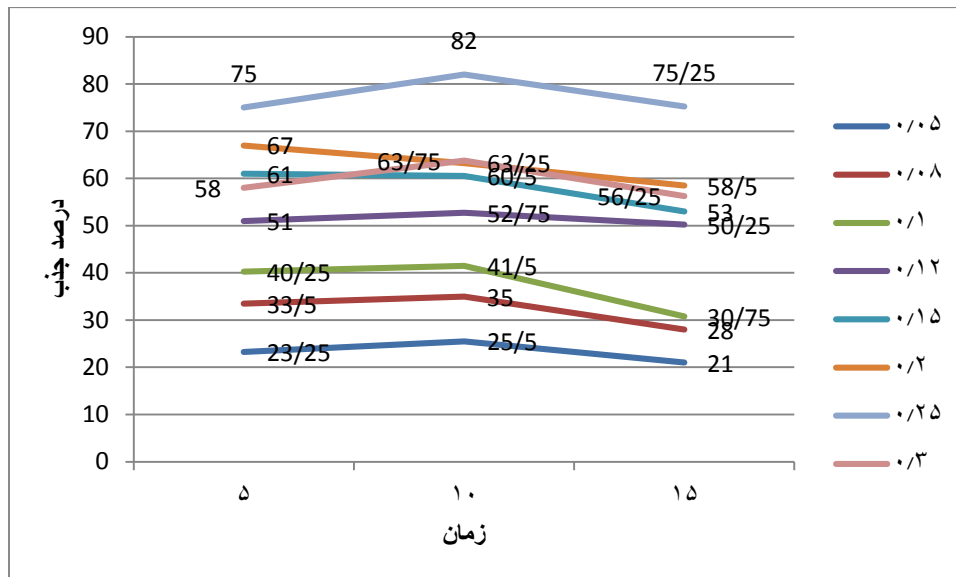


شکل ۱- اثر pH اولیه بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

بررسی اثر میزان جاذب بر میزان حذف رنگزا:

مقدار جاذب یک پارامتر مهم در مطالعات جذب است چون تعیین کننده ظرفیت جاذب است به منظور بررسی اثر میزان جاذب بر فرایند جذب رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربنی، مقادیر مختلف جاذب در محدوده ۰,۰۵ تا ۰,۳ گرم بر لیتر در شرایط $pH = 5$ و غلظت اولیه ۲۰ ppm از ماده رنگزا در مدت زمان ۲۰ دقیقه پس از شروع فرایند، در شکل شماره مشاهده شد که میزان بازدهی حذف رنگزا با افزایش میزان جاذب افزایش میابد و حداقل و حداکثر بازده بازدهی حذف

رنگزا به ترتیب ۰,۰۵ تا ۰,۲۵ گرم بر لیتر مشاهده شد که به دلیل افزایش مقدار جاذب تعداد سایت های جذب بیشتری را در اختیار ماده رنگزا قرار میدهد و احتمال گیر افتادن بیشتر ماده رنگزا را در جایگاه های الیاف کربن فعال میکند و سبب جذب رنگزا در لایه های داخلی جاذب میشود و مانع تجمع ماده رنگزا در سطوح خارجی میشود. [46] همان طور که در شکل ۲ مشاهده میشود در ابتدا راندمان حذف افزایش میابد ولی در دوز بالاتر (۰,۳) افزایشی در راندمان حذف مشاهده نشد بنابراین دوز ۰,۲۵ گرم به عنوان مقدار بهینه فرایند انتخاب شد.

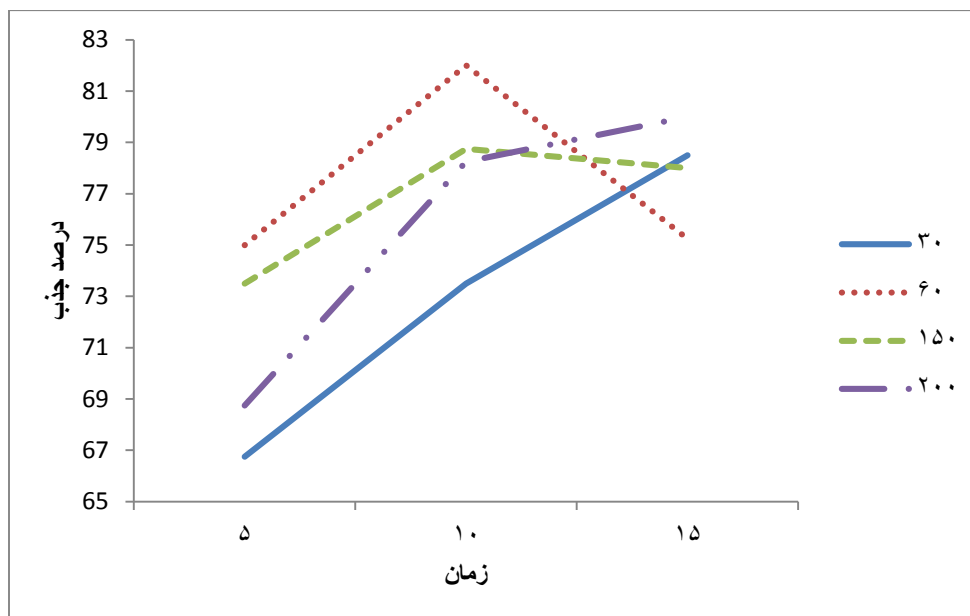


شکل ۲- اثر میزان جاذب بر میزان حذف رنگزا بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

اثر دور همزدن :

به این منظور برای یافتن مقدار بهینه، چهار ارلن ۵۰۰ ml از ماده رنگزا با غلظت اولیه ۲۰ ppm مقدار ۰,۲۵ گرم از جاذب در بازده سرعتی rpm (۳۰، ۶۰، ۱۵۰، ۲۰۰) به مدت ۱۵ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. در شکل ۳ مشاهده شد با افزایش

شدت همزدن میزان راندمان حذف ماده رنگزا در فرایند جذب سطحی افزایش میابد که سبب سرعت بخشیدن در پر شدن منافذ کربن فعال می باشد که در دقایق اولیه به دلیل نیروی قوی و سریع و اندرواسی فرایند جذب با سرعت رخ میدهد. [47] نتایج نشان داد بهترین سرعت هم زدن در ۶۰ rpm می باشد.

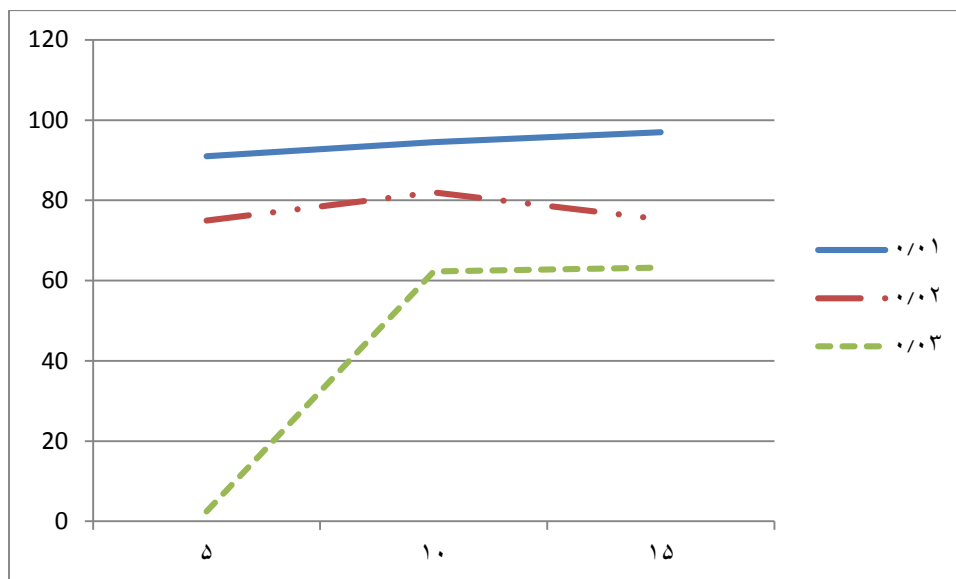


شکل ۳- اثر دور همزدن بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

اثر غلظت اولیه ماده رنگزا:

در این مرحله از پژوهش تاثیر غلظت اولیه رنگزا بر بازدهی فرایند و همچنین مقدار رنگزای حذف شده به ازای واحد جرم ماده جاذب مورد بررسی قرار گرفت برای بررسی اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر میزان رنگزدایی و یافتن مقدار بهینه آن، سه عدد ارلن ۵۰۰ ml با غلظت های (۱۰، ۲۰، ۳۰) ppm و همانند مرحله قبل با دور هم زدنی $pH = 5$ و مقدار جاذب

۰٫۲۵ گرم مدت زمان ۲۰ دقیقه آزمایش صورت گرفت. مشخص است که حذف رنگ و ابسطه به غلظت اولیه ماده رنگزا است چون با کاهش غلظت اولیه ماده رنگزا به ازای مقدار مشخصی از جاذب تعداد سطح فعال جذب بدون تغییر میماند اما با افزایش غلظت ماده رنگزا یون هایی که باید در سایت های فعال جذب شوند افزایش میابد و بهمین دلیل درصد جذب کاهش میابد. [46] بر اساس نتایج بدست آمده بهینه ترین غلظت با توجه به شرایط واکنش غلظت ۲۰ ppm می باشد.

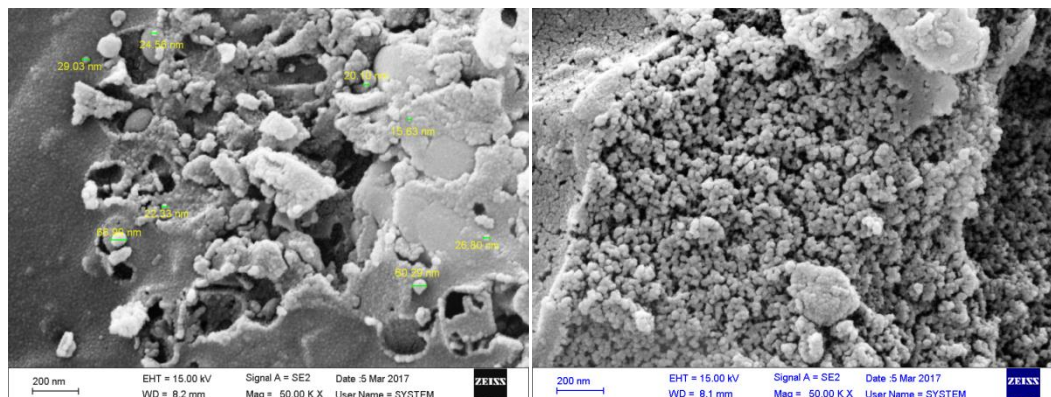


شکل ۴- اثر غلظت اولیه ماده رنگزا بر میزان بازدهی حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ توسط الیاف کربن فعال

آنالیز SEM :

به منظور تشخیص و تعیین مورفولوژی سطح و خواص فیزیکی اصلی سطوح جاذب از آنالیز SEM استفاده قرار گرفت. همچنین SEM برای تعیین شکل ذرات تخلخل و توزیع مناسب از نظر اندازه می باشد. SEM مربوط به جاذب و رنگ

جذب شده بر روی جاذب در شکل‌های الف و ب نشان داده شده است گونه که در شکل الف نشان داده شده است جاذب گلوله‌های تو خالی با اندازه‌های مختلف و بخش‌های بدون شکل تشکیل شده است شکل ب نشان داد لکه‌های سیاه مشخص که نشانه جذب موثر مولکول‌های رنگ در حفره‌ها و منافذ جاذب است.



(الف)

(ب)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) قبل (ب) بعد از جذب رنگ

نتیجه گیری:

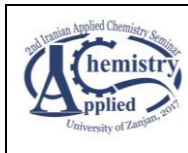
در این تحقیق برای حذف رنگزای راکتیو آبی ۱۹ از الیاف کربن فعال استفاده شد. با مطالعه اثر پارامترها در روند فرایند، پارامترهای بهینه موثر به ترتیب زمان تماس، pH اولیه، میزان جاذب و غلظت اولیه رنگزا بر بازدهی حذف رنگزا و دور همزن مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دهنده سطح ویژه بالای کربن فعال تهیه شده از فاضلاب های صنعتی بود همچنین، علاوه بر تعیین مشخصات الیاف کربن فعال (خصوصیات مورفولوژی و مشخصات بافتی آن)، بیشینه حذف رنگزا با راندمان ۹۸٫۳ درصد از محلول در مدت زمان ۱۰ دقیقه، Ph اولیه ۵، میزان جاذب معادل ۰٫۲۵ گرم در لیتر و غلظت اولیه رنگزا ۲۰ ppm با دور همزن ۶۰ rpm مورد بررسی قرار گرفت.

منابع:

1. Bahmani P, Maleki A, Ghahremani A, Kohzadi Sh. Efficiency of Fenton oxidation process in removal Black-B from aqueous medium. *Journal Health and Hygiene* 2013; 4(1): 57-67.
2. Anastopoulos I., Kyzas G.Z., *J. Mol. Liq.* 200 (2014) 381-389.
3. Gök O, Özcan A.S., Özcan A., 2010, Adsorption behaviour of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 5439-5443
4. Shaul G.M., Holdaworth T.J., Dempsey C.R. and Dostal K.A., Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process, *Chemosphere*, 22, 107-119 (1991)
5. Anousha M, Samadi MT, Samarghandi M, Hossani N. Evaluate the efficacy of advanced oxidation using TiO₂/UV in removal of acid dyes in textile effluent. Eleventh National Conference on Environmental Health, 2008
6. E.K. Raymond, F. Dunald, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 1984.
7. Mahvi AH, Heibati B. Removal Efficiency of Azo Dyes from textile effluent using activated carbon made from wood and determination of isotherms of Acid Red 18. *Journal Health and Hygiene* 2010; 1(3): 7-15.
8. X.Y. Yang, B. Al-Duri, Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Chem. Eng. J.* 83 (2001) 15–23.
9. Campos R., Kandelbauer A., Robra K.H., Artur C.P. and Gubitz G.M., Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*, *J. Biotechnol.*, 8, 131-139 (2001)
10. Amin, N.K. (2009). "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics." *J. of Hazardous Materials*, 165, 52-62.
11. T. Y. Kim, S. J. Kim, J. H. Yang and S. Y. Cho, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10, 201 (2004).
12. S. Papić, N. Koprivanac, A.L. Božić, A. Metes, Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes Pigments* 62 (2004), 291–208.

13. El-Bindary A.A., El-Sonbati A.Z., Al-Sarawy A.A., Mohamed K.S., Farid M.A., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 1-10.
14. M.Sleiman, D. Vildoza, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Photocatalytic degradation of azo dye metanil yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Appl. Catal. B: Environ.* 77(1-2)(2007) 1-11.
15. Chung K.T. and Stevens S.E., Decolorization of azo dyes by environmental microorganisms and helminthes, *Environ. Toxicol. Chem.*, 12, 2121-2132 (1993)
16. Fu J., Chen Z., Wang M., Liu S., Zhang J., Zhang J., Han R., Xu Q., *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 53-61.
17. P. Vandevivere, R. Bianchi and W. Verstraete, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289 (1998).
- 18.
- 19.
20. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, *Bioresource Technology*, 77, 247 (2001).
21. J.M. Chern, S.N. Huang, Study of nonlinear wave propagation theory. 1. Dye adsorption by activated carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 253-257.
22. M. Ozacar, I.A. Sengil, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater. B* 98 (2003) 211-224.
23. Ma T.T., Chang P.R., Zheng P.W., Zhao F., Ma X.F., *Chem. Eng. J.* 240 (2014) 595-600
24. C. Namasivayam and D. J. S. E. Arasi, *Chemosphere*, 34, 401 (1997).
25. A. Tor and Y. Çengelöglu, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 409 (2006).
26. E. Demirbas, N. Dizge, M. T. Sulak and M. Kobya, *Chemical Engineering Journal*, 148, 480 (2009).
27. T. Y. Kim, H. J. Jin, S. S. Park, S. J. Kim and S. Y. Cho, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 714 (2008).
28. T.V.N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macroalga *Azolla filiculoides*: batch and column studies, *Dyes Pigments* 71 (2006) 77-82.
29. M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterization of textile wastewaters—a review, *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.

30. M. Bielska, J. Szymanowski, Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration, *Water Res.* 40 (2006) 1027–1033.
31. J.P.A. Dhas, Removal of colour and COD from textile wastewater using limestone and activated carbon, M.Sc. Thesis, University Science Malaysia, Malaysia (2006).
32. K. Aleksandra, E.L. Grabowska, G. Gryglewicz, Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 7208–7214.
33. Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, S. Ismadji, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 734–739.
34. M.Z. Alam, S.A. Muyibi, J. Toramae, Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 674–677.
35. A. Bacaoui, A. Dahbi, A. Yaacoubi, C. Bennouna, F.J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3844–3849.
36. A. Bacaoui, A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R.P.T. Luu, F.J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes, *Carbon* 39 (2001) 425–432.
37. J.H. Tay, X.G. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham, Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk, *Chemosphere* 44 (2001) 45–51.
38. G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 79–85.
39. F.C. Wu, R.L. Tseng, Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water, *J. Colloid Interface Sci.* 294 (2006) 21–30.
40. A.A. Ahmad, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 612–619.
41. M.Y. Noordin, V.C. Venkatesh, S. Sharif, S. Elting, A. Abdullah, Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel, *J. Mater. Process. Technol.* 145 (1) (2004) 46–58.
42. S. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (2002) 309-319.



دومین سمینار علمی کاربردی ایران (2IACS)

۶-۵ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان



43. Alkan M., Demirbas O., Celikcapa S., Dogan M., J. Hazard. Mater. 116 (2004) 135-145
44. Mohan, S.V., Chandrasekhar Rao, N., and Karthikeyan, J. (2002). "Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase on to coal based sorbents: A kinetic and mechanistic study." J. of Hazardous Materials, 90, 189-204
45. Sadaf S., Bhatti H.N., Arif M., Amin M., Nazar F., Chem. Ecol. 31 (2015) 252-264.
46. A.A. El-Bindary, M.A. Abd El-Kawi, A.M. Hafez, I.G.A. Rashed, E.E. Aboelnaga, Removal of reactive blue 19 from aqueous solution using rice straw fly ash, J. Mater. Environ. Sci. 7 (3) (2016) 1023-1036
47. Azizi, A., Alavi Moghaddam, M.R., and Arami, M. (2011). "Wood waste from mazandaran wood and the paper industry as a low cost adsorbent for removal of a reactive dye." J. of Residuals Science and Technology, 8, 21-28

Instrumental analysis of reactive blue 19 removal process from wastewater using active carbon fibers

Mohammadsaeed Khazravi^{*a}, Manoochehr Bahmaie^b, Mohammad Ebrahim Olya^c, Seyed Masoud Etezad^d

^{a,b} Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

^{c,d} Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box 16765-654, Tehran, Iran

Abstract:

Textile industry is considered one of the most important water consumers in the world and produces a large amount of wastewater. For the reason, simple and effective procedures to treat its wastewater containing organic dyes have greatly won attention of researchers.

The main purpose of the present research is to use carbon fiber as a suitable adsorbent for the reactive Blue 19 treatment. Also, in addition to carbon fiber characteristics like morphological and texture properties, the effect of other factors including contact time, initial pH, adsorption intensity, initial concentration of dye, and rate of stirrer on the efficiency of dye removal were investigated; the results confirmed high specific area of active carbon fiber to treat industrial wastewater. The maximum removal of dye as much as 98.3% was observed for the solution holding initial pH = 5, initial adsorption amount=0.25 gr/L, dye initial concentration=20 ppm, stirrer rate=60 rpm, and contact time=10 min.

Keywords: Surface adsorption, active carbon fiber, Reactive Blue 19

سولفورزدایی از گازوئیل با استفاده از نانو فوتوکاتالیست هیدروکسید دولایه ای مضاعف نیکل-کبالت

محسن نظری*^۱، سیدعلی حسینی^۱، فرشاد خضرپور^۱

۱- دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده: سولفورزدایی از ترکیبات نفتی به دلایل مضرات فراوان این عنصر مانند خوردگی لوله ها، تجهیزات در صنعت نفت و نیز تشکیل دی اکسید سولفور پس از سوختن این ترکیبات نفتی و در نتیجه باعث آلودگی هوا و باران های اسیدی که منجر به آسیب های زیست محیطی فراوانی می شود مورد مطالعات گسترده ای قرار گرفته است. در این پروژه نانو فوتوکاتالیست هیدروکسید دولایه ای مضاعف نیکل کبالت برای حذف دی بنزوتیوفن موجود در گازوئیل مورد بررسی قرار گرفت. مزیت خوبی که این نانو فوتوکاتالیست نسبت به بقیه کاتالیست ها دارد این است که نیازی به عوامل اکسنده و فعال کننده نداشت. مطالعات آزمایشگاهی ثابت کرد که این فوتوکاتالیست می تواند در دمای کم و مدت زمان مطلوبی راندمان حذف بالایی از خود نشان دهد. این کاتالیست با استفاده از روش هم رسوبی سنتز شد.

واژه های کلیدی: نانو فوتوکاتالیست، گازوئیل، هم رسوبی، دی بنزوتیوفن

مقدمه

میزان گوگرد جهانی کمتر از ۱۵ ppm در نظر گرفته شده است [۳]. روش HDS راندمان حذف بالایی در گروه های تیول، سولفیدها و مرکاپتان های موجود در بنزین و گازوئیل در مقیاس صنعتی از خود نشان داده است [۴]. با این حال این روش در حذف دی بنزوتیوفن و مشتقات آن به دلیل ممانعت فضایی این ترکیبات بسیار کارآمد نبوده است [۵ و ۶]. در ضمن تکنولوژی فوق نیاز به درجه حرارت بسیار بالا، فشار بالا و هیدروژن مصرفی زیادی می باشد. بنابراین فرایند HDS به دلیل هزینه مصرفی بالا برای حذف سولفور از سوخت مناسب نمی باشد [۷ و ۸]. منابع

ترکیبات آلی گوگردی موجود در سوخت های فسیلی میتوانند گوگرد سمی تولید کنند. بعد از احتراق این سوخت ها و تولید گازهای اکسید شده تاثیرات بدی بر روی محیط زیست باقی می گذراند [۱]. مرکاپتان ها به عنوان یک نوع از ترکیبات گوگردی به دلیل بوی نامطبوع و خواص خوردندگی نامطلوب هستند [۲]. سولفورزدایی از سوخت بسیار مهم بوده چرا که داشتن یک محیط پاک به یک چالش اساسی در جهان امروز تبدیل شده است. برای رسیدن به این هدف، در آینده ای نزدیک

قطره قطره از محلول دیگر که حاوی سود و سدیم کربنات است را به آن اضافه می کنیم تا pH به ۹ الی ۱۰ برسد و می گذاریم که به مدت ۳ ساعت هم بخورد. در مرحله بعدی کاتالیست را با استفاده از پمپ خلاء صاف کرده و درون آن خشک می کنیم. در نهایت کاتالیست را درون کوره با دمای ۳۰۰ درجه به مدت ۴ ساعت کلسینه می کنیم. در این مرحله کاتالیست برای تست آماده می شود.

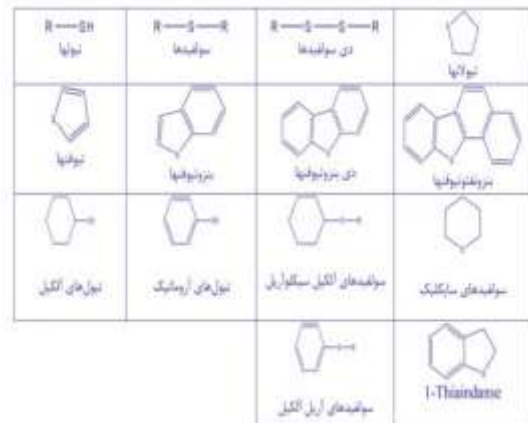
تست کاتالیست در مدل گازوئیل:

مدل گازوئیل را می توان با ریختن مقدار معینی از دی بنزو تیوفن در محلول n-Heptane ساخت. در این قسمت کاتالیست را درون راکتور کوارتزی حاوی نمونه گازوئیل با غلظت معین تحت نور مرئی بر روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار می دهیم. بعد از اتمام زمان واکنش جذب نمونه گازوئیل را با استفاده از دستگاه UV-Vis می خوانیم و با جذب اولیه مقایسه می کنیم. این مرحله را با پارامترهای متفاوتی مانند مقدار فوتوکاتالیست، دما، زمان و غلظت دی بنزو تیوفن بررسی می کنیم.

رسم نمودار کالیبراسیون:

برای اندازه گیری غلظت توسط دستگاه UV-Vis ما به نمودار کالیبراسیون و تعیین محدوده خطی برای مدل گازوئیل نیاز داریم. این نمودار را با استفاده از محلول های استاندارد از دی بنزو تیوفن رسم می کنیم. برای این کار محلول هایی با غلظت ۲۰۰ ppm - ۶/۲۵ از دی بنزو تیوفن در دمای آزمایشگاه تهیه می کنیم. لاندای ماکزیمم مربوط به مدل گازوئیل را با قرار دادن مقداری از محلول دی بنزو تیوفن با غلظت معین در دستگاه اسپکتروفوتومتر و اسکن کردن آن در ناحیه ۳۵۰-۲۵۰ نانومتر تعیین می کنیم. سپس جذب محلول های مورد نظر در لاندای ماکزیمم اندازه گیری می شود. نمودار کالیبراسیون بر اساس جذب بر غلظت دی بنزو تیوفن را رسم می کنیم. این نمودار در شکل (۲) نشان داده شده است.

اصلی گوگرد ترکیبات آلی موجود در نفت خام را سولفیدها، تیوفنیک ها و تیولها تشکیل می دهند. طبقه بندی های مهم ترکیبات آلی گوگرد دار در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- طبقه بندی ترکیبات گوگرد دار در نفت خام

این پروژه به بهبود کیفیت سوخت گازوئیل و کاهش آلودگی های ناشی از وجود گوگرد در سوخت مانند دی بنزو تیوفن پرداخته است. نانوکاتالیست خصلت فوتوکاتالیستی دارد و در ناحیه نور مرئی فعال است. این فوتوکاتالیست برای اولین بار در اشل آزمایشگاهی سنتز شد و توانست در دما و زمان کمی راندمان حذف بالایی از خود نشان دهد.

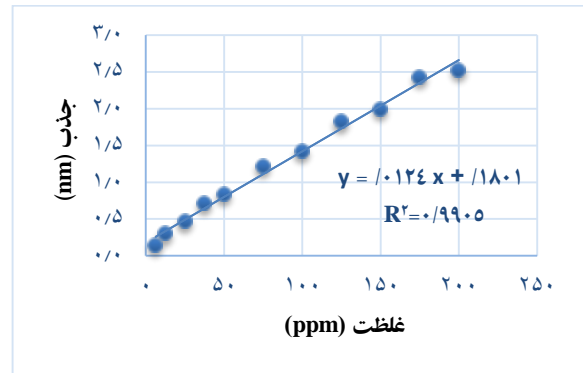
بخش تجربی

سنتز کاتالیست:

برای تهیه کاتالیست از نمک های کبالت نیترات ۶ آبه و نیکل نیترات ۶ آبه استفاده شد. به این صورت که ۰۰۵/۱ مول از نمک نیکل نیترات را درون یک بشر که حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر است حل کرده سپس در بشر دیگر ۰۱/۱ مول از نمک کبالت نیترات را درون ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل می کنیم. سپس این دو محلول را در یک بشر بزرگ تر به هم اضافه می کنیم. برای تهیه پایه کاتالیست نیز یک گرم سود را درون یک بشر می ریزیم و به آن یک گرم سدیم کربنات اضافه می کنیم و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر می رسانیم. بشری که حاوی نمک های نیکل و کبالت نیترات است را بر روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار داده و سپس

جدول ۱ - نتایج اثرات مقدار کاتالیست، زمان نوردهی، دمای راکتور و غلظت برای حذف دی بنزوتیوفن

شماره آزمایش	کاتالیست (گرم)	زمان (ساعت)	دما (درجه)	غلظت (ppm)	درصد حذف
۱	۰.۳	۲	۳۰	۱۰۰	۲۹
۲	۰.۵	۳	۳۵	۱۰۰	۴۲
۳	۰.۶	۳	۴۰	۱۲۵	۴۷
۴	۰.۸	۲	۳۵	۱۵۰	۵۲
۵	۰.۹	۳	۴۵	۱۵۰	۶۱
۶	۱	۴	۴۵	۱۲۵	۶۵
۷	۱.۲	۳	۵۰	۱۲۵	۶۹
۸	۱.۵	۴	۳۰	۱۵۰	۷۱
۹	۱.۷	۳	۵۵	۲۰۰	۸۲
۱۰	۲	۳	۶۵	۲۰۰	۹۱



شکل ۲- نمودار کالیبراسیون جذب بر اساس غلظت دی بنزوتیوفن

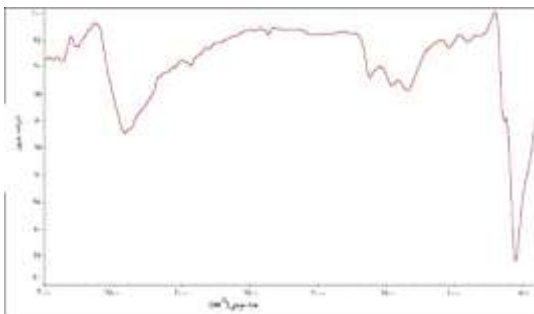
نحوه محاسبه حذف دی بنزوتیوفن از نمونه گازوییل:

با استفاده از فرمول $X = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) 100$ می توان درصد حذف دی بنزوتیوفن را محاسبه نمود. در این فرمول X درصد حذف، C_0 غلظت اولیه دی بنزوتیوفن و C غلظت نهایی آن می باشد.

نتایج و بحث

چهار متغیر مقدار فوتوکاتالیست، غلظت دی بنزوتیوفن، دمای راکتور و مدت زمان نوردهی مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در جدول شماره (۱) آورده شده است. طبق نتایج به دست آمده افزایش دمای راکتور موجب افزایش انرژی اکتیواسیون واکنش شده و می تواند گوگرد را راحت تر از دی بنزوتیوفن جدا کند. افزایش زمان نوردهی نیز می تواند شکسته شدن پیوندها و تولید رادیکال آزاد را تسهیل دهد. افزایش مقدار فوتوکاتالیست نیز باعث ایجاد فضای کافی برای حذف دی بنزوتیوفن می شود. با توجه به نتایج به دست آمده، نانو فوتوکاتالیست هیدروکسید دولایه ای مضاعف نیکل-کبالت، توانایی خوبی برای حذف دی بنزوتیوفن موجود در گازوییل را از خود نشان می دهد. یعنی میتواند در کمترین مقدار و نیز در کمترین دما، بیشترین مقدار حذف دی بنزوتیوفن را برای ما انجام دهد.

در طیف FT-IR این نانو فوتوکاتالیست پیک 3411 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H در مولکول آب می باشد. علاوه بر این پیک 1616 cm^{-1} به تغییر شکل آب به H-O-H نسبت داده می شود. دو پیک 900 cm^{-1} و 1036 cm^{-1} سازگار با تغییر شکل مولکول آب یا OH⁻ می باشد. در نهایت پیک 629 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کاتیون اکسیژن است که در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به نانو فوتوکاتالیست NiCo LDH

[5] Zhu Y., Li X., Zhu M., Mesoporous graphitic carbon nitride as photo-catalyst for oxidative desulfurization with oxygen, *Catal. Commun.*, **2016**, 85: 5–8.

[6] Ding W., Zhu W., Xiong J., Yang L., Wei A., Zhang M., Li H., Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels, *Chem. Eng. J.*, **2015**, 266: 213–221.

[7] Mondal S., Balkir Y., Alexandrova L., Link D., Howard B., Zandhuis P., Cugini A., Horwitz C., Oxidation of sulfur components in diesel fuel using Fe-TAML[®] catalysts and hydrogen peroxide, *Catal. Today.*, **2016**, 116: 554–561.

[8] Lü H., Ren W., Liao W., Chen W., Li Y., Suo Z., Aerobic oxidative desulfurization of model diesel using a B-type Anderson catalyst $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_3Co(OH)_6Mo_6O_{18} \cdot 3H_2O$, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**, 138–139: 79–83.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانو فوتوکاتالیست هیدروکسید دولایه ای نیکل-کبالت به روش هم رسوبی سنتز شد، نتایج به دست آمده از تحلیل اطلاعات نشان داد که این نانو فوتوکاتالیست در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد و در مدت زمان ۳ ساعت تابش نور مرئی بیشترین راندمان حذف دی بنزو تیوفن را از خود نشان می دهد. افزایش مقدار فوتوکاتالیست با تامین فضای کافی می تواند باعث افزایش راندمان حذف شود. البته باید این نکته را در نظر داشت که مقدار نانو فوتوکاتالیست متناسب با غلظت دی بنزو تیوفن باشد تا شرایط بهینه فراهم گردد.

تقدیر و تشکر

کمال تشکر و سپاس فراوان از ستاد نانو جهت همکاری و حمایت های تشویقی در پیشبرد و انجام این کار پژوهشی را داریم.

منابع

[1] Lei W., Wenya W., Mominou N., Liu L., Li Sh., Ultra-deep desulfurization of gasoline through aqueous phase in-situ hydrogenation and photocatalytic oxidation, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, 193: 180-188.

[2] Kumar P., Gill K., Kumar S., Ganguly K., Jain L., Magnetic $Fe_3O_4@MgAl-LDH$ composite grafted with cobalt phthalocyanine as an efficient heterogeneous catalyst for the oxidation of mercaptans, *J. mol. catal. A: Chem.*, **2015**, 401: 48–54.

[3] Triantafyllidis K., Deliyanni E., Desulfurization of diesel fuels: Adsorption of 4,6-DMDBT on different origin and surface chemistry nanoporous activated carbons, *Chem. Eng. J.*, **2014**, 236: 406–414.

[4] Jiang B., Yang H., Zhang L., Zhang R., Sun Y., Huang Y., Efficient oxidative desulfurization of diesel fuel using amide-based ionic liquids, *Chem. Eng. J.*, **2016**, 283: 89–96.



The gasoil desulfurization by nickel- cobalt layered double nano hydroxide

Mohsen Nazari^{a*}, Seyed Ali Hosseini^a, Farshad Khezerpour^a

^a Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Iran

Abstract:

The desulfurization of petroleum's compositions has been studied due to abundant disadvantages of sulfur such as pipe and equipment's corrosion in the oil industry and as well as the formation of sulfur dioxide after petroleum oxidation and also due to air pollution and acid rains causing abundant environmental damages. At this project, nickel-cobalt layered double hydroxide was used as photocatalyst for removal dibenzothiophene from gasoil. These nano-photocatalyst showed good advantage against other photocatalysts such as: no need to oxidizing and active factors. The laboratory studies proved that the photocatalyst can be used in low temperature and optimum time to exhibit high removal efficiency. These catalyst was synthesized by co-precipitation method.

Keywords: Nano-photocatalyst; Gasoil; Co-precipitation; Dibenzothiophene

*Corresponding author: boof.koor11@yahoo.com

سنتر و بررسی ویژگی‌های پلیمر ۳-آمینوفنل و کاربرد آن در جداسازی و پیش تغلیظ سم دیازینون در آبها و اندازه گیری آن به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

سپیده سرابی^۱، علیرضا علی اکبر^{۱*}

۱- گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، ایران

چکیده: در این تحقیق ۳-آمینوفنل در یک سل الکتروشیمیایی جدا از هم در روی آند پلاتینی (۱×۱cm) و در محیط سدیم استات، تحت شدت جریان ثابت پلیمریزه شد. کاتد از جنس گرافیت (۵×۱cm) و کاتولیت، محلول ۵٪ هیدروکلریک اسید بود. با گذشت چهار ساعت از فرآیند الکترولیز، رسوب قهوه‌ای تیره رنگی در سل الکترولیز تشکیل شد. پس از جداسازی و شستشو پلیمر با آب دوبار تقطیر به منظور حذف سدیم استات و مونومر واکنش نداده و همچنین ترکیبات محلول الکترودی، رسوب حاصله خشک و از طریق CV، FT-IR، H-NMR و DSC مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده از این بررسی‌ها مکانیزم مناسبی برای واکنش‌های الکترودی پیشنهاد شد. پلی‌مر حاصله در آب و دی‌کلرومتان نامحلول، در دی‌متیل سولفوکسید محلول و در متانول کم محلول است. مقدار بهینه‌ای از پلیمر حاصله بر روی سبوس گندم که قبلاً اسیدشویی شده بود به صورت فیلم پوشانده شد و سپس به عنوان جاذب برای فرآیند استخراج با فاز جامد استفاده گشت. در این تحقیق مقدار دیازینون در آبهای طبیعی و زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفت. کلیه پارامترهای موثر در اندازه گیری بهینه شد. اندازه گیری از طریق روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا انجام گرفت. حد اندازه گیری در این بررسی 0.2 ng ml^{-1} و فاکتور پیش تغلیظ برابر با ۱۰۰ می‌باشد.

واژه های کلیدی: پلی متا آمینوفنل، سبوس گندم، استخراج با فاز جامد، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، سم دیازینون

مقدمه

امکان نفوذ به درون آب‌های زیرزمینی و منابع خاکی و آلوده‌سازی اکوسیستم و محیط زیست انسان مورد توجه قرار گرفته‌اند [2]. لذا کنترل مقادیر این آفت کش‌ها در محیط اطراف مخصوصاً آب و خاک از وظایف مهم شیمی تجزیه است. در این تحقیق، سنتر پلیمر متا آمینوفنل به روش الکتروشیمیایی در شرایط تعیین شده مورد بررسی قرار گرفت که به دلیل ویژگی ساختاری خود، میتواند به عنوان جاذب برای ترکیبات مخلف فلزی و آلی فلزی مناسب باشد. از سبوس گندم به عنوان فاز نگه‌دارنده‌ی پلیمر سنتر شده در فرآیند

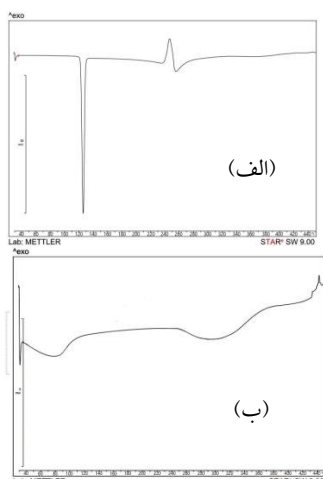
تهیه پلیمر از مشتقات آنیلین همانند آمینوفنل‌ها به علت داشتن دو گروه قابل اکسایش آمینی و هیدروکسیل در ساختار خود، موجب ایجاد سایت‌های فعال برای اتصال به مولکول‌ها و یا تشکیل کمپلکس‌های فلزی می‌شود [1]. از جمله انواع ترکیبات آلی مانند سموم (آفت کش‌ها) نیز می‌توانند امکان پیوستن به محصول پلیمری را داشته باشند. سموم ارگانوفسفره به طور گسترده برای حفاظت از محصولات کشاورزی در برابر آفات در سراسر جهان استفاده می‌شود که این آفت کش‌ها به علت

* نویسنده مسئول: aliakbar@guilan.ac.ir

ساعت، رسوب قهوه‌ای تیره رنگی در بخش آندی تشکیل شد. رسوب حاصله پس از جداسازی، شستشو و حذف مونومرهای واکنش‌نداده، سدیم استات و محصولات محلول الکترودی، جمع‌آوری و خشک گردید و سپس جهت بررسی‌های تجربی مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ (الف و ب) ترموگرام DSC مونومر پلیمر حاصله را نشان می‌دهد. روش DSC از بهترین روش‌ها برای شناسایی پلی‌مرها می‌باشد. از این سیستم جهت اطمینان از سنتز پلی‌مر استفاده گشت. در شکل ۱- الف ترموگرام DSC مونومر آورده شده‌است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نقطه ذوب مونومر 121°C است که در ترموگرام نشان داده شده‌است و با نقطه‌ی ذوب این ترکیب در هندبوک‌ها مطابقت دارد. در شکل ۱- ب ترموگرام DSC پلی‌مر ملاحظه می‌شود که نشان‌دهنده‌ی تغییرات کلی نسبت به مونومر خود می‌باشد. پلی‌مر متا آمینوفنل در حوالی دمای 280°C تجزیه می‌گردد.



شکل ۱- ترموگرام DSC (الف) ترکیب ۳-آمینوفنل، (ب) محصول الکترودی

شکل ۲ (الف و ب) نمایانگر طیف FT-IR مونومر و پلی‌مر ۳-آمینوفنل است. ملاحظه می‌شود که طیف پلیمر بسیار خلوت

استخراج با فاز جامد استفاده گشت. بنابراین می‌توان مقدار کم سموم کشاورزی از جمله دیازینون موجود در منابع آب و فاضلاب را از این طریق جدا و پیش تغلیظ نمود که این خود موجب افزایش حساسیت اندازه‌گیری می‌شود.

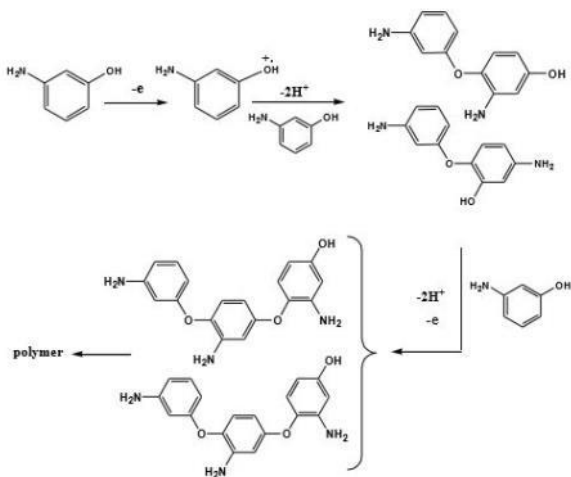
بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده مانند هیدروکلریک اسید (۳۶٪)، سدیم استات، متانول و ۳-آمینوفنل همگی با درجه‌ی خلوص p.a از مرک تهیه گشت. کلیه آزمایشها با آب دوبار تقطیر با هدایت ویژه $2 \mu\text{Scm}^{-1}$ انجام شد. فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی در سل الکترولیز که از طریق یک صافی شیشه‌ای از یکدیگر جدا شده بودند صورت پذیرفت. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی (CV) از طریق دستگاه ولتامتری متروهم ساخت کشور سوئیس مدل ۷۵۷ (VA computrace) انجام گردید. طیف FT-IR با استفاده از دستگاه بروکر (Bruker، آلمان) مدل Alpha ثبت شد. از دستگاه گرماسنج پیمایشی تفاضلی مدل DSC823 (Metler- Toledo) جهت ثبت ترموگرام‌های مورد نیاز استفاده شد. بررسی طیف‌های پروتون NMR از طریق دستگاه HNMR مدل Bruke AVANCE AQS-300MHZ انجام گشت.

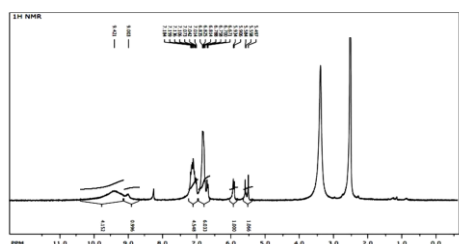
جهت اندازه‌گیری سموم از دستگاه HPLC کناور (kenower ساخت کشور آلمان) همراه با ستون C_{18} و آشکارساز UV استفاده گشت. در کلیه آزمایشها، سرعت فاز حامل 1 mlmin^{-1} به صورت سیستم ایزوکراتیک با ترکیب حلال آب : متانول : استونتریل (۲۰ : ۷۰ : ۱۰) بود. طول موج دکتور 254 nm در نظر گرفته شد. سایر ابزار معمول موجود در آزمایشگاه مانند pH متر، آون، سانتریفیوژ و ابزار شیشه‌ای نیز استفاده شد.

در نیم سل آندی ظرف الکترولیز مقدار ۲۵ میلی لیتر از محلول ۳-آمینوفنل 4 mgml^{-1} که حاوی 6 mgml^{-1} سدیم استات بود ریخته شد. محلول هیدروکلریک اسید ۵٪ به عنوان کاتولیت استفاده گشت. پس از قراردادن الکترودها، فرآیند الکترولیز در شدت جریان ثابت ۱۵ mA انجام گرفت. پس از ۴

با توجه به نتایج بدست آمده از طیف FT-IR و ولتامتری چرخه‌ای می‌توان مکانیزم زیر را پیشنهاد نمود [4].



بررسی طیف HNMR پلیمر بدست آمده در دی متیل سولفوکسید دوتریه که در شکل ۴ نشان داده شده است بیانگر حضور گروه OH در حدود ۹/۵ ppm و NH در ناحیه ۵/۶ ppm می‌باشد نواحی ۶/۶، ۶/۷ و ۷/۱ متعلق به سه نوع هیدروژن در روی حلقه آروماتیک می‌باشد که این نتایج، مکانیزم پیشنهاد شده را تایید میکند.

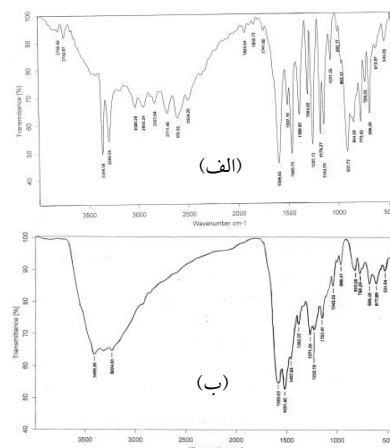


شکل ۴- طیف H-NMR پلی ۳-آمینوفنل

روش استخراج با فاز جامد

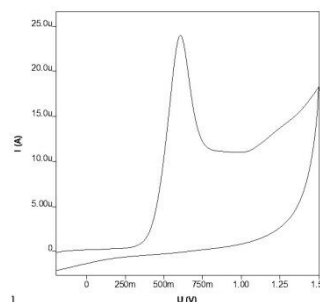
به منظور ساخت جاذب مورد استفاده، ۲۰ میلی گرم از پلیمر سنتز شده را در ۱۰ میلی لیتر دی متیل سولفوکسید حل کرده و ۱۰۰ میلی گرم سبوس گندم خشک شده را که قبلاً با کلریدریک اسید ۲ مولار به مدت ۵ ساعت اسید شویی و سپس تا رسیدن به pH خنثی، آبکشی و خشک شده بود اضافه شد. این مخلوط به وسیله همزن به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد تا پلیمر به خوبی بر روی سبوس بنشیند. ۱ گرم از جاذب بدست آمده به ۱۰۰

می‌باشد. در شکل ۲- ب باندهای موجود در حوال 3240 cm^{-1} بیانگر حضور گروه‌های آمینی و هیدروکسیل است. باندهای 1585 cm^{-1} و 1521 cm^{-1} به ترتیب میتوانند ارتعاش کششی C=C و ارتعاش قیچی ای N-H را نشان دهد. باند موجود در 1232 cm^{-1} مشخصه گروه اتری C-O-C می‌باشد [3].



شکل ۲- طیف FTIR (الف) ترکیب ۳-آمینوفنل، (ب) محصول الکترودی

با حضور این باندها مشخص می‌گردد که فرآیند پلیمریزاسیون از طریق گروه OH ۳-آمینوفنل انجام می‌شود. برای بررسی بیشتر از ولتامتری چرخه‌ای در این مورد استفاده شد. شکل ۳- ولتاموگرام چرخه‌ای ۳-آمینوفنل را در محیط استاتی نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود پیک اکسایشی در پتانسیل +۰/۵ میلی ولت مشخصه اکسایش گروه OH است که با پیک مربوط به اکسایش OH در ترکیب ۳ او دی هیدروکینون (شکل نشان داده نشده است)، بسیار مشابه می‌باشد.



شکل ۳- ولتاموگرام چرخه‌ای ۳-آمینوفنل در محیط سدیم استات سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه است.

جدول ۱- نتایج اندازه گیری سم دیازینون در نمونه های حقیقی

غلظت دیازینون (ngml ⁻¹)	نام نمونه
۱۴/۲±۰/۹	تالاب انزلی
۲۰/۶±۱/۱	سپید رود
۶/۳±۰/۳	آب زیر زمینی ۱
۵/۲±۰/۲	آب زیر زمینی ۲
۷/۴±۰/۴	آب زیر زمینی ۳

نتیجه گیری

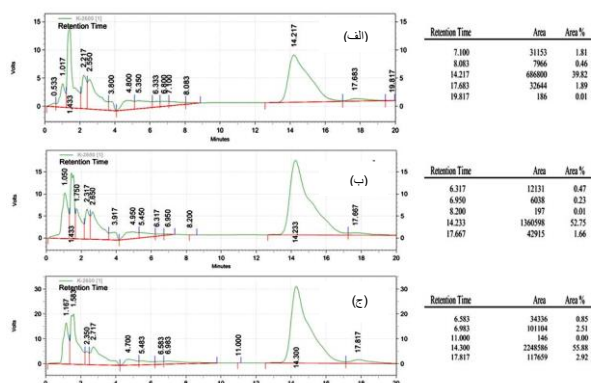
نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که پلی متآمینوفنل ترکیب موثری برای جذب مواد آلی فسفره و بویژه سموم کشاورزی می باشد. با توجه به استفاده از سبوس گندم که ماده آلی بسیار ارزانی می باشد می توان جاذب موثری برای حذف، جداسازی و پیش تغلیظ این گونه ترکیبات ساخت که از طریق آن می توان با حساسیت بالا مقادیر بسیار جزئی از این ترکیبات را اندازه گیری نمود.

منابع

- [1] Diego L. F., Andre S. A., Sabrina N. V., Lucas F. F., Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: Electric and morphologic properties, *J. Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 107: 404-409
- [2] Flaskos J., Harris W., Sachana M., Munoz D., Tack J., Hargreaves A. J., The effects of diazinon and cypermethrin on the differentiation of neuronal and glial cell lines, *J. Toxicol. appl. pharmacol.*, **2007**, 219: 172-180.
- [3] Pradip K., Narayan C. P., Basudam A., Induced doping by sodium ion in poly (m-aminophenol) through the functional groups, *J. Synth. Met.*, **2010**, 160: 1524-1529
- [4] Horacio J.S., Joaquín A., Pedro G., Emilia M., Cesar B., José L. V., Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid medium, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 565.2: 375-383.

میلی لیتر آب معمولی حاوی سم دیازینون (۱۰۰-۵ میکروگرم بر لیتر (ppb)) اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه فرآیند استخراج به صورت دفعه ای (batch) انجام گرفت. سپس جاذب جدا و دیازینون با ۵ میلی لیتر حلال دی کلرومتان استخراج گشت. حلال به آرامی تبخیر و باقی مانده در ۱ میلی لیتر متانول حل و مقدار ۲۰ میکرو لیتر به HPLC تزریق شد. شرایط استخراج از جمله pH محلول در طول استخراج، مقدار حلال های مورد استفاده در فرآیند شویش، نسبت پلیمر به سبوس گندم، اندازه ذرات سبوس، بهینه شدند.

شکل ۵ (الف، ب، ج) کروماتوگرام استخراجی ۳ غلظت ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ میکروگرم بر لیتر (در نمونه ی اولیه) را نشان می دهد.



شکل ۵- کروماتوگرام استخراجی (الف) غلظت ۲۵ (ب) غلظت ۵۰ (ج) غلظت ۷۵ میکروگرم بر لیتر

با انتخاب نمونه هایی از آب زیر زمینی بدون سم و تزریق مقادیر مختلف دیازینون در آب (۱۰۰-۵) ppb) منحنی استاندارد نمونه ها به صورت زیر است:

$$y=3.1237x+12.983 \quad R^2=0.9985$$

معادله (۱)

با بررسی ۵ نمونه بلانک (شاهد) و با استفاده از معادلات موجود برای محاسبه حد تشخیص و حد تعیین این دو فاکتور به ترتیب برای این روش ۱/۳±۰/۱ و ۴/۱±۰/۱ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد. درصد استخراج در شرایط بهینه بین ۹۷/۶±۱/۱ تا ۱۰۱/۷±۱/۸ (n=۴) بدست آمد از این روش برای تعیین مقدار دیازینون در آب های طبیعی استفاده شد. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است.

Synthesis and characterization of poly 3-aminophenol and its application in separation and pre-concentration of diazinon in natural water prior to determination by HPLC

Sepideh Sarabi^a, Alireza Aliakbar^{a*}

^a*Faculty of science, University of Guilan, Guilan, Iran*

Abstract:

In this work 3-aminophenol in a separated electrochemical cell and on Pt anode, in sodium acetate medium was electropolymerized. Cathode was a graphite rode (5×1cm) and catholyte was 5% HCl solution. After four hours a dark brown precipitate was formed. Then it was separated and washed with double distilled water to eliminate unreacted monomer, sodium acetate and soluble electrodes products. After that the prepared polymer was characterized by CV, FT-IR, H-NMR and DSC. According to the obtained results a suitable mechanism for electrode reaction was proposed the polymer was insoluble in water and dichloromethane but soluble in DMSO. A known amount of polymer was coated on acid-washed wheat bran and used as a sorbent in SPE. In this research the amount of diazinon in natural waters was measured. All parameters affecting the performance of the method were optimised. The determination of diazinon after extraction and pre-concentration was carried out by HPLC. The limit of quantification (LOQ) and pre-concentration factor (PF) were 0/2 ng/ml of diazinon and 100 respectively.

Keywords: poly 3-aminophenol; wheat bran; Solid phase extraction; high performance liquid chromatography; diazinon

*Corresponding author: aliakbar@guilan.ac.ir

سنتر و شناسایی نانو فوتوکاتالیست مغناطیسی روی فریت بر پایه گرافن برای

سولفورزدایی مدل گازوئیل

فرشاد خضرپور^{*}، سیدعلی حسینی^۱، محسن نظری^۱

۱- دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده: احتراق سوخت های فسیلی حاوی سولفور نقش مهمی در آلودگی زیست محیطی دارند. در این پژوهش گوگرد زدایی از مدل گازوئیل به وسیله ی نانو فوتوکاتالیست مغناطیسی روی فریت بر پایه گرافن مورد بررسی قرار گرفت. معمولاً برای انجام هر واکنش، از عوامل فعال کننده و اکسنده ها و مواد شیمیایی جانبی استفاده می شود. این موضوع از یک جهت باعث افزایش زمان انجام واکنش و از جهت دیگر منجر به افزایش مصرف مواد شیمیایی که باعث اتلاف هزینه و انجام واکنشهای جانبی دیگر میشوند. در این تحقیق برای رهایی از این مشکلات از نانو فوتوکاتالیست مغناطیسی روی فریت بر پایه گرافن استفاده شد که این کاتالیست به روش هیدروترمال ساخته شد و دارای بهره وری بالا در کمترین زمان ممکن نسبت به سایر کاتالیست های دیگر را دارد. نتایج بدست آمده برای حذف گوگرد موجود در گازوئیل با استفاده نانو فوتوکاتالیست مغناطیسی بسیار مطلوب بوده و این پژوهش در ادامه میتواند مقدمه ای برای مطالعات بیشتر در دنیای کاتالیستها برای حذف گوگرد موجود در سوخت باشد.

واژه های کلیدی: گوگرد زدایی، نانو فوتوکاتالیست، مدل گازوئیل

مقدمه

مشکلاتی که ترکیبات گوگردی موجود در گازوئیل ایجاد می کنند، جداسازی این ترکیبات از آن ضروری می باشد، چون آنها اغلب تولید کننده SO₂ در اثر سوختن و نیز مسموم کننده کاتالیزور هستند. گوگرد در حین سوختن تبدیل به SO₂ و SO₃ شده که در صورت سرد شدن روی جداره می نشیند و با تشکیل اسید سولفوریک باعث خوردگی می شود [۴]. گوگردی که به صورت SO₂ همراه دود خارج می شود باعث آلودگی محیط می گردد و به دی اکسید سولفور و سولفید هیدروژن که ترکیباتی خورنده هستند تبدیل می شوند [۵]. در این پروژه سنتر و شناسایی

گوگرد فراوانترین عنصر بعد از کربن و هیدروژن در نفت خام است. متوسط گوگرد در نفت خام از ۰/۰۳ تا ۷/۸۹ درصد تغییر میکند [۱]. منبع اصلی گوگرد ترکیبات آلی در نفت خام از قبیل تیولها، سولفیدها و تیوفنیکها تشکیل میدهند [۲]. در برشهای چون نفتا و نفت سفید، ترکیبات گوگردی به شکل مرکاپتان ها و سولفیدها و تیوفن ها وجود دارند. در محصولاتی مثل گازوئیل، مولکولهای گوگرد دار بیشتر به صورت بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن های آلیله شده حضور دارند [۳]. به علت

* نویسنده مسئول: Farshad.khezerpour03@gmail.com

شرح آزمایش

برای ساخت مدل گازوئیلی از دی بنزوتیوفن جامد و حلال n-هپتان استفاده شد. غلظت های مختلفی از دی بنزوتیوفن بر حسب ppm ساخته شد و جذب آنها توسط دستگاه uv/vis اندازه گیری شد. مقداری از نانو فوتوکاتالیست ساخته شده را توزین نموده، در یک سل شیشه ای ۱۰۰ ml، کاتالیست توزین شده را ریخته و ۶ml از محلول دی بنزوتیوفن را به آن اضافه نموده، سپس مجموعه ی فوق روی یک همزن مغناطیسی در تاریکی و دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. سپس لامپ نور مرئی را روشن نموده و سل حاوی کاتالیست و محلول به مدت ۹۰ دقیقه تحت نور مرئی همزده شد. به وسیله ی یک آهنربا، کاتالیست را از محلول جدا نموده و برای اندازه گیری غلظت دی بنزوتیوفن باقی مانده در محلول از دستگاه اسپکتروفوتومتری استفاده شد. از طریق فرمول (۱) درصد حذف دی بنزوتیوفن توسط نانو فوتوکاتالیست حساب شد.

$$\text{درصد حذف دی بنزوتیوفن (۱)} = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100$$

نتایج و بحث

تصاویر TEM و SEM بدست آمده از نانو فوتوکاتالیست $ZnFe_2O_4/G$ (B,D) و $ZnFe_2O_4$ (A,C) در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر دیده میشود، ورقات نازک و شفاف گرافن به طور کامل کاهش یافته و به صورت یکنواخت و همگن با نانو بلورهای $ZnFe_2O_4$ تزیین شده است. بر این اساس مسیر شکل گیری نانو ذرات به شکل ترکیبات بین لایه ای و جذب یونهای روی و آهن در روی ورقه های گرافن اکسید و به دنبال آن هسته زایی و رشد کریستالی $ZnFe_2O_4$ است که تمام این واکنشها در نتیجه ی کاهش یافتن لایه های گرافن اکسید، طی واکنش هیدروترمال تشکیل کمپوزیت است. نانو کریستالهای $ZnFe_2O_4$ به صورت خوب در سطح ورقات گرافن که شبیه یک

و کاربرد نانو فوتوکاتالیست مغناطیسی $ZnFe_2O_4/G$ در فرآیند سولفورزدایی از مدل گازوئیل بررسی شد. این نانو فوتوکاتالیست مغناطیسی در ناحیه مرئی نور فعال و در دمای اتاق و بدون افزودن هیچ گونه ماده ی جانبی دیگر، برای حذف ترکیبات سولفور آروماتیک نظیر دی بنزوتیوفن ها مناسب می باشد.

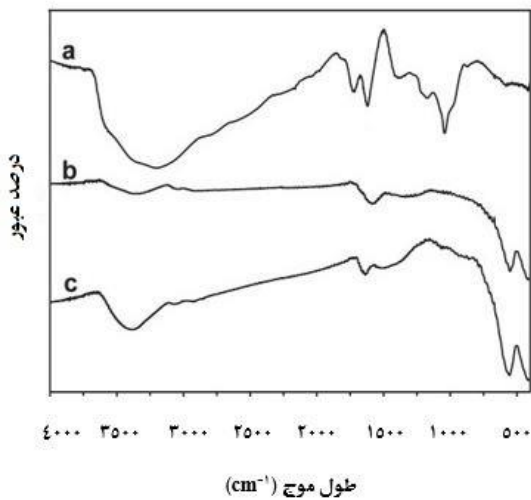
بخش تجربی

مواد آزمایشگاهی

شامل هیدروژن پروکساید ۳۰٪ وزنی، آهن نیترات، روی نیترات، اسید سولفوریک غلیظ، پتاسیم پرمنگنات، اتانول خالص، سدیم نیترات، گرافیت، دی بنزوتیوفن و n-هپتان نرمال به عنوان حلال مدل گازوئیلی، که همه ی مواد ذکر شده از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

سنتز نانو فوتوکاتالیست

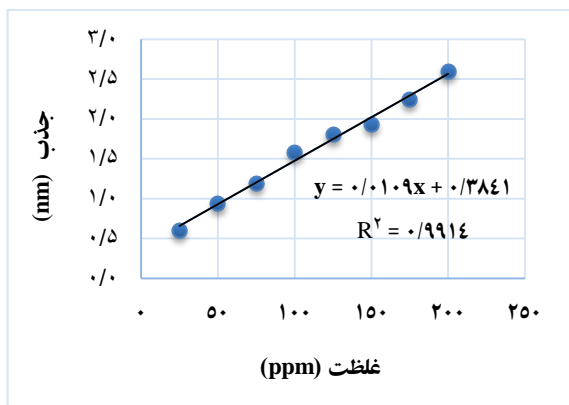
نانو فوتوکاتالیست به روش هیدروترمال ساخته شد. برای سنتز گرافن اکسید از پودر گرافیت به روش هافر استفاده شد. سپس مقدار ۸۰ میلی گرم پودر گرافن اکسید را در ۶۰ میلی لیتر اتانول خالص نموده و به مدت یک ساعت التراسونیک میشود. سپس مقدار ۰/۳ گرم روی نیترات و ۰/۸ گرم آهن نیترات را در مقدار مشخصی اتانول خالص حل کرده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق روی همزن قرار داده شد. سپس گرافن اکسید التراسونیک شده را به آن اضافه نموده و ۳۰ دقیقه دیگر روی همزن، هم زده میشود. سوسپانسیون حاصل را به یک اتوکلاو منتقل نموده و به مدت چند ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده میشود. سپس وسیله ی فیلتراسیون صاف نموده و چند بار با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب حاصله، در آون الکتریکی در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت چند ساعت قرار داده شد. در نهایت نانو فوتوکاتالیست $ZnFe_2O_4/G$ سنتز میشود که دارای خواص مغناطیسی می باشد.



شکل ۲- طیف های FT-IR، (a) GO، (b) ZnFe₂O₄/G و (c) ZnFe₂O₄

نمودار کالیبراسیون

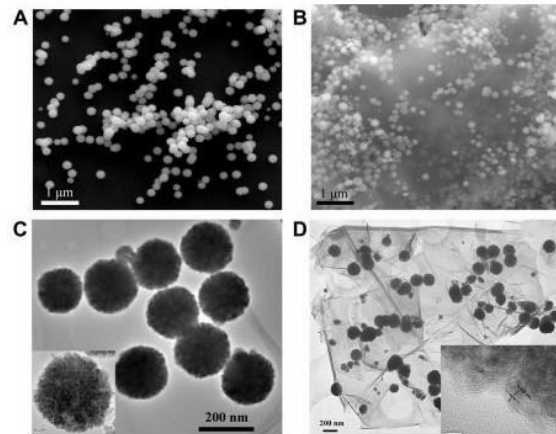
نمودار کالیبراسیون جذب بر حسب غلظت دی بنزوتیوفن که توسط دستگاه uv/vis اندازه گیری شد، مطابق نمودار (۱) است.



نمودار ۱- کالیبراسیون جذب بر حسب غلظت دی بنزوتیوفن

تعداد ۶ آزمایش بر روی کارایی نانو فوتوکاتالیست سنتزی انجام شد که تاثیر پارمترهای دما، زمان، مقدار کاتالیست در آن لحاظ شد که نتایج و درصد حذف دی بنزوتیوفن در جدول (۱) آمده است. در آزمایش ۱ و ۲ فقط زمان نوردهی متفاوت، در آزمایش ۳ و ۴ فقط مقدار کاتالیست متغیر، در آزمایش ۵ و ۶ فقط دما متفاوت است. بر طبق این آزمایشات این نانو فوتوکاتالیست

فیلم نازک است، پراکنده شده اند. این سطح بزرگ، سایت های جذب فعال و مراکز واکنش فوتوکاتالیستی خوبی را ایجاد می کنند که برای ارائه یک فعالیت فوتوکاتالیستی، افزایش یافته اند.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و TEM (A,C) ZnFe₂O₄ و (B,D) ZnFe₂O₄/G

طیف FT-IR از GO (a)، کاتالیست ZnFe₂O₄/G (b) و کاتالیست ZnFe₂O₄ (c)، در شکل (۲) نشان داده شده است. دوقله ی جذب قوی در فرکانس های پایین (حدود ۴۱۵ cm⁻¹ و ۵۵۰ cm⁻¹) مربوط به ارتعاشات کششی Zn-O و Fe-O است، یک پیک جذب در اطراف ۱۵۷۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند کربن اکسید نشده است. این پیک ها تشکیل کاتالیست ZnFe₂O₄ را تایید می کنند. تمام قله های مشخص گرافن اکسید از جمله C=O، C-O-C و C-OH پس از واکنش هیدروترمال ناپدید شدند. این نشان می دهد که گرافن اکسید می تواند طی واکنش هیدروترمال به گرافن کاهش یابد.

امروزه تلاش های فراوانی برای بالا بردن کیفیت گازوئیل انجام میشود. در این بین، روشهای کاتالیستی به دلیل کمتر بودن هزینه و صرفه جویی در زمان به شدت مورد توجه قرار گرفته اند. با توجه به آزمایشات انجام شده، این نانو فوتوکاتالیست، کارایی خوبی را برای سولفور زدایی از خود نشان میدهد. تصاویر SEM و TEM و طیف FT-IR ساختار و تشکیل کاتالیست مورد نظر را تایید میکنند.

تقدیر و تشکر

با سپاس ویژه از ستاد نانو که با حمایتهای تشویقی، مشوق پیشبرد این کار پژوهشی بودند.

منابع

- [1] Soleimani M., Bassi A., Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels, *Biotechnology Advances.*, **2007**, Vol 25: 570–596.
- [2] Prachi A., Sharma D., Comparative Studies on the Bio-desulfurization of Crude Oil with Other Desulfurization Techniques and Deep Desulfurization through Integrated Processes, *Energy Fuels.*, **2010**, Vol 24: 518–524.
- [3] Chen Y., Song H., Meng Y., Li C., Polyethylene glycol oligomers as green and efficient extractant for extractive catalytic oxidative desulfurization of diesel, *Fuel Process Technology.*, **2017**, Vol 158: 20–25.
- [4] Ma X., Velu S., Kim J., Song C., Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications, *Appl. Catal. B.*, **2005**, Vol 56: 137–147.
- [5] Ma X., Sun L., Song C., A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, *Catal Today.*, **2002**, Vol 77: 107–116.

سنتری بهترین کارایی و راندمان را در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با مقدار ۰/۲ گرم و در زمان ۹۰ دقیقه داراست.

جدول ۱- نتایج و درصد حذف دی بنزوتیوفن

شماره آزمایش	دما °C	محلول ppm	کاتالیست gr	زمان (دقیقه)	درصد حذف
۱	۲۵	۱۰۰	۰/۱۵	۶۰	۷۱
۲	۲۵	۱۰۰	۰/۱۵	۹۰	۷۶
۳	۳۰	۱۵۰	۰/۱۵	۷۵	۷۳
۴	۳۰	۱۵۰	۰/۲	۷۵	۷۷
۵	۲۵	۲۰۰	۰/۲	۹۰	۸۱
۶	۳۰	۲۰۰	۰/۲	۹۰	۷۹

خواص مغناطیسی کامپوزیت

همانگونه که در شکل (۳) نشان داده شده است، سوسپانسیون کاتالیست به راحتی از مخلوط واکنش جدا میشود و نیازی به سانتریفیوژ کردن و فیلتراسیون ندارد.



شکل ۳- خواص مغناطیسی سوسپانسیون کاتالیست را در حضور آهنربا (۱) و عدم حضور آهنربا (۲) را نشان میدهد.

نتیجه گیری

Synthesis and characterization of magnetic nano photocatalytic zinc-ferrite based on graphene for desulfurization of gasoil model

Farshad Khezerpour^{a*}, Seyed Ali Hosseini^a, Mohsen Nazari^a

^a *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Iran*

Abstract:

Combustion of fossil fuels containing sulfur plays an important role in environmental pollution. In this investigation, desulfurization of gasoil model by magnetic nano photocatalysis of zinc ferrite based on graphene was surveyed. For any reaction surfactant, oxidants and other reagents are usually used which are costly and time consuming. On other hand, this causes to do some side reactions. In this investigation, we used magnetic $ZnFe_2O_4/G$ nano photocatalysts to overcome these problems. The photocatalyst was synthesized by hydrothermal method and it easily removed from the reaction medium. The efficiency of the catalyst was high compared to other photocatalysts. The results obtained from the removal of sulfur in gasoil model was excellent by using magnetic nano-photocatalytic and this research could be an introduction for further studies on the catalyst world to remove sulfur from fuels.

Keywords: Desulfurization; Nano photocatalysis; Gasoil

*Corresponding author: Farshad.khezerpour03@gmail.com

جذب زیستی بهینه رنگزای اسید بلو ۱۱۳ از محلول های آبی با استفاده از ریز جلبک کلرلا ولگاریس

مهرناز حبیب زاده امام^۱، ناز چائی بخش^{۲*}، اکرم سادات نعیمی^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲- گروه زیست شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: گسترش صنایع تولید کننده و مصرف کننده رنگ سبب شده است که پسابهای رنگی بخش مهمی از پساب های صنعتی را شامل شوند. امروزه به دلیل اثرات زیانباری که روش های شیمیایی برای تصفیه این گونه پسابها دارند بیشتر از روش های زیستی برای تصفیه آنها استفاده می شود. یکی از تکنولوژی های زیستی موثر برای حذف رنگ، استفاده از جاذبهای زیستی نظیر جلبکها است. در این تحقیق، از ریزجلبک کلرلا ولگاریس برای حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ استفاده شد. تاثیر سه پارامتر زمان، مقدار جلبک و زمان بر روی حذف رنگ مورد مطالعه قرار گرفت. برای بهینه سازی راندمان حذف رنگ از روش سطح پاسخ استفاده شد. شرایط بهینه برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ با غلظت ۵ mg/L در زمان ۲۷۰ دقیقه، با مقدار جلبک ۵۰ میلی گرم و pH ۷ بدست آمد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه، حذف رنگ تا بیش از ۹۰٪ می تواند حاصل شود. ریزجلبک کلرلا جاذب مؤثری برای تصفیه پساب های صنعتی حاوی رنگ های آزو مانند اسید بلو ۱۱۳ است.

واژه های کلیدی: اسید بلو ۱۱۳، ریزجلبک کلرلا، بهینه سازی، حذف رنگ.

مقدمه

هر کدام ممکن است مشکلاتی داشته باشند [۲]. به عنوان مثال روش تعویض یون هزینه ی بالا داشته و انعقاد و لخته سازی تولید لجن می کند. بنابراین باید از روشی استفاده کرد که علاوه بر کارآمد بودن به محیط زیست آسیب نزنند. جلبک ها به طور مؤثری برای تصفیه پساب های حاوی رنگ هایی با ساختارهای پیچیده مولکولی به کار رفته اند [۳]. هزینه بسیار پایین استفاده از این روش در مقایسه با روش های شیمیایی و سازگار بودن آن با محیط زیست موجب می شود که استفاده از آن بر سایر روشهای حذف مواد آلی از پساب ارجحیت داشته باشد. جلبک های سبز یکی از پر تعدادترین، پراکنده ترین و متنوع ترین شاخه های جلبکها اند. جلبکهای سبز شامل گونه های تک سلولی کلونی شکل رشته ای و شبه پارانشیمی هستند [۳]. جلبک کلرلا به معنی سبز کوچک نمونه تک سلولی غیر متحرک است که به شکل

با گسترش صنایع تولید رنگ در دنیا رو به فزونی است بسیاری از صنایع از قبیل صنایع چرم سازی، تولید مواد آرایشی، چاپ و نساجی پسابهای حاوی مواد رنگی تولید میکنند. رنگها دارای ساختار پیچیده مولکولی بوده و غالباً سمی و سرطان زا هستند که با ورود به محیط زیست اثرات زیانباری در آن ایجاد میکنند که سلامت انسان و جانداران را تهدید می کند [۱]. روش های متفاوتی برای تصفیه ی پساب ها وجود دارد که از جمله می توان به روش های انعقاد و لخته سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه ی الکترو شیمیایی و تعویض یون اشاره کرد که

* نویسنده مسئول: nchaibakhsh@guilan.ac.ir

مدل AZ Instrument, model 86502 اندازه گیری شد. حذف رنگ با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل CamSpec M501 Single Beam و معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{معادله (۱)} \quad \text{درصد حذف رنگ} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

A_0 جذب نمونه قبل از انجام آزمایش و A جذب نمونه بعد از انجام آزمایش می باشد. جذب هر نمونه در طول موج ماکزیمم ۵۹۰ نانومتر اندازه گیری شد.

آماده سازی ریز جلبک کلرلا

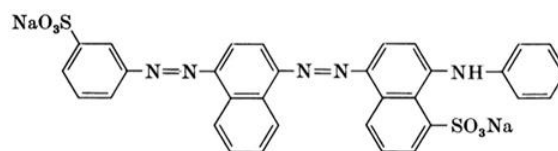
در این تحقیق پودر جلبک کلرلا با ساخت محیط کشت مخصوص و در اتاق کشت مخصوص تهیه شد و در شرایط متفاوت برای حذف رنگ بکار رفت. برای تهیه ی پودر جلبک کلرلا ابتدا محیط کشت زایندر مثبت طبق دستور مورد نظر تهیه شد. پی اچ محیط کشت حدود ۷ - ۶/۸ تنظیم شد و در دستگاه اتوکلاو به مدت ۲ ساعت استریلیزه شد پس از خنک شدن از استوک کلرلا به محیط کشت اضافه و به مدت ۱۴ روز در نور کافی و دمای محیط توسط پمپ هوا، هوادهی شد (شکل ۱). پس از ۱۴ روز محیط کشت حاوی جلبک کلرلا سانتریفیوژ شد و در فریزدرایر قرار گرفت و پودر جلبک کلرلا بدست آمد.

فرایند حذف رنگ

۱۰ میلی لیتر از محلول رنگی اسید بلو با غلظت ۵ mg/L در بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته شد. پس از آن، طبق طراحی آزمایشات روش سطح پاسخ که در جدول ۱ آمده است، هر یک از شرایط مورد بررسی قرار گرفت. محلول بدست آمده پس از حذف رنگ سانتریفیوژ شد. سپس، میزان جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ماکزیمم اندازه گیری شد.

کروی یا بیضوی یافت می شود. کلرلا به علت داشتن شرایط کشت سلولی ارزان، سرعت رشد بالا و نگهداری راحت و ساده کاربرد متعددی در زمینه های مختلف مثل تصفیه آب و فاضلاب، سم زدایی و کنترل فلزات سنگین در طبیعت و جریان فاضلاب دارد [۴]. ریز جلبک کلرلا به عنوان یک جاذب زیستی عمل می کند جذب زیستی به معنی پیوند غیر فعال یون فلزی به توده ی بیولوژیکی مرده است.

اسیدبلو ۱۱۳ یک رنگ آزو تجاری است که به طور گسترده ای در رنگرزی چرم، پشم، پلی آمید و ابریشم مورد استفاده قرار می - گیرد [۵]. AB113 یک رنگ آنیونی و آزو بوده و ساختاری به شکل زیر دارد:



شکل (۱): ساختار شیمیایی رنگزای AB113

هدف از این تحقیق، بررسی کارایی ریزجلبک سبز کلرلا ولگاریس در حذف رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ از محلول های آبی نظیر پساب های نساجی می باشد. در این مقاله، اثر پارامترهای عملیاتی موثر بر روی حذف رنگ با استفاده از روش بهینه سازی سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار می گیرد. روش RSM یک روش آماری کارآمد و مقرون به صرفه در بررسی اثر پارامترهای مختلف بر روی نتایج تصفیه می باشد. لازم به ذکر است تا کنون گزارشی درباره استفاده از جلبک کلرلا ولگاریس برای حذف رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ و اثر پارامترهای مختلف بر راندمان حذف این رنگزا توسط روش پاسخ سطح در منابع علمی ارائه نشده است.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

رنگ AB113 به عنوان یک مدل برای رنگ نساجی تجاری، از شرکت مرک آلمان خریداری شد. پودر جلبک کلرلا که در محیط کشت زایندر مثبت کشت داده شد و توسط دستگاه سانتریفیوژ و فریزدرایر آماده شد. پی اچ با استفاده از پی اچ متر

$$+ 52.75 + 18.34 A + 10.95 B + 8.33C - 11.84 A^2 + 2.69C^2 + 5.13 AB - 1.12 AC$$

معادله (۳)

که در آن A، B و C به ترتیب مقدار pH، مقدار جلبک و زمان بوده و ضریب تعیین (R^2) مدل بدست آمده ۰/۹۰۸۰ می باشد. نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می دهد که هر سه متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی دار بر حذف رنگ می باشند.



شکل (۱): کشت و هوادهی جلبک کلرلا

جدول (۱): ماتریکس طراحی آزمایش های انجام شده برای حذف رنگ

شماره آزمایش	pH	زمان (دقیقه)	مقدار جلبک (میلی گرم)	حذف رنگ (%)
۱	۱/۰۰	۱۸۰/۰۰	۳۰/۰	۰
۲	۲/۴۲	۱۰۸/۶۵	۲۰/۰	۶/۳۳
۳	۲/۴۲	۱۰۸/۶۵	۴۰/۰	۲۰/۸
۴	۲/۴۲	۲۵۱/۳۵	۲۰/۰	۲۴/۳
۵	۸/۰۰	۱۸۰/۰۰	۳۰/۰	۳۲/۵
۶	۲/۴۲	۲۵۱/۳۵	۴۰/۰	۳۳/۵
۷	۴/۵	۱۸۰/۰۰	۱۰/۰	۳۳/۷۱
۸	۴/۵	۶۰/۰۰	۳۰/۰	۳۹/۱
۹	۶/۵۸	۱۰۸/۶۵	۲۰/۰	۴۴/۱
۱۰	۴/۵	۱۸۰/۰۰	۳۰/۰	۴۹/۹۰۵۹
۱۱	۴/۵	۱۸۰/۰۰	۳۰/۰	۵۲/۳
۱۲	۶/۵۸	۲۵۱/۳۵	۲۰/۰	۶۳/۹۱۱۷
۱۳	۴/۵	۱۸۰/۰۰	۵۰/۰	۷۰/۱
۱۴	۴/۵	۳۰۰/۰۰	۳۰/۰	۷۵/۶
۱۵	۶/۵۸	۱۰۸/۶۵	۴۰/۰	۸۵/۴۲۵۴
۱۶	۶/۵۸	۲۵۱/۳۵	۴۰/۰	۸۷/۲۹۶۳

مدلسازی و بهینه سازی حذف رنگ :

برای مدل سازی و بهینه سازی حذف رنگ از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر (CCRD) دارای سه متغیر استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل مقدار جلبک کلرلا، pH و زمان تماس بودند که در محدوده ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم برای جلبک، ۱ تا ۸ برای pH و ۶۰ تا ۳۰۰ دقیقه برای زمان، آزمایش شدند. مجموع کل آزمایشات، ۱۶ آزمایش می باشد که در جدول ۱ نشان داده شده است. از داده های روش طراحی جهت تعیین تناسب معادله رگرسیون چند جمله ای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \left(\sum_{i=j}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \right)_{i < j}$$

معادله (۲)

که در آن y پاسخ (حذف رنگ)، x متغیرهای مستقل، و β ضرایب مدل می باشند.

نتایج و بحث

مدلسازی و آنالیز آماری

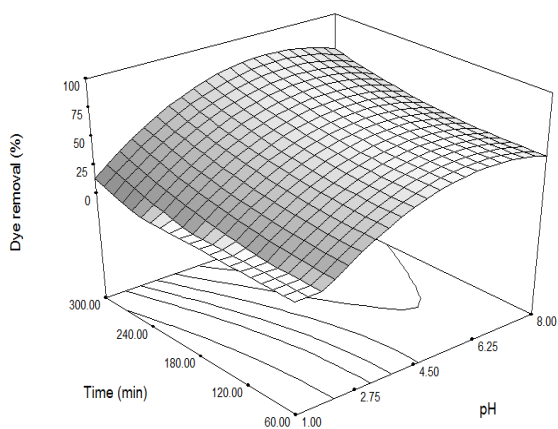
تطبیق داده های تجربی بدست آمده با انواع مدل های خطی (درجه ۱، ۲ و ۳) که در جدول ۱ ارایه شده است و آنالیز واریانس آنها نشان می دهد که بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ مدل درجه دوم با معادله زیر می باشد:

تأثیر پارامترهای واکنش بر حذف رنگ

اثر pH و مقدار میکرو جلبک بر میزان حذف رنگ

مقدار pH محلول معمولاً یکی از پارامترهای مهم بر حذف آلودگی های آلی محسوب می شود. با توجه به شکل (۲) با افزایش pH در حدود ۶-۵ افزایش حذف رنگ و سپس کاهش خواهیم داشت. در pH بهینه با افزایش مقدار جلبک راندمان حذف افزایش پیدا می کند.

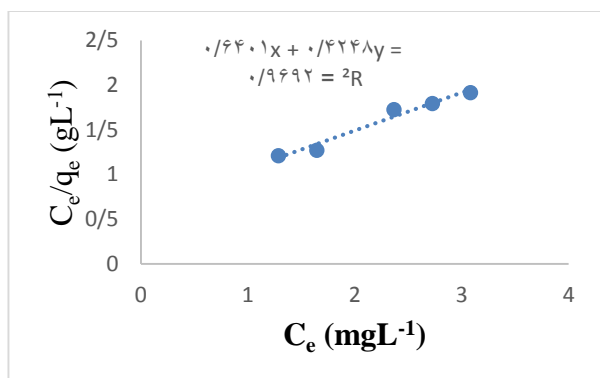
با افزایش pH، بار سطحی میکروجلبک بخاطر دپروتونه شدن کربوکسیلیک، فسفریک و آمین منفی می شود. همچنین در مقادیر بالای pH، اسیدبلو ۱۱۳ در حالت آنیونی پایدار قرار دارد. بنابراین وقتی pH افزایش می یابد جذب سطحی رنگ روی جلبک کاهش می یابد که دلیل آن دافعه الکترواستاتیک بین جاذب و جذب شونده می باشد زیرا که هر دو دارای بار الکتریکی منفی هستند [۶].



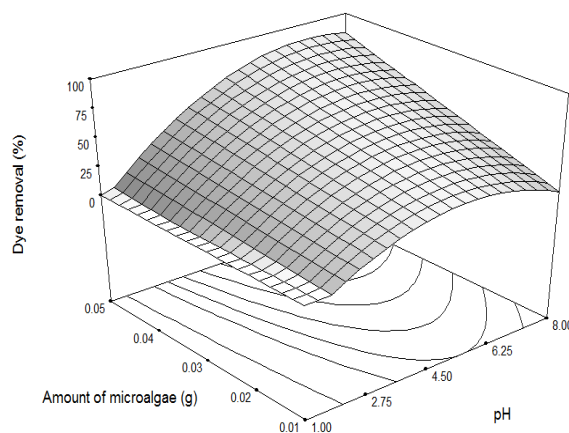
شکل (۳): تاثیر زمان و pH بر کارایی حذف رنگ (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی ۵ mg/L، دمای ۲۵°C)

ایزوترم های جذب زیستی

برای درک بهتر داده های به دست آمده در آزمایش جذب زیستی از مدل های ایزوترمی لانگمویر و فرویندلیش استفاده شد که می تواند ارتباط بین ظرفیت جذب زیستی و غلظت جاذب را در حالت تعادل بررسی کند [۸]. منحنی های ایزوترم لانگمویر و فرویندلیش که بر اساس داده های به دست آمده از بررسی اثر غلظت های اولیه از رنگ رسم شده اند به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده اند.



شکل (۴): منحنی ایزوترم لانگمویر برای جذب زیستی رنگ بر روی جاذب کلولا



شکل (۲): تاثیر مقدار جلبک و pH بر کارایی حذف رنگ (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی ۵ mg/L، دمای ۲۵°C)

با اضافه کردن مقدار جلبک خشک مقدار حذف رنگ افزایش می یابد و این افزایش به خاطر این است که میزان جایگاه های فعال سطح جلبک برای پیوند با اسیدبلو ۱۱۳ افزایش می یابد [۷].

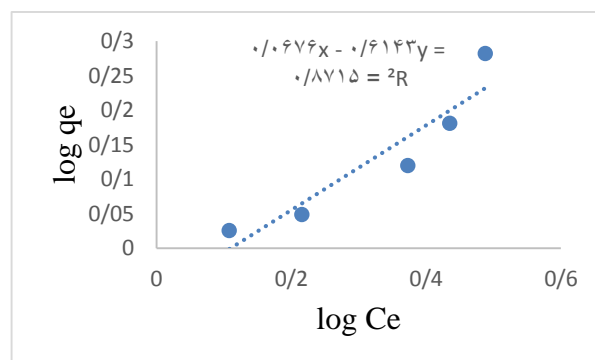
اثر زمان بر میزان حذف رنگ

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ در شکل ۳ به صورت نمودار کنتور اثر دو متغیر زمان و pH نمایش داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است در pH بهینه با افزایش زمان به ۳۰۰ دقیقه راندمان حذف افزایش پیدا می کند و این افزایش به دلیل افزایش زمان تماس جاذب و رنگ می باشد [۷].

حاصل شد. راندمان حذف رنگ در این شرایط برابر ۹۴/۲۴ درصد بدست آمد. همچنین مشاهده شد که جذب رنگ توسط جاذب زیستی کلرلا بیشتر از مدل لانگمویر تبعیت می کند. با توجه به نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که این روش می تواند به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پساب های حاوی رنگ بکار رود.

منابع

- [1]. Ruan, X.C, Liu, M.Y, Zeng, Q.F, and Ding, Y.H, 2010, Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal microelectrolysis, *Sep. Purif. Technol*, **74**, pp. 195-201.
- [2]. V.D. Gosavi, S. Sharma, A general review on various treatment methods for textile wastewater, *J. Environ. Sci. Comput. Sci. Eng. Tech.* 3 (2014) 29–39.
- [3]. E. Rubin, P. Rodriguez, R. Herrero and M.E. Sastre de Vicente, Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *J Chem Technol Biotechnol* 81:1093–1099 (2006)
- [4]. Jiang, L., Ji, Y., Hu, W., Pei, H., Nie, C., Ma, G. and Song, M., 2016. Adjusting irradiance to enhance growth and lipid production of *Chlorella vulgaris* cultivated with monosodium glutamate wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **162**, pp.619-624.
- [5]. de Moura, D.C., Quiroz, M.A., da Silva, D.R., Salazar, R. and Martínez-Huitle, C.A., 2016. Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **5**, pp.13-20.
- [6]. Al-Homaidan, Ali A., Hadeel J. Al-Houri, Amal A. Al-Hazzani, Gehan Elgaaly, and Nadine MS Moubayed. "Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis*." *Arabian Journal of Chemistry* 2014, **7**, 57-62.
- [7]. Esmaeili, Akbar, Samira Ghasemi, and Fariba Zamani. "Investigation of Cr (VI) adsorption by dried brown algae *Sargassum* sp. and its activated carbon." *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* 31.4 (2012): 11-19.
- [8]. Akar T., Kaynak Z., Ulusoy S., Yuvaci D., Ozsari G. and Akar S.T. 2009. Enhanced biosorption of nickel (II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. **163**: 1134–1141.



شکل (۵) منحنی ایزوترم فروبندیش برای جاذب سطحی جذب شونده بر روی جاذب

ضرایب تعیین و ثابتهای محاسبه شده ایزوترم ها در جدول ۳ نشان میدهد که حذف رنگ توسط جاذب بیش تر از مدل لانگمویر تبعیت می کند. در مدل لانگمویر، گونه های جذب شده فقط با سایت های جاذب سطح برهم کنش دارند، بنابراین جذب تنها به یک لایه بر روی سطح محدود می شود و به صورت یکنواخت انجام میگیرد [۸].

جدول (۲) ثابتهای محاسبه شده مدل لانگمویر و فروبندیش برای جذب زیستی رنگ.

ایزوترم	$q_0(mg g^{-1})$	$K_L(L mg^{-1})$	R^2
لانگمویر	۲/۳۵	۰/۶۶	۰/۹۶۹۲
ایزوترم	$K_f(mg g^{-1})$	n	R^2
فروندیش	۰/۸۵۵	۱/۶۳	۰/۸۷۱۵

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان می دهد که فرایند حذف رنگ با استفاده از ریزجلبک کلرلا یک روش مناسب برای حذف رنگ های آزو از محلول های آبی است. راندمان حذف رنگ به عواملی از جمله مقدار جلبک، pH و مدت زمان انجام فرایند بستگی دارد. در این مطالعه با استفاده از مدل درجه دوم حاصل از روش سطح پاسخ، بیشترین مقدار حذف رنگ اسیدبلو ۱۱۳ در شرایط بهینه مقدار جلبک ۵۰/۰۰ میلی گرم، pH برابر ۷ و زمان ۲۷۰ دقیقه

Optimized Biosorption of Acid Blue 113 from Aqueous Solutions by the Microalgae, *Chlorella vulgaris*

Mehrnaz Habibzadeh Omam^a, Naz Chaibakhsh^{a*}, Akram Sadat Naeemi^b

^a *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran*

^b *Department of Biology, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran*

Abstract:

Development of dye-manufacturing and dye-consuming industries has caused that dye-containing wastewaters become a great part of the industrial wastewaters. Recently, due to the harmful effects of chemical methods, biological processes are widely used for treatment of these wastewaters. One of the most effective biological technology to remove dyes is using of biosorbents such as algae. In this research, the microalgae, *Chlorella vulgaris*, has been used for the removal of Acid Blue 113 dye. The effects of three parameters including time, pH and microalgae amount on the dye removal have been studied. In order to optimize the decolorization efficiency, response surface methodology (RSM) was employed. Optimum condition for decolorization of the dye with concentration of 5 mg/L was obtained at 270 min, 50 mg of alga, and pH 7. The results showed that at the optimum conditions, a decolorization of more than 90% could be obtained. The microalga is an efficient absorbent for the treatment of industrial wastewaters containing azo dyes such as Acid blue113.

Keywords: Acid blue113; *Chlorella vulgaris*; microalgae; Optimization; Decolorization

*Corresponding author: nchaibakhsh@guilan.ac.ir

کاربرد نرم افزار میپل در آموزش متون درسی شیمی کاربردی

مهرداد بامداد*

ایران، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی، کد پستی ۴۳۱۶۹-۶۱۳۵۷.

چکیده: تجربه در آموزش نشان می دهد که دانشجویان از صرف وقت برای کدنویسی کامپیوتری می گذرند و ترجیح می دهند مسایل محاسباتی را به همان روش قدیمی حل کنند. در این مقاله سعی شده است که شمه ای از توانایی های بی نظیر نرم افزار میپل در حل عددی و تحلیلی مسایل شیمی محاسباتی معرفی گردد. این توانایی شامل محدوده وسیعی از حل عددی انتگرال ها و حل معادلات همزمان (دستگاه ها)، تا مشتق گیری، ترسیم نمودار و محاسبات جبر خطی می باشد. نرم افزار میپل این فرصت را مهیا می کند که در زمان محدود یک نرم آموزشی، بدون صرف وقت برای کدنویسی، از توانایی های محاسباتی کامپیوتری در آموزش شیمی کاربردی استفاده شود. علاوه بر این، این نرم افزار، توانمندی بسیاری در محاسبات شیمی کاربردی در صنایع دارد که به عنوان یک ابزار مفید در دست یک مهندس، قابلیت غیر قابل انکار خواهد داشت.

واژه های کلیدی: آموزش در شیمی کاربردی، برنامه نویسی کامپیوتری، محاسبات عددی.

مقدمه

کسب این مهارت در اختیار آموزگار و دانشجو قرار نمی دهد. به همین دلیل اهمیت و ارزش بالقوه ی یک نرم افزار ریاضی، همانند نرم افزار میپل [۲]، قابل توجه است.

در ادامه چند مساله از متون درسی شیمی کاربردی، ارایه و با استفاده از فرمان های نرم افزار میپل، حل خواهند شد. مسایل انتخابی، شامل یک دیفرانسیل، حل عددی معادله درجه سوم، حل عددی انتگرال، و حل عددی یک دستگاه از معادله های همزمان است.

در برخی از متون درسی شیمی کاربردی بر اهمیت محاسبات عددی و کامپیوتری تاکید شده است. معمولاً در این متون کدهای کامپیوتری و برنامه نویسی کامپیوتری به عنوان روش هایی برای حل عددی مسایل پیشنهاد می شوند [۱]. هرچند برنامه نویسی کامپیوتری، مهارتی ستودنی و اساسی برای یک مهندس شیمی یا شیمی دان کاربردی است ولی معمولاً مدت زمان در نظر گرفته شده برای آموزش یک درس، زمان کافی را برای آموزش و

* نویسنده مسئول: mbamdad@scu.ac.ir

از سه ریشه‌ی محاسبه شده، دو ریشه، مجازی و یکی حقیقی و البته جواب مساله است.

مثال سوم، محاسبه عددی انتگرال، برگرفته از مرجع [۳]، صفحه ۲۲۸ است. هدف در مثال طرح شده، محاسبه انتالپی استاندارد یک واکنش در دمای ۱۰۴۲ K است. برای این منظور باید انتگرال $\int_{298.15}^{1042} \Delta C_p dT$ محاسبه گردد.

$$\int_{298.15}^{1042} (-7.535 + 9.925e-3 * T - 0.8362e-5 * T^2 + 1.784e-9 * T^3 + 4.119e5 * T^{-2}, T=298.15..1042);$$

در ادامه، روش حل معادله‌های همزمان یا دستگاه، طرح و بررسی می‌شود و سپس یک مثال شاخص از کتاب اصول محاسبات مهندسی شیمی، صفحه ۳۶۹، ارایه خواهد شد [۱]. مجموعه معادله‌های زیر که شامل چهار معادله و چهار مجهول است، در نظر است.

$$\begin{aligned} x+y+z+t &= 19 \\ 2x-y+z-t &= -2 \\ x-y+z+t &= 7 \\ (x*t)+(z*y) &= 41 \end{aligned}$$

که فرمان حل آن چنین است.

$$\text{solve}(\{x+y+z+t=19, 2*x-y+z-t=-2, x-y+z+t=7, (x*t)+(z*y)=41\}, \{x,y,z,t\});$$

اکنون فرآیند تولید متان از گاز سنتز، که یک فرآیند بازیافت و پالایش است، طرح می‌گردد. مثال مورد نظر شامل پنج مجهول و پنج معادله است.

$$\begin{aligned} X+Y+0.032 &= 1 \\ 2H: 67.3+0.2(2) &= E(2)+P(X+2(0.032)) \\ C: 32.5+0.2 &= E(1)+P(Y+0.032) \\ O: 32.5 &= E(1)+P(Y) \\ (32.5+RY)-(RY+PY) &= (32.5+RY)0.18 \end{aligned}$$

که در محیط میبل، فرمان آن چنین است.

تحلیل و بحث

در بسیاری از معادلات ترمودینامیک شیمیایی، مشتق‌ها و دیفرانسیل‌ها ظاهر می‌شود. سه مشتق، ضریب انبساط حرارتی، تراکم‌پذیری همدم، و ظرفیت گرمایی مولی در فشار ثابت، به نام مشتق‌های اول شناخته می‌شوند. از نظر ریاضی سعی می‌شود تا معادله‌ها و ضرایب ترمودینامیکی، چون ضریب ژول تامسون، بر حسب مشتق‌های اول بازنویسی شوند. هرچند محاسبه مشتق‌های اول برای برخی از معادله‌های حالت ساده است ولی نرم‌افزار میبل این امکان را فراهم می‌کند که از معادله‌های حالت پیچیده‌تر نیز به راحتی دیفرانسیل گرفت. به عنوان مثال محاسبه dV/dP برای سیال وان‌دروالس چنین است.

$$P := (R * T / (V - b)) - (a / V^2);$$

$$P := \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$D(P);$$

$$\frac{D(R) T}{V-b} + \frac{R D(T)}{V-b} - \frac{R T (D(V) - D(b))}{(V-b)^2} - \frac{D(a)}{V^2} + \frac{2 a D(V)}{V^3}$$

که البته دیفرانسیل ثابت‌ها، صفر است و نتیجه نهایی در نرم‌افزار میبل به بزرگی و کوچکی حروف حساس می‌باشند.

مثال دوم، حل یک معادله درجه‌ی سوم، برگرفته از کتاب ترمودینامیک مهندسی شیمی، صفحه ۶۹ است [۳]. هدف در مثال طرح شده، محاسبه حجم یک گاز با معادله حالت ردلیچ-وانگ در دما و فشار مشخص است. با جایگزین کردن مقادیر و ثابت‌ها، معادله‌ی درجه سوم بر حسب حجم به دست خواهد آمد.

$$\text{solve}(V^3-4.229e-3 * V^2-5.0898e-8 * V-2.276e-12=0, \{V\});$$

```
>solve({X+Y+3.2/100=1,67.3+0.2*2=2*E+P*(X+2*3.2/100),32.5+0.2=E*1+P*(Y+3.2/100),32.5=E*1+P*Y,(32.5+R*Y)-(R*Y+P*Y)=(32.5+R*Y)*18/100},{X,Y,E,P,R});
```

نتیجه گیری

نرم افزار میپل یک نرم افزار توانمند در محاسبات است. از آنجا که بسیاری از مسایل متون درسی شیمی کاربردی و مهندسی شیمی به محاسبات ریاضی مفصل و خسته کننده ای نیاز دارد، اهمیت نرم افزار میپل در نیل به پاسخ نهایی، شاخص می گردد. اهمیت یافتن پاسخ صحیح نهایی نه تنها تاییدی بر صحت روش محاسباتی است بلکه لذت نیل به پاسخ درست، انگیزه را برای حل بیشتر مسایل و تمرین بیشتر تقویت می کند.

منابع

- [1] David M. Himmelblau, and James B. Riggs, Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, 7th ed., Prentice Hall Int., USA, 2004.
- [2] Maple 9.50, Copyright © Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc. 1981-2004.
- [3] P. Ahuja, Chemical Engineering Thermodynamics, PHI Learning, New Delhi, 2009.

اصلاح سطح نانوذرات تیتانیوم دی اکسید توسط گلايسين-بتاسیکلودکسترین و کاربرد آن در جذب رنگ های کاتیونی و آنیونی

سید حسین موسوی^{1*}، اسداله محمدی^۲

۱- دانشجوی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان.

۲- استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان.

چکیده: در این مقاله، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین ($TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs) به عنوان جاذبی کارآمد سنتز شد و برای حذف رنگ های کاتیونی متیلن بلو (MB) و آنیونی متیل اورانژ (MO) از پساب های صنعتی به کار گرفته شد. ساختار و مورفولوژی جاذب به طور کامل توسط طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخص شد. اثر عوامل محیطی مختلف از جمله pH، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه رنگ بر روی ظرفیت جذب به طور مفصل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که $TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs دارای راندمان جذب بالای مخصوصا برای رنگ های کاتیونی می باشد و همچنین در چند چرخه جذب و دفع استفاده می شود. نتایج نشان داد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم فروندلیچ به خوبی جذب سطحی رنگ های MB و MO بر روی $TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs را توصیف می کند.

واژه های کلیدی: نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، حذف رنگ، جذب سطحی، اصلاح سطح، بتاسیکلودکسترین.

مقدمه

حفاظت از محیط آبی بسیار حائز اهمیت است. از این رو، تصفیه ی رضایت بخش فاضلاب حاوی مواد رنگی یک موضوع داغ در حیطه ی محیط زیست بوده است. جذب سطحی به عنوان یک روش کم هزینه و آسان برای حذف رنگ ها از فاضلاب بسیار امیدوار کننده است و به طور وسیع در تصفیه ی آب به کار می رود [۱].

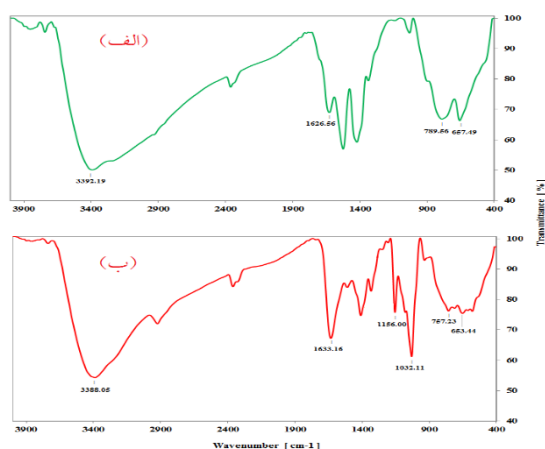
سیکلودکسترین ها (CDs) الیگوساکارید های حلقوی هستند که شامل واحد های گلوکز متصل به پیوند های α - ۱ و ۴ - گلیکوزیدی بوده و دارای حفره ی درونی آب گریز و

انواع رنگ های سنتزی به طور معمول در نساجی و سایر صنایع استفاده می شود. به تازگی، مقدار زیادی از فاضلاب حاوی رنگ تصفیه نشده در فرآیند تولید و استفاده از رنگ به محیط زیست تخلیه می شود که آن را به طور جدی آلوده می کند. بیشتر این رنگ ها از طریق تجزیه بیولوژیکی سنتی و اکسیداسیون شیمیایی مرسوم به دلیل حضور مولکول های آروماتیک پیچیده و پایدار به طور موثر تصفیه نمی شوند. بنابراین، تصفیه ی فاضلاب حاوی مواد رنگی در کاهش انتشارات فاضلاب مواد رنگی و

واکنش نداده چند بار با متانول شستشو داده شد، و سپس پودر (TiO₂/Gly NPs) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در مرحله آخر، βCD (۰/۵ گرم) در ۵ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و به دنبال آن TiO₂/Gly NPs (۰/۵ گرم) و اپی کلروهیدرین به عنوان اتصال دهنده عرضی افزوده شد و برای مدت ۲۴ ساعت به کمک همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم زده شد. در نهایت، توسط کاغذ صافی صاف شد و چند بار با آب دیونیزه شستشو داده شد، و سپس پودر (TiO₂/Gly/βCD NPs) در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

نتایج و بحث

خصوصیات TiO₂/Gly/βCD NPs: شکل (۱) طیف های-FT IR از TiO₂ NPs (الف) و TiO₂/Gly/βCD NPs (ب) را نشان می دهد. در طیف TiO₂ NPs، نوار مربوط به گروه های هیدروکسیل (OH) نیز در ۳۳۹۲ cm⁻¹ و ۱۶۲۶ cm⁻¹ ظاهر شدند. همچنین نوار ظاهر شده در ۷۸۹-۶۵۷ cm⁻¹ مربوط به باند کششی Ti-O-Ti است (شکل (۱-الف)). در طیف TiO₂/Gly/βCD NPs، باند جذبی پهن در ۳۳۸۸ cm⁻¹ به گروه های هیدروکسیل و آمینه های متعدد در لبه ساختار حفره ای βCD مرتبط است. نوار های جذبی در ۱۰۳۲ cm⁻¹ و ۱۱۵۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات نامتقارن گلیکوزیدی (C-O-C) و ارتعاش کششی (C-C-O) می باشند (شکل (۱-ب)).



شکل ۱- طیف FT-IR

(الف) TiO₂ NPs و (ب) TiO₂/Gly/βCD NPs

حفره خارجی آب دوست هستند [۲-۳]. با توجه به ساختار حفره ای ویژه در سیکلودکسترین، نوعی میکرو محیط غیرقطبی تشکیل می شود تا تعداد زیادی مولکول های آلی و یون های غیر آلی کوچک وارد شوند. سیکلودکسترین ها سازگار با محیط زیست و محلول در آب بوده و می توانند قابلیت حلالیت و پایداری مواد کاربردی را بهبود بخشند [۴].

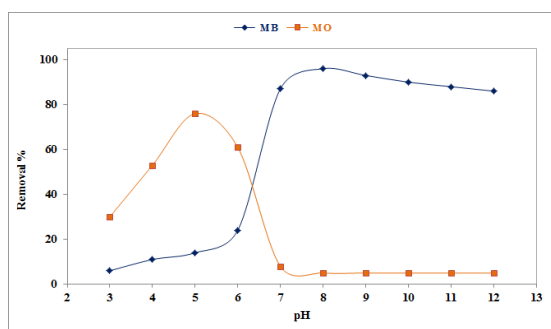
در سال های اخیر، تعدادی جاذب عامل دار شده با سیکلودکسترین برای از بین بردن آلودگی های سمی از پساب های صنعتی توسعه یافته است. با این حال، این صنعت هنوز هم نیاز به تولید جاذب های چند منظوره دارد. در این کار، نانوذرات جدید تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با بتاسیکلودکسترین به عنوان جاذب سنتز شد و برای حذف رنگ های آلی تجاری از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات: تیتانیوم IV ایزوپروپوکساید (TTIP)، پودر بتا سیکلودکسترین (βCD)، استیک اسید گلاسیال، متانول، گلیسین (Gly)، اپی کلروهیدرین (EP)، متیلن بلو (MB) و متیل نارنجی (MO) از شرکت سیگما آلدریج و مرک خریداری شد. از التراسونیک مدل LABSONIC LBS۲۴/۵ استفاده شد. طیف جذبی UV-Vis با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Pharmacia Biotech ثبت شد. مورفولوژی نمونه با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل ۸۴۰۰ FT-IR Shimadzu و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل FESEM MIRA TESCAN-XMU مورد بررسی قرار گرفت.

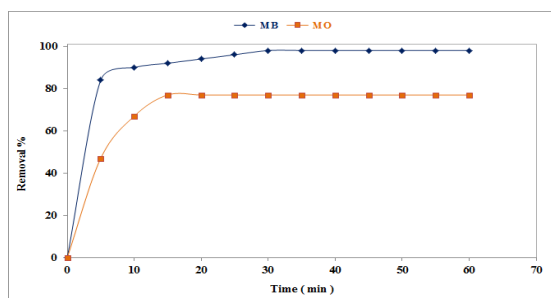
سنتز TiO₂/Gly/βCD NPs: نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO₂ NPs) با استفاده از روش سل-ژل که در منابع آمده است تهیه شد [۵]. در مرحله بعد، گلیسین (۱۵ درصد وزنی) در ۲۰ میلی لیتر متانول در دمای اتاق حل شد. سپس TiO₂ NPs (۰/۱ گرم) به محلول متانول حاوی گلیسین اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم زده شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفت. در نهایت، توسط کاغذ صافی صاف شد و برای حذف گلیسین های

محدوده pH های ۶-۱۲ کاهش می یابد. سطوح با بار منفی $\text{TiO}_2/\text{Gly}/\beta\text{CD}$ NPs در محلول های با pH بالاتر و سطوح با بار مثبت در pH اسیدی به دلیل حضور گروه های آمینی و هیدروکسیل می باشد و بخاطر همین رنگ های کاتیونی متیلن بلو و آنیونی متیل اورانژ در شرایط مختلف بازی و اسیدی جذب نانوذرات می شوند. در همین حال، این گروه ها می توانند برهمکنش های الکترواستاتیک با رنگ MB کاتیونی در محلول بازی و اثرات متقابل الکترواستاتیک با رنگ MO آنیونی در محلول اسیدی تولید کنند. بنابراین، مقدار pH بهینه برای حذف رنگ های MB و MO به ترتیب ۵ و ۸ به دست آمد.



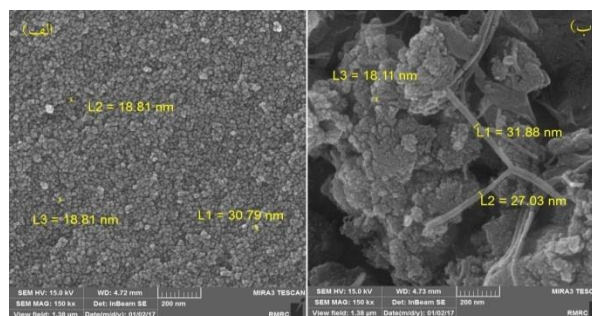
شکل ۳- اثر pH در جذب رنگ

اثر زمان تماس در جذب رنگ: اثر زمان تماس برای جذب سطحی دو رنگ MB و MO در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، جذب رنگ توسط $\text{TiO}_2/\text{Gly}/\beta\text{CD}$ NPs به طور مداوم با زمان افزایش می یابد و پس از آن به تعادل جذب می رسد. جذب سریع رنگ های آلی در مراحل اولیه فرآیند جذب سطحی را می توان به حفره های خالی متعدد و سایت های فعال از $\text{TiO}_2/\text{Gly}/\beta\text{CD}$ NPs نسبت داد. نتایج تجربی نشان داد که مقادیر بهینه از زمان تماس برای حذف رنگ های MB و MO به ترتیب ۳۰ و ۱۵ دقیقه بوده است.



شکل ۴- اثر زمان تماس در جذب رنگ

شکل (۲) تصاویر FESEM از TiO_2 NPs (الف) و $\text{TiO}_2/\text{Gly}/\beta\text{CD}$ NPs (ب) را نشان می دهد. همانطور که در شکل (۲-الف) مشاهده می شود، مورفولوژی کروی TiO_2 NPs با ابعاد نانو به وضوح مشاهده شده می شود. پس از واکنش TiO_2 NPs با گلیسین تحت شرایط اولتراسوند و اصلاح سطح با استفاده از βCD ، مورفولوژی سطح نانوذرات تغییر یافته است. در مورد $\text{TiO}_2/\text{Gly}/\beta\text{CD}$ NPs (شکل (۲-ب))، شکل کروی TiO_2 NPs ناپدید شده و برخی از لایه ها و مواد نانومیله ای شکل تشکیل شده است. اندازه ذرات به دست آمده در محدوده ۱۰-۴۰ نانومتر است.



شکل ۲- تصاویر FESEM
الف) TiO_2 NPs و ب) $\text{TiO}_2/\text{Gly}/\beta\text{CD}$ NPs

آزمایشات جذب رنگ: به منظور ارزیابی توانایی جذب سطحی $\text{TiO}_2/\text{Gly}/\beta\text{CD}$ NPs، رنگ های MB و MO انتخاب شدند. جذب محلول به کمک اسپکتروفتومتر UV-vis برای رنگ های MB و MO به ترتیب در طول موج ماکسیموم (λ_{max}) ۶۶۰ و ۴۶۰ نانومتر اندازه گیری شد، و غلظت محلول از طریق منحنی استاندارد به دست آمد.

اثر pH در جذب رنگ: یکی از عوامل مهم در فرآیند جذب سطحی است. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود، رنگ های کاتیونی مانند رنگ MB، ظرفیت جذب با افزایش مقدار pH از ۳-۸ افزایش یافته و در pH برابر ۸ به ماکسیموم حذف رسیده و سپس به آرامی با افزایش pH از ۹-۱۲ کاهش یافته است. در مورد رنگ های آنیونی مانند رنگ MO، بالاترین حذف در مقدار pH برابر ۵ مشاهده شد و ظرفیت جذب در

MB	۱۹/۵	۱۹/۸	۰/۰۵	۰/۹۹۹۸
MO	۱۹	۱۹/۹	۰/۰۳	۰/۹۹۷۱

ایزوترم جذب سطحی: فرآیند ایزوترم جذب سطحی می تواند توصیف کند که رنگ های MB و MO چگونه با $TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs فعل و انفعال برقرار می کنند. دو مدل ایزوترم شناخته شده لانگمویر و فروندلیچ برای مطالعه ایزوترم جذب سطحی انتخاب شدند. همانطور که از جدول (۲) مشاهده می شود، حداکثر ظرفیت جذب سطحی (Q_m) برای رنگ های MB و MO به ترتیب برابر با ۸۲ و ۳۸۵ میلی گرم بر گرم است. همچنین، مدل ایزوترم فروندلیچ به طور مناسب تری با داده های تجربی انطباق برقرار می کند که این امر به دلیل توزیع همگن بخش های فعال در سطح جاذب است.

جدول ۲ - پارامتر های ایزوترم جذب سطحی
الف) مدل ایزوترم لانگمویر

رنگ	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
MB	۸۲	۰/۱۹۷	۰/۹۷۱۵
MO	۳۸۵	۰/۰۱۱	۰/۹۹۷۸

ب) مدل ایزوترم فروندلیچ

رنگ	n	1/n	K_F (L/mg)	R^2
MB	۲	۰/۵	۱۶/۸	۰/۹۹۰۶
MO	۱/۱	۰/۹	۴/۶	۰/۹۹۹۵

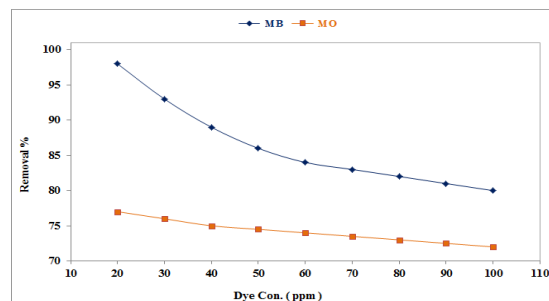
مقایسه با جاذب های دیگر: به منظور مقایسه $TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs با سایر جاذب ها، مقدار ماکسیموم ظرفیت جذب لانگمویر (Q_m) و زمان تماس به عنوان معیار مقایسه برای حذف رنگ قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول (۳) فهرست شده است.

جدول ۳ - مقایسه با جاذب های دیگر

رنگ	جاذب	Q_m (mg/g)	زمان (min)	منابع
MB	$TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs	۸۲	۳۰	کار
MB	GR/Pal/ TiO_2	۱۳۴	۶۰	[۶]
MB	TiO_2 -C composite	۲۶	۱۸۰	[۷]
MO	$TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs	۳۸۵	۱۵	کار
MO	GO-IPDI-CDs	۸۳	۱۵۰	[۸]

اثر غلظت اولیه رنگ در جذب رنگ: تاثیر غلظت اولیه رنگ

در بازده جذب رنگ در شکل (۵) نشان داده شده است. در فرآیند جذب سطحی توسط $TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs، حذف رنگ با افزایش غلظت رنگ کاهش می یابد. به عبارت دیگر، اگر مقدار جاذب ثابت نگه داشته شود، مقدار رنگ جذب شده بر روی $TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs با افزایش در غلظت اولیه رنگ محلول، کاهش می یابد. این به خاطر کاهش حفره های خالی و سایت های فعال $TiO_2/Gly/\beta CD$ NPs است.



شکل ۵- اثر غلظت اولیه رنگ در جذب رنگ

سینتیک جذب سطحی: به منظور درک بهتر مکانیسم فرآیند جذب سطحی، سینتیک جذب مورد بحث قرار گرفت. در این کار، مدل سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد استفاده قرار گرفت و محاسبات آن در جدول (۱) فهرست شده است. مشاهده می شود که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم فرآیند جذب را با دقت بیشتری توصیف می کند. همچنین، مقدار Q_e اندازه گیری شده به مقدار Q_{cal} محاسبه شده نزدیک تر می باشد. این حقایق نشان می دهد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم شامل تمام مراحل جذب سطحی بوده و می تواند مکانیسم جذب سطحی را به خوبی توصیف کند.

جدول ۱ - پارامتر های سینتیک جذب سطحی

الف) مدل سینتیک شبه مرتبه اول

رنگ	Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2
MB	۱۹/۵	۵/۳	۰/۱۱	۰/۸۸۴۵
MO	۱۹	۲۶/۱	۰/۲۲	۰/۹۸۴۳

ب) مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

رنگ	Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
-----	-----------------	---------------------	---------------------	-------

application for the removal of methylene blue, *Appl. Clay Sci.*, **2016**, 121-122: 137-145.

[7] Simonetti, E.A.N., Cividanes, L.S., Campos, T.M.B., Menezes, B.R.C., Brito, F.S., Thim, G.P., Carbon and TiO₂ synergistic effect on methylene blue adsorption, *Mater. Chem. Phys.*, **2016**, 177: 330-338.

[8] Yan, J., Zhu, Y., Qiu, F., Zhao, H., Yang, D., Wang, J., Wen, W., Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel β -cyclodextrin functionalized graphene oxide-isophorone diisocyanate composites, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2016**, 106: 168-177.

[9] Yang, Z., Ji, S., Gao, W., Zhang, C., Ren, L., Tjiu, W.W., Zhang, Z., Pan, J., Liu, T., Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 408: 25-32.

MO	rGO/Ni/MMO	۲۱۰	۹۶۰	[۹]
----	------------	-----	-----	-----

نتیجه گیری

بطور خلاصه، نانوذرات TiO₂/Gly/ β CD به عنوان جاذبی کارآمد سنتز شد. ساختار و مورفولوژی جاذب بررسی و تایید گردید. اثر عوامل محیطی مختلف بر روی ظرفیت جذب به طور مفصل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترم فروندلیچ به خوبی جذب سطحی رنگ های MB و MO بر روی TiO₂/Gly/ β CD NPs را توصیف می کند. در نهایت، جاذب پیشنهادی دارای ظرفیت جذب بالایی برای رنگ آنیونی MO و عملکرد بهتری برای جذب سطحی رنگ کاتیونی MB از پساب های صنعتی داشت.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر دانشگاه گیلان به دلیل حمایت مالی این پروژه تشکر و قدردانی می شود.

منابع

- [1] Chen, J.R., Qiu, F.X., Xu, W.Z.S., Cao, S., Zhu, H.J., Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials, *Appl. Catal., A: Gen.*, **2015**, 495: 131-140.
- [2] Zhang, W., Chen, M., Gong, X., Diao, G., Universal water-soluble cyclodextrin polymer-carbon nanomaterials with supramolecular recognition, *Carbon*, **2013**, 61: 154-162.
- [3] Fan, L., Luo, C., Sun, M., Qiu, H., Li, X., Synthesis of magnetic beta-cyclodextrin-chitosan/graphene oxide as nanoadsorbent and its application in dye adsorption and removal, *Colloids Surf., B: Biointerfaces.*, **2013**, 103: 601-607.
- [4] Guo, Y., Guo, S., Ren, J., Zhai, Y., Dong, S., Wang, E., Cyclodextrin functionalized graphene nanosheets with high supramolecular recognition capability: synthesis and host-guest inclusion for enhanced electrochemical performance, *ACS Nano.*, **2010**, 4: 4001-4010.
- [5] Fallah Moafi, H., Fallah Shojaie, A., Zanjanchi, M.A., Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.*, **2011**, 166: 413-419.
- [6] Zhao, H., Qiu, F., Yan, J., Wang, J., Li, X., Yang, D., Preparation of economical and environmentally friendly graphene/palygorskite/TiO₂ composites and its

Surface-modification of TiO₂ nanoparticles by β -cyclodextrin-glycine and its application for the adsorption of cationic and anionic dyes

Seyed Hossein Mousavi^{a*}, Asadolah Mohammadi^a

^a *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran*

Abstract:

In this paper, β -cyclodextrin-glycine-modified TiO₂ nanoparticles (TiO₂/Gly/ β CD NPs) as an efficient adsorbent were prepared and employed for the removal of some cationic and anionic dyes including methylene blue (MB) and methyl orange (MO) from aqueous solutions. The structure and morphology of adsorbent were fully characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The effects of environmental factors including pH, contact time, adsorbent dosage, temperature, initial dye concentration on the adsorption capacity of the TiO₂/Gly/ β CD NPs were investigated in details. The results of this study showed that the TiO₂/Gly/ β CD NPs has a high adsorption efficiency toward cationic dyes. In addition, the adsorbent presented can be used in several adsorption-desorption cycles. The results indicated that pseudo-second-order kinetics model and Freundlich isotherm model well describe the adsorption of MB and MO dyes on the TiO₂/Gly/ β CD NPs.

Keywords: Titanium dioxide nanoparticles; Dye removal; Adsorption; Surface-modification; β -Cyclodextrin.

*Corresponding author: shom7@yahoo.com

اثر هم افزایی نانوذرات اکسید آهن و مایع یونی ایمیدازولیوم بر کشش بین سطحی

نرمال هپتان / آب

جواد صاین، سجاد هاشمی*

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده: در این پژوهش، تأثیر نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن، Fe_3O_4 ، بر روی کشش بین سطحی تعادلی و دینامیک سیستم شیمیایی نرمال هپتان/آب در حضور مایع یونی ۱-هگزا دسیل ۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید به عنوان یک ماده فعال سطحی کاتیونی بررسی گردید. نتایج نشان داد که نانوذرات به تنهایی تأثیری بر روی کشش بین سطحی ندارند. با این وجود در حضور مایع یونی، جذب همزمان نانوذرات و مایع یونی در سطح مشترک، یک اثر هم افزایی برای کاهش بیشتر کشش بین سطحی ایجاد کرد. همچنین تأثیر نانوذرات روی پایداری امولسیون ها مطالعه شد. داده های کشش بین سطحی دینامیک با دو مدل سینتیکی مختلف برازش شدند. نتایج نشان داد که مکانیسم جذب مولکول های مایع یونی از توده محلول به سطح مشترک با مدل مخلوط نفوذ از توده محلول به زیر لایه و جذب از زیر لایه به سطح مشترک کنترل می شود. علاوه بر این، تأثیر pH فاز آبی روی کشش بین سطحی دینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی آهن، کشش بین سطحی، مایع یونی، اثر هم افزایی، پایداری امولسیون

مقدمه

۱- آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم، به طور گسترده مطالعه شده- اند [۳]. اخیراً ترکیب مواد فعال سطحی و نانوذرات و تأثیر آنها روی سطح مشترک گاز-مایع و مایع-مایع به دلیل اهمیت و نیز کاربرد آنها به ویژه در پایداری امولسیونها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. در این زمینه نانوذرات مختلفی همانند سیلیکا، بوهمیت، اکسید مغناطیسی آهن، اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم مطالعه شده اند [۴]. نانوذرات اکسید مغناطیس آهن، Fe_3O_4 ، در زمینه های مختلفی مانند دارو رسانی، کاتالیزور و کاربردهای زیست محیطی استفاده می شوند [۵]. مزیت اصلی نانوذرات Fe_3O_4 ، سهولت جداسازی با یک آهنربای ساده می باشد. اخیراً صاین و همکاران [۶] تأثیر مخلوط نانوذرات سیلیکای اصلاح شده در اندازه های مختلف و سدیم دودسیل سولفات را روی کشش بین سطحی سیستم نرمال هگزان / آب مطالعه کرده- اند. نتایج نشان داد که حضور همزمان نانو ذرات و سدیم دودسیل سولفات، کشش بین سطحی را نسبت به حالتی که

مایعات یونی معمولاً متشکل از یک کاتیون آلی حجیم و آنیون معدنی یا آلی مناسب هستند که در دماهای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد به صورت مذاب هستند. مایعات یونی خواص ویژه ای همانند فشار بخار ناچیز، واکنش پذیری و گزینش پذیری بالا، رسانایی یونی بالا، ویژگیهای کاتالستی چشمگیر، غیر آتشگیر بودن و پایداری دمایی بالا دارند [۱]. به دلیل این ویژگیهای منحصر به فرد، مایعات یونی در سالهای اخیر توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده اند و در زمینه های مختلف مانند فرآیندهای استخراج، الکتروشیمی، باطریهای قابل بازیافت، بازدارنده های خوردگی و کاتالیست و حلال واکنش های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته اند [۲]. تعدادی از مایعات یونی به دلیل داشتن ساختار دوگانه که به آنها توانایی جذب در سطح / سطح مشترک را می دهد، به عنوان مواد فعال سطحی استفاده می شوند. در این زمینه مایعات یونی مبتنی بر کاتیون

دینامیک و تعادلی بین فاز آلی و آبی با استفاده از یک دستگاه کشش سطحی با حجم قطره مدل DVT30 از شرکت Kruss آلمان انجام گردید. دانسیته محلول های آبی مایع یونی و فاز آلی در $298/2$ K با استفاده از دستگاه چگالی سنج Anton Paar مدل DMA 4500 (با دقت $0.1/1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) اندازه گیری شد. دانسیته نانو سیالات با استفاده از معادلات مربوطه محاسبه گردید. دمای محیط سل اندازه گیری دما با استفاده از یک ترموستات OPTIMA 740 ساخت ژاپن تنظیم گردید. تمام آزمایش ها در دمای ثابت $298/2$ K انجام شدند. محلول های آبی محتوی مایع یونی و نانوذره با روش وزنی و با استفاده از ترازوی دیجیتال Ohaus مدل Adventurer، AV 264 (با دقت $0.1/1 \text{ mg}$) تهیه گردیدند. محلول های هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید هر دو با غلظت 0.1 مولار برای تنظیم pH فاز آبی و با استفاده از pH متر مدل CORNING-M140 با عدم قطعیت $0.1/0.1$ استفاده شدند.

نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات

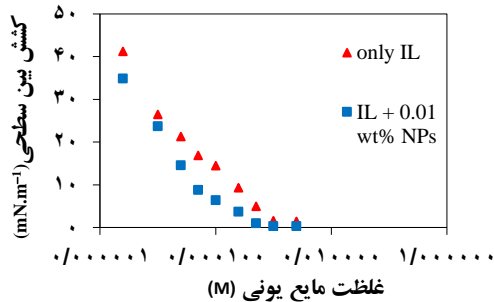
تصویر میکروسکوپ الکترونی و پراش پرتو ایکس نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده در شکل (۱) آمده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات نشان می دهد که نانوذرات تقریباً کروی شکل با اندازه متوسط 40 نانومتر حاصل شده اند. در طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات پیک های موجود در $62/9$ و $57/1$ ، $43/4$ ، $35/8$ ، $30/4$ و $\theta = 2$ به ترتیب مربوط به صفحات (220) ، (311) ، (400) ، (511) و (440) اکسید مغناطیسی آهن می باشند [۱۰]. بر اساس یک روش استاندارد [۱۱] pH نقطه بار صفر نانوذرات Fe_3O_4 در حدود 7 به دست آمد.

فقط سدیم دودسیل سولفات در سیستم وجود دارد، بیشتر کاهش می دهد. در این پژوهش تأثیر مایع یونی ۱-هگزا دسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید برکشش بین سطحی دینامیک و تعادلی سیستم نرمال هپتان/آب در حضور و در غیاب نانوذرات Fe_3O_4 مورد مطالعه قرار می گیرد. نرمال هپتان اغلب به عنوان یک هیدروکربور مدل از نفت معرفی و در پژوهش ها استفاده می شود [۷]. همچنین مکانیسم مهاجرت مایع یونی از توده محلول به سطح مشترک با برارزش داده های کشش بین سطحی دینامیک با مدل های سینتیکی مختلف مورد ارزیابی قرار می گیرد. به منظور مطالعه جامع تأثیر نانوذرات، پایداری امولسیون ها نیز بررسی می شوند.

بخش تجربی

نرمال هپتان و ۱-متیل ایمیدازول و هگزا دسیل کلراید و دیگر مواد مورد استفاده در این پژوهش همگی از شرکت مرک با خلوص بالا تهیه شدند. علاوه بر این، جهت حذف ناخالصی های قطبی، نرمال هپتان قبل از استفاده خالص سازی گردید. مایع یونی مورد استفاده با استفاده از یک روش استاندارد سنتز گردید [۸]. به طور خلاصه، سنتز به صورت یک واکنش مستقیم در شرایط بدون حلال، بین مقادیر هم مولار از ۱-متیل ایمیدازول و ۱-هگزا دسیل کلراید در یک بالن ته گرد مجهز به مبرد و همزن مغناطیسی و رفلکس به مدت 48 تا 72 ساعت و خالص سازی محصول با اتیل استات با خلوص بالا انجام شد. نانوذرات مغناطیسی آهن با روش هم رسوبی از محلول آبی $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ با استفاده از آمونیوم هیدروکسید غلیظ سنتز مطابق روش انجام شده توسط رامیرز و لندفستر [۹]، سنتز گردید. شناسایی نانوذرات سنتز شده با استفاده از روش های میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) (ZEISS-SIGMAVP500) و پراش پرتو ایکس (XRD) (ADP2000ITALSTRUCTURE Italia) انجام گردید. امولسیون های نرمال هپتان و محلول آبی (شامل مایع یونی و نانوذرات) با استفاده از دستگاه پروب فراصوت مدل SONOPULS تهیه شدند. اندازه گیری کشش بین سطحی

افزایش آبگریزی سطح نانوذرات با جذب شدن مولکول‌های مایع یونی روی سطح آنها و در نتیجه افزایش تمایل برای مهاجرت به سطح مشترک و در نتیجه کاهش بیشتر کشش بین سطحی می‌باشد.



شکل ۲- کشش بین سطحی تعادلی محلول مایع یونی / نرمال هپتان در غلظت‌های مختلف مایع یونی در حضور و در غیاب ۰/۰۱ wt% نانوذره

به منظور مدل سازی نتایج، داده های کشش بین

سطحی تعادلی با معادله سایسکوفسکی (۱) برازش شدند:

$$\gamma = \gamma_0 - 2RT\Gamma_{sat} \ln(1 + K_L C_{IL}) \quad (1)$$

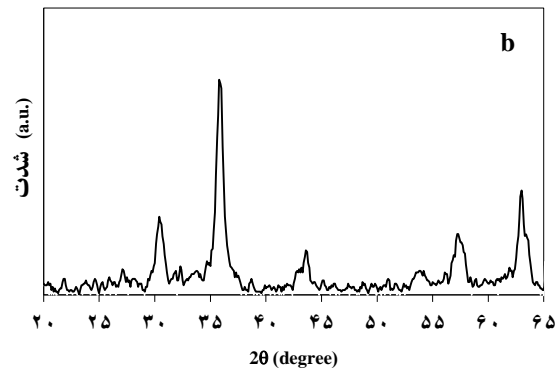
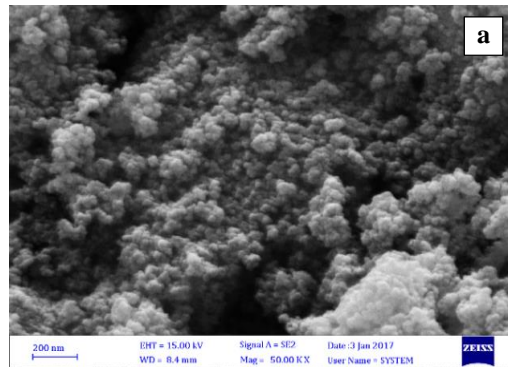
که در آن γ_0 کشش بین سطحی سیستم خالص می باشد. همچنین Γ_{sat} ، K_L و C_{IL} به ترتیب غلظت سطحی اشباع، ثابت جذب تعادلی لنگمور و غلظت توده مایع یونی می‌باشند. نتایج این برازش که در جدول (۱) آورده شده است نشان می‌دهد که در حضور نانوذرات غلظت سطحی اشباع کمتر از حالتی است که نانوذره در سیستم وجود ندارد. همچنین ثابت جذب تعادلی لنگمور در حضور نانوذرات بزرگتر از حالتی است که نانوذره در سیستم وجود ندارد.

جدول ۱- پارامترهای به دست آمده از معادله سایسکوفسکی برای جذب مایع یونی

عامل	Γ_{sat} (mol.m ⁻²)	K_L (L.mol ⁻¹)	R ²
مایع یونی	$1/31 \times 10^{-6}$	$2/25 \times 10^6$	۰/۹۸۸
نانوذره+مایع یونی	$1/29 \times 10^{-6}$	$6/37 \times 10^6$	۰/۹۸۵

غلظت سطحی تعادلی (Γ_e) با استفاده از داده های

کشش بین سطحی تعادلی و معادله لنگمور (۲) محاسبه گردید.



شکل ۱- (a) تصویر SEM و (b) طیف XRD نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن سنتز شده

تأثیر نانوذرات Fe₃O₄ بر جذب سطحی مایع یونی

کشش بین سطحی دینامیک و تعادلی سیستم نرمال هپتان/آب در غلظت‌های مختلف مایع یونی در غیاب و در حضور نانوذرات اندازه گیری شد.

مطالعات تعادلی

ابتدا تاثیر نانو ذرات با غلظتهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانو ذرات به تنهایی اثر محسوسی در تغییر کشش بین سطحی نداشتند. لذا یک غلظت نسبتاً کم ولی موثر (۰/۰۱ wt%) از ذرات انتخاب گردید. تغییرات کشش بین سطحی تعادلی سیستم نفت/آب در غیاب و در حضور نانوذرات در شکل (۲) مقایسه شده‌اند. کاهش بیشتر کشش بین سطحی در حضور نانوذرات ناشی از

غلظت سطحی دینامیک (Γ_t) با استفاده از داده های کشش بین سطحی دینامیک و معادله (۳) محاسبه گردید:

$$\gamma = \gamma_0 + 2RT\Gamma_{sat} \ln\left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_{sat}}\right) \quad (3)$$

به منظور یافتن مکانیسم جذب مایع یونی در سطح مشترک، داده های کشش بین سطحی دینامیک با دو مدل تئوری سرعت آماری و مدل ترکیب نفوذ و جذب سطحی برآزش شدند. در مدل ترکیب نفوذ و جذب سطحی ارتباط بین کشش بین سطحی دینامیک، $\gamma(t)$ ، و زمان برای داده های نزدیک به تعادل به صورت معادله زیر است [۱۲]:

$$\gamma(t)_{t \rightarrow \infty} - \gamma_e = \frac{RT\Gamma_e^2}{2C_0} \left(\frac{\pi}{f(t)^2 D_a t}\right)^{1/2} \quad (4)$$

که $f(t)$ به صورت معادله (۵) تعریف می شود:

$$f(t) = \frac{\left(\frac{\Gamma_e}{\Gamma_{sat}}\right)\left(1 - \left(\frac{\Gamma_e}{\Gamma_{sat}}\right)\right)}{\left(\frac{\Gamma_t}{\Gamma_{sat}}\right)\left(1 - \left(\frac{\Gamma_t}{\Gamma_{sat}}\right)\right)} \quad (5)$$

و ضریب نفوذ ظاهری (D_a) برابر است با:

$$D_a \equiv \frac{D_E^2}{D_m} = D_m \exp\left(-\frac{2E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

در صورت پیروی سیستم شیمیایی از این مدل نمودارهای $\gamma(t) - \gamma_e$ بر حسب $t^{-1/2}$ به صورت خطی خواهند بود. نتایج برآزش داده های دینامیکی با این دو مدل سینتیکی نشان داد که برای هر دو سیستم مکانیسم جذب مایع یونی تحت کنترل همزمان نفوذ از توده محلول به زیر لایه و جذب سطحی از زیر لایه به سطح مشترک است.

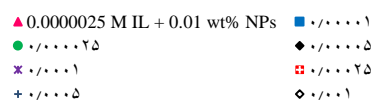
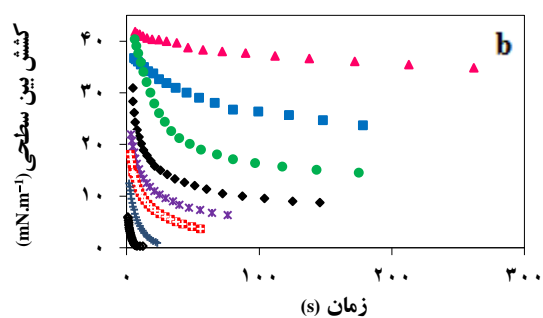
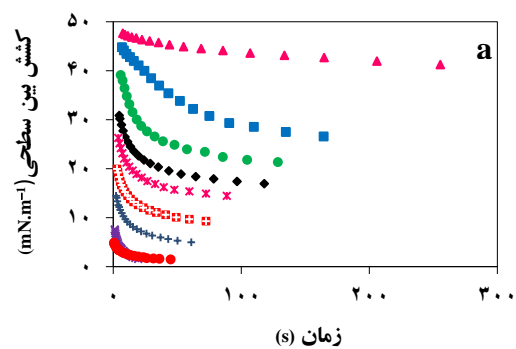
تأثیر pH محلول

همانطور که قبلاً ذکر شد چون pH نقطه صفر نانوذرات Fe_3O_4 برابر ۷ است، در نتیجه در pH های قلیایی بار سطحی نانوذرات منفی و برهمکنش آنها با سر کاتیونی مولکولهای مایع یونی از نوع جاذبه و در pH های اسیدی بار سطحی نانوذرات مثبت و برهمکنش آنها با مولکولهای مایع یونی از نوع دافعه می باشد. شکل (۴) کشش بین سطحی سیستم شامل نانوذرات و مایع یونی را در دو pH مختلف نشان می دهد. مشاهده می شود که در pH قلیایی نسبت به pH اسیدی کاهش

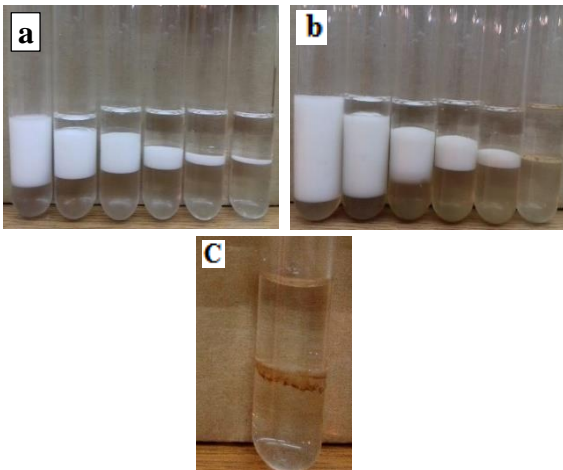
$$\frac{\Gamma_e}{\Gamma_{sat}} = \frac{K_L C_{IL}}{1 + K_L C_{IL}} \quad (2)$$

مطالعات دینامیکی

در شکل (۳) تأثیر مایع یونی با غلظت های مختلف در حضور و در غیاب نانوذره بر کشش بین سطحی دینامیک سیستم نرمال هپتان/آب نشان داده شده است. برای هر دو سیستم (در حضور و در غیاب نانوذره) در زمان های اولیه، کشش بین سطحی به سرعت کاهش می یابد ولی در زمان های نزدیک به تعادل این کاهش کند می شود. با این وجود کاهش کشش بین سطحی در حضور نانوذرات سریعتر می شود (هم افزایی). برای هر دو سیستم زمان تعادل در غلظت های بالاتر مایع یونی کوتاه تر می باشد.



شکل ۳- غلظت سطحی دینامیک بر حسب زمان در غلظت های مختلف مایع یونی در غیاب (a) و در حضور (b) ۰/۰۱ wt% نانوذرات



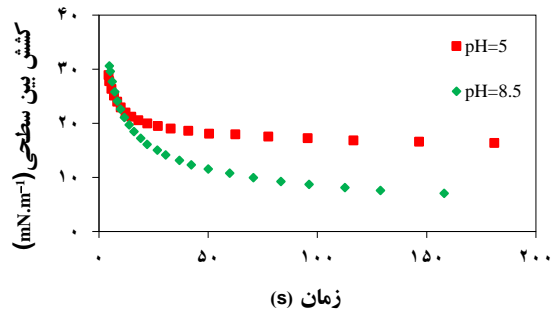
شکل ۵- تصویر امولسیون های محلول آبی و نرمال هپتان، پایدار شده به وسیله ی (a) مایع یونی به تنهایی در غلظت های ۰/۰۰۰۲۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۲۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۵ و ۰/۰۰۰۰۵ مولار (از چپ به راست). (b) مخلوط نانوذرات با غلظت ثابت ۰/۰۱ wt% از نانوذرات و مایع یونی با غلظت های مشابه (a) و (c) نانوذرات اکسید آهن به تنهایی

نتیجه گیری

نتایج پژوهش انجام شده نشان داد که افزودن نانوذرات Fe_3O_4 کارایی مولکولهای مایع یونی را در کاهش کشش بین سطحی سیستم نرمال هپتان/آب افزایش می دهد. با برآزش داده های کشش بین سطحی دینامیک با دو مدل سینتیکی مختلف، مشخص گردید که مکانیسم مهاجرت مایع یونی از توده محلول به سطح مشترک تحت کنترل همزمان نفوذ و جذب سطحی می باشد. در این رابطه، مطالعه اثر pH روی کشش بین سطحی نشان داد که در شرایط pH بازی تأثیر افزایش نانوذرات Fe_3O_4 بیشتر است. نتایج همچنین نشان داد که مایع یونی به تنهایی به ویژه در غلظت های بالا امولسیون کننده ی قوی است اما نانوذرات Fe_3O_4 به تنهایی امولسیون کننده های ضعیفی می باشند. با این وجود در حضور نانو ذرات، پایداری امولسیون های هیدروکربور در آب و در غلظت های پایین مایع یونی به طور جزئی بهبود می یابد.

تقدیر و تشکر

کشش بین سطحی بیشتر است. در محلول های قلیایی مایع یونی با سر مثبت خود روی نانوذرات با بار منفی جذب شده و بامهاجرت بیشتر به سطح باعث کاهش بیشتر کشش بین سطحی می گردد.



شکل ۶- تأثیر pH محلول آبی بر کشش بین سطحی دینامیک محلول ۰/۰۰۰۰۵ مولار مایع یونی در حضور ۰/۰۱ wt% نانوذرات پایداری امولسیون ها

در این بخش اثر نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن بر پایداری امولسیون ها در حضور و عدم حضور مایع یونی بررسی شد. شکل (۵a) نشان می دهد که مایع یونی به تنهایی امولسیون کننده ی خوبی است و به ویژه در غلظت های بالا باعث پایداری امولسیون ها می شود. تصویر امولسیون های تولید شده با افزودن ۰/۰۱ wt% نانوذرات اکسید آهن و با غلظت های مختلف از مایع یونی، پس از ۲۴ ساعت در شکل (۵b) نشان داده شده است. مقایسه ی این تصویر با شکل (۵a) نشان می دهد که نانوذرات در غلظت های پایین باعث بهبود جزئی پایداری امولسیون ها می شوند. این مشاهدات را می توان به افزایش ویژگی آبرگری نانوذرات به دلیل جذب ماده فعال سطحی بر روی آنها نسبت داد. شکل (۵c) همچنین نشان می دهد که نانوذرات اکسید آهن به تنهایی امولسیون کننده ی ضعیفی هستند و نمی توانند باعث پایداری امولسیون ها شوند، زیرا نانوذرات آب دوست می باشند.

[11] Faria P., Orfao J., Pereira M., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, **2004**, 38: 2043-2052.

[12] Azizian S., Motani H., Shibata K., Matsuda T.; *et al.*, Analysis of dynamic surface tension of tetraethyleneglycol monoethyl ether at air/water interface. *Colloid and Polymer Science*, **2007**, 285: 1699-1705.

از همکاری و حمایت مالی دانشگاه بوعلی سینا همدان در جهت پیشبرد اهداف این پروژه قدردانی می‌گردد.

منابع

- [1] Welton T., Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, **1999**, 99: 2071-2084.
- [2] Likhanova N. V., Domínguez-Aguilar M. A., Olivares-Xometl O., Nava-Entzana N.; *et al.*, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corrosion Science*, **2010**, 52: 2088-2097.
- [3] Nandwani S. K., Malek N. I., Lad V., Chakraborty M.; *et al.*, Study on interfacial properties of Imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, 516: 383-393.
- [4] Biswal N. R., Rangera N., Singh J. K., Effect of Different Surfactants on the Interfacial Behavior of the n-Hexane–Water System in the Presence of Silica Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2016**, 120: 7265-7274.
- [5] Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, **2003**, 36: R167.
- [6] Saien J., Bahrami M., Understanding the effect of different size silica nanoparticles and SDS surfactant mixtures on interfacial tension of n-hexane–water. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 224: 158-164.
- [7] Zhang S., Lu X., Wu J., Tong W.; *et al.*, Interfacial tensions for system of n-heptane+ water with quaternary ammonium surfactants and additives of NaCl or C2–C4 alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2014**, 59: 860-868.
- [8] Asadabadi S., Saien J., Khakizadeh V., Interface adsorption and micelle formation of ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride in the toluene+ water system. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2013**, 62: 92-97.
- [9] Ramirez L. P., Landfester K., Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2003**, 204: 22-31.
- [10] Zhong L. S., Hu J. S., Liang H. P., Cao A. M.; *et al.*, Self- Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, **2006**, 18: 2426-2431.

Synergistic effect of magnetite nanoparticles and an imidazolium ionic liquid on the interfacial tension of n-heptane/water

Javad Saien, Sajjad Hashemi*

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

Abstract: In this work, the effect of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles on the equilibrium and dynamic interfacial tension of n-heptane/water system was studied in the presence of ionic liquid 1-hexadecyl-3-methyl imidazolium Chloride ($[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$) as a cationic surface active agent. The results showed that nanoparticles solely have no effect on interfacial tension. However, in the presence of the ionic liquid, simultaneous adsorption of nanoparticles and ionic liquid on the interface provides a synergistic effect in more reduction of interfacial tension. Further, the effect of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles on the emulsion stability was studied. Dynamic interfacial tension data were fitted with two different kinetic models. The results indicated that adsorption mechanism of ionic liquid molecules from bulk to the interface is controlled by mixed diffusion from bulk to the subsurface and then from subsurface to the interface. In addition, the effect of solution pH on the dynamic interfacial tension was investigated.

Keywords: magnetite nanoparticles; interfacial tension; ionic liquid; synergistic effect; emulsion stability

*Corresponding author: sajjad1389@gmail.com

تهیه کاند باتری لیتیومی

سپیده سدنی*

۱- دانشکده علوم، شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان

چکیده: توسعه تکنولوژی و افزایش تقاضا برای ابزار قابل حمل منجر به تحقیقات گسترده ای بر روی مواد کاتدی شده است، که نقش مهمی در تعیین عملکرد الکتروشیمیایی باتری دارند. در بین مواد کاتدی نوع $LiMn_2O_4$ اسپینل، $Li_xNi_yMn_{2-y}O_4$ به دلیل ظرفیت و ولتاژ عملکرد بالا، به عنوان یکی از بهترین مواد کاتدی برای باتری های یون لیتیومی در نظر گرفته شده است. در این کار، یک روش ترسیب آنودی جدید برای سنتز لیتیم نیکل منگنز اکسید به عنوان ماده کاتدی برای باتری های یون لیتیومی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که افزودن نیکل به منگنز دی اکسید میزبان تاثیر مثبت داشته و عوامل مختلفی را ارتقایی دهد؛ از جمله همگن بودن اندازه ذرات، کاهش مقاومت انتقال بار، افزایش ظرفیت شارژ/دشارژ و بهبود چرخه ندگی. تحقیقات بیشتر را می توان به منظور بهینه سازی ترکیب کاتدی $Li_xNi_yMn_{2-y}O_4$ و بررسی قابلیت کاربرد این روش برای سایر مواد فعال از نظر الکتروشیمیایی انجام داد.

واژه های کلیدی: باتری لیتیومی، اکسید کامپوزیت، عملکرد الکتروشیمیایی

مقدمه

باشد که در این مورد ترجیحا ماده باید فلزی باشد. کم هزینه بوده و از نظر زیست محیطی بی خطر باشد [2-3]. از بین مواد تهیه شده، $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ استخراج برگشت پذیر کامل یون های لیتیم را در $4/7 V$ ارائه می دهد که $1/1 V$ بالاتر از پتانسیل ساختار اسپینل است [4]. این ترکیب نسل جدیدی از باتری های یون لیتیومی را آغاز کرده است که قادر به عملکرد در ولتاژهای بالا هستند. لیتیم نیکل منگنز اکسید به دو فرم اکسایشی کلی $LiNi_xMn_{1-x}O_2$ و $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ که به ترتیب ساختارهای لایه ای و اسپینل دارند، موجود است [5]. ترکیب

الزامات کلیدی برای اینکه یک ماده بتواند به عنوان کاتد برای باتری های یون لیتیومی مورد استفاده قرار گیرد باید شامل یونی با سرعت اکسایش-کیاهش بالا، مثل فلزات واسطه باشد. علاوه بر این، باید به طور برگشت پذیر با لیتیم واکنش داده و ساختاری داشته باشد که الزاما با درج و استخراج لیتیم تغییر نکند [1]. ظرفیت بالا، ولتاژ بالا ترجیحا در حدود $4 V$ داشته و به سرعت با لیتیم واکنش دهد. هدایت الکترونی بالایی داشته

قرار گرفت. دستگاه XRD ساخت شرکت Philips مجهز به مونوکروماتور برای تهیه گراف خیام به کار گرفته شد.

نتایج و بحث

1- ولتامتری چرخه ای

با استفاده از ولتاموگرام های به دست آمده از این تست می توان نوع ماده کاتدی، ساختار بلور احتمالی و کارایی آن را به عنوان ماده کاتدی بررسی کرد. یک نمونه ولتاموگرام مربوط به نمونه های لیتیم نیکل منگنز اکسید تهیه شده در شکل ۱ (الف) مشاهده می شود. همان طور که در این نمودار نشان داده شده، دو پیک یکی در حدود ۴ V و دیگری در حدود ۴/۷V مشاهده می شود. پیک در ۴ V مربوط به واکنش های ردوکس Mn^{3+}/Mn^{4+} بوده که هرچه این پیک واضح تر باشد، نقص اکسیژن در ساختار بلوری بیشتر بوده و میزان یون های Mn^{3+} در ساختار بیشتر است. پیک در حدود ۴/۷ V مربوط به واکنش های ردوکس Ni^{2+}/Ni^{4+} است. این پیک به صورت دوشاخه دیده می شود که نشان دهنده ردوکس دو مرحله ای نیکل به شکل Ni^{2+}/Ni^{3+} و Ni^{3+}/Ni^{4+} است. همان طور که پیش از این گفته شد، این ماده دارای دو ساختار بلوری است، با توجه به منحصر به فرد بودن ولتاموگرام هر ساختار بلوری، پیک های مشاهده شده را می توان به لیتی نیکل منگنز اکسید با فرمول کلی $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ نسبت داد. در مقایسه دو ولتاموگرام در شکل ۱، پیک های آندی و کاتدی برای هر دو ترکیب مشاهده می شود، با این تفاوت که پیک منگنز ترکیب LNM6 قوی تر است. از آنجایی که شدت بیشتر این پیک، نشان دهنده خصلت الکتروشیمیایی بهتر است، بنابراین نمونه تهیه شده در چگالی جریان 10 mA/cm^2 ماده کاتدی بهتری است.

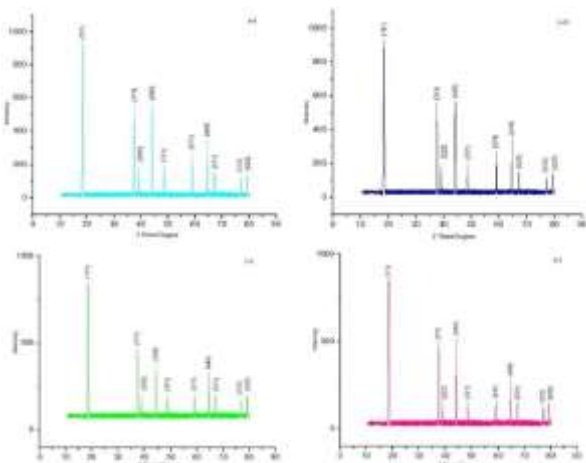
$LiNi_xMn_{2-x}O_4$ به دلیل داشتن شبکه سه بعدی جهت درج و استخراج یون های لیتیم سینتیک بهتری دارد و برای استفاده به عنوان کاتد باتری های یون لیتیمی مطلوب تر است [6].

بخش تجربی

ابتدا نمک های لیتیم سولفات مونوهیدرات، نیکل سولفات هگزا هیدرات و نیکل سولفات مونوهیدرات با نسبت های مولی مشخص، توسط ترازوی دیجیتالی وزن و به بشر منتقل شد. مقدار مشخص سولفوریک اسید با غلظت مشخص به بشر اضافه شده و روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه همزده شد. pH محلول اندزه گیری شد و دو الکترو سربی به عنوان کاتد و یک الکترو د سربی به عنوان آند بین دو کاتد در محلول قرار گرفت. الکترو د ها به منبع تغذیه متصل شد و پس از تنظیم شدت جریان، ترسیب الکتروشیمیایی به روش آندی به مدت ۹۰ دقیقه همراه با همزدن توسط همزن مغناطیسی و کنترل دما انجام شد، تیغه ها از محلول خارج شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی هیتر در 100°C خشک شد. برای تهیه الکترو د مثبت، 0/01 g نمونه همراه با 0/001 g گرافیت در هاون عقیق ساییده شده و سپس 1 قطره پلی وینیلیدن فلورید به عنوان پیوند دهنده ذرات و 1 قطره NMP به عنوان حلال به مواد اضافه شد. به طوری که نسبت وزنی مواد به صورت 85 % ماده کاتدی، 10 % گرافیت، 5% PVDF در NMP باشد. مخلوط روی فویل آلومینیوم با قطر تقریباً 1 cm قرار گرفته و روی هیتر در دمای 100°C به مدت 12 ساعت خشک شد. ۱۰ نوشته شود. برای بررسی خواص الکتروشیمیایی شامل، ولتامتری چرخه ای از گالوانواستات /پتانسیواستات اتولب 4 مدل PGSTAT 302 N و نرم افزار نوآ 1 استفاده شد. دستگاه ICP-OES Varian-Vista Pro برای تعیین ترکیب شیمیایی بکار گرفته شد. دستگاه FT-IR ساخت شرکت Bruker مدل Alpha برای بدست آوردن طیف مادون قرمز نمونه ها مورد استفاده

۳- پراش اشعه ایکس

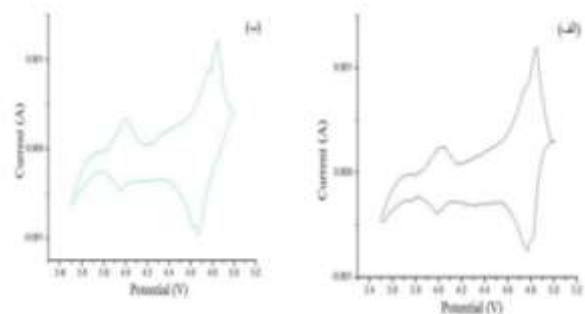
شکل (۳) الگوی XRD نمونه های کلسینه شده را نشان می دهد. تمام پیک های مشاهده شده را می توان به ساختار معکبی اکتاهدرال با گروه فضایی Fd3m نسبت داد. تمام پیک ها باریک و بلند هستند که نشان دهنده بلوری بودن خوب نمونه ها است. در مقایسه نمونه های مختلف، شدت پیک های نمونه تهیه شده در چگالی جریان 10 mA/cm^2 ، بیشتر از نمونه تهیه شده در چگالی جریان 5 mA/cm^2 است. علاوه بر آن با کاهش دما، شدت پیک ها کاهش می یابد.



شکل ۳- الگوهای XRD نمونه های (الف) LNM3، (ب) LNM6، (پ) LNM10 و (ت) LNM11.

۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی

با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که با افزایش چگالی جریان، ذرات درشت تر ی تهیه می شوند، علاوه بر آن در چگالی جریان بالاتر مورفولوژی ذرات یکنواخت تر است.

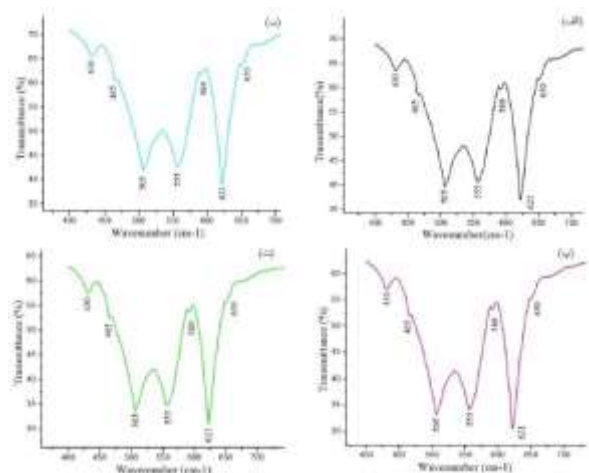


شکل ۱- ولتاموگرام نمونه های (الف) LNM3 و (ب) LNM6 N

۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

مطابق شکل (۲) پیک های مشاهده شده در طی مادون قرمز نشان دهنده وجود هر دو ساختار اسپینل منظم و بی نظم در ساختار ترکیب است. پیک در حدود 589 cm^{-1} مربوط به پیوند Ni-O و پیک در حدود 621 cm^{-1} مربوط به پیوند

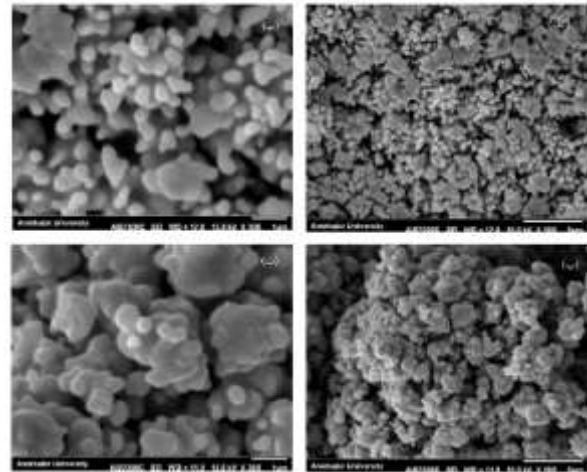
Mn-O است. در این شکل در هر چهار نمونه شدت پیک های مربوط به ساختار بی نظمی بیشتر است، که نشان دهنده غالب بودن این ساختار در ترکیب می ی باشد. در این طیف ها پیک ها تیز و متقارن هستند که نشان دهنده نظم و آرایش مناسب یون ها در ساختار است.



شکل 2- طیف های مادون قرمز نمونه های (الف) LNM3، (ب) LNM6، (پ) LNM10 و (ت) LNM11.

منابع

- [1] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq , M. Petit , V. Sauvant-Moynot , F. Huet, Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review, Journal of Power Sources 306 (2016) 178-192.
- [2] Joo Gon Kim , Byungrak Son , Santanu Mukherjee , Nicholas Schuppert, Alex Bates ,Osung Kwon , Moon Jong Choi , Hyun Yeol Chung, Sam Park, A review of lithium and non-lithium based solid state batteries, Journal of Power Sources ,Volume 282, 15 May 2015, Pages 299–322.
- [3] J. Cheng, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sphere and its performance as high-voltage cathode material for lithium ion batteries, J. Ceramics International, 42, 2016, P 3715- 3719.
- [4] Z. Zhu, H. Yan, D. Zhang, W. Li, Q. Lu, Preparation of 4.7 V cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by an oxalic acid-pretreated solid-state method for lithium-ion secondary battery, J. Power Sources 224, 2013, 13-19.
- [5] J. Z. Kong, F. Zhou, C. B. Wang, X. Y. Yang, H. F. Zhai, H. Li, J. X. Li, Z. Tnag, S. Q. Zhang, Effects of Li source calcination temperature on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ lithium-ion cathode materials, J. of Alloys and compounds, 554, 2013, P 221-226.
- [6] Z. Wang; Q. Su, H. Deng, Y. Fu, Oxygen deficiency and defect chemistry in delithiated spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes for Li-ion batteries, J. Chemelectrochem, vol. 2(8), 2015. P 1182-1186



شکل 4- تصویر SEM نمونه های (الف) و (ب) LNM3 و (پ) و (ت) LNM6

نتیجه گیری

در این کار، لیتیم نیکل منگنز اکسید با ترکیب شیمیایی $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ برای اولین بار توسط روش ترسیب الکتروشیمیایی آندی تهیه شد و بطور موفقیت آمیزی به عنوان کاتد در باتری یون لیتیمی مورد استفاده قرار گرفت. این ماده ظرفیت شارژ و دشارژی در حدود 146 mAh/g و 140 را نشان داد که در مقایسه با مقدار تئوری گزارش شده، مقدار قابل توجهی است. از ویژگی های مهم این روش، شرایط ساده تهیه، بدون نیاز به دما و فشارهای بالا حین تهیه، با استفاده از مواد اولیه ساده و سازگار با محیط زیست است.

تقدیر و تشکر

مراتب قدردانی خود را از اساتید راهنمایم آقایان، دکتر ظفر مهربان، دکتر قائمی و دکتر عبادی را به خاطر حمایت در این کار علمی - پژوهشی اعلام می دارم.



Synthesis of the cathode materials in lithium batteries

sepideh sadani^a

^a. Applied Chemistry, Islamic Azad University Vahed gorgan

Abstract:

The demand for secondary batteries with high electrochemical performance, safety and low cost environmental friendly materials is rapidly increasing. Technological development and increased demand for mobile equipment has led to wide-span research on new cathode materials, which play an important role in determining battery's electrochemical performances. Among the spinel type LiMn_2O_4 cathodes, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ has been considered as one of the most promising cathode materials for lithium ion batteries due to its high capacity and operating voltage. In this work, we employed a novel anodic electrodeposition method for the synthesis of lithium nickel manganese oxide as cathode material of lithium ion batteries. Results showed that the addition of nickel into the host manganese dioxide has a positive effect and evaluate different phenomena such as: homogenization of particle size, reducing charge transfer resistance, increasing charge/discharge capacity and extending of cycle life. The obtained optimized material $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($x=0.5$ and $y=0.8$) showed a first cycle discharge capacity in the order of 145 mAh/g. The charge transfer resistance of the latter was considerably lower in comparison with other samples.

Keywords: *lithium battery, oxide composites, electrochemical performance*

*sepideh sadani: sepide.sadani@yahoo.com



دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)

۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان



مطالعه برخی خواص الکتروشیمیایی کاتدباتری یون لیتیومی

سپیده سدنی*

۱- دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان

چکیده

تقاضا برای باتری های قابل شارژ با عملکرد الکتروشیمیایی بالا، امنیت و مواد ساز گاز با محیط زیست و کم هزینه به شدت در حال افزایش است. توسعه تکنولوژی و افزایش تقاضا برای ابزار قابل حمل منجر به تحقیقات گسترده ای روی مواد کاتدی شده است، که نقش مهمی در تعیین عملکرد الکتروشیمیایی باتری دارند. در بین مواد کاتدی نوع $LiMn_2O_4$ اسپینل، $Li_xNi_yMn_{2-y}O_4$ به دلیل ظرفیت و ولتاژ عملکرد بالا، به عنوان یکی از بهترین مواد کاتدی برای باتری های یون لیتیومی در نظر گرفته شده است.

واژه های کلیدی: باتری یون لیتیومی، لیتیم نیکل منگنز اکسید، ترسیب آندی، تهیه الکتروشیمیایی

مقدمه

بالا، عملکرد خوب و نداشتن اثر حافظه به سرعت پذیرفته شد. تحقیقات گسترده ای به بهبود عملکرد LIB از طریق توسعه مواد الکترودی، کاهش اندازه ذره، ذرات فعال الکترودی و استفاده از افزودنی های مختلف اختصاص داده شده است [2]. لیتیم نیکل منگنز اکسید به دلیل مزایای خاص آن از جمله ولتاژ عملکرد بالا امروزه در جهت بهبود عملکرد باتری

در بین طیف وسیع منابع انرژی و دستگاه های ذخیره ی آن، دستگاه های الکتروشیمیایی برای ذخیره انرژی الکتریکی، که به نام باتری شناخته می شوند، نقش ویژه و مهمی دارند. در پاسخ به نیاز برای باتری های بهتر، باتری یون لیتیومی (LIB) مورد توجه قرار گرفت [1]. LIB به دلیل چگالی انرژی

* سپیده سدنی: sepide.sadani@yahoo.com



دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)

۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان



اتولب مدل PGSTAT 302 N و نرم افزار نوآ استفاده شد. برای اجرای تست های شارژ و دشارژ از دستگاه 4 کاناله کیمیاستات و نرم افزار آنالیزور مربوطه استفاده شد. ودستگاه SEM با دقت اندازه گیری ۵۰ nm برای تهیه تصاویر میکروسکوپی از نمونه به کار گرفته شد.

های یون لیتیومی کاربرد دارد و ترکیب $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ به عنوان یکی از دو فرم اکسایشی این ترکیب، به دلیل داشتن شبکه سه بعدی جهت درج و استخراج یون های لیتیم سینتیک بهتری دارد و برای استفاده به عنوان کاتد باتری های یون لیتیومی مطلوب تر است [3].

این ماده چگالی انرژی بالا در حدود ۶۵۸ W h/kg و ولتاژ عملکرد بالا در حدود 4/7V در برابر Li/Li+ دارد. ظرفیت تئوری این ماده در حدود 148 mAh/g است [4-5]. این ماده به روش های مختلفی تهیه می شود که از بین آنها می توان به روش های واکنش حالت جامد، فرآیند هم رسوبی، روش سل-ژل، تهیه به کمک پلیمر و غیره، اشاره کرد [6]. هدف از انجام این تحقیق استفاده از روشی ساده جهت تهیه کاتد برای باتری لیتیومی که ظرفیت شارژ و دشارژ قابل توجه نسبت به نمونه های قبلی، داشته باشد و همچنین سازگار با محیط زیست باشد.

نتایج و بحث

۱- بررسی نشر شعله

در این بخش نتایج نشر شعله ای ارائه شده است. در هر مرحله، نمونه با بالاترین درصد لیتیم به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد و شرایط نمونه بهینه برای آزمایش های بعد مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا نسبت لیتیم به فلز واسطه بهینه سازی شد، از بین نمونه ها، LNM3 با نسبت لیتیم به فلز واسطه ۱۰ به 1 به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. در جدول ۱ نتایج نشر شعله ای برای این نمونه ها ارائه شده است.

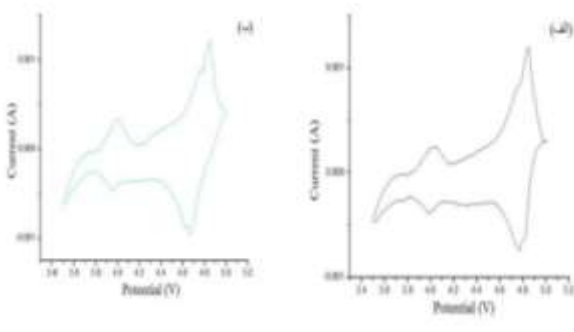
بخش تجربی

به دلیل حساس بودن باتری یون لیتیومی به رطوبت و اکسیژن، تمامی مراحل ساخت باتری داخل گلاوباکس تحت جو آرگون با خلوص ۹۹۹۹۹۹ % انجام شد. در این روش، فلز لیتیم با قطر حدود 1 سانتی متر به عنوان آند، محلول لیتیم پر کلرات در پروپیلن کربنات به عنوان الکترولیت و اکسید کامپوزیت تهیه شده به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا فلز لیتیم درونی سل طراحی شده قرار گرفت. پس از ریختن چند قطره الکترولیت، جدا کننده سلگارد قرار گرفت. سپس مجدداً الکترولیت اضافه شده و کاتد روی مجموعه قرار گرفت. سل به خوبی با پیچ و مهره برای جلوگیری از ورود هوا محکم شد. برای بررسی خواص الکتروشیمیایی از جمله ولتاژ و چرخه ای از گالوانواستات/پتانسیواستات

جدول ۱ - نتایج تست شعله برای نمونه ها با نسبت مولی متفاوت

شماره نمونه	غلظت لیتیم (M)	نسبت Li:M	ولتاژ اولیه (V)	تست شعله (%Li)
Blank	۰	۰	۲/۷۳	۰
LNM1	۰/۲	۲:۱	۲/۷۱	۰/۶
LNM2	۰/۴	۵:۱	۲/۷۰	۱/۴
LNM3	۱	۱۰:۱	۲/۷۰	۳
LNM4	۱/۴	۱۵:۱	۲/۷۰	۳
LNM5	۲	۲۰:۱	۲/۶۹	۳

این پیک و واضح تر باشد، نقص اکسیژن در ساختار بلوری بیشتر بوده و میزان یون های Mn^{3+} در ساختار بیشتر است. پیک در حدود $4/7 V$ مربوط به واکنش های ردوکس Ni^{2+}/Ni^{4+} است. این پیک به صورت دوشاخه دیده می شود که نشان دهنده ردوکس دو مرحله ای نیکل به شکل Ni^{2+}/Ni^{3+} و Ni^{3+}/Ni^{4+} است. همان طور که پیش از این گفته شد، این ماده دارای دو ساختار بلوری است، با توجه به منحصر به فرد بودن ولتاموگرام هر ساختار بلوری، پیک های مشاهده شده را می توان به لیتی نیکل منگنز اکسید با فرمول کلی $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ نسبت داد. در مقایسه دو ولتاموگرام در شکل ۱، پیک های آندی و کاتدی برای هر دو ترکیب مشاهده می شود، با این تفاوت که پیک منگنز ترکیب LNM6 قوی تر است. از آنجایی که شدت بیشتر این پیک، نشان دهنده خصلت الکتروشیمیایی بهتر است، بنابراین نمونه تهیه شده در چگالی جریان 10 mA/cm^2 ماده کاتدی بهتری است.



شکل ۱- ولتاموگرام نمونه های (الف) LNM3 و (ب) LNM6

۳- بررسی فرآیند شارژ و دشارژ

برای بررسی ظرفیت و تعداد چرخه، تست شارژ و دشارژ برای نمونه های بهینه بر اساس تست های الکتروشیمیایی، یعنی نمونه LNM6 انجام شد. عملیات شارژ و دشارژ در محدوده $5V-3/5$ در جریان $0/1 C$ انجام شده، و براساس زمان های بدست آمده و طبق رابطه (۱) ظرفیت های مواد کاتدی محاسبه می شود.

با افزایش نسبت لیتیم به فلز واسطه، درصد لیتیم تا حد مشخصی افزایش می یابد، اما پس از آن، افزایش این نسبت تاثیری در میزان لیتیم درج شده در ساختار ماده ندارد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش غلظت و میزان یون های حل شده در محلول، مقاومت داخلی افزایش یافته و ولتاژ اولیه کاهش می یابد. در ادامه با نسبت مولی لیتیم 10 برابر فلز واسطه، آزمایش برای چگالی های جریان مختلف تکرار شد.

جدول ۲- نتایج تست شعله برای نمونه های با چگالی جریان متفاوت

شماره نمونه	چگالی جریان (mA/cm^2)	ولتاژ اولیه (V)	تست شعله (%Li)
LNM3	5	2/70	3
LNM6	10	2/75	3/2
LNM7	15	2/79	2/4
LNM8	20	2/85	2/4
LNM9	25	2/87	2/2

با افزایش چگالی جریان، مشاهده می شود که ابتدا درصد لیتیم در نمونه افزایش و سپس کاهش داشته است. با بالاتر رفتن چگالی جریان از حد مشخصی، سرعت حرکت یون های محلول به سمت آند بسیار یاد می شود، به طوری که زمان کافی برای درج یون های لیتیم در ساختار وجود نخواهد داشت. همچنین با افزایش چگالی جریان مشاهده می شود که ولتاژ اولیه بالا می رود

۲- ولتامتری چرخه ای

یک نمونه ولتاموگرام مربوط به نمونه های لیتیم نیکل منگنز اکسید تهیه شده در شکل ۱ (الف) مشاهده می شود. همان طور که در این نمودار نشان داده شده، دو پیک یکی در حدود $4V$ و دیگری در حدود $4/7 V$ مشاهده می شود. پیک در $4V$ مربوط به واکنش های ردوکس Mn^{3+}/Mn^{4+} بوده که هرچه

تقدیر و تشکر

مراتب قدردانی خود را از اساتید راهنمایم آقایان، دکتر قائمی و دکتر عبادی را به خاطر حمایت در این کار علمی - پژوهشی اعلام می‌دارم.

منابع

[1] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review, *Journal of Power Sources* 306 (2016) 178-192.

[2] Joo Gon Kim, Byungrak Son, Santanu Mukherjee, Nicholas Schuppert, Alex Bates, Osung Kwon, Moon Jong Choi, Hyun Yeol Chung, Sam Park, A review of lithium and non-lithium based solid state batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 282, 15 May 2015, Pages 299-322.

[3] J. Cheng, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ sphere and its performance as high-voltage cathode material for lithium ion batteries, *J. Ceramics International*, 42, 2016, P 3715- 3719.

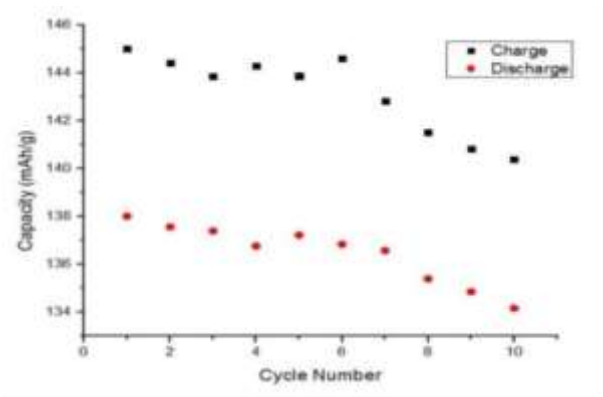
[4] Z. Zhu, H. Yan, D. Zhang, W. Li, Q. Lu, Preparation of 4.7 V cathode material $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ by an oxalic acid-pretreated solid-state method for lithium-ion secondary battery, *J. Power Sources* 224, 2013, 13-19.

[5] J. Z. Kong, F. Zhou, C. B. Wang, X. Y. Yang, H. F. Zhai, H. Li, J. X. Li, Z. Tnag, S. Q. Zhang, Effects of Li source calcination temperature on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ lithium-ion cathode materials, *J. of Alloys and compounds*, 554, 2013, P 221-226.

[6] Z. Wang; Q. Su, H. Deng, Y. Fu, Oxygen deficiency and defect chemistry in delithiated spinel $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ cathodes for Li-ion batteries, *J. Chemelectrochem*, vol. 2(8), 2015. P 1182-1186

(1)

جرم ماده فعال کاتدی (گرم) / [زمان (ساعت) × جریان (میلی آمپر)] = ظرفیت



شکل ۲ - نمودار ظرفیت شارژ و دشارژ برای نمونه LNM6 بر حسب شماره چرخه.

بر اساس شکل (۲) ظرفیت اولیه شارژ و دشارژ برای نمونه LNM6 تا حد قابل قبولی بالاست، اما افت ظرفیت آن نسبت به سایر نمونه بهینه زیاد است. علت این افت ظرفیت را می‌توان به کمتر بودن نیکل در ساختار نسبت داد. می‌توان این طور نتیجه گیری کرد که نیکل نقش پایدار کنندگی برای ساختار بلوری ماده کاتدی دارد.

نتیجه گیری

در این کار، لیتیم نیکل منگنز اکسید با ترکیب شیمیایی $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ برای اولین بار توسط روش ترسیب الکتروشیمیایی آندی تهیه شد و بطور موفقیت آمیزی به عنوان کاتد در باتری یون لیتیمی مورد استفاده قرار گرفت. این ماده ظرفیت شارژ و دشارژی در حدود 146 و 140 mAh/g را نشان داد که در مقایسه با مقدار تئوری گزارش شده، مقدار قابل توجهی است. از ویژگی های مهم این روش، شرایط ساده تهیه، بدون نیاز به دما و فشارهای بالا حین تهیه، با استفاده از مواد اولیه ساده و سازگار با محیط زیست است.



study of electrochemical properties relating to cathode of lithium ion battery

sepideh sadani^a

^a. Applied Chemistry, Islamic Azad University Vahed gorgan

Abstract:

The demand for secondary batteries with high electrochemical performance, safety and low cost environmental friendly materials is rapidly increasing. Technological development and increased demand for mobile equipment has led to wide-span research on new cathode materials, which play an important role in determining battery's electrochemical performances. Among the spinel type LiMn_2O_4 cathodes, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ has been considered as one of the most promising cathode materials for lithium ion batteries due to its high capacity and operating voltage. In this work, we employed a novel anodic electrodeposition method for the synthesis of lithium nickel manganese oxide as cathode material of lithium ion batteries. Results showed that the addition of nickel into the host manganese dioxide has a positive effect and evaluate different phenomena such as: homogenization of particle size, reducing charge transfer resistance, increasing charge/discharge capacity and extending of cycle life. The obtained optimized material $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($x=0.5$ and $y=0.8$) showed a first cycle discharge capacity in the order of 145 mAh/g. The charge transfer resistance of the latter was considerably lower in comparison with other samples.

Keywords: lithium ion battery, lithium nickle manganese oxide, electrochemical performance

*sepideh sadani: sepide.sadani@yahoo.com

پوشش دهی سطح منسوج ویسکوز- پلی استر به کمک نانو ذرات و بررسی خصوصیات

آن

الهه محمدپور*، جواد مختاری، مصطفی جمشیدی

۱- دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی- مهندسی نساجی

۲- دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی- مهندسی نساجی

۳- دانشگاه گیلان- دانشکده‌ی فنی و مهندسی- مهندسی نساجی

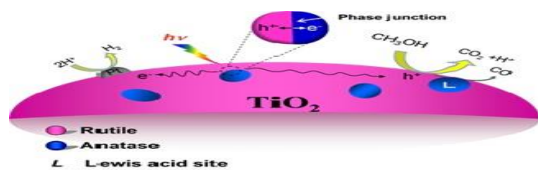
چکیده: پوشش دادن، روشی متداول در کاربرد نانو ذرات بر روی منسوجات است. از جمله تکمیل‌های مرسوم و مفید که بر روی منسوج به منظور اصلاح خصوصیات سطحی منسوج و به منظور رسیدن به هدف صورت می‌پذیرد، تکمیل نانو تکس و به کار بردن نانو ذرات بر روی منسوج است. در این تکمیل مولکول‌ها به‌طور دائمی و در طی عملیات مختلف بر روی الیاف باقی مانده و سبب بهبود خواص رنگرزی، خواص ضد حریق، ضد خوردگی و بهبود خواص مکانیکی نظیر استحکام، مدول و ثبات ابعادی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: نانو خاک رس، نانودی اکسید تیتانیوم، زینک اکساید، پوشش دهی، طیف نورسنج، طیف انعکاسی

آن‌ها در زیرپوش‌ها و لباس‌های ورزشی گردیده است. علاوه بر این‌ها وجود پلی استر سبب بهبود خاصیت بازگشت از چروک می‌گردد [1,3,4]. فناوری نانو در زمینه علوم مختلفی مثل نساجی، شیمی و... به کار می‌رود. [6]. نانو خاک رس به‌طور معمول ترکیبی از سیلیکات‌های معدنی است. نانو خاک رس‌ها مواد منحصربه‌فردی هستند و دارای ساختار لایه‌ای و دارای ابعاد کوچکی می‌باشند. هر لایه از دو نوع ساختار تشکیل شده است. اندازه‌ی کوچک این مواد آن‌ها را قادر ساخته است تا بتوانند با مواد دیگری که در این زمینه وجود دارند رقابت کنند. مونت موریلونیت یا MMT نانو ساختاری است که برای مصارف نانو کامپوزیتی است. این ماده یک کانی بسیار نرم $(Ca یا Na)_6 (Al, Mg)_6 (Si_4O_{10})(OH)_6 \cdot nH_2O$ است که کریستال‌های میکروسکوپی را به صورت پودر می‌سازد. مدل ساختاری مونت موریلونیت در شکل آمده است [12]. در حالت کلی حدوداً ۱ نانومتر ضخامت داشته و ابعاد جانبی لایه‌های آن از ۲۵ نانومتر تا چندین میکرون بسته به نوع

مقدمه ترکیب انواع مختلف الیاف به‌طور گسترده به منظور افزایش عملکرد و کیفیت و زیبایی پارچه صورت می‌گیرد. از مزایای ترکیب پارچه ویسکوز- پلی استر می‌توان به پیلینگ کمتر، یکنواختی بهتر و بیشتر نخ، بهبود ثبات و استحکام کششی مقاومت در برابر سایش، بهبود توانایی جذب رطوبت و در نهایت فرآیند تولید مقرون به‌صرفه تر اشاره کرد. این مزایا اجازه افزایش تنوع محصولات و بهبود فرآیند بازاریابی را امکان‌پذیر می‌کنند. الیاف ویسکوز در ترکیب ویسکوز پلی استر خواص منحصربه‌فردی دارد. یکی از مشکلات به کارگیری پلی استر جذب رطوبت پایین آن است که از طریق ترکیب با ویسکوز و به دلیل جذب رطوبت بالای آن تا حدودی این مشکل حل گردیده است. پایین بودن خاصیت ایجاد الکتریسیته ساکن، خاصیت بالک (حجیم بودن) بالا، خاصیت پوشش و عایق خوب، راحتی مطلوب و مقاومت خوب در برابر گوله گوله شدن از دیگر خواص مطلوب ریون‌ها در این ترکیب به شمار می‌رود. خواص منحصربه‌فرد این ترکیبات سبب به کارگیری

* نویسنده مسئول m.pelahe@yahoo.com

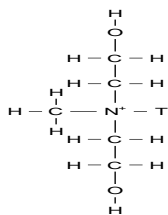


شکل 2- مکانیزم فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکساید در حضور خورشید [2]

بنابراین هدف این مطالعه اصلاح سطح خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منسوجات از طریق پوشش دهی نانو ذرات بر سطح منسوجات و بهبود خصوصیات منسوجات است.

بخش تجربی به منظور پوشش دادن سطح منسوج با نانو ذرات از روش پد-خشک کردن-پخت استفاده می شود [7]. نانو ذرات به کار گرفته شده نانو خاک رس، نانو دی اکسید تیتانیوم با ابعاد کمتر از ۲۵ نانومتر و نانو زینک اکساید می باشد. نانو رس استفاده شده در این آزمایش؛ مونت موریلونیت اصلاح شده با ترکیبات آلی که بانام تجاری آن کلوسیت ۳۰ بی (Cloisite 30B) می باشد؛ که از شرکت سوترن کلی خریداری شده است. یون اصلاح کننده آن quaternary ammonium methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl,

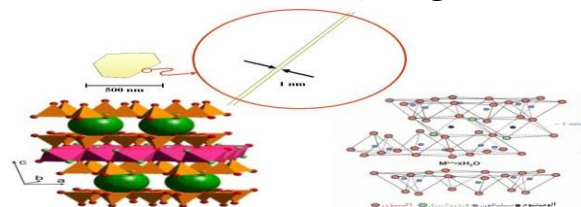
تبادل کاتیونی ۹۰ meq/100 clay است. شکل ۳ ساختار مولکولی یون اصلاح کننده ی نانو رس مورد استفاده را نشان می دهد.



شکل ۳ ساختار مولکولی یون اصلاح کننده ی نانو رس

برای این منظور ابتدا محلولی از نانو ذرات؛ با درصدهای مختلف نسبت به وزن کالا که ۰،۵، ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ گرم در نظر گرفته شد؛ در آب تهیه می گردد. به عنوان مثال به ازای هر ۱ گرم نانوذره ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه می کنیم تا محلول ۱ درصد نانوذره مدنظر تهیه گردد. بسته به نوع نانوذره محتویات حاضر به مدت ۳ ساعت توسط همزن مغناطیسی تا حدودی همگن شد سپس تحت عمل التراسونیک قرار گرفته تا سوسپانسیونی با غلظت مدنظر ایجاد

سیلیکات متغیر می باشد. در واقع باید عنوان کرد حداقل یکی از ابعاد آن ها در حد نانومتر است. نانو رس ها سطح ویژه ای در حدود ۷۵۰ مترمربع بر گرم دارند [8,9,10].



شکل ۱- مدل ساختاری مونت موریلونیت [12]

دیگر نانو ذرات از جمله TiO_2 و ZnO غیر سمی و شیمیایی بوده و در معرض دماهای بالا پایدارند، به علاوه قادر به اکسیداسیون فتوکاتالیستی هستند [5,6]. از ذرات اکسید روی به عنوان کاتالیزور در سرامیک، لوازم آرایشی و بهداشتی، رنگ آمیزی و لاستیک صنایع استفاده می شود. اندازه و مورفولوژی اکسید پارامترهای مهمی در تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی کریستال های اکسید روی محسوب می گردند [11]. تیتانیوم اکساید یک اکسید معمولی از تیتانیوم با فرمول شیمیایی TiO_2 می باشد. این ماده چگالی پایین و مقاومت بالا در برابر خوردگی دارد. TiO_2 به دلیل هزینه پایین، غیر سمی بودن، فعالیت فتوکاتالیستی شیمیایی، پایداری و مقاومت بالا در برابر خوردگی و... تنها ماده مناسب برای کاربردهای صنعتی است. در TiO_2 در مقایسه با دیگر اکسیدهای نیمه هادی به طور کلی فعالیت و بعضی مشکلات مرتبط با ثبات و واکنش، کمتری دارند.

TiO_2 در فرم کریستالی خود به منزله یک محصول تجاری بسیار مهمی بود که اندازه کریستال ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر و شفاف است [6]. این ماده جذب UV بالایی دارد؛ همین موضوع سبب به کارگیری آن در عرصه های گوناگون به عنوان لوازم آرایش، مواد بسته بندی و پوشش های حفاظتی درختان به کار می روند. با توجه به این خصوصیات منحصر به فرد TiO_2 می تواند یکی از نانو مواد مهم در تحقیقات و برنامه های آینده محسوب گردد [6]. دی اکسید تیتانیوم یک فتوکاتالیست است. این مکانیزم فتوکاتالیستی در طبقه واکنش های اکسایش کاهش خواهد بود. عملکرد این واکنش در شکل (۲) مشخص شده است [2].

۰/۱	۰/۱	۳۱	۲	۱	۸/۱	۳	۳۰	۱	۶
۸	۹	/۸	۸/۱	۰/۱	۸				
۴	۶	۱۱	۷	۲	۲				
۲	۱		۸	۹					

جدول ۲- مقادیر رنگی پارچه خام حاصل از تست اسپکتروسکوپی انعکاسی

$\frac{K}{S}$	l^*	b^*	a^*	ΔE
۰/۴۵۸	۲۵/۹۵	۱۳/۰۷	۹/۶۶	۳۰/۶۱۹

جدول ۳- درصد وزنی و مقادیر نانوذره ZnO

ش ما ره	ZnO	زمان آغش ته سازی (دقیق ه)	فشار غلتهک (bar)	a^*	b^*	l^*	ΔE	$\frac{K}{S}$	در ص د وز نی ٪
۱	0.5	۳۰	۱	۹/۷	۱۱/۵	۲۵/۳	38.48	۰/۴۸۴	۱.۰۰
۲	0.5	۳۰	۲	۹/۳	۱۱/۹	۲۵/۶	29.81	۰/۵۰۰	۱.۰۳
۳	0.5	۳۰	۳	۹/۷	۱۲/۷	۲۵/۲	29.94	۰/۴۶۰	۱.۰۱

نتایج نهایی بعد از محاسبات درصد وزنی اسپکتروسکوپی

انعکاسی و تست طیف نورسنج برای نانو خاک رس به ترتیب در جدول (4) و (5) مشاهده می شود. به منظور محاسبه مقادیر نانوذره از طریق طیف نورسنج از رابطه ی بیر لامبرت رابطه (3) کمک گرفته می شود که A مقدار جذب، C غلظت نانو ذرات بر حسب mol/l، L فاصله ای که نور طی می کند (قطر سل 1cm) و ϵ ضریب جذب مولار (ضریب خاموشی) (mol. cm):

$$(3) A = \epsilon LC$$

جدول ۴- درصد وزنی و مقادیر نانو خاک رس

ش ما ره	نانو خاک رس	زمان آغش ته سازی (دقیق ه)	فشار غلتهک (bar)	a^*	b^*	l^*	ΔE	$\frac{K}{S}$	در ص د وز نی ٪
۴	1	۳۰	۱	۹/۶	۸/۷	۲۵/۳	۳۱/۶	۰/۹۱	۱/۲
۵	1	۳۰	۲	۸/۰	۷/۶	۲۸/۶	۳۳/۰	۱/۱	۱/۱

گردد. نمونه های تهیه شده از ویسکوز- پلی استر به مدت ۳۰ دقیقه در سوسپانسیون مورد نظر آغشته شدند و در ادامه برای نفوذ بیشتر نانو ذرات در بافت پارچه، پارچه از غلتهک های فشار دهنده با فشار ۱ و ۲ و ۳ بار دستگاه پد عبور می کند. سپس تحت دمای محیط خشک می شود. در ادامه پارچه وزن شده و تغییر درصد وزنی آن بررسی می شود. همچنین از طریق تست های اسپکتروسکوپی انعکاسی و طیف نورسنج UV-VIS روند تغییرات بررسی می گردد.

نتایج و بحث

مقادیر رنگی پارچه خام حاصل از تست اسپکتروسکوپی انعکاسی در جدول ۲ و نتایج نهایی بعد از محاسبات درصد وزنی و تست اسپکتروسکوپی انعکاسی برای ZnO و TiO2 در جدول (۱) و (۳) مشاهده می شود رابطه ها به

$$(1) \quad \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

$$(2) \quad (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta l^*)^2 = \Delta E^2$$

جدول ۱- درصد وزنی و مقادیر نانوذره TiO2

ش ما ره	TiO2	زمان آغ شته ساز ی (دقیق ه)	فشار غلتهک (bar)	a^*	b^*	l^*	ΔE	$\frac{K}{S}$	در ص د وز نی ٪
۱	0.5	۳۰	۱	۸/۸	۱/۳	۲۱/۲	۳۱/۴	۰/۹۰	۱/۰
۲	0.5	۳۰	۲	۸/۹	۳/۳	۲۸/۳	۳۱/۴	۰/۸۰	۰/۸
۳	0.5	۳۰	۳	۵/۷	۲/۲	۲۱/۲	۳۱/۴	۰/۸۹	۰/۴
۴	1	۳۰	۱	۹/۶	۸/۷	۲۵/۳	۳۱/۶	۰/۹۱	۱/۲
۵	1	۳۰	۲	۸/۰	۷/۶	۲۸/۶	۳۳/۰	۱/۱	۱/۱

منسوج در محدوده 10000nm به حد استاندارد انعکاس محیط پیرامون می‌رسد که این مورد از نکات کلیدی در منسوجات نظامی و مبحث استتار است. با لایه نشانی مطلوب منسوج با نانو خاک رس و به علت ساختار لایه‌ای این نانوذره خواص مکانیکی منسوج همچون استحکام افزایش و همچنین به دلیل سطح تماس و جذب بالا این نانوذره و امکان ایجاد اتصالات واندروالسی را فراهم می‌کند و باعث افزایش میزان جذب رنگزا بر روی کالا در فرآیند رنگرزی می‌گردد که این اهداف را می‌توان در پژوهش‌های آتی مورد ارزیابی قرارداد.

تقدیر و تشکر لازم دیده از زحمات اساتید ارجمند جناب دکتر جواد مختاری و جناب دکتر مصطفی جمشیدی در انجام

این تحقیق تشکر شود.

منابع

- [1] Duru Baykal ,P.; Babaarslan , O.; Rizvan , E.; Statistical Model for the Hairiness of Cotton/Polyester Blended OE Rotor Yarns, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2007, 4(63): 46-49.
- [2] Veronovski ,N. ; Rudolf , A. ; Smole ,S. ; Kreže ,T. ; Geršak , J. ; Self-cleaning and handle properties of TiO₂ -modified textiles , Fibers and Polymers , 2009 , 10(4):551 – 556.
- [3] Bhardwaj ,S. ; Juneja ,S.;Performance of Jute Viscose/Polyester and Cotton Blended,Yarns for Apparel Use ,Stud Home Com Sci , 2012 , 6(1): 33-38.
- [4]Aitken , R. ; Polyester: Rayon’s Best Compliment Yet , LENZINGER BERICHTE,1983
- [5] Gupta ,R.; Kennel, E.; Kim, K.;Polymer Nanocomposites Handbook , CRC Press,2010
- [6]Chaudhari ,S.; Mandot ,M.; Patel , B. ; Effect of nano TiO₂ pretreatment on functional properties of cotton fabric, International Journal of Engineering Research and Development ISSN: 2278-067X , 2012.
- [7] Gupta ,K. ; Jassal , M. ; Agrawal , A. ; Indian J.Fibre , 2008 , 33:443-450.
- [8] Uddin ,F.; Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals , Article in Metallurgical and Materials Transactions A ,2008,1-12.
- [9] Rays ,S. ; Okamoto ,M. ; Polymer/layered Silicate nanocomposites , a review from preparation to processing , polymer Science , 2003,1539-1641.

۲	۲/۱۷	37.85	۳۵/۸۴	۹/۸۱	۷/۲	۱	۳۰	0	۱
	۶	1			۱			5	
۱/۲	۲/۴۵	38.49	۳۶/۷۹	۹/۱۰	۶/۸	۲	۳۰	0	۲
	۶	5			۷			5	
۱/۶	۱/۶۸	35.75	۳۳/۳۸	۱۰/۲	۷/۷	۳	۳۰	0	۳
	۶	4		۴	۰			5	
2.28	۲/۵۸	38.58	۳۶/۸	۸/۱	۷/۱	۱	۳۰	1	۴
	9	0	۴	۹	۰				
3.28	۲/۶۵	39.26	۳۷/۶۰	۸/۹۷	۶/۸	۲	۳۰	1	۵
	1	1		۷					
2.20	۲/۴۸	38.95	۳۷/۳۰	۸/۹۱	۶/۸	۳	۳۰	1	۶
	9	5		۴					

جدول ۵-مقادیر جذب نانو خاک رس

شماره	نانو خاک رس	زمان آغشته سازی (دقیقه)	فشار غلتک‌ها (bar)	A
۱	1.5	۳۰	۱	۱/۸۲۰
۲	1.5	۳۰	۲	۱/۸۹۵
۳	1.5	۳۰	۳	۱/۸۰۳

نتیجه‌گیری همان‌طور که از داده‌های خروجی از تست‌های اسپکتروسکوپی انعکاسی و طیف‌نورسنج مشاهده شد. با دقت در مقادیر و روند واکنش و مقادیر $\frac{K}{S}$ بررسی‌ها جلو می‌رود. فرآیند پد در واقع بخش فیزیکی تکمیل منسوج است. فشار غلتک‌ها در فرآیند پد سبب نفوذ بهتر نانو ذرات به بافت پارچه می‌شوند، البته فشارهای بالا سبب پایین آمدن میزان برداشت می‌گردد. مرحله غوطه‌وری قبل از مرحله پد کردن بخش تکمیل شیمیایی فرآیند خواهد بود، که در این مرحله نانو ذرات از جمله نانو خاک رس مصرفی بر پایه مونت موریلونیت از طریق نیروهای بین مولکولی با منسوج اتصال برقرار می‌کنند. با افزایش درصد غلظت نانو ذرات در فرآیند پوشش دهی میزان نانو ذرات نشانه شده بر منسوج نیز افزایش می‌یابد. هرچند به دلیل ابعاد نانومتری ذرات این افزایش در ابعاد کوچکی صورت می‌پذیرد. بنابراین این پژوهش به هدف خود که لایه نشانی نانو ذرات بر روی پارچه بود به خوبی دست یافت. با بررسی روند تغییرات انعکاس منسوج بعد از لایه نشانی با نانو ذرات مشاهده شد که در برخی مقادیر بهینه مثلاً ۵۰ درصد برای TiO₂ انعکاس

[10] Rahman ,A. ; Urabe,T. ; Kishito ,N. ; Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents , 2013,270-278.

[11] Nejati ,K.; Rezvani ,Z .; Pakizevand , R .; Synthesis of ZnO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on Their Size and Shap , Int. Nano Lett , Vol. 1, No. 2,2011.

[12] Gupta ,K .; Kennel ,E.;Kim , K.; Polymer Nanocomposites Handbook, CRC Press, 2010.

coating surface of viscose- polyester textiles by Nanoparticles and investingate its properties

Elahemohammad pour *, Javad Mokhtari

,Mostafa Jamshidi

Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineerig-a

Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineering-b

Guilan University -Technical Engineering Faculty-Textile engineerig-c

Abstract:

Coating is common method to use of nanoparticles on textiles. Nano-Tex finishing and use of nanoparticles on textiles is common finishing and useful finishing on textiles for surface modification in order to achieve the goal. Molecules remained permanently on the surface of the fibers in the finishing, they improve the dyeing properties, fire proof properties and improve mechanical properties such as strength, modulus and dimensional stability.

Keywords: Nanoclay; Nano Tio₂; Nano Zno; Coating; UV-Vis Spectrophotometer; Reflectance Profile

*Corresponding author: m.pelahe@yahoo.com

نگرشی بر خواص و کاربردهای نانوکامپوزیتهای نانولوله های خاک رس در صنایع

شیمیایی

مهدی حاتمی، محمد رضا یزدان پناه

گروه مهندسی پلیمر و شیمی، دانشگاه بناب، بناب، ایران، کد پستی ۵۵۵۱۷۶۱۱۶۷

چکیده: خاک رس دارای ساختارهای مختلفی می باشد که از جدیدترین و مطلوب ترین ساختارهای آنها، ساختارهای لوله ای بوده که از اهمیت بالایی نیز برخوردار هستند. این فرم از ساختارهای خاک رس تحت عنوان هالوسیت معرفی می گردند. ساختارهای هالوسیت به عنوان یک پرکننده ی ایده آل برای ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری محسوب می شوند؛ چرا که دارای سطح جانبی زیاد، نسبت سطح به حجم بالا، خواص پراکنش مناسب و خصوصیات مکانیکی ایده آل هستند. تحقیقات بسیاری در زمینه ی خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و خواص اشتعال پذیری نانوکامپوزیتهای حاوی پرکننده هالوسیت صورت گرفته است. نانوکامپوزیتهای بسیاری در این زمینه بررسی شده و خواص آنها مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این مقاله نگاهی اجمالی به تحقیقات اخیر انجام شده در زمینه نانوکامپوزیتهای پلیمری بر پایه استفاده از نانولوله های هالوسیت در صنایع شیمیایی خواهیم پرداخت.

واژه های کلیدی: نانولوله ها، هالوسیت، پلیمرها، نانوکامپوزیت ها، بررسی خواص.

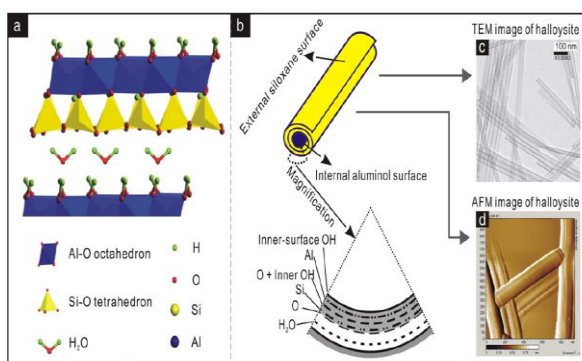
مقدمه

پذیری هستند که در اثر فرسایش آلومینا سیلیکاتها به وجود آمده اند و شامل نسبت های متفاوتی از آلومینیوم، سیلیسیوم، هیدروژن و اکسیژن هستند و در طبیعت به ۳ فرم لوله ای، کروی و صفحه ای یافت می شود که ساختار لوله ای شکل این ماده فرم غالب آن است [۱]. در سراسر جهان بیشترین میزان از رسوبات معدنی هالوسیت در منطقه استرالیا، ایالات متحده، چین، نیوزلند،

هالوسیت نوعی خاک رس معدنی با فرمول مولکولی $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot H_2O$ و نسبت لایه ای ۱:۱ با ساختار میکرو یا نانولوله های توخالی است. این دسته از نانومواد، نخستین بار توسط برثیر^۱ تحت عنوان یک دی اکتهادرال متعلق به خانواده معدنی کائولین مطرح شدند. هالوسیت ها مواد منحصر به فرد تجدید

¹ Bercir

به طور معمول 30-50nm، قطر داخلی آن 1-30nm و طول آن 100-2000nm می باشد. ساختار موقعیت شیمیایی هالوسیت ها مشابه کائولینیت ها می باشد با این تفاوت که واحد های منحصر به فرد در هالوسیت توسط مونو لایه های مولکول های آب جدا شده اند که یک فاصله پایه حدود ده انگستروم به دست داده اند. حرارت دادن به هالوسیت تا دمای صدویست درجه سانتی گراد باعث از دست دادن آب لایه ها می شود و هالوسیت دهیدراته تشکیل می شود. بنابراین لایه های آب به طور ضعیفی نگه داشته شده اند که هالوسیت ده انگستروم می تواند به طور سریع، غیر قابل برگشت دهیدراته شود و هالوسیت بدون آب هفت انگستروم را به دست می دهد [۵-۸]. شکل ۱ ساختار نانولوله ها و ترکیب سطوح مختلف آن را ارائه می دهد.



شکل ۱. ساختار هالوسیت، ترکیب اجزای سازنده آن و ترکیب بندی لایه ها
ساختارهای نانولوله ای زمانی که در ماتریس پلیمری قرار می گیرند به مثابه میلگرد در ماتریس سیمانی عمل کرده و استحکام

مکزیکی و برزیلی یافت شده است. هالوسیت های استخراج شده دارای مقادیر بالایی از ناخالصی ها هستند، به علاوه به لحاظ مورفولوژی و نیز میزان تخلخل کاملاً با یکدیگر متفاوت می باشند [۲-۳]. نانولوله های هالوسیت^۲ (HNT) به عنوان یک ماده جدید اخیراً مورد توجه محققان قرار گرفته است. این نانولوله ها به آسانی به دست می آیند و خیلی ارزان تر از نانو ساختارهایی مثل نانولوله های کربن^۳ (CNT) می باشد. مهم تر از آن ساختار کریستالی منحصر به فرد HNT ها نه فقط از لحاظ نسبت مشابه CNT هاست بلکه دارای ساختار با نظم بالا با گروه های آلومینا در سطح داخلی و گروه های سیلانول در سطح خارجی می باشد، نتیجه این تفاوت در شیمی لایه داخلی و خارجی موجب تفاوت با سطح داخلی و خارجی این لایه های نانولوله هالوسیت در pH های مختلف می شود به طوری که در pH های بزرگ تر از ۲ سطح خارجی آن دارای بار منفی و در pH های کوچک تر از ۲ سطح آن بار مثبت به خود می گیرد [۴].

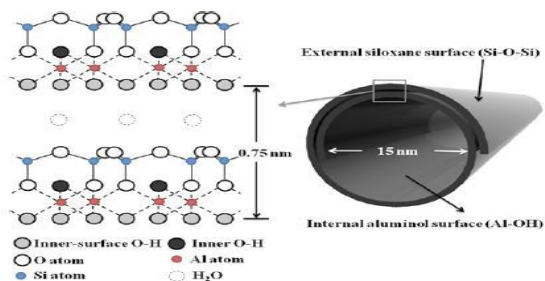
۱-۲- مشخصات، ابعاد ظاهری و خواص هالوسیت

از نظر معدن شناسی، هالوسیت ماده ای معدنی مشابه کائولین می باشد. ذرات هالوسیت می تواند با مورفولوژی های متفاوت باشند که رایج ترین فرم آن شکل لوله ای دراز آن هاست. گزارشهای انجام شده حاکی از این مطلب می باشد که قطر خارجی HNT

³ Carbon nanotubes

² Halloysite nanotubes

از هالوسیت تحت تاثیر فاکتور های مهمی مانند روش رطوبت زدایی، رطوبت نسبی موجود در ساختار هالوسیت ها و منشأ تهیه و منبع هالوسیت ها قرار دارد. فرآیند دهیدراسیون اثرات مختلفی را بر روی نانولوله های هالوسیت دارد [۹-۱۰]. شکل ۲ اتمهای سازنده و ترکیب بندی نانو ساختار هالوسیت را نشان می دهد.



شکل ۲- شکل ساختار نانولوله های هالوسیت

۳-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه

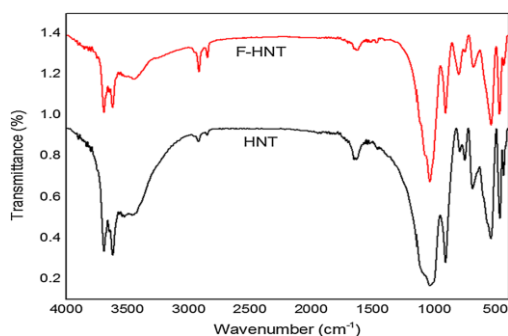
نانوکامپوزیت های هالوسیت

در تحقیقی که اخیرا در سال ۲۰۱۷ توسط میرا و همکارانش^۴ گزارش شده است استفاده از نشاسته ذرت با پرکننده هالوسیت به عنوان نانوکامپوزیت های نسل جدید برای بهبود خواص ضد میکروبی بسته های جدید برای محافظت مواد غذایی معرفی گردیده است. نانوخاک رس های هالوسیت به عنوان نانو پرکننده

مکانیکی ساختار زمینه را به طور مطلوبی تقویت می نمایند. این تقویت به ویژه زمانی که پراکنش نانولوله ها در ماتریس زمینه بطور مناسبی مهندسی گردد از اهمیت بالاتری برخوردار بوده و باعث بهبود خواص کامپوزیت تهیه شده می گردد. خصوصیات مکانیکی ناشی از وارد کردن نانولوله ها در ماتریس های پلیمری در بسیاری از جنبه های کاربردی می تواند نقش سازنده و موثری را ایفا نماید. همانگونه که مشخص می باشد خصوصیات مکانیکی کامپوزیتها با فاکتورهای بسیار مهم دیگر مانند مقدار بار گذاری و نسبت ابعاد پرکننده، محتوای پراکنندگی و سازگاری میان پرکننده - زمینه اصلی به طور ویژه ای بر خصوصیات مکانیکی محصول نهایی اثر می گذارد. مقادیر مدول یانگ و مدول الاستیک برای نانوکامپوزیت های حاوی مقادیر مناسب از پرکننده لوله ای مطلوب بوده و می تواند زمینه های کاربردی این نانوکامپوزیتها را در کاربردهای مهندسی بافت روزبه روز گسترده تر نماید. هالوسیت در اثر قرار گیری در معرض اسید یا باز دستخوش تغییرات ساختمانی خاصی می شوند که این تغییرات به وضوح بر خواص مکانیکی هالوسیت ها تاثیر گذار هستند. مولکول های آب در بین لایه های نانولوله ی هالوسیت در فرم هیدراته هالوسیت قرار گرفته اند. لایه ی آبی موجود در بین صفحات هالوسیت توسط پیوندهای هیدروژنی در کنار هم نگه داشته می شوند. فرآیند آب گیری

⁴ Meira

داشته که موجب گسترش کاربرد آنها می گردد. طیف FT-IR مربوط به نانولوله های هالوسیت در شکل ۴ ارائه شده است [۱۲].

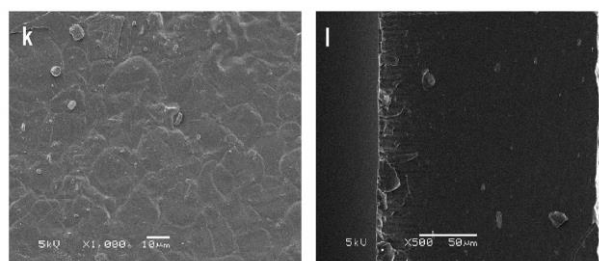


شکل ۴- طیف FT-IR مربوط به نانولوله های اصلاح شده با

عامل آلی سیلانی

در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۶ آقای سند توش^{۱۰} تهیه نانو کامپوزیت های پلی کربنات با نانولوله های هالوسیت تقویت شده را از طریق انحلال در حلال دی کلرومتان گزارش کردند. ایشان نانو کامپوزیتهایی با مقادیر بارگذاری مابین ۴ تا ۱۲ درصد وزنی تهیه کردند. هدایت الکتریکی نانو کامپوزیتهای پلی کربنات ها زمانی بهتر شد که ۴% نانو لوله های هالوسیت به آن اضافه شد که به طور قابل توجهی برهمکنش هالوسیت ها افزایش پیدا کرد و موجب افزایش ثابت دی الکتریک آن ها گردیده است که این مواد می توانند قابلیت های کاربردی زیادی در دستگاه های الکتریکی، جعبه های الکتریکی و باتری ها داشته باشند. در فیلم های پلی کربنات یک پیک کوچک در طیف ماوراء بنفش در

ها برای تقویت فیلم ها انتخاب شده است. فیلم فعال بدست آمده بر علیه دو باکتری لیستریا مرنوسیتوجنیس^۵ و کلستریدیوم پرفرینترنس^۶ خواص ضد باکتریایی مطلوبی نشان داده است. در شکل ۳، تصاویر SEM به خوبی تغییرات ساختاری ایجاد شده در ساختار نانو کامپوزیت را نشان می دهد [۱۱].



شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیتهای نشاسته -هالوسیت

در تحقیقی در سال ۲۰۱۶ سجادی^۷ کاتالیست های ناهمگن هیبریدی را بر پایه نانولوله های هالوسیت عامل دار شده توسط گاما-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و بارگذاری هتروپولی اسیدهایی نظیر فسفوتنگستیک^۸ اسید نوع کجین را گزارش کردند. این کاتالیست های هیبریدی توسط دستگاه هایی همچون SEM، FT-IR و XRD بررسی شده و فعالیت کاتالیستی آنها در سنتز ترکیبات پیرازولوپیرانو پیریمیدین^۹ از طریق واکنشهای چهار جزئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که سیستم های هیبریدی می تواند واکنش هایی با زمان کم و بازده بالا را

^۸ phosphotungstic

^۹ Pyrazolopyranopyrimidine

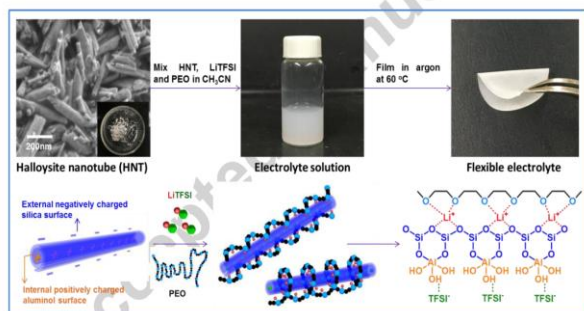
^{۱۰}Santhosh

^۵ Listeria monocytogenes

^۶ Clostridium perfringens

^۷ Sadjadi

لین^{۱۱} و همکارانش تهیه فیلم های الکترولیتهای پلیمری جامد^{۱۲} SPEs بر پایه استفاده از هالوسیت های طبیعی نانورس و پلی اتیلن اکساید را گزارش کردند که نانوکامپوزیتهای تهیه شده هدایت یونی بی نظیری در حدود $1.11 \times 10^{-4} \text{ S. cm}^{-1}$ و انتقال یونهای لیتیم را نشان می دهد. شکل ۶ نمایانگر اصلاح سطحی HNT های انعطاف پذیر الکترولیتی و مکانیسم اضافه شدن HNT ها برای افزایش هدایت یونی آن هاست.[۱۴].

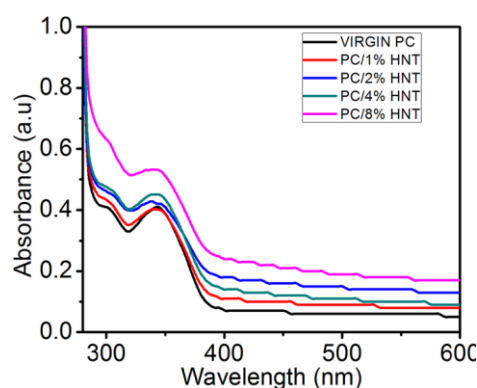


شکل ۶- مکانیسم اضافه شدن HNT برای افزایش هدایت یونی

در تحقیقی در سال ۲۰۱۶ آقای پیکسوتو^{۱۳} و همکارانش گزارش کردند که سطح نانولوله های هالوسیت را می توان با کوپل کننده های سیلانی مختلف از جمله ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)^{۱۴} ، N-۲-آمینواتیل-۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (AEAPTMS)^{۱۵} ، ۳-مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان، ۳-برموپروپیل تری متوکسی

۳۰۳ نانومتر مشاهده شده است و یک پیک قوی تر در ۳۴۶ نانومتر جذب طیفی داشته است [۱۳]. پیک های مربوطه حاکی از انتقالات مختلف الکترونی در سیستمهای مزدوج می باشند که قابلیت کاربرد آنها را در پوششهای مقاوم در برابر امواج ماوراء بنفش تایید می کند. از طرف دیگر با افزایش مقدار نانولوله ها در سیستم کامپوزیتی قابلیت کاربرد آنها در سیستم بهبود قابل توجهی نشان داده است. شکل ۵ تصویر طیف ماوراء بنفش و مرئی این

نانوکامپوزیتهای را نشان می دهد.



شکل ۵- تصویر طیف ماوراء بنفش مربوط به نانوکامپوزیتهای پلی کربنات هالوسیت

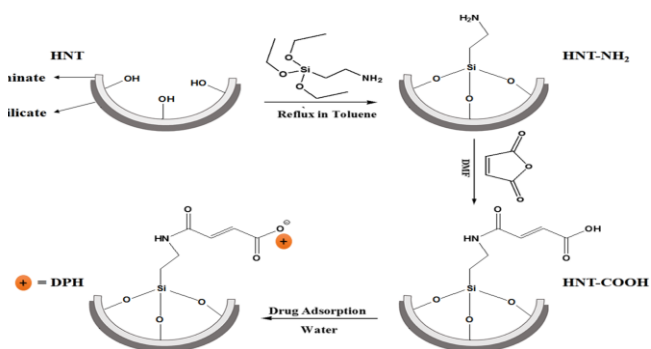
الکترولیتهای پلیمری جامد پتانسیل بالایی در باتری های لیتیم سولفور با انرژی بالا داشته و انعطاف پذیری بالا و ایمنی خوبی نیز دارند، هرچند در دمای اتاق هدایت یونی پایینی دارند که محدودیت اصلی آنها محسوب می شود. در همین مورد آقای

14APTES
15AEAPTMS

11Lin
12SPEs
13Peixoto

و داروهای دی فنیل هیدرامین تثبیت شده بر روی آن را نشان

می دهد [۱۶].



شکل ۸- هالوسیت سطحی اصلاح شده و تثبیت داروهای دی فنیل هیدرامین

روی آن

در سال ۲۰۱۵ آقای سولانگ^{۲۱} و همکارانش گزارش کردند که

خواص مکانیکی در ترموپلاستیک های پلی یورتان (TPU)^{۲۲} و

نانو کامپوزیت های (TPU-HNTs) از طریق ریخته گری و قالب

گیری متراکم شکل می یابد. همچنین در بعضی از تحقیقات نانو

کامپوزیت HNT-TPU با قالب گیری تزریقی انجام شده است.

قالب گیری تزریقی مورد استفاده برای تست کشش با پارامترهایی

همچون سرعت مخلوط، زمان مخلوط و درجه حرارت مخلوط

اندازه گیری می شود. استحکام کششی نانو کامپوزیت های TPU-

HNT ۲۴/۲۹ مگاپاسگال در غلظت ۱٪ وزنی بوده که بالاتر از

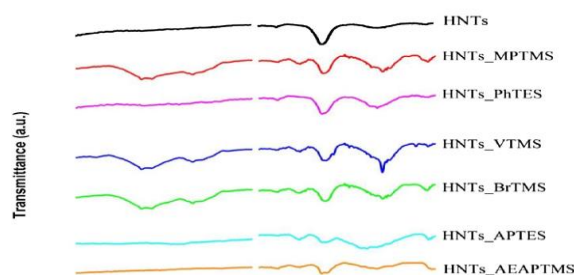
TPU خالص است. مدول یانگ در نانو کامپوزیت HNT-TPU

سیلان^{۱۶}(BrTMS)، وینیل تری متوکسی سیلان(VTMS)^{۱۷} و

فنیل تری اتوکسی سیلان^{۱۸}(PhTES) اصلاح کرد. طیف FT-IR

ساختار نانولوله ها و نانولوله های اصلاح سطحی شده در شکل ۷

قابل مشاهده می باشد [۱۵].



شکل ۷- طیف FT-IR مربوط به نانولوله های اصلاح شده با برخی عامل های

سیلانی

در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۵ آقای زرگریان^{۱۹} گزارش کرد که

HNT ها عامل هایی با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان

(APTES) از گروه های هیدروکسیل هستند که با مالئیک

انیدرید وارد واکنش شده و سپس کوپل شده اند، که نیمی از

محصولات کربوکسیلیک اسید ها دارای HNT بوده سپس

HNT ها به سمت یک مدل از رهائش دارو ها که مولکول های

ادی فنیل هیدرامین هیدروکلرید (DPH)^{۲۰} هستند هدایت شده و

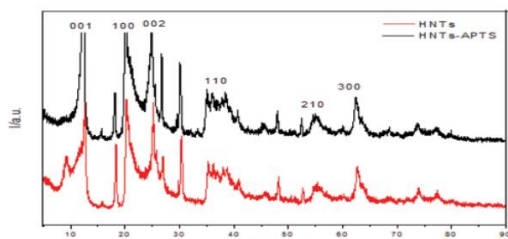
بر روی نانولوله های اصلاح شده و اصلاح نشده مورد بررسی

قرار گرفته اند. شکل ۸، هالوسیت ها اصلاح سطحی شده

²⁰DPH
²¹Sulong
²²TPU

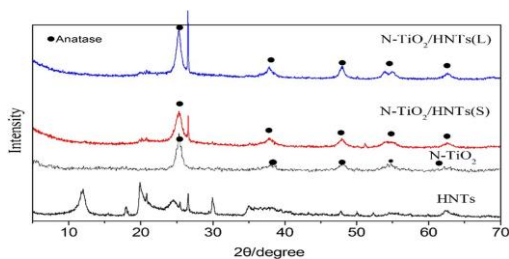
¹⁶BrTMS
¹⁷VTMS
¹⁸PhTES
¹⁹Zargarian

این نانو کامپوزیت توسط X-ray اندازه گیری شده است [۱۸].



شکل ۱۰- تست XRD مربوط به نانو کامپوزیت نانولوله های هالوسیت و آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان

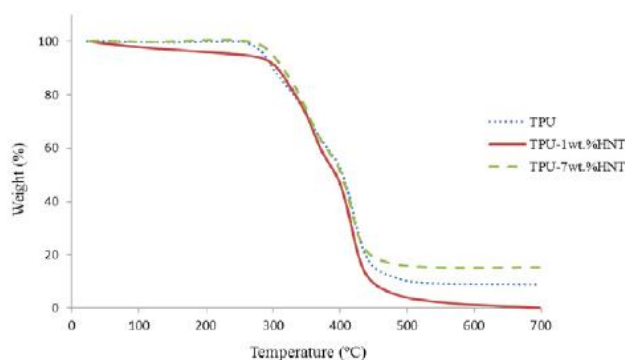
در سال ۲۰۱۵ آقای چنگ^{۲۴} و همکارانش گزارش کردند که یک روش جدید برای تهیه dope-N تیتانیوم اکسید (TiO₂)^{۲۵} نانو کامپوزیت N-TiO₂/HNT به وسیله استفاده از تجزیه بخارات شیمیایی انجام شده است. این نانو کامپوزیت به شکل های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است که با تست XRD مربوط به نانو کامپوزیت نانولوله های هالوسیت و تیتانیوم دی اکسید در شکل ۱۱ ارائه شده است [۱۹].



شکل ۱۱- تست XRD مربوط به نانو کامپوزیت نانولوله های هالوسیت و تیتانیوم دی اکسید

۱۵/۴۵ مگاپاسگال در ۷٪ وزنی بوده که خواص فیزیکی آن در

شکل ۹ توسط TGA اندازه گیری شده است [۱۷].

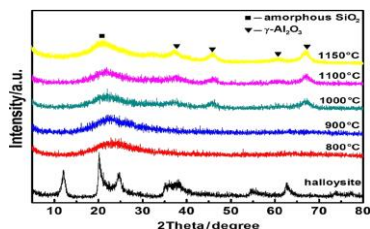


شکل ۹- تست TGA مربوط به نانو کامپوزیت ترموپلاستیک پلی یورتان و نانولوله های هالوسیت

در تحقیقی در سال ۲۰۱۵ آقای وانگ^{۲۳} و همکارانش گزارش کردند که جذب کبالت (II) به وسیله ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) روی سطح نانو لوله های هالوسیت نیز مطالعه شد. سطح آن ها به وسیله FT-IR، X-ray و TGA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که APTS به طور موفقیت آمیزی روی سطح نانو لوله های هالوسیت گرافت شده که با انجام این کار pH هم افزایش پیدا کرده است که در شکل ۱۰

است. Al_2O_3 یک انعکاس پهن در حدود $2\theta=38$ و $2\theta=62$ و

سیلیکاهای آمورف در $2\theta=22$ را نیز دارند.[۲۱].



شکل ۱۳- تست XRD مربوط به هالوسیت ها و انواع آهکی شدن آن ها در دماهای مختلف

در سال ۲۰۱۳ آقای ژانگ^{۳۰} و همکارانش گزارش کردند که

پخش شدگی بسیار خوبی در رزین اپوکسی و هالوسیت ها انجام

شده که این به دلیل استفاده از پلی آمیدوآمین روی سطح نانولوله

های هالوسیت است. یک نوع از اصلاح سطح نانولوله هالوسیت

که با تولید دندریتیک پلی آمیدوآمین (PAMAM)^{۳۱} از طریق

فرآیندهای انشعاب پذیر به وسیله تکرار روش میکائیل تهیه شده

و با اضافه کردن متیل آکریلات و گروه های آمیدی به سطح آن

استر با اتیلن دی آمین را نتیجه می دهد که تصاویر SEM در شکل

۱۴ به خوبی آن را نشان می دهد.[۲۲].

در تحقیقی در سال ۲۰۱۴ آقای لینگ^{۲۶} و همکارانش اصلاح

سطح نانولوله های هالوسیت با روش احیای درجای یونهای آهن

(III) و تبدیل آنها به نانوذرات Fe_3O_4 را گزارش کردند و

مقدمه ای برای لایه لایه کردن کربن توسط فرآیند کربونیزه

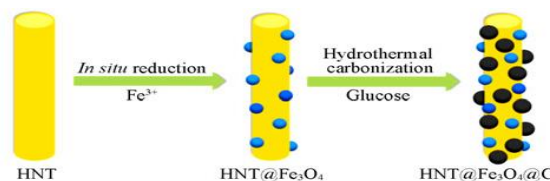
کردن هیدروترمالی با استفاده از گلوکز است. فرم لایه های

محافظ که پایدار کننده و ترمیم کننده هستند روی خواص

نانوکامپوزیت های HNT/ Fe_3O_4 نیز بسیار تاثیر گذار بوده که

در تصویر ۱۲ ترکیب شدن دو ماده را به خوبی می توان مشاهده

کرد.[۲۰].



شکل ۱۲- ترکیب شدن نانولوله های هالوسیت با مگنتیت

در تحقیقی در سال ۲۰۱۴ آقای ژی^{۲۸} گزارش کرد که زئولیت های

حاوی آلومینیوم با اندازه سیلیکاهای متخلخل متوسط ($Al-MCM-41$)

با سطح ویژه در حدود $509.4 m^2/g$ تهیه شده

است. همان طور که در تست XRD در شکل ۱۳ مشاهده می

کنیم در درجه حرارت های مختلف در ۸۵۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰

و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده و پیکهای مشخصه

مربوط به نانو هالوسیت و نانو آلومینا بطور کامل قابل مشاهده

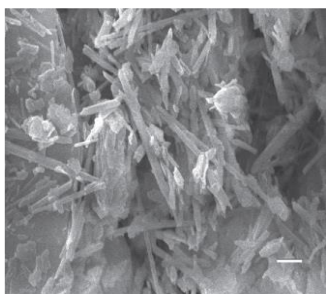
²⁹MCM-41
³⁰Zhang
³¹PAMAM

²⁶Ling
²⁷Fe₃O₄
²⁸Xie

شکل ۱۵- تست DSC مربوط به نانولوله های هالوسیت و سدیم دودسیل

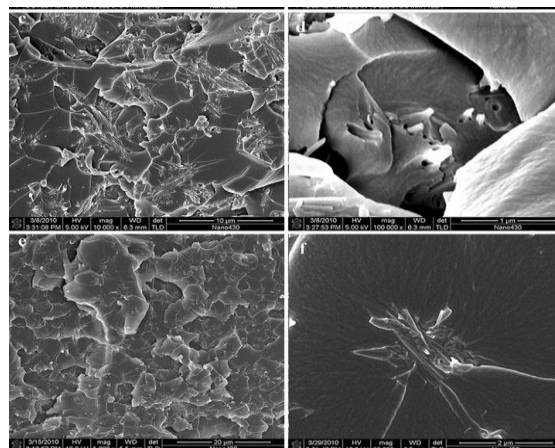
سولفات

سال ۲۰۱۲ آقای ژانگ^{۳۴} گزارش کرد که یک کائولین^{۳۵} شامل ۳۱٪ وزنی هالوسیت و بقیه کائولین خالص است. تست هایی که از SEM و XRD به دست آمد نشان داد که کائولین ها دارای Si و Al با غلظت های بالا هستند. همچنین نتایج نشان داد که Si و Al حل پذیری بالاتری از کائولین ها و متاکائولین های خالص دارند. موقعی که هالوسیت ها با سدیم سیلیکات ها در دمای ۲۰ درجه در حضور کائولین ها مخلوط می شوند منجر به تشکیل با سرعت بالا می شود. همچنین در درجه حرارت های بالاتر متاکائولین ها دچار تغییر شکل می شوند که در تست SEM در شکل ۱۶ مخلوط و پخش شدگی مواد به خوبی مشاهده می شود.[۲۴].



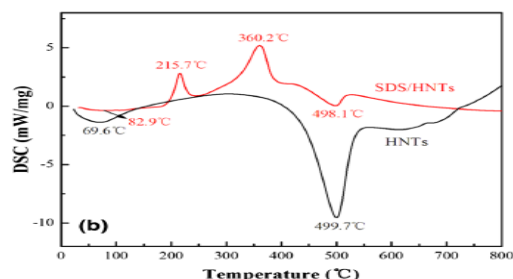
شکل ۱۶- تست SEM مربوط به کائولین ها

در تحقیقی در سال ۲۰۱۲ آقای لیو^{۳۶} و همکارانش گزارش کردند که اتصالات نانوذرات تقویت شده کیتوسان^{۳۷} معمولا



شکل ۱۴- تصاویر SEM مربوط نانوکامپوزیت هالوسیت و رزین اپوکسی

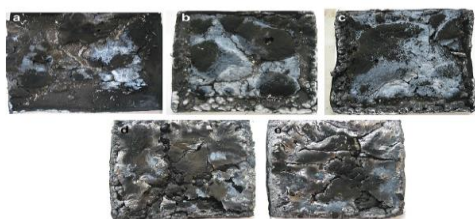
در سال ۲۰۱۳ آقای لون^{۳۲} و همکارانش گزارش کردند که به همگون شدن و پخش شدن نانولوله های هالوسیت در سدیم دودسیل سولفات(SDS)^{۳۳} در حالت سوسپانسیونی انجام شده است. نتایج نشان داده که SDS جذب و پراکندگی خوبی در هالوسیت ها داشته که باعث افزایش پایداری و پخش شدگی در حالت سوسپانسیونی شده و این تاثیر به دلیل الکترواستاتیکی بودن ماده است که تست DSC مربوط به نانولوله های هالوسیت در شکل ۱۵ این موضوع را تایید می کند[۲۳].



35Kaolin
36Liu
37Chitosan

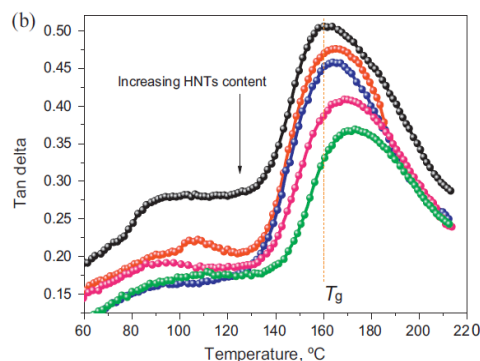
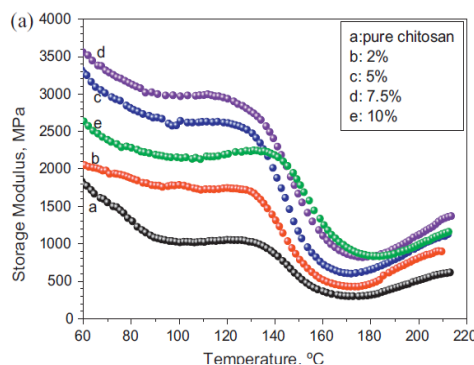
32Lun
33SDS
34Zhang

شکل ۱۷-ا مربوط به مدول ذخیره نانولوله های هالوسیت با کیتوسان، شکل ۱۷-ب مربوط به مدول اتلاف نانولوله های هالوسیت و کیتوسان سال ۲۰۰۸ آقای مارنی^{۳۸} و همکارانش رفتار شعله نانوکامپوزیت نانولوله های هالوسیت و نایلون ۶^{۳۹} را بررسی کردند. نایلون ۶-هالوسیت از ۵ تا ۳۰٪ هالوسیت توسط فرآیند اکستروژن مذاب تهیه شده است. نتایج نشان داد که با اضافه کردن بیش از ۱۵٪ هالوسیت به ترکیب، از مشتعل شدن نایلون ۶ جلوگیری می کند که تصاویر آن توسط عکس برداری نوری در شکل ۱۸ به خوبی نشان داده شده است. [۲۶].



شکل ۱۸-تصاویر نانوکامپوزیت نانولوله هالوسیت و نایلون ۶ بعد از تست شعله در سال ۲۰۰۸ آقای اسماعیل^{۴۰} و همکارانش گزارش کردند که یک نانوکامپوزیت جدید اتیلن پروپیلن دی ان مونومر^{۴۱}-نانولوله های هالوسیت با افزودن رابرهایی از ۰ تا ۱۰۰ درصد توسط غلطک دو محوری تهیه می شود. نتایج نشان داده که استحکام کششی، استحکام شکست، ازدیاد طول تا ۱۰۰٪ و شبکه ای شدن یک افزایش چشمگیری با افزایش هالوسیت نشان می دهد.

خواص بسیار خوبی می دهد و ریز ساختارها را نیز تغییر می دهد. در رخداد های طبیعی نانولوله های هالوسیت با کیتوسان ها اتصال پیدا کرده و به شکل بایونانو کامپوزیت ها از نوع ریخته گری حلالی درآمده است. جذب الکترواستاتیکی و باندهای هیدروژنی اثر متقابل میان HNT و کیتوسان را زیاد می کند. استحکام کششی، مدول یانگ، مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه ای در کیتوسان به وسیله نانولوله های هالوسیت افزایش پیدا کرده است که در شکل ۱۷-ا مدول ذخیره و در شکل ۱۷-ب مدول اتلاف نانولوله های هالوسیت با کیتوسان ارائه شده است [۲۵].

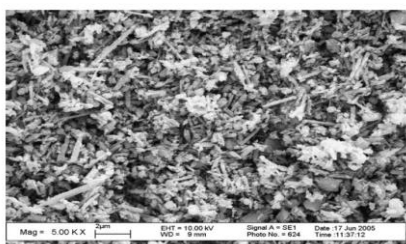


⁴⁰Ismail
⁴¹EPDM

³⁸Marney
³⁹Nylon 6

شکل ۲۰- تست TGA مربوط به نانو کامپوزیت نانولوله های هالوسیت و پلی استایرن

در تحقیقی در سال ۲۰۰۶ آقای دو^{۴۴} و همکارانش گزارش کردند که در رخدادهای طبیعی نانولوله های هالوسیت با ساختار نانولوله های حفره ای به عنوان پرکننده مورد استفاده برای پلی پروپیلن^{۴۵} (PP) است. نمونه کامپوزیت های HNT/PP به روش مذاب آلیاژ شده اند. نتایج SEM در شکل ۲۱ نشان داد که HNT در ماتریس PP به خوبی پخش شده و نانوذرات به راحتی روی سطح آن می نشینند. پایداری حرارتی نشان داد که با افزایش هالوسیت اتصالات بین آن ها بسیار زیاد افزایش پیدا می کند [۲۹].

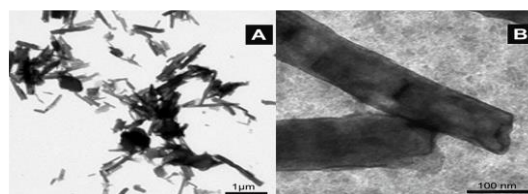


شکل ۲۱- تست SEM مربوط به نانو کامپوزیت نانولوله های هالوسیت و پلی پروپیلن

نتیجه گیری

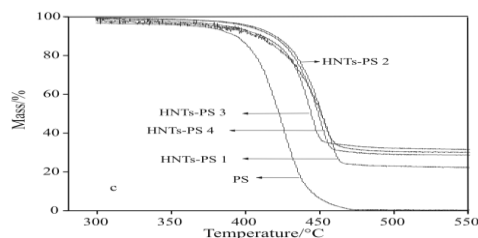
نانولوله های خاک رس مشهور به نانو هالوسیت به دلیل ساختار لوله ای بسیار حائز اهمیت می باشند. این مواد می توانند به عنوان پرکننده و بستر مناسب برای بارگذاری سایر ساختارهای آلی، معدنی، فلزات و اکسیدهای فلزی مطرح باشند. استفاده از این مواد در ماتریس های پلیمری باعث ایجاد ساختارهای کامپوزیتی با مقیاس نانومتری می گردد. بنابراین خواص فیزیکی و مکانیکی این نانو کامپوزیتهای بهبود

خواص حرارتی و تاخیر انداز شعله در نانو کامپوزیت ها و نانولوله های هالوسیت تا بیش از ۱۵٪ افزایش پیدا می کند که مورفولوژی سطح آن ها توسط SEM و TEM به خوبی در شکل ۱۹ ارائه شده است [۲۷].



شکل ۱۹- تست SEM مربوط به نانو کامپوزیت اتیلن پروپیلن دی ان مونومر با نانولوله های هالوسیت

در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۰۸ آقای ژائو^{۴۲} گزارش کرد که نانو کامپوزیت های هالوسیت و پلی استایرن^{۴۳} متشکل از سازمان های اصلاح شده سطحی نانولوله های هالوسیت به روش پلیمریزاسیون استایرن توده ای به روش درجا انجام شده که منجر به تولید ماکرو ساختارهایی می شود. نتایج TG در شکل ۲۰ نشان می دهد که چسبندگی نانو کامپوزیت های هالوسیت- پلی استایرن بیشتر از پلی استایرن خالص است [۲۸].



mineral for delivery of biological active agents: *J. Micro encapsulation*. **2001**, 713: 18.-23.

[8] Abdullayev E., Lvove Y., Clay nanotubes for controlled release of protective agents -a review: *J. Nano. Sci. Nanotechnol.* **2011**, 20:6281-6287.

[9] Shamsi .M.H., Gecklar K.E., The first bio polymer -wrapped nan-carbon nanotubes, *Nanotechnology*, **2008**, 19: 7-19.

[10] Yiu H. H. P., Booting C.H., Botting N.P, Write P.A., Size selective protein adsorption on thiol functionalized SBA, *Phys. Chem. Ch. Ph.*, **2001**, 15:2983-2985.

[11] Meira S.M., Zehetmeyer G., Werner J.O., Brandelli A., A novel active packaging material based on starch-halloysite nanocomposites incorporating antimicrobial peptides, *Food Hydrocolloids*, **2017**, 63:561-570.

[12] Sadjadi S., Heravi M., Daraei M., Heteropolyacid supported on amine-functionalized halloysite nano clay as an efficient catalyst for the synthesis of pyrazolopyranopyrimidines via four-component domino reaction, *Res. Chem. Intermed.*, **2014**, 10: 2756-8.

[13] Santhosh G., Nayaka G.P., Aranha J., Investigation on electrical and dielectric behavior of halloysite nanotube incorporated polycarbonate nanocomposite films, *Trans. Indian Inst. Met.*, **2016**, 10: 1033-1042.

[14] Lin Y., Wang X., Liu J., Miller J.D., Natural halloysite nano-clay electrolyte for advanced all solid-state lithium sulfur batteries, *Nano Energy*, 2017, 31:478-485.

[15] Peixoto A.F., Fernandes A.C., Pereira C., Pires J., Freire C., Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2016**, 219: 145-154.

چشمگیری را در خواص این مواد نشان می دهد. در تحقیق حاضر مواد نانوکامپوزیتی بر پایه هالوسیت مورد بررسی قرار داده شده اند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت آموزشی و پژوهشی دانشگاه بناب و همچنین اعضای گروه مهندسی پلیمر و شیمی به جهت حمایت از این فعالیت علمی اعلام می دارند.

منابع

[1] Yuan P., Thill A., Bergaya, F., Nanosized Tubular Clay Minerals Halloysite and Imogolite, Elsevier, Amsterdam, **2016**.

[2] Lee S., Kim Y. J., Moon H.S., Phase transformation sequence from kaolinite Mullite investage by an energy-filtering transmission electron microscope, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 12: 2841-2848.

[3] Niu Y., Li X., Liu S., Feng P., Morphology and orientation of kaolinite layer in hydrate, *Appl. Clay Sci.* **2014**, 101:215-222.

[4] Churchman T. J., Almore L.A.G., Gilkes R.J., Self P.G., Characteristics of fine pores in some halloysites: Clay miner, **1995**, 30: 89-98.

[5] Jousseine E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B., Halloysites clay minerals a review: *Clay Miner*, **2005**, 40:383-426.

[6] Bates T., Hilderbrand F., Swineford A., Morphology and structure of endelite and halloysite: *Am. Mineral.* **1950**, 463: 35-85.

[7] Price R., Gaber B., Lvove Y., Invitro release characteristics of tetra cycline, kheline and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite a cylindrical

- [24] Zhang Z. , Wang H., Yao X., Zhu Y., Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers, *Cement Concrete Comp.*, **2012**, *34*: 709-715 .
- [25] Liu, M., Zhang, Y., Wu, C., Xiong, S., Zhou, C., Chitosan/halloysite nanotubes bionanocomposites: Structure, mechanical properties and biocompatibility, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2012**, *51*: 566-575.
- [26] Marney, D., Russel, L.J., Wu, D.Y., Nguyen, T., Cramm, D., Rigopoulos, N., Wright, N., Greaves, M., The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. *Poly. Degrad. Stabil.*, **2008**, *93*:1971-1978 .
- [27] Ismail, H., Pasbakhsh, P., Fauzi, M.N., Abu Bakar, A., Morphological thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites, *Polym. Test.*, **2008**, *27*: 841–850.
- [28] Zhao, M., and Liu, P., Halloysite nanotubes/polystyrene (HNT/PS) nanocomposites via in situ bulk polymerization, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**, *94*: 103–107.
- [29] Du, M., Guo, B., Jia, D., Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *Euro. Polym. J.*, **2006**, *42*: 1362–1369.
- [16] Zargarian S., Haddadi-Asl V., Hematpour H., Carboxylic acid functionalization of halloysite nanotubes for sustained release of diphenhydramine hydrochloride: *J. Nanopart Res.* **2015**, *17*: 3032-3043.
- [17] Sulong A.B., Gaaz T.S., Sahari, J., Mechanical and physical properties of injection molded halloysite nanotubes-thermoplastic polyurethane nanocomposites *Procedia - Social and Behavioral: Sciences*, **2015**, *195*: 2748-2752.
- [18] Wang X., Chen Y., Zhang W., He W., Wang J., and Che, B., Rapid adsorption of cobalt (II) by 3-aminopropyl triethoxysilane modified halloysite nanotubes, *Korean J. Chem. Eng.*, **2015**, *195*: 2748-2752.
- [19] Cheng Z. L., and Sun W., Preparation and solar light photocatalytic activity of N-doped TiO₂-loaded halloysite nanotubes nanocomposite, *J. Mater Eng Perform.*, **2015**, *24*:4090-4095.
- [20] Ling J., Chao1 Z., Junchao W., Wengweei T., Jisheng P, Yiwang C and Tianxi L., Surface modifications of halloysite nanotubes with superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and carbonaceous layers for efficient adsorption of dyes in water treatment, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2014**, *30(6)*: 971-977.
- [21] Xie Y., Zhang Y., Ouyang J., Yang H., Mesoporous material AL-MCM-41 from natural halloysite, *Phys. Chem. Minerals*, **2014**, *41*:497-503.
- [22] Zhang J., Zhang D., Aiqing A., Jia Z., Jia D., Dendritic polyamidoamine-grafted halloysite nanotubes for fabricating toughened epoxy composites, *Iran Polym. J.*, **2013**, *22*:501-510.
- [23] Lun H., Ouyang J., Yang H., Dispersion of halloysite nanotubes via chemical modification, *Phys. Chem. Minerals*, **2014**, *41*:281-289.

A glance to the properties and applications of clay nanotubes nanocomposites in chemical industries

Mehdi Hatami, Mohammadreza Yazdan Panah

*Polymer Research Laboratory, Departemet of Polymer Science and Engineering, University of Bonab,
Bonab, Iran*

Abstract:

Clay minerals containing different structures in which the most desirable structure is tubular structure. This form of clay structure is introduced as a halloysite nanotube. Halloysite structure is well known as an ideal filler for fabrication of polymer nanocomposites, because this structure has high volume to surface ratio, good dispersion state, and suitable mechanical properties. Many studies regarding to the mechanical properties, thermal stabilities and inflammation properties of nanocomposite were accomplished. Numerous nanocomposites have been examined and their properties were analyzed. In this paper the properties and applications of polymer nanocomposite based on halloysite nanotubes in chemical industries have been reviewed.

Keywords: nanotubes, halloysite, polymers, nanocomposites, properties investigation

*Corresponding author: Hatami@bonabu. Ac.ir

طراحی و سنتز حسگر شیمیایی با استفاده از چارچوب آلی فلزی برای تشخیص

انتخابی یون سیانید

فاطمه سادات ذبیحی^۱، اسداله محمدی^{*}، نازچای بخش^۱

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

چکیده: در این مطالعه، یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی جدید با استفاده از چارچوب آلی فلزی برای تشخیص یون سیانید طراحی و سنتز شد. حسگر شیمیایی سنتز شده حساسیت و گزینش پذیری عالی برای تشخیص یون سیانید در میان تمام آنیون های بررسی شده در محلول $DMSO-H_2O$ نشان داد. برهمکنش حسگر موردنظر با یون سیانید، تغییر رنگ قابل توجهی از قرمز به بنفش پرنرنگ را ایجاد می کند که با چشم غیر مسلح بدون نیاز به هر نوع دستگاه اسپکتروسکوپی قابل تشخیص است. همچنین جزئیات سنجش با استفاده از طیف سنجی $UV-Vis$ مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر این، استوکیومتری برهمکنش حسگر با یون سیانید با استفاده از منحنی جاب بر پایه داده های طیف سنجی $UV-Vis$ ، تعیین شد. با توجه به منحنی کالیبراسیون حد تشخیص حسگر برای آنیون سیانید، ۲۶۲ میکرومولار بدست آمد.

واژه های کلیدی: حسگر مولکولی، حسگرهای رنگ سنجی، چهارچوب آلی فلزی، آنیون

مقدمه

خروجی قابل اندازه گیری تبدیل می کند [۲]. حسگرهای شیمیایی شامل لایه حس کننده ای هستند که در اثر برهمکنش گونه شیمیایی (آنالیت) با این لایه، سیگنال الکتریکی ایجاد می شود. سپس این سیگنال تقویت و پردازش می شود [۳]. عمل حسگرهای شیمیایی شامل دو مرحله اصلی است که عبارتند از: تشخیص و تقویت. به طور کلی وسیله ای که انجام این فرایند را بر عهده دارد، حسگر شیمیایی نامیده می شود. توسعه حسگرهای نوری برای شناسایی یون ها به خصوص یون های سمی در محیط های آبی و یا آبی-آلی، دستاوردهای بزرگ و چالش برانگیز برای پژوهشگرها به شمار می رود. در میان این روش

حسگر شیمیایی یک دریافتگر حسی است که محرک های شیمیایی خاصی را در محیط تشخیص می دهد. استفاده از حسگرهای شیمیایی یکی از پیشرفته ترین روش ها در شیمی محسوب می شود که اندازه گیری کمی گونه های مختلف را به صورت آبی ممکن می سازد [۱]. عنصر حسگر در تماس با یک آشکارساز است. این عنصر مسئول شناسایی و پیوند شدن با گونه ی مورد نظر در یک نمونه ی پیچیده است. سپس آشکارساز، سیگنال های شیمیایی را که در نتیجه ی پیوند شدن عنصر حسگر با گونه ی موردنظر تولید شده را به یک سیگنال

سیانید برای ایجاد فرم پایدار $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{n-}$ بایون مس واکنش میدهد. یکی از مهمترین مزیت های این سنسورها این است که آنها در محلول های آبی واکنش می دهند. توسعه سنسورهای فلئوئورسانسی برای شناسایی یون سیانید که میتواند در واسطه آبی مورد استفاده قرار گیرد بسیار هدف مهمتری در برابر توسعه سنسورهایی که تنها در حلال های آلی دارای عملکرد مناسبی اند رادنبال میکند. سنسورها براساس جابجایی یون فلزی برای شناسایی یون سیانید در واسطه های آبی قابل اجرا و کاربرد میباشد [۱۳].

بخش تجربی

۱-۲- مواد و دستگاه ها

طیف زیر قرمز به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu 8400, FT-IR ثبت گردید. طیف های UV-Vis با استفاده از اسپکتروفتومتر Cary 100 Scan در ناحیه ۸۰۰-۲۰۰ nm ثبت شده است. نقطه ذوب حسگر سنتز شده به وسیله دستگاه ذوب الکتریکی IA9000 به دست آمد.

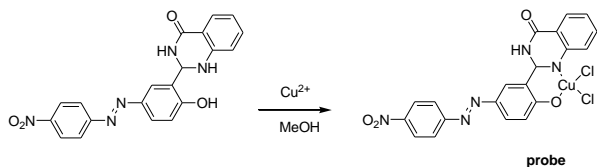
۲-۲- روش سنتز حسگر

برای تهیه حسگر، در یک بالن ۲۵ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۰/۵ میلی مول از ترکیب آزو در ۲۵ میلی لیتر حلال متانول حل و در دمای 60°C حرارت داده شد. در بشر ۲۵ میلی لیتری دیگر مقدار ۰/۵ میلی مول کلرید مس در ۴ میلی لیتر متانول حل شد و به تدریج به محلول اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۸ ساعت در شرایط رفلکس همزده شد. پیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و با استفاده از حلال های هگزان نرمال- اتیل استات (۲:۱) بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش و رساندن دمای محلول به دمای محیط، رسوب حاصل با کاغذ صافی جمع آوری شد. محصول نهایی رسوب قرمز رنگ با محدوده ذوب $362-363^\circ\text{C}$ بدست آمد.

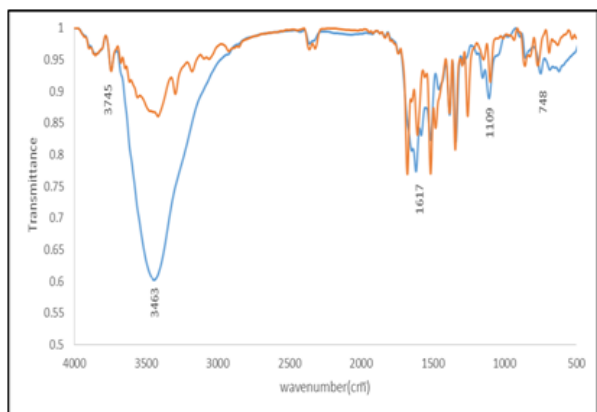
۲-۳- مطالعه خواص حسگری ترکیب سنتز شده

ها، اندازه گیریهای نوری با حسگرهای شیمیایی مناسب اعم از رنگ سنجی و فلورسانسی، به دلیل هزینه پایین، حساسیت و گزینش پذیری بالا برای آنالیت و غیر مخرب بودن، در تشخیص یون ها ترجیح داده می شوند. استفاده از حسگرهای شیمیایی یکی از پیشرفته ترین روش ها در شیمی و علوم مرتبط محسوب می شود که تشخیص و اندازه گیری کمی گونه های مختلف را به صورت آبی ممکن می سازد. این وسیله اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی محیط عمل خود را با دقت و گزینش پذیری بالا و در زمان کم، جمع آوری و به صورت سیگنال نوری یا الکتریکی به پردازشگر منتقل می کند. یکی از ویژگی های مهم این حسگرها، امکان ساخت آنها در اندازه های بسیار کوچک است که امکان اندازه گیری گونه های مختلف را حتی در سلول های بدن موجودات زنده فراهم می کند [۴-۵]. نمک سیانید به شکل ترکیب شیمیایی گسترده در سطح آنها، نه تنها از پساب صنعتی بلکه از منابع بیولوژیکی که نیز سرچشمه میگیرد دریافت میشود. سیانید در بسیاری از فرایندهای شیمیایی یافت میشود مانند: تولید پلاستیکها [۶-۷]. عامل دیگری از منبع سیانید در انسان و حیوان سدیم نیترو پروساید می باشد. ساکسینونتریل و تیوسیانات آلی می باشد. آژانسن محافظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) بیشترین سطح آلاینده (MCL) برای سیانید در آب آشامیدنی را 0.2ppm تعیین کرده است [۷]. روشهای مختلفی برای آنالیز سیانید بکاررفته از جمله تیتراسنجی، ولتامتری، پتانسیومتری، روش الکتروشیمیایی و کروماتوگرافی و... میباشد. این روشها اغلب ابزارهای پیچیده ای باتوانایی جداسازی بالا که زمان زیادی را که نیاز دارد هستند سنسورهای چشمی برای سیانید که بصورت تغییر شدت رنگ و یافلوئورسانس نمایش داده می شود [۸-۹]. مطالعات انجام شده در بیش از ده سال گذشته برفعالیت های این سنسورها کاربرد آسان، ارزان بودن و کاربرد سریع آنها را نشان داده است. در میان روشهای متفاوتی که برای جداسازی یون سیانید وجود دارد سنسورهای بکاررفته این آنیون، برای مس واکنش قابل توجهی را از خود نشان داده است. [۱۰-۱۲]

حسگر از واکنش بین کلرید مس و ترکیب آزویی در حلال متانول و در شرایط رفلاکس به صورت رسوب قرمز رنگ با بازده ۹۶٪ بدست آمد.



ساختار حسگر سنتز شده بوسیله طیف‌های FT-IR بررسی و تایید شد. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) حسگر نشان می‌دهد که ارتعاش کششی N-H آمیدی در ناحیه 3745 cm^{-1} بصورت همپوشانی شده، ارتعاشات کششی گروههای O-H و N-H در محدوده 3463 cm^{-1} و ارتعاش کششی گروه C=O آمیدی بصورت نوار متوسط در ناحیه 1617 cm^{-1} ظاهر شده است.



شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR حسگر

۲-۳- بررسی خواص رنگ سنجی حسگر

جهت بررسی خواص سنسوری حسگر و توانایی برهمکنش آن با آنیون‌های مختلف، ابتدا ویژگی‌های رنگ سنجی با چشم غیر مسلح و سپس با اسپکتروفوتومتر UV-Vis در محلول‌های آبی DMSO (۱۰/۹۰، v/v) مورد مطالعه قرار گرفت. جهت تشخیص کیفی آنیون‌های مختلف بوسیله حسگر با روش رنگ سنجی، محلول‌هایی با غلظت 5×10^{-2} از نمک‌های سدیم آنیون‌های مختلف در آب مقطر تهیه گردید و به مقدار ۰٫۱ میلی لیتر از آنیون‌های مختلف به محلول شامل حسگر اضافه شد. در میان ۱۳ آنیون تست شده، حسگر فقط در حضور آنیون سیانید

در این پژوهش خواص حسگری ترکیب سنتز شده در حضور آنیون‌های مختلف در محلول آبی DMSO (۱۰/۹۰، v/v) مورد بررسی قرار گرفت. جهت آماده سازی نمونه‌ها، محلول‌هایی با غلظت 2×10^{-3} M از حسگر در حلال DMSO تهیه شد و همچنین محلول‌هایی با غلظت 5×10^{-2} M از نمک‌های سدیم آنیون‌های N_3^- ، NO_3^- ، NO_2^- ، AcO^- ، I^- ، Br^- ، Cl^- ، F^- ، CN^- ، HSO_4^- و H_2PO_4^- در آب مقطر تهیه گردید. جهت بررسی ویژگی‌های رنگ سنجی حسگر و توانایی برهمکنش با آنیون‌ها محلول رقیق شده از حسگر

($1/25 \times 10^{-4}$) در محلول آبی DMSO (۱۰/۹۰، v/v) تهیه شد و سپس ۰٫۱ میلی لیتر از محلول آبی یون‌های مختلف به این محلول‌ها اضافه گردید. شناسایی یون‌ها ابتدا با چشم غیر مسلح صورت گرفت سپس برای بررسی بیشتر و اندازه‌گیری شدت جذب، از اسپکتروفوتومتر UV-Vis استفاده شد. در بررسی‌های طیف سنجی UV-Vis، بعد از کالیبره کردن دستگاه، طیف UV-Vis هریک از نمونه‌های آماده شده در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm ثبت شد. در ادامه جهت بررسی اثر غلظت در تشخیص انتخابی حسگر نسبت به یون سیانید، محلول‌هایی با غلظت ثابت ($0,71 \times 10^{-4}$ M) از حسگر تهیه شد و تیتراسیون محلول با نسبت ۱۰-۰ اکی والان از یون مورد نظر انجام شد و طیف UV-Vis آنها با اسپکتروفوتومتر UV-Vis در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm ثبت شد.



شکل ۱- تغییرات رنگ سنجی حسگر (2×10^{-3} M) در حضور آنیون‌های مختلف در محلول آبی DMSO (۱۰/۹۰، v/v)

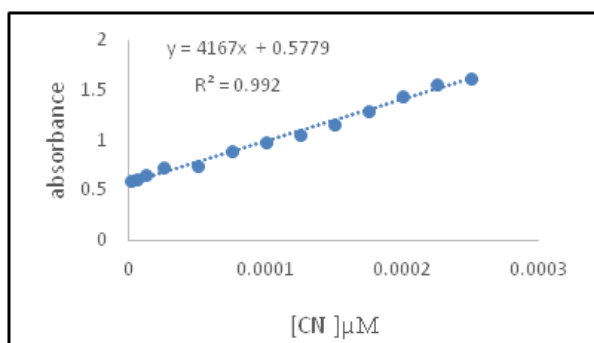
نتایج و بحث

۱-۳- شیمی حسگر

حد تشخیص^۱ (LOD) حسگر جهت شناسایی یون مس با استفاده از معادله ۱ و انحراف استاندارد $\sigma = 0.364$ ، معادل $262/41 \mu\text{M}$ محاسبه شد. حد تشخیص یک روش، پایین ترین مقدار از یک تجزیه شونده است که یک روش می تواند با درجه اطمینان مشخصی آن را تشخیص دهد.

$$\text{LOD} = 3\sigma/m \quad \text{معادله (۱)}$$

در این رابطه σ معادل انحراف استاندارد و m حساسیت کالیبراسیون که برابر با شیب منحنی کالیبراسیون می باشد.

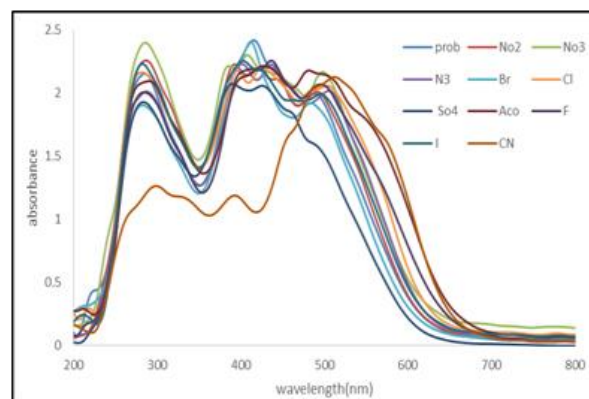


شکل ۵- منحنی کالیبراسیون حسگر در حضور یون سیانید در محلول آبی DMSO (v/v, 10/90).

نتیجه گیری

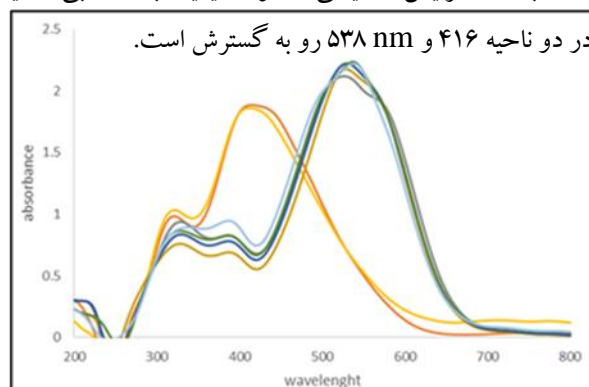
با توجه به مطالعه انجام شده می توان نتیجه گرفت که در میان انواع مختلفی از حسگرها، حسگرهای شیمیایی رنگ سنجی دارای آینده بسیار روشن و امیدوار کننده ای هستند. از آنجا که کاتیون ها و یا آنیونهای مختلف قسمت عمده ای از محیط زیست، آب و غذای بشر را تشکیل می دهد، بنابراین تشخیص و حذف انتخابی با حساسیت بالا بخش مهمی از تحقیقات شیمیایی را تشکیل می دهد. در این پژوهش، یک حسگر شیمیایی رنگ سنجی جدید بر پایه ترکیب زیست فعال کینازولینون و یون مس (II) برای تشخیص و اندازه گیری انتخابی یون سیانید طراحی و سنتز شد. ساختار ترکیب سنتز شده ابتدا بوسیله روش اسپکتروسکوپی FT-IR، تأیید شد. سپس ویژگی های حسگر

تغییر رنگ قابل مشاهده ای از قرمز به بنفش پررنگ نشان می دهد.



شکل ۳- طیف جذبی UV-Vis حسگر $(2 \times 10^{-3} \text{ M})$ بعد از اضافه شدن آنیون های مختلف در محلول آبی DMSO (v/v, 10/90).

در ادامه تیتراسیون حسگر $(0.71 \times 10^{-4} \text{ M})$ با غلظت های مختلف از یون سیانید در محلول آبی DMSO (v/v, 10/90) مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل نشان داده شده است بعد از افزایش تدریجی محلول سیانید، باند جذبی جدید



شکل ۴- طیف UV-Vis تیتراسیون حسگر در برابر غلظتهای مختلف سیانید در محلول آبی DMSO (v/v, 10/90)

۳-۳- تعیین حد تشخیص حسگر

به منظور ارزیابی حساسیت حسگر، منحنی کالیبراسیون در محدوده ۲-۰،۰۱ اکی والان با توجه به شدت جذب UV-Vis در ۵۳۳ nm مقابل غلظت یون سیانید رسم شد. مطابق شکل،

¹ Limit of Detection

fordetectionandestimationof biologically and medically relevant metal ions, anions and thiols. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(17), (2012)1992-2028.

[12]MartínezMáñez,R.,&Sancenón,F..Chemodosimeters and 3D inorganic functionalised hosts for the fluorochromogenic sensing of anions. *Coordination chemistry reviews*, 250(23), (2006) 3081-3093.

[13]Xu,Z.,Chen,X.,Kim,H.N.,&Yoon,J..Sensorsfortheopticaldetectionofcyanideion. *ChemicalSocietyReviews*, 39(1), (2010), 127-137.

سنتز شده در برابر آنیون های مختلف، ابتدا با چشم غیر مسلح سپس با اسپکتروفتومتر UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حسگر سنتز شده نسبت به یون سیانید در میان انواع یون های بررسی شده از حساسیت و گزینش پذیری بالایی برخوردار است. علاوه بر این حد تشخیص حسگر برای یون سیانید در سطح میکرومولار ($262 \mu\text{M}$) بدست آمد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه گیلان بخاطر حمایت مالی در به ثمر رساندن این

تحقیق علمی تشکر و قدردانی می شود.

منابع

- [1] Prodi, L. Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles. *New journal of chemistry*, (2005) 29(1), 20-31.
- [2] (a) Wolfbeis, O. S. *Fibre Optic Chemical Sensors and Biosensors*; CRC Press: Boca Raton, Vols. 1 and 2; (1991)
(b) Orellana, G.; Moreno-Bondi, M. C. *Frontiers in Chemical Sensors: Novel Principles and Techniques*, Springer: New York, (2005).
- [3] McDonagh, C., Burke, C. S., & MacCraith, B. D.. Optical chemical sensors. *Chemical reviews*, 108(2), (2008) 400-422.
- [4] Royzen, M., Dai, Z., & Canary, J. W.. Ratiometric displacement approach to Cu (II) sensing by fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 127(6), (2005) 1612-1613.
- [5] Xiang, Y., Li, Z., Chen, X., & Tong, A.. Highly sensitive and selective optical chemosensor for determination of Cu^{2+} in aqueous solution. *Talanta*, 74(5), (2008) 1148-1153.
- [6] Kulig, K. W. Cyanide Toxicity; US Department of Health and Human Services: Atlanta, GA, (1991)
- [7] World Health Organization.. *Guidelines for drinking water quality*. Geneva: world health organization (2011).
- [8] Russell, L. T., & von Bredow, J. D. An In Vitro System for the Evaluation of Cyanide Ion Binding By Potential. *Animal Test Alternatives: Refinement, Reduction, Replacement*, 99. (1995).
- [9] Ma, J., & Dasgupta, P. K. Recent developments in cyanide detection: a review. *Analytica chimica acta*, 673(2) (2010) 117-125.
- [10] Xu, Z., Chen, X., Kim, H. N., & Yoon, J.. Sensors for the optical detection of cyanide ion. *Chemical Society Reviews*, 39(1), (2010), 127-137.
- [11] Kaur, K., Saini, R., Kumar, A., Luxami, V., Kaur, N., Singh, P., & Kumar, S.. Chemodosimeters: an approach

Design and synthesis of chemical sensors using metal-organic framework for selective detection of cyanid

fateme saadaat zabihi^a Asadollah mohammadi^{a*}, Naz Chaibakhsh^a ,

^a ,Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract:

In this study, a novel colorimetric chemosensor based on metal-organic was designed and synthesized for the detection of CN⁻ ions. The structure of synthesized chemosensor was confirmed by Fourier Transform Infrared (FT-IR), The chemosensor showed a high selectivity and sensitivity for the detection of CN⁻ ion over the other tested anions and cations in DMSO-water solution. Interaction of chemosensor with CN⁻ provides remarkable colorimetric change from red to violet, enabling naked-eye detection without any spectroscopic instrumentation. Also, the sensing details were evaluated using UV-Vis spectroscopy. Furthermore, Job's plot based on spectroscopic data showed one-to-one stoichiometry for the interaction of chemosensor of CN⁻ cation with chemosensor. Furthermore, the detection limit of chemosensor towards CN⁻ ions was found to be 262 μM.

Keywords: Ion sensing; Chemosensor; metal-organic framework; anion.

*Corresponding author: a_mohammadi@guilan.ac.ir

معدنی نمودن آلاینده‌های موجود در پساب پالایشگاه با فرآیند همگن فوتو- پرسولفات و یون آهن

جواد صاین، امید پوره‌ئی*

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده: در این پژوهش با بهره‌گیری از فرآیندهای فوتو-شیمیایی تصفیه پساب واقعی پالایشگاه نفت با معیار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و کل کربن آلی مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند همگن پرسولفات فعال شده با نور فرابنفش و در حضور یون آهن، $UV/PS/Fe^{2+}$ ، درون یک واکنشگاه فوتو-شیمیایی با لامپ فرابنفش با توان ۶ وات انجام گردید. تاثیر پارامترهای تاثیرگذار مانند میزان pH پساب، زمان انجام فرآیند، میزان پرسولفات و یون آهن، دما و امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که با غلظت پرسولفات $375/7 mg/L$ تحت شرایط pH ۴/۰۶ غلظت نمک سولفات آهن (II) $6/38 mg/L$ و مدت زمان ۶۰ دقیقه می‌توان میزان اکسیژن خواهی شیمیایی پساب را به میزان $66/56$ و میزان کل کربن آلی موجود را به میزان $39/8$ درصد کاهش داد. افزایش دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز منجر به افزایش بازده کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی پساب می‌شود. همچنین استفاده از امواج فراصوت نیز بازده کاهش اکسیژن شیمیایی مورد نیاز را افزایش داد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند فوتو-شیمیایی همگن، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، کل کربن آلی موجود، لامپ فرابنفش، امواج فراصوت

مقدمه

آلاینده‌ها رخ می‌دهند. ازین رو فرآیندهای اکسایش پیشرفته برای تصفیه پساب‌های پالایشگاهی حاوی ترکیبات مختلف و همچنین پساب‌های شامل کلر و سیانیدها، مناسب است [۳]. روش‌های اکسایش پیشرفته بواسطه‌ی کارایی بالا و سازگار بودن با محیط زیست و نیز عدم نیاز به تصفیه ثانوی، مورد توجه محققان و دانشمندان قرار گرفته است [۴]. در این پژوهش از فرآیند همگن فوتو-پرسولفات و یون آهن برای تصفیه پساب واقعی پالایشگاه استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها به روش طراحی مرکب مرکزی انجام شد. آزمایشات به صورت یکپارچه و با توجه به شرایط محیطی در بازه زمانی مشخص انجام شد. نمونه پساب قبل از پروسه بیولوژیکی تصفیه خانه پالایشگاه و در خروجی پروسه شناورسازی با هوا (dissolved air floatation, DAF) بوده است.

پساب‌های پالایشگاهی حاوی انواع ترکیبات آروماتیک و ترکیبات آلی با ساختاری پیچیده و پایدار می‌باشند [۱]. حجم پساب حاصل از فرآیندهای پالایشگاه‌های نفت بسیار زیاد بوده و لذا هرگونه پیشرفتی در تصفیه آنها حائز اهمیت است [۲]. در این رابطه فرآیندهای اکسایش پیشرفته از مزیت‌های ویژه‌ای نسبت به سایر روش‌های تصفیه پساب صنعتی برخوردار می‌باشند. روش‌های فیزیکی تصفیه بیشتر از نوع جداسازی بوده و منجر به انتقال آلاینده‌ها از یک فاز به فاز دیگر می‌شوند، در نتیجه آلاینده‌ها همچنان به نوعی در محیط زیست باقی می‌مانند؛ در حالی که در اکسایش پیشرفته، واکنش‌های معدنی شدن و تخریب کامل

مواد و روش‌ها

اندازه‌گیری شاخص مقدار اکسیژن شیمیایی مورد نیاز (COD) طبق روش‌های استاندارد [۷]، با استفاده از راکتور DRB200 و دستگاه اسپکترو فوتومتر DR 2800 ساخت شرکت HACH به انجام رسید. همچنین از روش هضم برگشتی باز نیز برای اطمینان از صحت داده‌ها استفاده شد. برای آنالیز TOC نیز از دستگاه تست (Shimadzu, V_{CSH} model) TOC بهره گرفته شد.

راکتور فرابنفش مورد استفاده

به منظور تصفیه پساب از راکتوری با ظرفیت یک لیتر متشکل از لامپ فرابنفش ۶ وات، محفظه از جنس کوارتز، پمپ گردش محلول، پخش کننده محلول، منبع امواج فراصوت، جریان آب متصل به ترموستات برای تنظیم دمای محلول و شیر خروجی بهره گرفته شد.

طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ

در این تحقیق با توجه به محدودیت‌های عملیاتی، طراحی آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert.7.0 به روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام شد. محدوده‌ی آزمایشی برای پارامترهای pH و غلظت پرسولفات با انجام آزمایشات اولیه و مرور مقالات مرتبط بازه هر یک از متغیرها تعیین و انتخاب شد.

نتایج و بحث

کارایی فرآیند فوتوشیمیایی مد نظر با واکنشگاه توصیف شده، در تصفیه نمونه فاضلاب واقعی پساب پالایشگاهی با اندازه‌گیری شاخص آلودگی COD به‌عنوان پاسخ بررسی شد. جدول شماره (۲) آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار و نتایج بازدهی حذف COD برای هر آزمایش را نشان می‌دهد. برای هر آزمایش کارآیی معدنی شدن (Mineralization efficiency) مطابق معادله زیر محاسبه گردید:

$$ME = \frac{[\text{COD}]_0 - [\text{COD}]}{[\text{COD}]_0} \times 100 \quad (6)$$

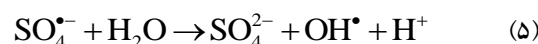
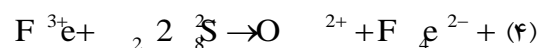
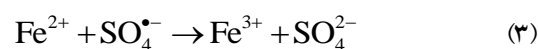
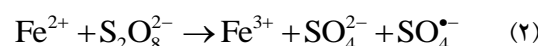
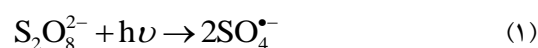
در این رابطه COD₀ میزان COD اولیه‌ی آلاینده و COD نشان‌دهنده‌ی میزان COD نهایی است. بازده هر یک از ۱۳ عدد آزمایش طراحی شده به‌عنوان پاسخ تعیین گردید.

نمک پتاسیم پرسولفات ۹۹/۹٪ محصول شرکت مرک به عنوان اکسنده و نمک سولفات آهن به عنوان کاتالیزور استفاده شد. اسید سولفتریک ۹۸٪ و سود پرک با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت مرک بود. از این مواد برای تنظیم pH محلول پساب‌ها استفاده می‌شد. پساب واقعی مورد عمل از خروجی دستگاه (DAF) پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند بود که مشخصات آن در جدول ۱ مندرج است.

جدول (۱): مشخصات پساب پالایشگاهی مورد مطالعه

مقدار	متغیر
۷/۶۸	pH
۱/۹۸	اکسیژن محلول (mg/L)
۲۵۶	اکسیژن شیمیایی مورد نیاز (mg/L)
۱۹۰	اکسیژن بیوشیمیایی مورد نیاز (mg/L)
۱۰۰	جامدات معلق (mg/L)

فرآیند فوتواکسیداسیون در حضور پرسولفات و یون فلز واسطه‌ی آهن به عنوان یکی از روش‌های اکسایش فوتوشیمیایی محسوب می‌گردد که شامل واکنش سریع نمک-های دو ظرفیتی مانند Fe²⁺ با پرسولفات و فعال کردن این اکسنده جهت تولید رادیکال سولفات (SO₄^{-•}) می‌باشد. در این روش طبق واکنش (۲)، یون آهن دو ظرفیتی در حضور پرسولفات به یون آهن سه ظرفیتی تبدیل و رادیکال‌های سولفات تولید می‌شوند [۵ و ۶]. بنابراین نمک‌های دو ظرفیتی نیز باعث فعال شدن پرسولفات شده و سرعت واکنش را افزایش می‌دهند و موجب تولید سریع رادیکال‌های سولفات می‌شوند. خلاصه‌ای از مکانیسم واکنش پرسولفات در حضور یون آهن و نور فرابنفش را می‌توان توسط واکنش‌های زیر ارائه نمود [۵]:



ME	pH	[Fe ²⁺] (mg/L)	[S ₂ O ₈ ²⁻] (mg/L)
< ۰/۰۰۰۱	۳۱۳۴/۵۶	۱	pH
۰/۰۳۱۹	۶/۴۳	۱	[S ₂ O ₈ ²⁻] × [Fe ²⁺]
۰/۰۲۵۰	۷/۲۱	۱	[S ₂ O ₈ ²⁻] ²
۰/۰۱۸۶	۸/۲۱	۱	[Fe ²⁺] ²
< ۰/۰۰۰۱	۸۲۰/۵۵	۱	pH ²
۰/۵۲۳۷	۰/۹۸	۵	عدم انطباق

(بدون معنی)

مقدار F به دست آمده برابر ۰/۹۸ برای تست عدم انطباق نشان می‌دهد که با معنی نیست یا به عبارتی می‌توان اثر آن را نادیده گرفت. مقدار ضریب برازش R^2 داده‌های این فرآیند در انطباق با مدل رابطه (۸) برابر ۰/۹۹۶ بدست آمد که نشان‌دهنده تطابق مناسب بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده حاصل از طراحی آزمایش‌ها است.

بررسی بازدهی حذف بر حسب غلظت پرسولفات، نمک آهن و pH

نتایج حاصل از آزمایشات در نمودار سه بعدی شکل ۲ او آمده است. همانگونه که از نمودار مشخص است میزان بازده کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی عمدتاً در محدوده pH خنثی مناسب و قابل توجه است و برای مقادیر بازی میزان بازده کاهش می‌یابد. این کاهش بازه در pH‌های بالا را می‌توان به این صورت توجیه نمود که با افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، واکنش آن با رادیکال آنیون سولفات پیشرفت نموده و باعث کاهش کارایی تجزیه یا معدنی شدن می‌شود [۸]:



از طرفی با توجه به شکل این مساله مشخص می‌شود که افزایش غلظت پرسولفات تا حد مشخصی باعث افزایش بازده معدنی شدن می‌شود و بعد از آن به دلیل مساله دایمر شدن و طبق واکنش‌های رقابتی (۱۰) و (۱۱) بازده کاهش اندکی دارد. تولید بیشتر رادیکال‌های سولفات منجر به بالا رفتن غلظت این رادیکال‌ها در محیط واکنش شده که این امر باعث تشدید واکنش‌های رادیکال با رادیکال یا رادیکال با رایبند رادیکال (پرسولفات) در مقایسه با واکنش مطلوب رادیکال با مواد آلی طبق واکنش‌های (۹) و (۱۰) می‌گردد [۹]:

جدول (۲): طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ و نتایج بدست آمده

شماره آزمایش	pH (± ۰/۱)	[Fe ²⁺] (mg/L)	[S ₂ O ₈ ²⁻] (mg/L)	ME
۱	۷	۵	۱۰۰	۵۹/۱۵
۲	۷	۵۰	۱۰۰	۵۰/۱۷
۳	۷	۵	۵۰۰	۶۲/۱۶
۴	۷	۵۰	۵۰۰	۵۸/۶۵
۵	۱۱	۵۰	۳۰۰	۲۰/۱۵
۶	۱۱	۲۷/۵	۵۰۰	۲۶/۱۷
۷	۷	۲۷/۵	۳۰۰	۶۲/۲۹
۸	۷	۲۷/۵	۳۰۰	۶۰/۱۹
۹	۳	۵	۳۰۰	۶۷/۸۹
۱۰	۳	۵۰	۳۰۰	۶۳/۶۵
۱۱	۱۱	۵	۳۰۰	۲۳/۸۵
۱۲	۳	۲۷/۵	۱۰۰	۶۱/۱۵
۱۳	۳	۲۷/۵	۵۰۰	۶۸/۴۵
۱۴	۱۱	۲۷/۵	۱۰۰	۲۰/۳۲
۱۵	۷	۲۷/۵	۳۰۰	۶۰/۲۳
۱۶	۷	۲۷/۵	۳۰۰	۵۹/۳۹
۱۷	۷	۲۷/۵	۳۰۰	۶۰/۱۵
۱۸	۴/۵۶	۴۰/۱۳	۱۰۰	۶۴/۴۹
۱۹	۴/۵۶	۱۶/۳۷	۱۰۰	۶۹/۰۲
۲۰	۴/۵۶	۱۶/۳۷	۵۰۰	۶۰/۵۷

رابطه ریاضی به دست آمده برای مدل‌سازی درصد کارایی تجزیه بر حسب پارامترهای مطرح به صورت زیر حاصل شد:

$$ME = 60.45 + 3.10 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - 2.55 \times [\text{Fe}^{2+}] - 21.35 \times \text{pH} + 1.37 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \times [\text{Fe}^{2+}] - 1.41 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2 - 1.51 \times [\text{Fe}^{2+}]^2 - 15.06 \times \text{pH}^2 \quad (7)$$

که نتایج تحلیل آماری این مدل در جدول (۳) آمده است.

جدول (۳): نتایج تحلیل واریانس

P-value	F-value	درجه آزادی	مدل
< ۰/۰۰۰۱	۵۸۷/۳۵	۷	[S ₂ O ₈ ²⁻]
< ۰/۰۰۰۱	۶۶/۱۲	۱	[Fe ²⁺]
< ۰/۰۰۰۱	۴۴/۸۴	۱	

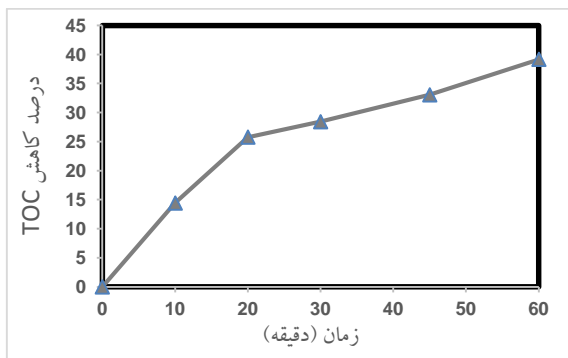
شکل (۳): نمودار سه بعدی سطح پاسخ کاهش COD بر حسب $[Fe^{2+}]$ و $[K_2S_2O_8]$ در pH

شرایط بهینه فرآیند

پس از بررسی پارامترهای موثر، نرم افزار بر مبنای بیشینه سازی پاسخ بیشترین میزان تابع هدف (میزان معدنی سازی) در زمان ۶۰ دقیقه، شرایط عملیاتی بهینه که عبارتند از غلظت پتانسیم پرسولفات برابر ۳۷۵/۷۴ میلی گرم بر لیتر، غلظت نمک آهن (II) ۶/۳۸ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۴/۰۶ تعیین نمود که در این شرایط میزان معدنی سازی ۶۸/۱۶٪ برآورد شد. برای کسب اطمینان از این برآورد سه آزمایش مجدد تحت شرایط بهینه انجام و میزان متوسط ۶۶/۵۶٪ کاهش COD به دست آمد که به مقدار تخمین زده نزدیک است.

بررسی تغییرات کل کربن آلی موجود با زمان

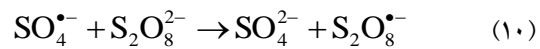
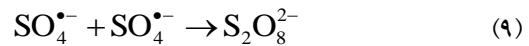
به منظور بررسی تغییرات کل کربن آلی (TOC) موجود در پساب سنجش میزان این پارامتر در زمان های مختلف بررسی شد و نتایج نشان داد در مدت زمان ۶۰ دقیقه و در شرایط بهینه ذکر شده، میزان کاهش TOC پساب به میزان ۳۹/۸٪ به دست آمد. شکل (۴) این تغییرات بر حسب زمان را نشان می دهد.



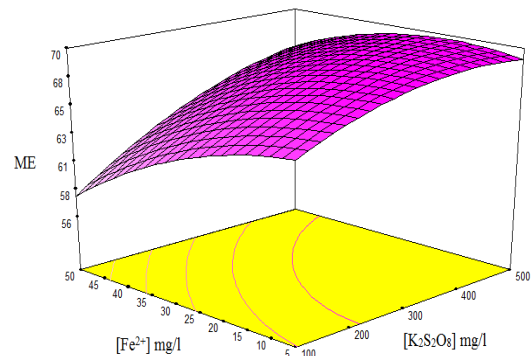
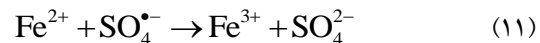
شکل (۳): نمودار تغییرات TOC با زمان

تأثیر افزایش دما و امواج فراصوت بر بازده معدنی سازی

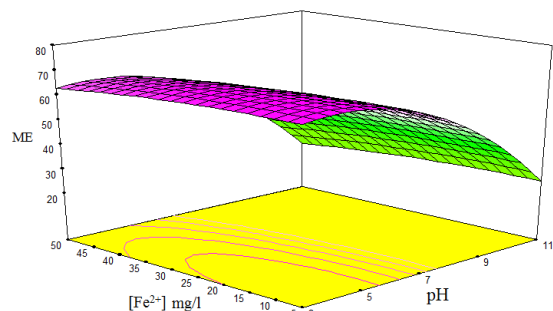
تأثیر دما و امواج فراصوت در شرایط بهینه ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد افزایش دما (تا ۵۰°C) و امواج فراصوت می تواند بازده معدنی سازی پساب پالایشگاهی را بهبود بخشد. نمودار تغییرات بازده کاهش اکسیژن شیمیایی مورد نیاز با زمان و در شرایط مختلف در شکل (۴) آمده است.



به طور کلی با افزایش غلظت یون های آهن بازده تخریب افزایش می یابد، ولی این روند افزایشی بعد از یک میزان مشخص ادامه نیافته و به روند کاهشی تبدیل می شود. این پدیده بدین علت است که واکنش آهن با پرسولفات دو اثر متفاوت را در محیط بر جای می گذارد. با توجه به معادله (۲) واکنش یون های Fe^{2+} با ثابت سرعت $(k=27M^{-1}s^{-1})$ با اکسند پرسولفات منجر به تولید رادیکال مفید سولفات می گردد و واکنش قوی و نامطلوب بین یون Fe^{2+} و رادیکال های سولفات تولید شده می باشد. یون Fe^{2+} با پتانسیل کاهشی بالا با رادیکال های سولفات که دارای پتانسیل اکسایش بالایی هستند با ثابت سرعت بالای $(M^{-1}s^{-1})$ $(k=4/6 \times 10^9)$ واکنش داده و تولید SO_4^{2-} می کنند [۱۰]. موجب می شود یون های Fe^{2+} در محلول به عنوان رابنده ی رادیکال سولفات عمل کند و باعث کاهش سرعت واکنش و معدنی سازی شود. مطابق واکنش (۲) و واکنش زیر [۱۱].

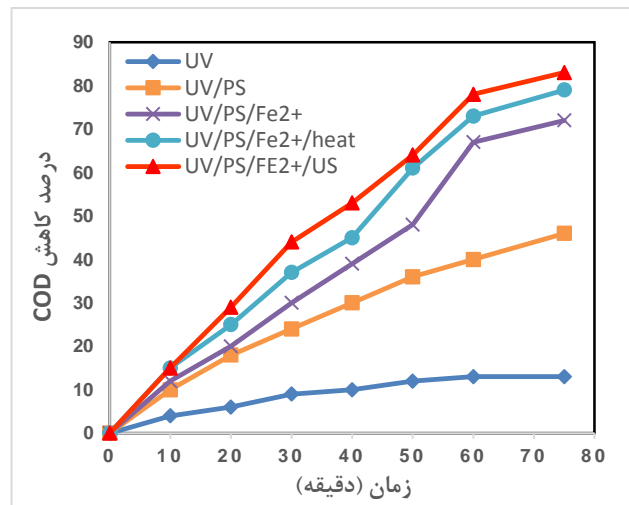


شکل (۲): نمودار سه بعدی سطح پاسخ کاهش COD بر حسب $[Fe^{2+}]$ و $[K_2S_2O_8]$ در pH=4.06



منابع

- [1] Aljubourya, D.; Palaniandy, P.; et al. Treatment of petroleum wastewater using the combination of solar photo two catalysts ZnO and TiO₂ and air process. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2015**, 3: 1117–1124.
- [2] Coeho, A.; Castro, A.; et al. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, 137: 178-183.
- [3] Environmental Protection Agency (EPA), *Handbook: Advanced Nonphotochemical Oxidation Process*; Bibliogov Publisher: USA. **1998**.
- [4] Bauer, C.; Jacques, P.; et al. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, 140: 87–92.
- [5] Linli, Z.; Zhihui, A.; et al. Core-shell Fe-Fe₂O₃ nanostructures as effective persulfate activator for degradation of methyl orange. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 108: 159–165.
- [6] Liu, C.S.; Shih, K.; et al. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Sci. Total. Environ.*, **2012**. 416: 507–512.
- [7] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington DC, **1989**.
- [8] Ting, W.; Nigel, J. D.; Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *J. Hazard. Mater*, **2010**, 181:508-513.
- [9] Gogate, P. R.; Pandit, A. B.; A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, **2004**, 8:553–597.
- [10] Liang, C.; Guo, Y.; et al. Oxidative degradation of MTBE by pyrite-activated persulfate: proposed reaction kinetics. *J. Contam. Hydrol.*, **2010**, 49: 8858–64.
- [11] Tsitonaki, A.; Petri, B.; et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 40: 55–91.



شکل (۴): تاثیر زمان واکنش بر بازده حذف اکسیژن خواهی شیمیایی تحت شرایط بهینه.

نتیجه گیری

نتایج پژوهش انجام شده نشان داد که فرآیند فوتو-شیمیایی همگن توسط پرسولفات فعال شده با نور فرابنفش می تواند در کاهش آلودگی پساب پالایشگاهی مفید باشد به نحوی که در حالت بهینه $pH = 4/06$ ، غلظت پرسولفات $375/74 \text{ mg/L}$ ، غلظت نمک آهن (II) $6/38 \text{ mg/L}$ و پس از مدت زمان ۶۰ دقیقه میزان اکسیژن خواهی شیمیایی پساب به میزان $66/56$ درصد و همچنین میزان کل کربن آلی به میزان $39/8$ درصد کاهش یابد. همچنین تاثیر امواج فراصوت با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز نیز با توجه به کمک به اختلاط بهتر و افزایش تحرک مولکولها باعث بهبود عمل تخریب و تشکیل رادیکال های فعال گردید. افزایش دما نیز با توجه به تسریع تولید رادیکال فعال سولفات موجب افزایش بازده تجزیه ای گردید.

تقدیر و تشکر

از همکاری ها و حمایت های مسئولین محترم پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند در جهت پیشبرد اهداف این پروژه قدردانی می گردد.

Refinery petroleum wastewater treatment by homogeneous UV/PS/Fe²⁺ process

Javad saien, Omid pourehie*

Department of Applied Chemistry, University of Bu-Ali Sina, Hamadan

Abstract:

In this study, a circulating photo catalytic reactor was used for removing chemicals oxygen demand and total organic carbon in refinery wastewater. Treatment of real refinery wastewater was evaluated using (UV/PS/Fe²⁺) process in a bench scale photo reactor with an immersed UV lamp (6W). The effect of operational parameters such as solution pH, reaction time, persulfate and Fe²⁺ dosage, temperature and ultrasonic waves were examined on the decrease of chemicals oxygen demand and total organic carbon. results showed that the pH = 6.77, persulfate concentration = 246.56 mg/lit and duration of 60 minutes the photo reactor can be remove of chemicals oxygen demand and total organic carbon in real refinery wastewater respectively 66.57 and 39.2 percent. Effect of ultrasonic waves and increase temperature from 20 to 50 °C significantly increase its removal rate.

Keywords: chemical oxygen demand; total organic carbon; UV lamp; persulfate; ultrasonic waves

*Corresponding author: omidpourehie@gmail.com

تصفیه پساب پالایشگاه نفت با فرآیند فوتو-پرسولفات توسط کلکتور خورشیدی

جواد صاین، امید پوره‌ئی*

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده: امروزه استفاده از پرسولفات به عنوان یک اکسنده زیست ساختار مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است. مزیت‌هایی از قبیل قدرت اکسندگی بالا، پایداری، حلالیت بالا در آب، ارزانی و بی‌خطر بودن محصولات جانبی، این ماده را به عنوان یک اکسنده مفید در فرآیندهای اکسایش پیشرفته مطرح ساخته است. در این پژوهش از فرآیند همگن فوتو-پرسولفات و با استفاده از نور خورشید تصفیه پساب واقعی پالایشگاه نفت با معیار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور یک کلکتور خورشیدی طراحی و مورد استفاده قرار گرفت. نمک پتاسیم پرسولفات به عنوان تامین کننده عامل پرسولفات استفاده گردید. تاثیر میزان پرسولفات، pH پساب و زمان انجام فرآیند به عنوان سه عامل تاثیر گذار اصلی مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان داد که در $pH = 6/77$ غلظت پرسولفات $246/6 \text{ mg/L}$ و مدت زمان سه ساعت می‌توان میزان اکسیژن خواهی شیمیایی پساب را به میزان $68/57$ درصد کاهش داد.

واژه‌های کلیدی: فوتو-پرسولفات، تنظیم pH، کلکتور خورشیدی، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

مقدمه

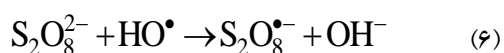
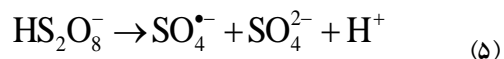
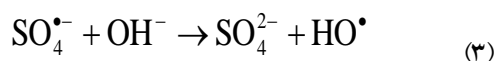
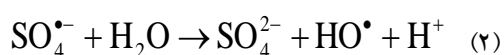
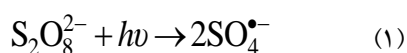
آلاینده‌ها رخ می‌دهند. ازین رو فرآیندهای اکسایش پیشرفته، برای تصفیه پساب‌های پالایشگاهی حاوی ترکیبات آلیفاتیک و ترکیبات پیچیده آروماتیک و همچنین پساب‌های شامل کلر و سیانیدها، مناسب است [۳]. روش‌های اکسایش پیشرفته بواسطه‌ی کارایی بالا و سازگار بودن با محیط زیست و نیز عدم نیاز به تصفیه ثانوی، مورد توجه محققان و دانشمندان قرار گرفته است. از این دسته فرآیندها، تجزیه فوتوشیمیایی با استفاده از نور خورشید، موقعیت ممتازی از نظر صرفه اقتصادی در مقایسه با سایر روش‌های شیمیایی کسب کرده است [۴]. اما یکی از دلایلی که باعث شده تا روش‌های اکسیداسیون پیشرفته کمتر در مقیاس‌های واقعی استفاده گردند هزینه بالای تامین منبع تولید نور فرابنفش، مصرف بالای انرژی و همچنین راهبری مشکل این پروسه‌ها به دلیل

پساب‌های پالایشگاهی حاوی انواع ترکیبات آروماتیک و ترکیبات آلی با ساختاری پیچیده و پایدار می‌باشند [۱]. حجم پساب حاصل از فرآیندهای پالایشگاه‌های نفت بسیار زیاد بوده و لذا هرگونه پیشرفتی در تصفیه آنها حائز اهمیت است [۲]. در این رابطه فرآیندهای اکسایش پیشرفته از مزیت‌های ویژه‌ای نسبت به سایر روش‌های تصفیه پساب صنعتی برخوردار می‌باشند. روش‌های فیزیکی تصفیه بیشتر از نوع جداسازی بوده و منجر به انتقال آلاینده‌ها از یک فاز به فاز دیگر می‌شوند، در نتیجه آلاینده‌ها همچنان به نوعی در محیط زیست باقی می‌مانند؛ در حالی که در اکسایش پیشرفته، واکنش‌های معدنی شدن و تخریب کامل

* نویسنده مسئول، آدرس ایمیل: omidpourehie@gmail.com

پرسولفات به عنوان مهمترین اکسنده مورد نظر که قدرت اکسید کنندگی بالایی دارد در این پروژه مورد استفاده قرار گرفت. این اکسنده برای اکسایش شیمیایی در محل (ISCO)^۲ آلاینده‌های آلی آب‌های زیر زمینی یا خاک به گونه‌های شیمیایی کمتر مضر مورد استفاده قرار گرفته است [۶]. نمک‌های پرسولفات در آب به آنیون پرسولفات ($S_2O_8^{2-}$) تفکیک می‌گردند، که یک اکسنده قوی با پتانسیل ۲/۰۵ ولت می‌باشد، ولی سینتیک واکنش آن با بسیاری از مواد آلی کند است [۷]. این در حالیست که آنیون‌های پرسولفات به صورت فوتو شیمیایی و یا گرمایی فعال شده و تولید اکسنده‌های رادیکال آزاد سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) را می‌نمایند [۸] و [۹]. این اکسنده معمولاً به صورت نمک‌های آمونیوم، سدیم یا پتاسیم مصرف می‌شود. اخیراً پرسولفات به عنوان یک ماده ضد عفونی کننده مؤثر هم مورد توجه واقع شده است [۹].

در یک فرآیند اکسیداسیون توسط عامل پرسولفات و فعال شده توسط نور، رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با پتانسیل اکسایشی ۲/۶ ولت همراه با رادیکال‌های هیدروکسیل مسئول تخریب آلاینده‌ها در محلول می‌باشند [۱۰]. خلاصه‌ای از واکنش‌های مکانیسمی این فرآیند در زیر ارائه شده است [۱۱].



مضرات نور فرابنفش می‌باشد. امروزه با توجه به پایان پذیر بودن و مشکل آلاینده‌گی سوخت‌های فسیلی تمرکز بر روی انرژی‌های تجدید پذیر و پاک بیشتر شده است. ازین رو استفاده از نور خورشید به عنوان منبع برانگیختگی و ایجاد الکترون و حفره در واکنش‌های فوتو-کاتالیزوری دارای مزایایی از قبیل تجدید پذیر بودن انرژی نورانی، رایگان بودن، ایمنی بالا و توجه اقتصادی مناسب برای افزایش مقیاس حائز اهمیت است. گرچه معایبی از قبیل محدودیت زمانی و مکانی را نیز باید در نظر داشت زیرا در هر شرایط محیطی قابل استفاده نمی‌باشند (روزهایی با هوای ابری و شب‌ها) [۵]. در این پژوهش از فرآیند همگن فوتو-پرسولفات برای اولین بار در تصفیه پساب پالایشگاه استفاده شد. طراحی آزمایش‌ها به روش طراحی مرکب مرکزی انجام شد. آزمایشات به صورت یکپارچه و با توجه به شرایط محیطی در بازه زمانی مشخص به انجام رسید. نمونه پساب قبل از پروسه بیولوژیکی تصفیه خانه پالایشگاه و در خروجی دستگاه (DAF) بوده است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل اسید سولفوریک ۹۸٪ و سود پرک با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت Merck بود. از این مواد برای تنظیم pH محلول پساب‌ها استفاده می‌شد. نمک پتاسیم پرسولفات ۹۹/۹٪ محصول شرکت Merck به عنوان اکسنده استفاده شد. پساب واقعی مورد عمل از خروجی بخش هوادهی پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند بود که مشخصات آن در جدول ۱ مندرج است.

جدول (۱): مشخصات پساب پالایشگاهی مورد مطالعه

مقدار	متغیر
۷/۶۸	pH
۱/۹۸	اکسیژن محلول (mg/L)
۲۵۶	اکسیژن شیمیایی مورد نیاز (mg/L)
۱۹۰	اکسیژن بیوشیمیایی مورد نیاز (mg/L)
۱۰۰	جامدات معلق (mg/L)

² in-situ chemical oxidation

¹ Dissolved air flotation

برای پارامترهای pH و غلظت پرسولفات با انجام آزمایشات اولیه و مرور مقالات مرتبط بازه هر یک از متغیرها تعیین و انتخاب شد. سپس برای هر پارامتر پنج سطح تعریف شد که به صورت کدگذاری با $(+\alpha)$ ، $+1$ ، 0 ، -1 و $(-\alpha)$ نشان داده شدند. در این طراحی α برابر $1/414$ در نظر گرفته شد. جدول (۲) محدوده پارامترهای مورد بررسی و سطوح واقعی و کدگذاری در نظر گرفته شده را در هر آزمایش نشان می‌دهد.

جدول (۲): عوامل و سطوح انتخاب شده آزمایش‌ها

متغیر	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
pH اولیه	۴/۱۷	۵/۰۰	۷/۰۰	۹/۰۰	۹/۸۲
$[S_2O_8^{2-}]$ (mg/L)	۱۱۸/۹۳	۱۵۰/۰۰	۲۲۵/۰۰	۳۰۰/۰۰	۳۳۱/۰۶

سطح واقعی و کد گذاری شده

نتایج و بحث

کارایی فرآیند فوتوشیمیایی مد نظر با کلکتور طراحی شده در تصفیه نمونه فاضلاب واقعی پساب پالایشگاهی با اندازه‌گیری شاخص آلودگی COD به‌عنوان پاسخ بررسی شد. جدول شماره (۳) آزمایش‌های طراحی شده توسط نرم‌افزار و نتایج بازدهی حذف COD برای هر آزمایش را نشان می‌دهد. برای هر آزمایش

محصول نهایی اکسیداسیون در این فرآیند، یون سولفات می‌باشد که علیرغم اینکه موجب افزایش نمک در پساب می‌گردد، لیکن به علت ماهیت آن و در صورت کم بودن غلظت، به‌عنوان آلاینده موثری در آب برای مصارف صنعتی محسوب نمی‌شود [۱۱].

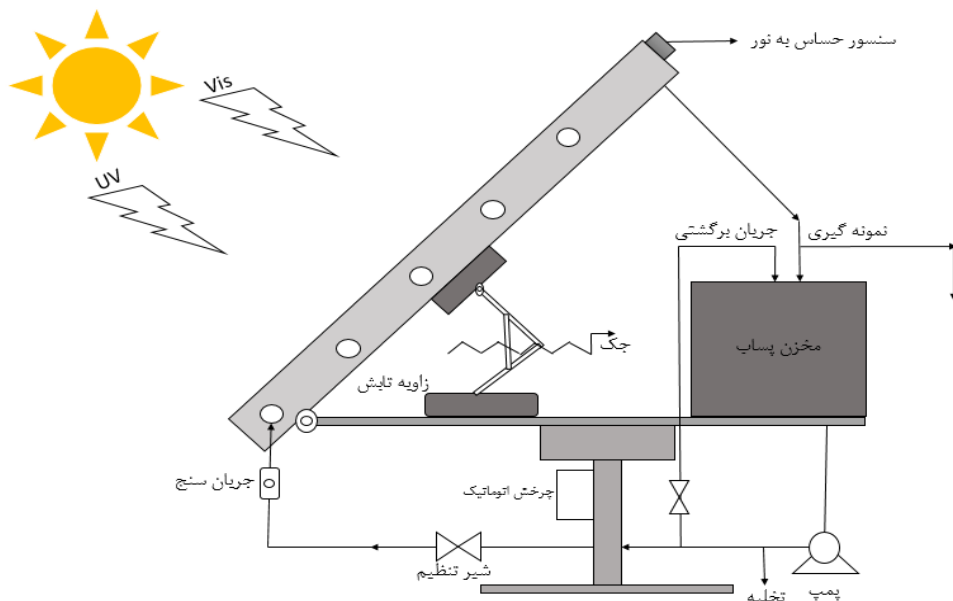
اندازه‌گیری شاخص مقدار اکسیژن شیمیایی مورد نیاز (COD) طبق روش‌های استاندارد آزمایش [۱۲]، با استفاده از راکتور DRB200 و دستگاه اسپکترو فوتومتر DR 2800 ساخت شرکت HACH به انجام رسید. همچنین از روش هضم برگشتی باز نیز برای اطمینان از صحت داده‌ها استفاده شد.

کلکتور خورشیدی طراحی شده

به منظور استفاده از نور خورشید به‌عنوان منبع انرژی جهت فعالسازی پرسولفات، کلکتوری مطابق شکل (۱) طراحی و ساخته شد و در محیط مناسبی واقع در پشت بام دانشکده شیمی دانشگاه بوعلی سینا نصب گردید.

طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ

در این تحقیق با توجه به محدودیت‌های عملیاتی، طراحی آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert.7.0 به روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام شد. محدوده‌ی آزمایشی



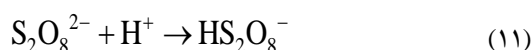
مقدار F به دست آمده برابر ۰/۶۶ برای تست عدم انطباق نشان می‌دهد که با معنی نیست یا به عبارتی می‌توان اثر آن را نادیده گرفت. مقدار ضریب برازش R^2 داده‌های این فرآیند در انطباق با مدل رابطه (۱۰) برابر ۰/۹۹۱ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی تطابق مناسب بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده حاصل از طراحی آزمایش‌ها است.

بررسی میزان بازدهی حذف بر حسب غلظت پرسولفات و pH

نتایج حاصل از آزمایشات در نمودار سه بعدی شکل (۴) آمده است. همانگونه که از نمودار مشخص است میزان بازده کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی عمدتاً در محدوده pH خنثی مناسب و قابل توجه است و برای مقادیر بازی میزان بازده کاهش می‌یابد کاهش میزان حذف در pH های بالا را می‌توان به این صورت نیز توجیه نمود که با افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، واکنش آن با رادیکال آنیون سولفات پیشرفت نموده و باعث کاهش کارایی تجزیه یا معدنی شدن می‌شود [۱۳]:



در محیط‌های اسیدی فعل و انفعال‌ها به گونه‌ای دیگر است. در این گونه محیط‌ها، رادیکال‌های $\text{SO}_4^{\cdot-}$ به مقدار اضافی از طریق برخی واکنش‌های کاتالیز شده توسط اسید بر طبق معادله‌های زیر تولید می‌شوند [۱۴]:



با توجه به شکل (۲) این مساله مشخص می‌شود که افزایش غلظت پرسولفات تا حد مشخصی باعث افزایش بازده معدنی شدن می‌شود و سپس بعد از آن به دلیل مساله دimer شدن و طبق واکنش رقابتی (۱۳) و (۱۴) بازده کاهش اندکی دارد. تولید بیشتر رادیکال‌های سولفات منجر به بالا رفتن غلظت این رادیکال‌ها در محیط واکنش شده که این امر باعث تشدید واکنش‌های رادیکال با رادیکال یا رادیکال با رباینده رادیکال (پرسولفات) در مقایسه

کارایی معدنی شدن (Mineralization efficiency) مطابق معادله زیر محاسبه گردید:

$$ME = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

در این رابطه C_0 میزان COD اولیه ی آلاینده و C نشان‌دهنده‌ی میزان COD نهایی است. بازده هر یک از ۱۳ عدد آزمایش طراحی شده به‌عنوان پاسخ تعیین گردید.

جدول (۳): طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ و نتایج بدست آمده

شماره آزمایش	[S ₂ O ₈ ²⁻] (mg/L)	pH (± ۰/۱)	ME
۱	۳۰۰	۵	۵۱/۲۵
۲	۲۲۵	۷	۶۷/۱۲
۳	۱۵۰	۹	۳۹/۱۵
۴	۲۲۵	۷	۶۵/۹۱
۵	۲۲۵	۷	۶۹/۹۵
۶	۳۰۰	۹/۸۲	۳۸/۸۰
۷	۲۲۵	۴/۱۷	۳۴/۱۶
۸	۲۲۵	۹	۲۲/۶۲
۹	۱۵۰	۵	۴۳/۵۲
۱۰	۲۲۵	۷	۶۹/۱۰
۱۱	۲۲۵	۷	۶۸/۱۲
۱۲	۱۱۸/۹۳	۷	۵۸/۰۵
۱۳	۳۳۱/۰۷	۷	۶۴/۱۲

رابطه‌ی ریاضی به دست آمده برای مدل‌سازی درصد کارایی تجزیه بر حسب پارامترهای مطرح به صورت زیر ارائه شد:

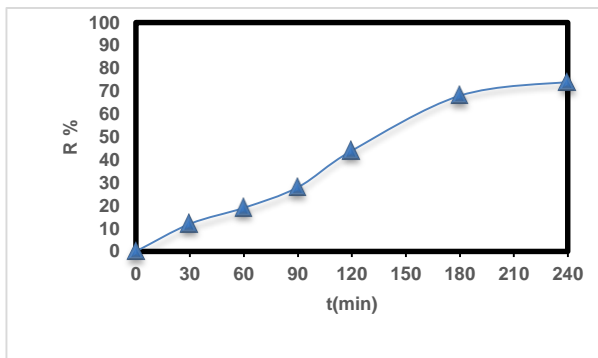
$$ME = 68.04 - 4.14 \times \text{pH} + 2.00 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - 2.02 \times \text{pH} \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - 20.21 \times \text{pH}^2 - 3.87 \times [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^2 \quad (9)$$

که نتایج تحلیل آماری این مدل در جدول (۴) آمده است.

جدول (۴): نتایج تحلیل واریانس

درجه آزادی	F-value	P-value	مدل
۵	۲۷۹/۴۲	< ۰/۰۰۰۱	مدل
۱	۶۳/۱۲	< ۰/۰۰۰۱	pH
۱	۱۴/۶۵	۰/۰۰۶۵	[S ₂ O ₈ ²⁻]
۳	۰/۶۶	۰/۶۱۶۱	عدم انطباق

(بدون معنی)



شکل (۳): تاثیر زمان واکنش بر بازده حذف اکسیژن خواهی شیمیایی

نتایج نشان می‌دهد مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان واکنش مناسبی برای این فرآیند می‌باشد.

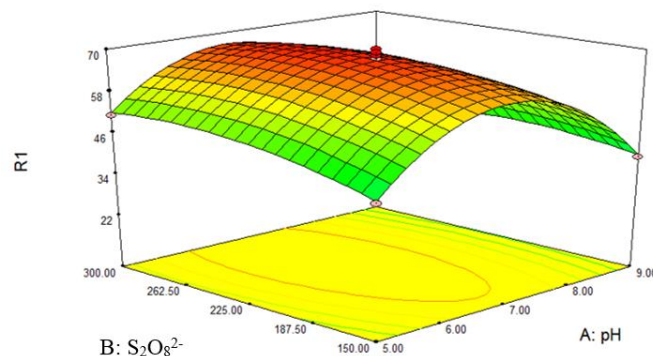
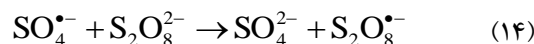
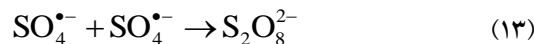
نتیجه‌گیری

پژوهش انجام شده نشان داد که فرآیند فوتوپرسولفات با منبع انرژی نورخورشید، عملکرد مناسبی در کاهش بار آلودگی پساب واقعی پالایشگاه نفت دارد. نتایج نشان داد که با افزایش pH محیط و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل و واکنش آن با رادیکال آنیون سولفات، موجب کاهش رادیکال‌های فعال گشته و در نتیجه بازده کاهش اکسیژن شیمیایی مورد نیاز کاسته می‌شود. در محیط‌های اسیدی نیز رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ به مقدار اضافی از طریق برخی واکنش‌های کاتالیز شده توسط اسید تولید می‌شوند. مقادیر اضافی پرسولفات نیز منجر به بالا رفتن غلظت این رادیکال در محیط واکنش شد که این امر باعث تشدید واکنش‌های رادیکال با رادیکال گشته و در نتیجه بازده پروسه کاهش می‌یابد. در نهایت نتایج نشان داد در pH برابر ۶/۷۷، غلظت پرسولفات $246/56 \text{ mg/l}$ و مدت زمان سه ساعت کلکتور می‌تواند میزان اکسیژن خواهی پساب واقعی پالایشگاه را به میزان ۶۸/۵۷ درصد کاهش دهد.

تقدیر و تشکر

از همکاری‌ها و حمایت‌های مسئولین محترم پالایشگاه امام خمینی (ره) شازند در جهت پیشبرد اهداف این پروژه قدردانی می‌گردد.

با واکنش مطلوب رادیکال با مواد آلی طبق واکنش‌های (۱۳) و (۱۴) می‌گردد [۱۵]:



شکل (۲): نمودار سه بعدی سطح پاسخ حذف آلاینده بر حسب غلظت پتاسیم پرسولفات و pH اولیه

شرایط بهینه فرآیند

پس از بررسی پارامترهای موثر، نرم‌افزار با مشتق گرفتن از رابطه مدل ارائه شد نسبت به هر یک از پارامترها و صفر قرار دادن مشتق پاسخ را برای هر پارامتر تعیین نمود. هدف در واقع بر مبنای بیشینه سازی پاسخ بیشترین میزان تابع هدف میزان معدنی سازی در زمان ۱۸۰ دقیقه بوده است. شرایط عملیاتی بهینه عبارتند از غلظت پتاسیم پرسولفات برابر ۲۴۶/۵۶ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۶/۷۷ که در این شرایط میزان معدنی سازی ۶۸/۵۷٪ برآورد نمود. برای کسب اطمینان از این برآورد سه آزمایش مجدد تحت شرایط بهینه انجام شد و میزان متوسط ۶۶/۶۴٪ کاهش COD به دست آمد که به مقدار تخمین زده بسیار نزدیک است.

تاثیر زمان واکنش

تاثیر زمان واکنش در کلکتور در شرایط بهینه نیز مورد بررسی قرار گرفت و زمان سه ساعت برای تمام نمونه‌ها انتخاب شد. نمودار تغییرات بازده کاهش اکسیژن شیمیایی مورد نیاز با زمان در شکل (۳) آمده است.

منابع

[15] Gogate, P. R.; Pandit, A. B.; A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, **2004**, 8:553–597.

[1] Aljubourya, D.; Palaniandy, et al. Treatment of petroleum wastewater using the combination of solar photo two catalysts ZnO and TiO₂ and air process. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2015**, 3:1117–1124.

[2] Coelho, A.; Castro, A.; et al. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, 137:178-183.

[3] Environmental Protection Agency (EPA), *Handbook: Advanced Nonphotochemical Oxidation Process*; Bibliogov Publisher: USA. **1998**.

[4] Bauer, C.; Jacques, P.; et al. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, 140: 87–92.

[5] Tanveer, M.; Guyer, G.; Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors-Review of design and operational parameters. *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2013**, 24: 534–543.

[6] Huling, S.; Pivetz, E.; *In-situ Chemical Oxidation. Engineering Forum Issue Paper*. US Environmental Protection Agency, Washington DC, **2006**.

[7] Osgerby, I. T.; Calabrese, E. et al. ISCO Technology Overview: *Do You Really Understand the Chemistry Contaminated Soils*. Sediments and Water; Springer US, 287–308.

[8] Lau, T. K.; Chu, W.; et al. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 41:613–619.

[9] House, D. A.; Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem. Rev.*, **1962**, 62: 185–203.

[10] Zhao, J.; Zhang, Y.; et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, 71: 302–307.

[11] Saien, J.; Ojaghloo, Z.; et al. Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate. *J., Chem. Eng.*, **2011**, 167:172–182.

[12] APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington DC, **1989**.

[13] Ting, W.; Nigel, J. D.; Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *J., Hazard. Mater.*, **2010**, 181:508-513.

[14] House, D. A.; Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem. Rev.*, **1962**, 62:185–203.

Refinery petroleum wastewater treatment by Solar photo-persulfate process

Javad saien, Omid pourehie*

Department of Applied Chemistry, University of Bu-Ali Sina, Hamadan

Abstract:

Nowadays photo-persulfate processes due to the advantages of using persulfate as oxidant is highly regarded. Benefits such as high power oxidation, high stability and solubility in water, cheapness and safety of by products, it useful as an oxidizer has made in advanced oxidation processes. In this research by homogeneous photochemical processes and solar light as free and renewable energy source decrease of chemicals oxygen demand of the Imam Khomeini Oil Refinery Company real wastewater has been investigated. So the solar collector with specific technical specifications designed. Homogeneous potassium persulfate was added in the wastewater. The effect of persulfate, pH, and reaction time were analyzed and the results showed that the pH = 6.77, persulfate concentration = 246.56 mg/lit and duration of three hours the collector can be remove of chemicals oxygen demand in real refinery wastewater more than 68.57 percent.

Keywords: photo-persulfate; advanced oxidation processes; photochemical; solar collector; chemical oxygen demand

*Corresponding author: omidpourehie@gmail.com

تصفیه پساب صنعتی حاصل از فرآیند تولید تری نیتروتولون با فرایندهای انعقادشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته

علیرضا زارعی*، زهرا آریایی نژاد، هادی رضایی وحیدیان

تهران-دانشگاه صنعتی مالک اشتر-دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

چکیده. در این پروژه به منظور تصفیه آب قرمز حاصل از فرآیند تولید TNT از دو روش متوالی انعقاد شیمیایی و اکسایش پیشرفته استفاده شده است. در فرآیند انعقاد از آهن کلرید به عنوان منعقدکننده استفاده شده و سپس عوامل مؤثر بر انعقاد مانند pH و غلظت در انعقاد مورد ارزیابی قرار گرفت. در حالت بهینه فریک کلرید با غلظت 500 mg/L و pH=8 تخریب حدود 44 درصد مشاهده گردید. در این حالت بار آلودگی پساب پایین آمده اما سمیت آن تا حدودی باقی می‌باشد. به منظور تکمیل فرآیند تصفیه از سیستم اکسایش پیشرفته استفاده شد. رادیکال سولفات به عنوان اکسنده قوی با پتانسیل اکسایشی ۲/۶ ولت مورد استفاده قرار گرفت و فاکتورهای pH و غلظت اکسنده ارزیابی شد. در حالت بهینه پتاسیم پرسولفات با غلظت 5000 mg/L و pH=8 تخریب با روش تست TOC راندمان حذف حدود 92 درصد مشاهده گردید. در نهایت از آب قرمز غلیظ پس از فرایندهای مذکور، مایع شفاف به وجود آمد که علاوه بر کاهش آلاینده‌های زیست محیطی، آب به دست آمده قابلیت رها سازی در طبیعت را داشته و هم می‌تواند دوباره در فرآیند تولید استفاده گردد.

واژه های کلیدی: حذف مواد آلی آب قرمز، انعقاد، اکسایش پیشرفته، منعقدکننده، اکسنده و پرسولفات.

مقدمه

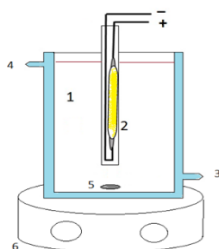
شستشو پسابی با رنگ قرمز تیره و بسیار سمی با عنوان آب قرمز تولید می‌شود [۱].

برای تصفیه و حذف آب قرمز از روش‌های فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی مانند جذب، تبخیر، تقطیر در خلا، انعقاد، روش‌های بیولوژیکی، ازون دهی، اکسیداسیون‌های پیشرفته شیمیایی و فتوشیمیایی، سوزاندن و بازیابی سولفون استفاده شده است [۲]. روش‌های اکسایش پیشرفته از روش‌های مؤثر در تصفیه پساب‌های سمی می‌باشند. در این روش رادیکال‌های

مشتقات نیترو آروماتیک در صنایع نظامی در ساخت

مواد منفجره صنعتی کاربرد زیادی دارند. در این بین، TNT (۲-۴-۶ trinitrotoluen) به دلیل هزینه پایین، ایمنی بالا در کاربرد و پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، از مهم‌ترین و پرکاربردترین مواد منفجره می‌باشد. تولید TNT شامل نیتراسیون گام به گام تولون با استفاده از مخلوط غلیظ نیتریک اسید و سولفوریک اسید است. به منظور خالص سازی TNT در مسیر

* نویسنده مسئول: zare128@gmail.com



شکل ۱- واکنشگاه فوتوشیمیایی در فرایند اکسایش: ۱- مخزن ۲- لامپ فرابنفش ۱۵۰ وات به همراه پوشش کوآرتز ۳- ورودی جریان آب به جهت خنک سازی محلول ۴- خروجی آب ۵- مگنت به جهت پخش بهتر محلول ۶- همزن

روش کار

ابتدا آب قرمز خام با TOC اولیه 61450 mg/L به دلیل غلظت بالا، در کلیه آزمایشات ۱۰۰ برابر رقیق گردید. سپس برای انجام فرایند انعقاد، منعقدکننده‌ها به حجم‌های 50mL از محلول اضافه شده و ۴۰ دقیقه روی همزن با مگنت هم خورده. پس از آسایش محلول، لخته‌ها به وسیله صافی جدا شده و سپس غلظت آن بررسی شد. فاکتورهای مقدار منعقدکننده و pH محلول نیز آزمایش شدند.

برای فرایند اکسایش، پس از آماده سازی راکتور، محلول‌های مورد نظر تهیه و با استفاده از H_2SO_4 و NaOH، pH محلول تنظیم شده و به واکنشگاه منتقل شد. جهت جلوگیری از هدررفت انرژی تخریبی و خطرات تشعشع لامپ UV، محفظه بیرونی راکتور به وسیله فویل پوشش داده شد. بعد از گذشت ۴۰ دقیقه از فرایند نمونه برداری انجام شد.

برای بررسی تأثیر فرایند انعقاد بر روی راندمان حذف، یک بار اکسیداسیون توسط اکسنده KPS بدون انجام انعقاد و به طور مستقیم و بار دیگر اکسیداسیون توسط اکسنده KPS انجام گرفت. سپس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه "TOC متر" آنالیز شدند.

فعال تولید شده که آلاینده‌های آلی را تخریب و به مواد معدنی با سمیت کمتر یا غیر سمی تبدیل می‌کند [۳].

روش‌هایی مانند اکسایش کاتالیزوری توسط پراکسید هیدروژن و فتون [۴، ۵] و اکسایش توسط پرسولفات [۶] به عنوان روش اکسایش پیشرفته برای تصفیه آب قرمز استفاده شده است.

در این پروژه حذف ترکیبات آلی با استفاده از روش‌های متوالی انعقاد و اکسایش پیشرفته انجام شده و پارامترهای مؤثر از قبیل pH، نوع و مقدار منعقدکننده و اکسنده بررسی و بهینه‌سازی شده است. به منظور بررسی میزان حذف مواد آلی آب قرمز از روش آنالیز کل کربن آلی TOC استفاده شده است.

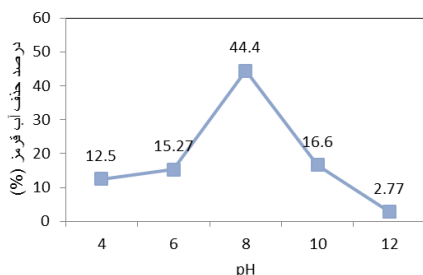
بخش تجربی

مواد مصرفی و تجهیزات

آب قرمز خام موجود در صنعت به عنوان آلاینده‌ی الگو استفاده شد. کلرید آهن (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، آهک ($CaCO_3$)، سولفات آلومینیوم ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$) که به عنوان ماده منعقدکننده، اسید سولفوریک (H_2SO_4) و هیدروکسید سدیم (NaOH) برای تنظیم pH و پرسولفات پتاسیم ($K_2S_2O_8$) به عنوان اکسنده در AOP استفاده شدند که همگی محصول شرکت مرک بودند. اکسایش پیشرفته توسط KPS در واکنشگاه شیشه‌ای و دوجداره با حجم ۳۰۰ ml انجام شد شکل (۱). برای اندازه‌گیری مقدار کل کربن آلی (TOC) از دستگاه (Multi N/C 3100) استفاده شد.

نتایج و بحث

پارامتر pH به عنوان عامل مؤثر دیگر در مقادیر ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ آزمایش شد. در شکل ۳ این نتیجه مشاهده شد که در pH=8 بیشترین درصد حذف را داشت.



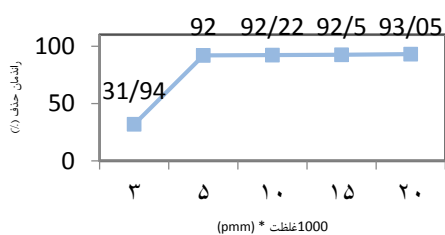
شکل ۳- اثر pH در انعقاد

حذف مواد آلی آب قرمز با استفاده از فرآیند

UV/KPS

بررسی اثر غلظت KPS

برای بررسی اثر غلظت مقادیر مختلف از پرسولفات در سیستم اکسیداسیون آزمایش شد تا مقدار بهینه به دست آید. در شکل ۴ دیده می شود که در غلظت 5000 mg/L از پرسولفات با سنجش TOC مقدار حذف ۹۲٪ بدست آمد.



شکل ۴- اثر غلظت اکسید کننده در اکسایش

بررسی اثر pH در اکسایش

بعد از انتخاب غلظت مناسب اثر پارامتر pH محلول، به عنوان یکی از عامل مؤثر در فرآیند حذف آب قرمز در مقادیر ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ آزمایش شد. در شکل ۵ مشاهده شد در pH=8 بیشترین بازده درصد حذف را دارد.

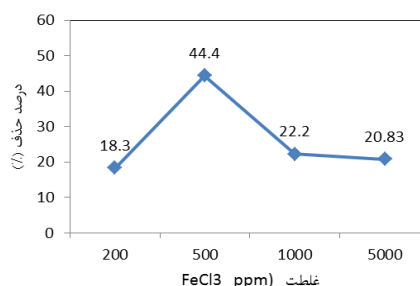
بررسی اثر نوع منعقد کننده بر حذف مواد آلی آب

قرمز در فرآیند انعقاد

از میان مواد منعقد کننده، سه ماده کلرید آهن (FeCl₃.6H₂O)، آهک (CaO) و سولفات آلومینیوم (Al₂(SO₄)₃.6H₂O) در شرایط pH=7 و T=25 °C و غلظت 500 mg/L از منعقد کننده با سرعت هم زدن 200 rpm مورد آزمایش قرار گرفتند. راندمان حذف به ترتیب ۴۴/۴، ۲۳/۶ و ۲۲/۲ درصد بود و کلرید آهن (III) با بازده بیشتر به عنوان ماده منعقد کننده مناسب جهت انعقاد انتخاب گردید.

بررسی اثر غلظت ماده منعقد کننده

پس از تعیین نوع منعقد کننده، اثر غلظت های مختلف آن در pH انتخابی ۸ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. در غلظت 500 mg/L مقدار ماکسیمم حذف مشاهده و به عنوان مقدار غلظت بهینه برای ادامه فرآیند انتخاب شد.



شکل ۲- اثر غلظت منعقد کننده

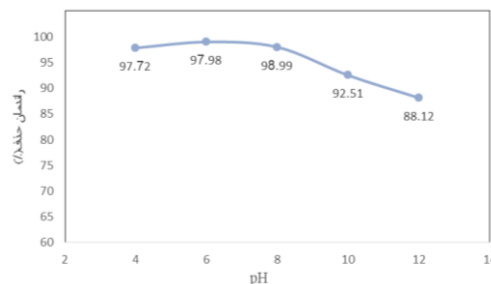
بررسی اثر pH در فرآیند انعقاد

به دلیل صرفه اقتصادی و جلوگیری از مصرف بیشتر پرسولفات، می‌توان با افزایش مدت زمان فرایند، نتایج را بهبود بخشید.

روش‌های متوالی انعقاد و فوتواکسیداسیون با پرسولفات با راندمان بسیار خوب، به عنوان روشی مناسب برای حذف مواد آلی آب قرمز از پساب‌های صنعتی پیشنهاد گردید.

منابع

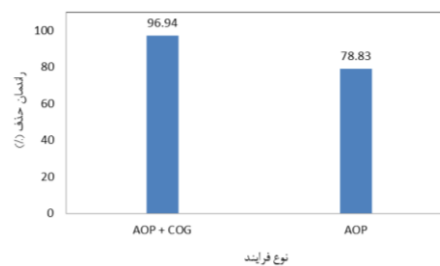
- [1] Liu, D. H., Spangord, R. J., Bailey, H. C., Javitz, H. S., Toxicity of TNT Wastewaters to Aquatic Organisms, Vol 1. Acute Toxicity of LAP Wastewater and 2, 4, 6-trinitrotoluene, DTIC Document, 1983.
- [2] Zhang, X., Lin, Y. M., Chen, Z., 2, 4, 6-Trinitrotoluene Reduction kinetics in Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron, *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1, 2009, 923-927.
- [3] Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G., Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrason. Sonochem.* 2010, 17, 990-1003.
- [4] Pestunova, O. P., Elizarova, G. L. Z., Ismagilov, R., Kerzhentsev, M. A., Parmon, V. N., Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts, *Catal. Today.* 2002, 75, 219-25.
- [5] Makhotkina, O.A., Kuznetsova, E.V., Preis, S.V., Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system, *Appl. Catal, B.* 2006, 68, 85-91.
- [6] Zarei, A.R., Rezaeivahidian, H., Soleymani, A.R., Mineralization of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) via persulfate activated by zero valent iron nano particles: modeling, optimization and cost estimation, *Desalin. Water Treat.* 2015, doi: 10.1080/19443994.2015.1077747.



شکل ۵- اثر pH در اکسایش

بررسی اثر انجام فرایند انعقاد پیش از اکسایش

به منظور مشاهده تاثیر فرایند انعقاد پیش از اکسایش، یک بار دیگر آزمایش در شرایط بهینه اکسایش، بدون انجام فرایند انعقاد و به طور مستقیم در غلظت 5000 mg/L از پرسولفات در pH=8 در مدت 40 دقیقه انجام شد.



شکل ۶- اثر pH در اکسایش

با استفاده از شکل ۶، نتیجه می‌شود که انجام هر دو فرایند به صورت متوالی به بهبود حذف بهتر مواد آلی آب قرمز کمک می‌کند.

نتیجه‌گیری

در فرایند انعقاد شرایط بهینه برای منعقدکننده در pH=8 و غلظت 500 mg/L برای انعقاد توسط آهن کلرید حاصل شد. در فرایند اکسایش پیشرفته، شرایط بهینه برای اکسندگی غلظت 5000 mg/L در pH=8 در مدت زمان 40 دقیقه با راندمان حذف 92 حاصل شد. راندمان حذف با افزایش زمان و مقادیر بیشتر منعقدکننده و اکسندگی، بالاترین مقدار خود را دارد.

Treatment of industrial wastewater from trinitrotoluen production process by chemical coagulation and advanced oxidation processes

R. Zarei*, Z. Aryaei-Nezhad, H. Rezaei-Vahidian

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology,
Tehran, Iran

Abstract:

In this project two chemical coagulation and advanced oxidation consecutive process are used to purification the red water. Iron chloride as a coagulant used in coagulation process then on coagulation factors such as pH and concentration were evaluated in the conclusion. In the optimal, by 500 Mg/L chloride ferric concentration and pH=8, 44% absorbing was observed. In this case wastewater pollution load is very low, but its toxicity remains somewhat that in order to complete the purification process of advanced oxidation system was used, and factors affecting the oxidation of pH and concentration were assessed. In the optimal by 5000 mg/L KPS concentration and pH=8, 92% absorbing was observed. Sulfate radical by 6.2 V oxidation potential, widely used in the field as the strong oxidant. Also the adsorption method and it affecting factors as proposed to replace coagulation were studied. *Finally Clear fluid emerged from the dense red water after these processes, that in addition to reducing environmental pollution, obtained water have the ability to release in nature and could be used again in the production process.*

Keywords: Removal of organic matter of red water, Coagulation, Advanced oxidation, Persulfate.

*Corresponding author : zarei128@gmail.com

مطالعه ی رفتار مقاومت به خوردگی نانوکامپوزیت های پلیمری آکرلیک-پلی

اورتان حاوی نانوذرات زیر کونیوم اکسید

میرقاسم حسینی*، حمیده نجاری^۲

ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، آزمایشگاه علوم و تکنولوژی الکتروشیمی، تلفن ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱-۰۴۱، کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱.

چکیده: عملکرد پوشش های نانوکامپوزیتی آکرلیک-پلی اورتان حاوی درصد های مختلفی از نانوذرات زیر کونیوم اکسید در محلول ۳٫۵ wt% NaCl و دمای ۶۵°C به روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ساعت های مختلف مطالعه شدند. افزودن نانوذرات زیر کونیوم اکسید سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش ها شد. پوشش های نانوکامپوزیتی آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۰٫۵ و ۱ درصد وزنی از نانوذرات زیر کونیوم اکسید مقاومت به خوردگی $10^{۷٫۵}$ و $10^{۷٫۵}$ $\Omega.cm^2$ و پوشش نانوکامپوزیتی حاوی ۲ درصد وزنی از نانوذرات زیر کونیوم اکسید مقاومت به خوردگی $10^{۵٫۹}$ $\Omega.cm^2$ نشان دادند، در حالی که پوشش آکرلیک-پلی اورتان بدون نانوذره مقاومت به خوردگی $10^{۶٫۴}$ $\Omega.cm^2$ از خود نشان داد. طی ۱۰۰ ساعت مطالعه پوشش نانوکامپوزیتی حاوی ۱ درصد از نانوذرات زیر کونیوم اکسید بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی پوشش نانوکامپوزیتی آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۱ درصد وزنی از نانوذرات پخش شدگی یکنواخت تری نسبت به سایر پوشش ها نشان داد.

واژه های کلیدی: آکرلیک-پلی اورتان، نانوذرات زیر کونیوم اکسید، طیف سنجی امپدانس، میکروسکوپ الکترونی روشی

مقدمه

انعطاف در فرمولاسیون مورد توجه هستند. پلی ال ها جز اصلی پوشش - های پلی اورتان هستند و اغلب با توجه به کارایی مورد نیاز طراحی می - شوند. پلی ال های تجاری در دسترس پلی استرهای دارای گروه عاملی پلی ال، آکرلیک های دارای گروه عاملی پلی ال، و پلی ال های پلی اتری هستند. پلی استرها و پلی آکرلیک ها تحت شرایط مناسب پلی اورتان تولید می کنند و به طور گسترده ای برای تهیه ی پلی اورتان های با کارایی بالا استفاده می شوند. پلی ال های پلی اتری معمولاً در سیستم های بسیار انعطاف پذیر استفاده می شوند [۲-۴]. رنگ های پلی اورتان اصلاح شده به طور گسترده ای به علت خاصیت ضد خوردگی بالا و مقاومت به هوا به عنوان بالاترین لایه استفاده می شوند. پوشش های پلی اورتان آکرلیک و پلی اورتان آلیفاتیک انواعی هستند که بیشترین استفاده را

فولاد نرم در بسیاری از کاربردها به طور گسترده استفاده می شود. این فولاد نسبتاً ارزان قیمت است و خواص مکانیکی آن کاربرد گسترده ای دارد و به سادگی با آلیاژ کردن عناصر و اصلاح حرارتی به دست می - آید. از طرف دیگر چون فولاد کربنی مقاومت به خوردگی کمی دارد برای استفاده از آن حفاظت از خوردگی لازم است. در میان فن آوری - های موجود برای افزایش عمر فولاد، استفاده از پوشش های آلی یک روش مقرون به صرفه است [۱]. پوشش های اپوکسی و پلی اورتان اساساً به علت مقاومت به سایش بالا، چقرمگی، انعطاف پذیری در دمای پایین، مقاومت به خوردگی و مقاومت شیمیایی کاربردهای گسترده ای در صنایع پوشش دارند. سیستم های پلی اورتان دوجزئی به علت قابلیت

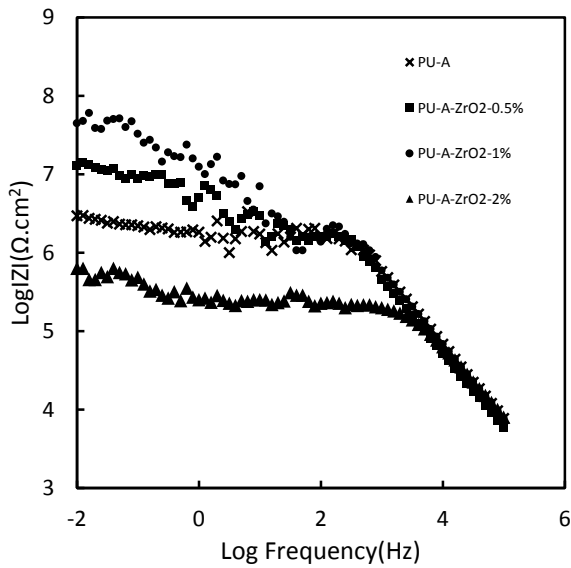
اشباع به عنوان شاهد بکار گرفته شدند. جهت بررسی تاثیر نانوذرات زیر کونیوم اکسید در رفتار مقاومت به خوردگی پوشش ها درصدهای وزنی ۰.۵ و ۱ و ۲ درصد از نانوذرات زیر کونیوم اکسید در رزین آکرلیک-پلی اورتان دیسپرس شدند و نسبت مناسب هاردنر به آن افزوده شد. پوشش ها با استفاده از قلمو بر روی سطح فلز اعمال شدند. پس از خشک شدن ضخامت پوشش ها با استفاده از الکومتر تعیین گردید. پوشش های با ضخامت 40 ± 5 میکرون جهت مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی انتخاب شدند. این پوشش ها در محلول ۳.۵ wt% NaCl و دمای 65°C قرار گرفتند و مطالعات طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی آنها انجام گرفت. جهت بررسی مورفولوژی سطح و نحوه ی پخش نانوذرات زیر کونیوم اکسید در بستر پلیمری تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ها گرفته شد.

دارند. اساس پلی اورتان آلیفاتیک، ایزوسیانات های آلیفاتیک هستند که با استر آکرلیک دارای هیدروکسیل واکنش می دهند و چسبندگی بالا، مقاومت شیمیایی بالا، و طول عمر خوبی دارند [۵]. از معایب پلی-اورتان های آلیفاتیک زرد شدن شان به علت تجزیه ی پیوند پلی اورتان است. بنابراین پلی اورتان های آکرلیک به طور گسترده در سکوهای نفتی، پل ها، کشتی ها، و صنایع خودروسازی استفاده می شوند [۶]. انتخاب پوشش بسته به محیط کاربرد آن می تواند از نظر زیبایی و حفاظت مورد نظر باشد. پوشش های بر پایه ی آکرلیک پلی اورتان بسیار کارآمد هستند. این پوشش ها قابلیت ارتقا خواص را دارا می باشند [۷]. جهت افزایش عمر و کارایی این پوشش ها روش هایی وجود دارد که می توان به تقویت پوشش ها با استفاده از نانوذرات اشاره نمود. از جمله نانوذراتی که می توان برای تقویت پوشش ها از آن بهره برد می-توان به نانوذرات ZrO_2 اشاره کرد. این نانوذرات سبب بهبود خواص ضد خوردگی پوشش می گردند و هم چنین خواصی مانند استحکام عالی، مقاومت در برابر شکست و سایش بالا دارند [۸]. هدف از کار پژوهشی حاضر بررسی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی آکرلیک-پلی اورتان حاوی درصدهای مختلف نانوذرات زیر کونیوم اکسید و بررسی تاثیر نانوذرات زیر کونیوم اکسید بر رفتار مقاومت به خوردگی این پوشش ها می باشد.

بخش تجربی

الکترودهای مورد استفاده از فولاد در ابعاد $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ تهیه شدند. این صفحات به سیم مسی متصل شدند تا امکان بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودها میسر شود. سپس این الکترودها مانع گردیدند تا فقط یک سطح فلز در تماس با محیط قرار گیرند. در ادامه نمونه ها به ترتیب با سمباده های ۲۰۰ تا ۳۰۰۰ صیقل داده شدند تا سطح فولاد کاملاً یکنواخت گردد. پس از آماده سازی اولیه، چربی گیری الکترودها در محلول چربی گیر با ترکیب سود (۵ گرم بر لیتر)، فسفات سدیم (۳۰ گرم بر لیتر)، کربنات سدیم (۲۰ گرم بر لیتر) و مایع شوینده (۱ گرم) در دمای 40°C درجه سانتی گراد و به مدت ۳ الی ۴ دقیقه انجام گرفت. الکترودها پلاتینی با مساحت بزرگ به عنوان الکتروده کمکی و کالومل

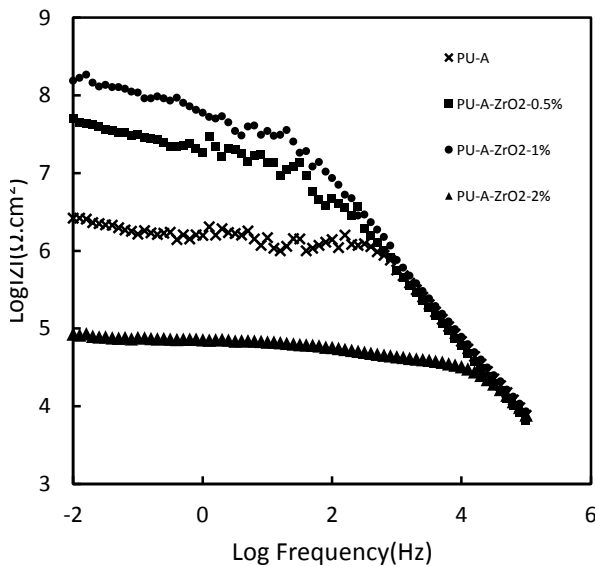
نتایج و بحث



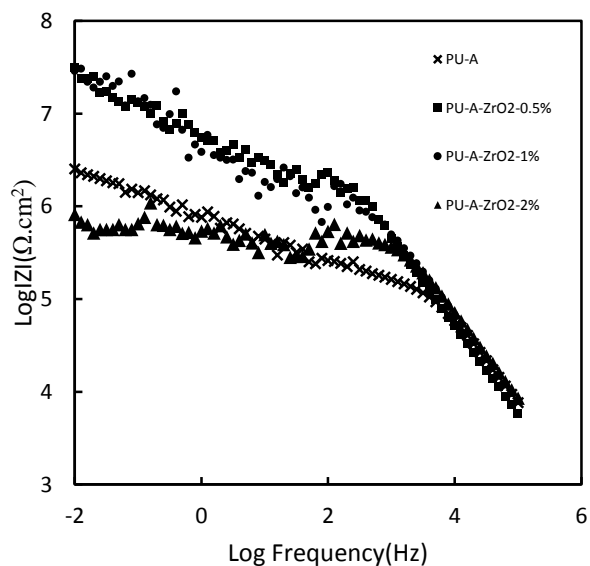
شکل ۲: نمودار بد پوشش های آکرلیک-پلی اورتان، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۰,۵ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، بعد از ۵۰ ساعت غوطه وری

مطالعات طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

شکل های ۱ و ۲ و ۳ نمودارهای بد مربوط به پوشش های نانوکامپوزیتی آکرلیک-پلی اورتان حاوی درصد های مختلف نانوذرات زیرکونیوم اکسید را نشان می دهند. شکل ۱ نمودارهای بد مربوط به پوشش ها بعد از ۲۴ ساعت و شکل ۲ نمودارهای بد مربوط به پوشش ها بعد از ۵۰ ساعت و شکل ۳ نمودارهای بد پوشش ها بعد از ۱۰۰ ساعت غوطه وری در محلول ۳,۵ wt% $NaCl$ و دمای $65^\circ C$ می باشد. پوشش های نانوکامپوزیتی آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۰,۵ و ۱ درصد وزنی از نانوذرات زیرکونیوم اکسید مقاومت به خوردگی $10^{7,5} \Omega.cm^2$ و پوشش نانوکامپوزیتی حاوی ۲ درصد وزنی از نانوذرات زیرکونیوم اکسید مقاومت به خوردگی $10^{5,9} \Omega.cm^2$ نشان دادند، در حالی که پوشش آکرلیک-پلی اورتان بدون نانوذره مقاومت به خوردگی $10^{6,4} \Omega.cm^2$ از خود نشان می دهد.



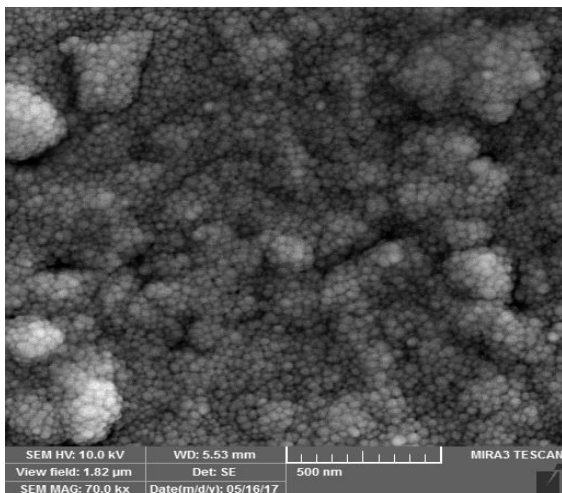
شکل ۳: نمودار بد پوشش های آکرلیک-پلی اورتان، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۰,۵ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، بعد از ۱۰۰ ساعت غوطه وری



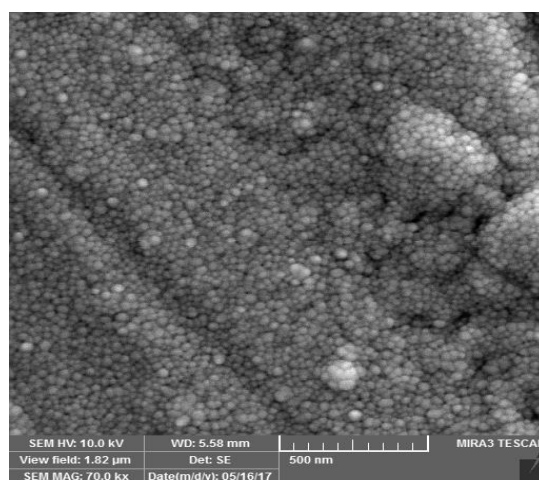
شکل ۱: نمودار بد پوشش های آکرلیک-پلی اورتان، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۰,۵ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، آکرلیک-پلی اورتان حاوی ۲ درصد وزنی نانوذرات ZrO_2 ، بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری

مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل های ۴ و ۵ و ۶ به ترتیب مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش های نانوکامپوزیتی آکرلیک- پلی اورتان حاوی ۰,۵ درصد وزنی و ۱ درصد وزنی و ۲ درصد وزنی از نانوذرات زیرکونیوم اکسید می باشند که نانوذرات زیرکونیوم اکسید در پوشش نانوکامپوزیتی حاوی ۱ درصد وزنی از این نانوذره بهترین و یکنواخت ترین پخش شدگی را نشان می دهند.



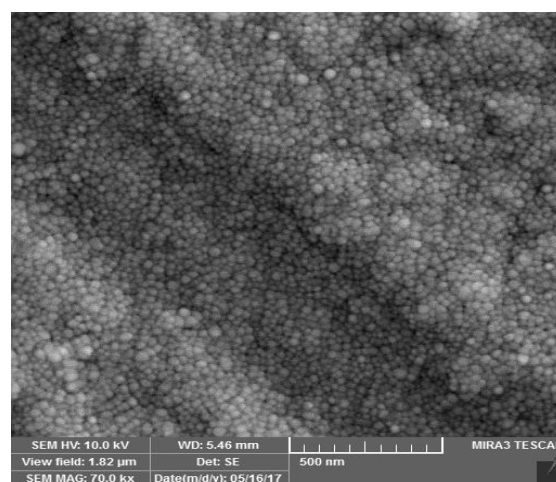
شکل ۶: تصویر SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی آکرلیک- پلی اورتان حاوی ۲ درصد وزنی از نانوذرات ZrO_2



شکل ۴: تصویر SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی آکرلیک- پلی اورتان حاوی ۰,۵ درصد وزنی از نانوذرات ZrO_2

نتیجه گیری

حضور نانوذرات زیرکونیوم اکسید باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش ها شده است. افزودن نانوذرات زیرکونیوم اکسید تا ۱٪ وزنی سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش ها از $10.65 \Omega.cm^2$ به $10.75 \Omega.cm^2$ شده است. افزودن نانوذرات زیرکونیوم اکسید بیش از ۱٪ وزنی سبب کاهش مقاومت به خوردگی شده است. به گونه ای که مقاومت به خوردگی پوشش دارای ۲٪ از نانوذرات زیرکونیوم اکسید عددی برابر با $10.59 \Omega.cm^2$ نشان داده است. هم چنین در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش نانوکامپوزیتی دارای ۱٪ وزنی از نانوذرات زیرکونیوم اکسید، این نانوذرات پخش شدگی یکنواخت تری نسبت به سایر پوشش ها نشان می دهند. ۱٪ وزنی از نانوذرات زیرکونیوم اکسید به عنوان درصد بهینه برای بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می باشد.



شکل ۵: تصویر SEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی آکرلیک- پلی اورتان حاوی ۱ درصد وزنی از نانوذرات ZrO_2

منابع

[۱] Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Organic Coatings: Science and Technology, second ed., **1999**.

[۲] Pollock, J.W., "Soy vs. Petro Polyols: A Life Cycle Comparison," Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, March 28–April 1, **2004**.

[۳] Hosseini M.G., Raghbi-Boroujeni M, Ahadzadeh I, Najjar R, Dorraji MS. Effect of polypyrrole–montmorillonite nanocomposites powder addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. Progress in Organic Coatings. **2009** Nov 30;66(3):321-7.

[۴] Hosseini M.G., Jafari M, Najjar R. Effect of polyaniline–montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000. Surface and Coatings Technology. **2011** Oct 25;206(2):280-6.

[۵] Liu B, Li Y, Lin HC. Study on the anti-corrosion performance of acrylic-polyurethane. J. Chin. Soc. Corros. Prot. **2003**;23:89-91.

[۶] Colreavy J, Scantlebury JD. Electrochemical impedance spectroscopy to monitor the influence of surface preparation on the corrosion characteristics of mild steel MAG welds. Journal of materials processing technology. **1995** Dec 1;55(3-4):206-12.

[۷] Saha S, Kocaefe D, Krause C, Larouche T. Effect of titania and zinc oxide particles on acrylic polyurethane coating performance. Progress in Organic Coatings. **2011** Apr 30;70(4):170-7.

[۸] Kozhukharov S, Tsaneva G, Kozhukharov V, Gerwann J, Schem M, Schmidt T, Veith M. Corrosion protection properties of composite hybrid coatings with involved nanoparticles of zirconia and ceria. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. **2008**;43(1):73-80.

Study of corrosion resistance behavior of Polyacrylic-Polyurethane nanocomposite coatings containing ZrO₂ nanoparticles

Hamideh najjari, mirghasem hosseini^{b*}

^{a,b} *Electrochemistry Research Laboratory, Department of Physical Chemistry, Chemistry Faculty, University of Tabriz, Iran*

Abstract:

The performance of acrylic-polyurethane composite coatings containing different wt% ZrO₂ nanoparticles in 3.5% NaCl solution under 65⁰ C temperature was studied with EIS method in different hours. Adding ZrO₂ nanoparticles caused coatings corrosion resistance increasing. The acrylic-polyurethane coating containing 0.5% (wt%) ZrO₂ nanoparticle showed higher corrosion resistance than the coating without ZrO₂ nanoparticles. The acrylic-polyurethane composite coating containing 1% (wt%) ZrO₂ nanoparticle showed highest resistance. Adding nanoparticles more than 1% (wt%) causes decreasing in resistance of coatings. The acrylic-polyurethane composite coating containing 2% (wt%) ZrO₂ nanoparticle showed lower corrosion resistance than other coatings. Scanning Electron Microscopy image of the acrylic-polyurethane composite coatings containing 1% (wt%) showed the best and the most uniform diffusion than other coatings.

Keywords: Acrylic-polyurethane, ZrO₂ nanoparticles, Electrochemical impedance spectroscopy, Scanning Electron Microscopy

*Corresponding author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

مطالعه اثرات الاستومرها و پرکننده ها بر نفوذ هوا از لایه گام داخلی تایر

محمد علی یاسری نژاد^۱، مهدی شیوا^۲، عبد العلی نصیری^۱، علی نیک اختر^{۱*}،

۱. دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی،

۲. دانشگاه صنعتی بیرجند، گروه مهندسی شیمی

چکیده: سطح داخلی یک تایر بادی از ترکیب الاستومری تشکیل شده است و طراحی آن طوری است از نفوذ هوا از داخل تایر ممانعت کرده یا آن را به تاخیر می اندازد این ترکیب الاستومری را گام داخلی گویند. از مواد مهم در گام داخلی کائوچو و پرکننده است. این مواد تاثیر زیادی بر خواص نفوذ در آمیزه دارند. در این کار اثرات الاستومر و پرکننده مطالعه شده نتایج نشان میدهد که کائوچوهای بیوتیلی عملکرد بهتری را در مقابل نفوذ هوا دارند. همچنین با افزایش مقدار پرکننده ها (کربنات کلسیم و دوده) عملکرد در مقابل نفوذ هوا ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: کائوچو، پرکننده، نفوذ

مقدمه :

در فرآیند پخت باشد. ساختار زنجیر پلیمر و توزیع وزن مولکولی بر ویژگی های فیزیکی مانند خواص رئولوژیکی، چسبندگی آمیزه خام، فرآیندپذیری، توزیع ذرات پرکننده و همچنین خواص آمیزه پخت شده تاثیر به سزائی دارد [۱]. دوده یکی از پر مصرف ترین پرکننده ها در صنعت لاستیک سازی است که ضمن کاهش قیمت آمیزه ی لاستیکی باعث بهبود فرآیندپذیری آمیزه و ارتقاء خواص فیزیکی- مکانیکی و ویژگی های پخت آمیزه می گردد. حضور کربنات کلسیم در آمیزه ی گام داخلی تایر ضروری است، زیرا آمیزه ی گام داخلی تایر حاوی کائوچوی کلروبیوتیل است که این کائوچو حالت جمع شونده ی چسبندگی شدیدی دارد که با افزودن کربنات کلسیم به دلیل دارا بودن توزیع اندازه ذرات کوچک، این خاصیت کاهش یافته و فرآیندپذیری آمیزه بهبود می یابد. علاوه بر این ویژگی های نفوذ هوا در آمیزه های گام داخلی نیز با حضور کربنات کلسیم بهبود می یابد [۲]. با عنایت به تنوع بسیار زیاد عوامل فرآیندی و فرمول بندی تأثیرگذار بر پدیده ی نفوذ هوا، در این تحقیق تنها تأثیر دو عامل مهم و اساسی یعنی نوع

صنعت ساخت تایر مهمترین صنعت در میان صنایع لاستیکی باشد در حال حاضر بخش عظیمی از تایر ها با استفاده از فن آوری های بدون تیوپ باعث ساخته می شوند. یکی از مسائل این نوع تایر ها نفوذ هوا از لایه داخلی (گام داخلی) آن و کاهش باد تایر می باشد. برای مقابله با این مشکل لازم است فرایند نفوذ و عوامل موثر بر آن شناخته شود.

به طور کلی عوامل زیادی بر نفوذپذیری هوا از درون یک لایه ی لاستیکی موثر می باشند. این ها شامل عوامل فرمول بندی و عوامل فرآیندی هستند. در بین عوامل فرمول بندی می توان به نوع پرکننده، مقدار و آرایش آن در بستر پلیمر، نوع و مقدار کائوچوی مورد استفاده، نوع و مقدار نرم ساز، نوع و مقدار عوامل پخت و سایر مواد مانند سازگارکننده ها و بهبود دهنده های پخش پرکننده اشاره نمود. در بین عوامل مهم فرآیندی می توان به کیفیت فرآیند اختلاط و نحوه ی پخت آمیزه ها اشاره کرد.

ساختار پلیمرها تا حدود زیادی می تواند تعیین کننده ی قابلیت عملکردی آنها و همچنین فرآیندپذیری و عکس العمل آنها

کائوچوهای مورد استفاده در این کار شامل کائوچوی طبیعی (NR)، کلروبیوتیل (CIIR)، استایرن- بوتادین (SBR) و RBR-70 می‌باشد. کائوچوی RBR-70 نوعی کائوچوی بازپافتی بیوتیلی است که معمولاً از تیوب‌های ضایعاتی بازپافت می‌شود. کائوچوی SBR از کوپلیمریزاسیون واحدهای مونومری استایرن (۲۵٪) و بوتادین (۷۵٪) تولید می‌شود. همچنین کائوچوی کلروبیوتیل مخلوطی از واحدهای مونومری ایزوپرن (۲-۱٪) و ایزوبوتیلن (۹۹-۹۸٪) است که از هالوژناسیون در حضور اتم‌های کلر تولید می‌شود.

جدول (۲) ترکیب آمیزه‌ها بر حسب ۱۰۰ واحد وزنی کائوچو (phr)

کد آمیزه	کلروبیوتیل	SBR-1712	NR-20	RBR-70
E	۴۰	۲۰	۲۰	۲۰
G	۲۰	۴۰	۲۰	۲۰
H	۲۰	۲۰	۴۰	۲۰
I	۲۰	۲۰	۲۰	۴۰

N-660 = ۴۵; Carbonate Calcium = ۲۵;

Other = ۱۰; Vultac5 = ۱/۲; MBTS = ۱

نتایج و بحث

جدول (۱) نشان دهنده مقادیر پرکننده‌ها در آمیزه‌های بکار رفته است. بررسی نمودارهای تغییرات غلظت بر حسب زمان برای آمیزه‌های A، B و D مشخص شد که آمیزه‌ی A بیشترین نفوذ (ضعیف‌ترین عملکرد) را داشته و آمیزه‌ی B بهترین عملکرد را دارد. بنابراین یک حد بهینه برای مقدار پرکننده وجود دارد که در آن نفوذ هوا بهترین عملکرد را دارد شکل (۱).

و میزان کائوچو و پرکننده بر خصوصیات نفوذ لایه لاستیکی مورد مطالعه قرار گرفته است.

بخش تجربی

دستگاه بکار رفته برای تست نفوذ از یک سیلندر تشکیل شده که در یک طرف آن غشای لاستیکی مورد آزمایش بسته می‌شود طرف دیگر آن بسته بوده و توسط لوله که شیری بر سر راه آن نصب شده به پمپ باد وصل می‌گردد فشار داخل محفظه نیز در هر لحظه با فشار سنج نمایش و ثبت می‌شود. در این آزمایش پس از قرار دادن غشای لاستیکی در محل خود پمپباد را روشن کرده تا فشار داخل محفظه به میزان مطلوب برسد سپس شیر ورود هوا بسته شده و با شروع به کار تایمر زمان ثبت می‌گردد. با گذشت زمان هوا از داخل غشای لاستیکی نفوذ کرده و کاهش فشار محفظه بر حسب زمان اندازه‌گیری می‌شود. با مقایسه نمودار تغییرات فشار بر حسب زمان برای غشای‌های تهیه شده از آمیزه‌های مختلف بررسی خواص نفوذ آنها ممکن می‌گردد.

پرکننده‌های مورد استفاده در این تحقیق، مخلوطی از دوده N660 و کربنات کلسیم رسوبی بود. دوده‌های مورد استفاده در صنعت تایر با اندازه ذرات متوسط ۱۱ تا ۱۰۰nm مورد استفاده قرار می‌گیرند. اندازه ذرات دوده‌ی N660 در محدوده‌ی ۴۹ تا ۶۰ بود. همچنین کربنات کلسیم رسوبی دارای میانگین اندازه ذرات ۷۰۰ تا ۱۰۰۰nm را داشت [۳].

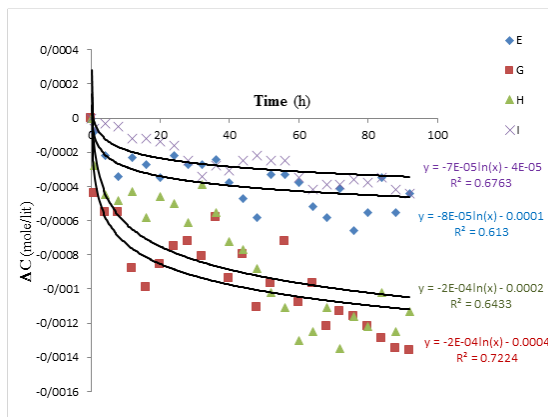
جدول (۱) ترکیب آمیزه‌ها بر حسب ۱۰۰ واحد وزنی کائوچو (phr)

کد آمیزه	کربنات کلسیم رسوبی	دوده	مجموع پرکننده
E	۲۰	۴۰	۶۰
G	۲۵	۴۵	۷۰
H	۳۰	۵۰	۸۰

Chlorobutyl = ۵۰, SBR-1712 = ۱۵, NR-20 = ۲۰,

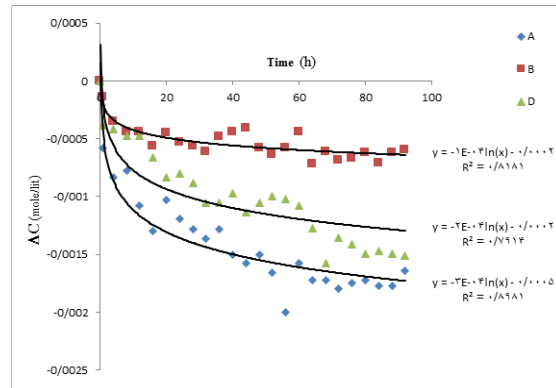
RBR-70 = ۱۵, Other = ۱۰, Vultac5 = ۱/۲, MBTS = ۱

به دلیل ایجاد فضای خالی در درون لایه ی پلیمری، فضای کافی برای جذب گاز در سطح پلیمر (به دلیل ایجاد حفره های بزرگتر) ایجاد شده و نیز باعث جریان یافتن سریع گازها درون پلیمر می شود [۴]. پس می توان گفت در ابتدا که مقدار پرکننده حداقل است (آمیزه ی A)، با توجه به ایجاد فضاهای خالی بین مولکول های الاستومر، نفوذپذیری گاز درون لایه ی پلیمری افزایش می یابد. هنگامی که مقدار پرکننده ماکزیمم است (آمیزه ی D)، با توجه به ایجاد شکستگی هایی در داخل مولکول ها، مقدار نفوذپذیری زیاد می شود. پس با کاهش مقدار دوده تا ۴۵ قسمت وزنی (مقدار بهینه ی آمیزه ی B)، مقدار نفوذپذیری به دلیل ذکر شده در بالا کاهش می یابد که شکل (۱) صحت این مطالب را تأیید می کند.



شکل (۱): نمودار تغییرات نفوذپذیری برای آمیزه های E، H، G و I.

به طور کلی با توجه به پژوهش های انجام شده، کائوچوهای هالوبوتیل مانند کلروبیوتیل و برموبیوتیل در مقایسه با کائوچوی طبیعی و SBR، کمترین مقدار نفوذپذیری را در مقابل هوا و رطوبت دارند. ممانعت فضایی واحدهای ایزوپرن عامل اصلی عملکرد منحصر به فرد کائوچوهای بیوتیلی و هالوبیوتیلی و کائوچوهای بازیافتی (Reclaim) حاصل از آنهاست. به همین دلیل در ساخت آمیزه های گام داخلی از



شکل (۱): نمودار تغییرات نفوذپذیری برای آمیزه های A، B و D.

بنابراین هدف از این بررسی این است که مقدار بیشینه ی دوده و کربنات کلسیم ترکیب آمیزه ها را مشخص کرده و تأثیری که بر نفوذپذیری آمیزه ها می گذارد را نیز به طور همزمان بررسی نماییم. در این آمیزه ها، مقدار دوده و کربنات کلسیم به شرح جدول (۱) تغییر کرده است. نتایج حاکی از آن است که مقدار بهینه برای دوده، ۴۵ قسمت وزنی (phr) و برای کربنات کلسیم ۲۵ قسمت وزنی است (آمیزه ی B) که با توجه به نمودار فوق بهترین عملکرد را در برابر نفوذ هوا دارد. کاهش سهم هر کدام از پرکننده ها نسبت به مقدار بهینه ی آمیزه ی B، باعث افزایش نفوذپذیری می گردد (آمیزه ی A) و همچنین افزایش سهم هر کدام از پرکننده ها نسبت به مقدار بهینه، مجدداً نفوذپذیری را افزایش و ممانعت لایه در برابر نفوذ هوا را کاهش می دهد (آمیزه ی D).

به طور کلی میتوان گفت وقتی که مقدار پرکننده در فاز پلیمری زیاد باشد، ظاهراً در درون مولکول های الاستومر شکستگی هایی به وجود می آید، یعنی تداوم ساختاری آنها به هم می خورد. در یک پلیمر که دارای ماده ی پرکننده ی زیادی است، حفره های موئینه ای باز تشکیل می شوند که باعث عبور بیشتر گاز از طریق این حفره ها می شوند. همچنین زمانی که مقدار پرکننده در ترکیب پلیمری کاهش می یابد،

بیوتیلی داشتند بهترین عملکرد را در برابر نفوذ نشان می دادند. همچنین با افزایش مقدار پرکننده دوده و کربنات کلسیم عملکرد ابتدا بهتر شده و در مقادیر بالاتر افت می کند.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از مسئولین شرکت کویر تایر بخاطر همکاری صمیمانه شان کمال تشکر و امتنان را دارند

منابع

[۱] هافمن تکنولوژی جامع لاستیک شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک: ستایش ۱۳۷۹

[2] Kishib, M., Yokoyama, T.: Effect of Bound Rubber on a Surface of Modifying Calcium Carbonate on Reinforcement of Filled Styrene-Butadiene Rubber. IRC 1985, 85, Oct 15-18.,

[۳] پرکننده ها: نگرشی بر خواص و موثر استفاده آنها در صنعت لاستیک: شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک: سمر ۱۳۷۷

[4] Choudalakis G., Gotsis A.D., Permeability of polymer/clay Nanocomposites. Eur. Poly. J., 2009, 4: 967-984

[5] Dick j.S., Basic Rubber Testing: Selecting for a Rubber Test Program, Chapter 6, 2003, 119-123.

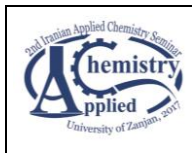
کائوچوی هالوبیوتیل به منظور افزایش نفوذناپذیری آمیزه در برابر آب و هوا استفاده می شود. انتظار می رود بازیافت این نوع کائوچوها نیز عملکرد بهتری در برابر نفوذ هوا داشته باشند که این مهم برای کائوچوی RBR-70 که یک کائوچوی بازیافتی بیوتیلی است نیز مشاهده می شود.

با توجه به شکل (۲) و بررسی نمودارهای تغییرات غلظت بر حسب زمان برای آمیزه های E، G، H و I مشخص شد که در بین چهار کائوچوی مورد نظر، کائوچوی کلروبیوتیل و RBR (به ترتیب آمیزه های E و I) کمترین مقدار نفوذ (بهترین عملکرد) را در برابر نفوذ هوا دارند.

کائوچوی SBR (آمیزه ی G) بیشترین مقدار نفوذ (ضعیف ترین عملکرد) را داشته و همچنین کائوچوی NR دارای عملکرد حدوسطی نسبت به سایر کائوچوها می باشد. علت عملکرد بهتر کائوچوی طبیعی (آمیزه ی H) در مقایسه با کائوچوی مصنوعی در پدیده نفوذ هوا به جرم مولکولی و طول زنجیر بلندتر کائوچوی طبیعی بر می گردد، به طوری که مولکول هوا در بستر لاستیکی بایستی مسیر طولانی تری را برای خروج از لاستیک طی کند. علاوه بر این حضور روغن در کائوچوی SBR-1712 باعث کاهش سهم پلیمر و تعداد متوسط زنجیرهای بستر لاستیکی می شود.

نتیجه گیری

در این تحقیق دو عامل کائوچو و پرکننده بررسی گشت نتایج نشان داد که در بین چهار نوع کائوچو آن هائی که پایه



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



The study of elastomers and fillers effects on the permeation of air from inner liner of tire

Mohammad Ali Yaseri Nejad^a, Abdul Ali Nasiri^a, Mahdi Shiva^b, Ali nikakhtar^{a*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, 97175-615

^b Department of chemical engineering, Birjand university of technology, 9719866981

Abstract

The inner surface of a pneumatic tire may include an elastomeric composition designed to prevent or retard the permeation of air from the tire. This elastomeric composition is often referred to as an innerliner. The innerliner formulations include elastomers, fillers. These materials have great effects on permeation properties of compounds. In this work the effects of elastomers and fillers were studied. The results exhibit the butyl elastomers have better performance against the permeation of air, Also when fillers (calcium carbonate and carbon bulk) contents are increasing the performance against the permeation of air first are increasing and then are decreasing.

Keywords: filler; elastomer; permeation

*Corresponding author: anikakhtar@birjand.ac.ir

بررسی خواص ساختاری و ضد باکتری نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ تهیه شده توسط

روش سل-ژل

سیده سعیده حسینی^{۱*}، مرتضی واحد پور^۱، مریم شاطریان^۱، محمد علی رضوانی^۱

۱- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: (*s.hosseini@znu.ac.ir)

۲- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران

۳- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران

۴- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران

چکیده: در این مطالعه، نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ با استفاده از روش سل-ژل سنتز شد. اسپکتروفتومتر $FT-IR$ ، پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور مطالعه ساختاری، و خصوصیات مورفولوژیکی سطح نمونه هامورد استفاده قرار گرفتند. اندازه دانه با استفاده از فرمول دبای شرر در محدوده ۱۸ نانومتر برآورد شد. در تصاویر SEM ، نانوذرات به صورت نانوکره‌های همگن نشان داده است. هدف از پژوهش، تعیین اثرات ضد باکتریایی نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ علیه گونه‌های گرم منفی (شیگلا دیستریا ($PTCC 1188$)، سیدوموناس آئروژینوزا ($ATCC 27853$)، پروتئوس و لگاریس ($PTCC 1182$)، سالمونلا پاراتیفی- A سروتایپ ($ATCC 5702$)، گرم مثبت (باسیلوس سابتیلیس ($ATCC 6633$) و استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس ($ATCC 12228$) بود که بر اساس قطر هاله عدم رشد و توسط روش انتشار از چاهک مورد مطالعه قرار گرفت و با آنتی بیوتیک‌های رایج درمانی مقایسه شد. غلظت‌های مختلف نانو ذرات با حداقل غلظت بازدارنده رشد بررسی شدند نتایج نشان دادند که حداکثر حساسیت در غلظت ۱۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر برای استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس بوده و نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ فعالیت ضد میکروبی مطلوبی را داشت.

واژه های کلیدی: نانو کامپوزیت، آنتی باکتریال، $NiAl_2O_4$ ، سل-ژل

مقدمه

آنتی بیوتیک‌ها بازده کمتری را داشته باشند. آنتی بیوتیک آلی نسبت به آنتی بیوتیک معدنی از پایداری کمتر (عمر مفید کوتاه تر) در دمای بالا و یا فشار برخوردارند. بنابراین، نانوذرات اکسید فلزی معدنی به عنوان عوامل ضد میکروبی مورد استفاده قرار میگیرند زیرا آنها مزایای زیادی از جمله تاثیر گذاری زیاد

در قرون گذشته پنی سیلین از پنسیلیوم، یک نوع قارچ استخراج شد و به عنوان آنتی بیوتیک استفاده گردید. توسعه علم به داروهای سنتزی آلی که در حال تبدیل شدن به ابزاری متداول در برای درمان بیماری‌های باکتریایی بودند، منجر شد. افزایش استفاده از داروها سبب ایجاد مقاومت در باکتری که علت کاهش در بهره وری داروها شده و سبب شده تا

بر سوشهای مقاوم عوامل بیماریزای میکروبی، سمیت کمتر را دارا می باشند [۱].

سیدوموناس آئروژینوزا (ATCC 27853)، پروتئوس ولگاریس (PTCC 1182)، سالمونلا پاراتیفی - A سروتایپ (ATCC 5702) و گرم مثبت (باسیلوس سابتیلیس ATCC 6633)، استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس (ATCC 12228) بر اساس قطر هاله عدم رشد توسط روش انتشار از چاهک مورد مطالعه قرار گرفت و با آنتی بیوتیکهای رایج درمانی مقایسه شد. غلظت های مختلف نانو ذرات با حداقل غلظت بازدارنده رشد بررسی شدند.

نتایج و بحث

بررسی طیف پراش پرتو ایکس (XRD): برای بررسی بیشتر و مطالعه ساختار بلوری نانو کامپوزیت سنتز شده، از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد شکل شماره 1. میانگین اندازه دانه های بلوری با محاسبه پهنای پیک های تشکیل شده در نمونه ها با استفاده از فرمول دبای-شرر فرمول 1 برآورد شد:

$$D=0.9\lambda/\beta \cos \theta \quad \text{فرمول 1}$$

که β پهنای پیک ها در نصف ارتفاع ماکزیمم، λ طول موج اشعه X برابر با ۱,۵۴ نانومتر، θ زاویه بین پرتو باز تابش و تابش و D اندازه دانه های بلوری می باشد. نواحی $2\theta = 35.44, 64$ نانوذرات پیک های شارپ و تیزی را نشان می دهند که دلیلی بر سنتز موفق نانوذرات می باشد. آنالیز ساختاری نشان می دهد که پیکهای اصلی که در شکل NiAl_2O_4 (فایل JCPDS # 73-71-0963)، (NiO)، (فایل JCPDS # 1519) مشخص شده اند، مطابق با ساختارهای اسپینل هستند و نمونه های تهیه شده خالص میباشند. میانگین اندازه دانه های بلوری سنتز شده با محاسبه فرمول دبای-شرر ۱۸ نانومتر برآورد شدند

آلومینات نیکل (NiAl_2O_4) یک اسپینل فلز واسطه، از نوع اسپینل نرمال است که در آن، اتم های آلومینیوم در سایت های هشت وجهی و اتمهای نیکل در سایت های چهاروجهی قرار می گیرند [۲].

با توجه به مقاومت مکانیکی بالا، و همچنین پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، آلومینات نیکل به عنوان بستر کاتالیزور در واکنش های شیمیایی مختلف به کار گرفته شده است [۳].

بر اساس یافته های ما، برای اولین بار ارزیابی سمیت نانوذرات NiAl_2O_4 صورت گرفته است. تنها تعداد بسیار محدودی از مطالعات جهت تعیین سمیت میکروبی نانوذرات اکسید فلزی مخلوط با فرمول کلی MAI_2O_4 / اکسید روی (نانوذرات مس، نیکل، کبالت و منیزیم = M) [۴] و هم چنین اثرات ضد باکتری نانوذرات اکسید نیکل تا کنون انجام شده است [۵،۶].

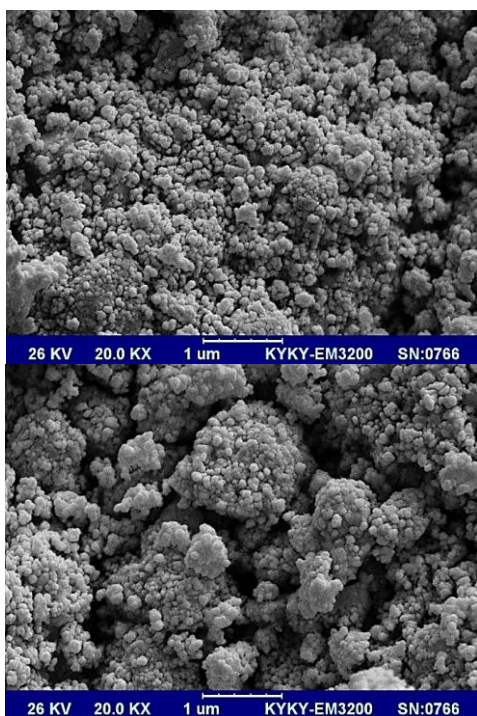
بخش تجربی

نانو کامپوزیت NiAl_2O_4 با استفاده از روش سل-ژل سنتز شد. از نیترات الومینیوم، نیترات نیکل، اتانول، سیتریک اسید و اولئیک برای سنتز استفاده گردید.

مشخصه یابی نانوذرات سنتز شده: فاز کریستال محصول توسط پراش سنج اشعه ایکس (Philips XL-30 ESM) با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ به عنوان منبع اشعه ایکس در محدوده 2θ از $10^\circ - 80^\circ$ مشخص شد. مورفولوژی نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلیپس (XL-30ESM) مورد بررسی قرار گرفت. طیف زیر قرمز نمونه توسط دستگاه ۱۰۰۰ Maston و Burker در ناحیه cm^{-1} ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ ثبت گردید.

تعیین اثرات ضد باکتریایی نانو کامپوزیت NiAl_2O_4 : برای گونه های گرم منفی (شیگلا دیستریا (PTCC 1188)،

دادند که حداکثر حساسیت در غلظت ۱۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر برای استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس بوده و نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ از فعالیت ضد میکروبی مطلوبی برخوردار بود.

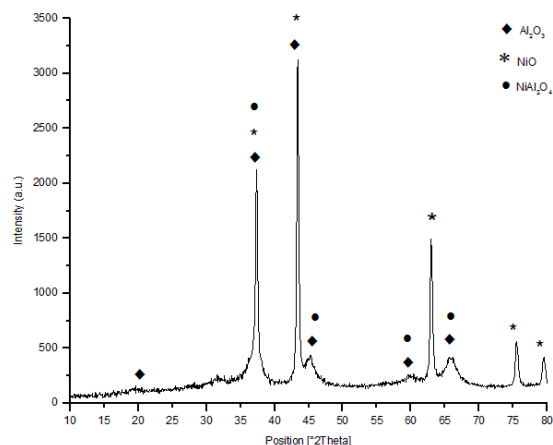


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت

$NiAl_2O_4$

نتیجه گیری

بررسی تولید نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ و مطالعه خاصیت ضد میکروبی آن برای اولین بار انجام شده است و در بررسیهای به عمل آمده در اجرای این پژوهش، هیچ پیشینه‌ای در این زمینه در پایگاههای اطلاعاتی مشاهده نگردید. اثرات ضد باکتریایی نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ بر اساس قطر هاله عدم رشد مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت های مختلف نانوذرات با حداقل غلظت بازدارنده رشد بررسی شدند. نتایج نشان دادند که حداکثر حساسیت در غلظت ۱۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر برای استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس بوده و نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ فعالیت ضد میکروبی مطلوبی را داشت.

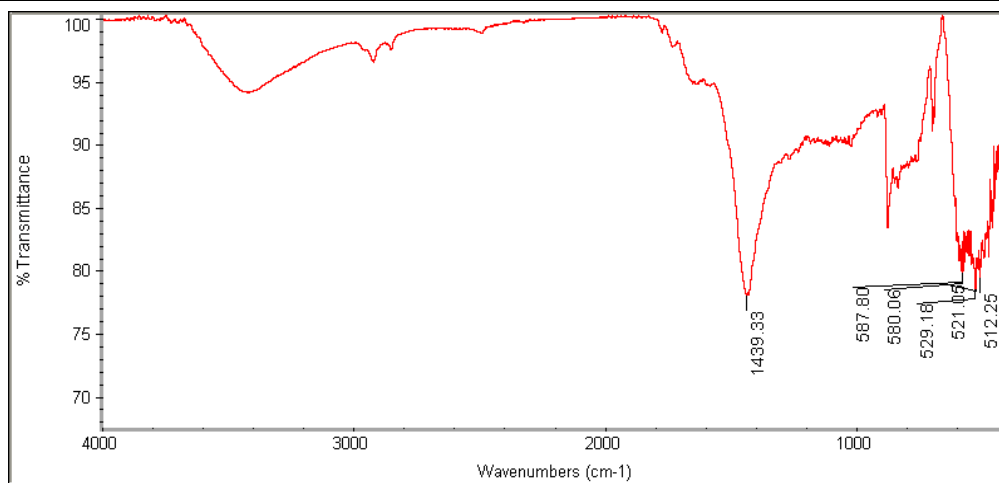


شکل ۱- تصویر پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$

مورفولوژی ذرات: تصاویر SEM نمونه‌ها بعد از کلسینه کردن در دمای $750^\circ C$ در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان می دهد که نانوذرات به صورت نانوکره‌های همگن و متشکل از نانو ذرات کوچک می باشند.

بررسی طیف زیر قرمز: طیف FT-IR نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک ارتعاشی که مشخصه فاز اسپینل است در محدوده $900-500\text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد که به ارتعاشات پیوندهای فلز-اکسیژن، الومینیوم-اکسیژن و فلز-اکسیژن-الومینیوم مربوط است. ارتعاشات کششی Al-O مشاهده در محدوده $900-500\text{ cm}^{-1}$ را می توان به حالات کوئوردیناسیونی مختلف از اتمهای آلومینیوم (AlO_4 و AlO_6) اختصاص داد. پیک پهن در 3450 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده در سطح می باشد. پیک موجود در 11439 cm^{-1} احتمالاً به دلیل ارتعاشات حاصل از تغییر شکل مولکول های آب می باشد.

بررسی فعالیت ضد میکروبی: اثرات ضد باکتریایی نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$ بر اساس قطر هاله عدم رشد مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت های مختلف نانوذرات با حداقل غلظت بازدارنده رشد قرار گرفت. نتایج موجود در جدول ۳ نشان



شکل ۳ طیف زیر قرمز نانوکامپوزیت $NiAl_2O_4$

جدول ۱ - قطر هاله عدم رشد میکروبی در غلظت های مختلف نانوکامپوزیت (بر حسب میلی متر) و حداقل غلظت مهار کننده رشد میکروبی (MIC) در غلظت های مختلف نانو کامپوزیت $NiAl_2O_4$ (بر حسب میکروگرم/میلی لیتر)

Test microorganism	$NiAl_2O_4$		Gentamicin		Rifampin	
	DD	MIC	DD	MIC	DD	MIC
<i>Shigelladysenteriae</i> (PTCC 1188)	10	250	18	500	8	250
<i>pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	10	250	8	500	—	—
<i>Salmonella paratyphi-A serotype</i> (ATCC 5702)	11	250	21	500	—	—
<i>Proteus vulgaris</i> (PTCC 1182)	10	500	1000	500	10	125
<i>Bacillus subtilis</i> (ATCC 6633)	10	2000	21	500	13	15.6
<i>Staphylococcus epidermidis</i> (ATCC 12228)	11	125	35	500	40	250

[4] Rasouli N., Movahedi M., Doudi M., Synthesis and characterization of inorganic mixed metal oxide nanoparticles derived from Zn–Al layered double hydroxide and their antibacterial activity, *J Surfaces and Interfaces* 2017, 6: 110–115.

[5] Ramakrishna Azhagu R, Mohamad S. AlSalhi and Devanesan S., Microwave-Assisted Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles Using *Coriandrum sativum* Leaf

Extract and Their Structural-Magnetic Catalytic Properties *Materials* 2017, 10: 460.

[6] Wook Baek Y., Joo An Y., Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb_2O_3) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus* *Science of the Total Environment*, 2011, 409:1603–1608.

منابع

[1] K.A. Omar, B.I.Meena, S.A. Muhammed, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2016, 52(2): 754–766

[2] Ragupathi C., Judith Vijaya J., Surendhar P., John Kennedy L., Comparative investigation of nickel aluminate ($NiAl_2O_4$) nano and microstructures for the structural, optical and catalytic properties, *J Polyhedron* 2014, 72: 1–7.

[3] Anchieta C. G., Tochetto L., Madalosso H. B., Sulkovski R. D., Serpa1 C., Mazutti M. A., de Almeida A. R. F., Gündel A., Foletto E. L., Effect of thermal treatment on the synthesis of $NiAl_2O_4$ spinel oxide using chitosan as precursor / *J Cerâmica*, 2015 61:477-481.

Investigation of Structural and Antibacterial properties of NiAl₂O₄ nanocomposite prepared by sol-gel method

Saeideh Hosseini*, Morteza Vahedpour, Maryam Shaterian, Mohammad Ali Rezvani

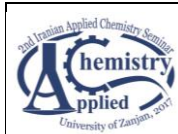
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Islamic Republic of Iran (*Email: s.hosseini@znu.ac.ir)

Abstract:

In this study, we report the synthesis of the NiAl₂O₄ nanocomposite using the sol-gel method and its physicochemical characterization. FT-IR Spectrophotometry, X-ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM) were carried out to study the structural, and surface morphological characteristics of the samples. The calculated crystallite sizes using Scherer formula are in the range from 18 nm. The goal of this work was to determine the in vitro antimicrobial assay of the NiAl₂O₄ nanocomposite against both Gram-negative *Shigelladysenteriae* (PTCC 1188), *pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Salmonella paratyphi-A serotype* (ATCC 5702) *Proteus vulgaris* (PTCC 1182) and Gram-positive bacteria: *Bacillus subtilis* (ATCC633), *Staphylococcus epidermidis* (ATCC12228) and *Staphylococcus aureus* (ATCC 29737) by Agar well diffusion method. The bactericidal effects of NiAl₂O₄ nanocomposite were studied based on diameter of inhibition zone. Various concentrations of nanoparticles were analyzed with minimum inhibitory concentration. The MIC results reveal that the NiAl₂O₄ nanocomposite showed maximum sensitivity at a concentration of 125µg/ml against *Staphylococcus epidermidis* and antimicrobial activity of NiAl₂O₄ nanocomposite was desirable.

Keywords: nanocomposite; antibacterial; NiAl₂O₄; sol-gel

*Corresponding author: s.hosseini@znu.ac.ir



دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)

۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان



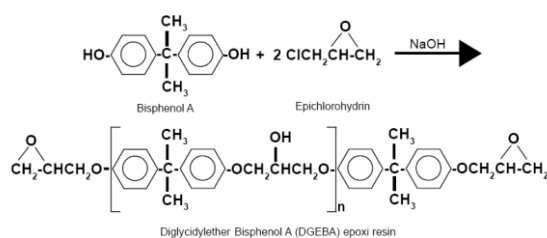
بررسی خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت شده با اتیلن آمین های تهیه شده از آمونیاکافت اتیلن دی کلرید

عبدالرضا میرمحسنی^{*}، سوسن حمیدی^۱

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

چکیده: در این پژوهش، محصول خام بدست آمده از آمونیاکافت اتیلن دی کلرید به وسیله تقطیر ساده تا محدوده دمایی ۱۱۰ درجه سلسیوس خالص سازی شد. تفسیر طیف های GC-MS نشان دادند که ترکیب اتیلن-آمین های بدست آمده شامل اتیلن آمین های آلیفاتیک از جمله: EDA, DETA, TETA, TEPA, ... می باشد. نمونه سنتز شده جهت پخت رزین اپوکسی بکار گرفته شد و زمان پخت و خواص مکانیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. به طور کلی زمان پخت رزین اپوکسی پخت شده توسط هاردنراتیلن آمینی ۳۶۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و خواص مکانیکی (استحکام کشش و ضربه) به ترتیب با مقادیر ۴۴/۵۶۶Mpa و ۲/۶۸KJ/m² مشخص گردید.

واژه های کلیدی: رزین اپوکسی، هاردنراتیلن آمینی، خواص مکانیکی



شکل ۱- واکنش تولید رزین اپوکسی از بیس فنول A و اپی کلروهیدرین

در ساخت رزین های اپوکسی ترکیبات دیگر، محتوی گروه هیدروکسیل مانند رزوکینول، هیدروکینون، گلیکول ها و گلیسرول ها می توانند جایگزین بیس فنول-A شوند [۱]. تفاوت فیزیکی عمده بین رزین های اپوکسی پخت نشده، فرم و

قدمه

رزین های اپوکسی عموماً ترکیبات پلی اتری می باشند [۱]. معروفترین انواع رزین های اپوکسی از بیس فنول-A ساخته می شوند. بیس فنول-A از ترکیب فنول با استون بوجود می آید (A نماد استون است). اپی کلروهیدرین^۲ با بیس فنول-A ترکیب شده و مولکولی مختوم به دو گروه اپوکسی پدید می آورد (شکل ۱) [۲].

¹ Bisphenol

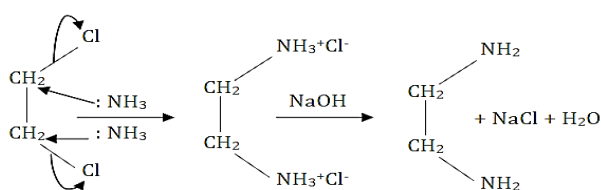
² Epichlorohydrin

در این مکانیسم اتم هیدروژن گروه آمینی به طور مستقیم با گروه اپوکسی وارد واکنش نمی‌شود. ابتدا اتم هسته دوست نیتروژن به اتم کربن حلقه اپوکسی حمله کرده و حلقه را باز می‌کند. سپس اتم هیدروژن گروه آمینی به سمت اتم اکسیژن گروه اپوکسی منتقل شده و گروه هیدروکسیل را تشکیل می‌دهد. بنابراین، آمین نوع اول به دلیل داشتن دو اتم هیدروژن فعال در ساختمان خود می‌تواند دو مرتبه با گروه اپوکسی وارد واکنش شود ولی آمین نوع دوم فقط یکبار و آمین نوع سوم به دلیل فقدان اتم هیدروژن فعال واکنشی با اپوکسی نخواهد داشت. با این وجود، آمین‌های نوع سوم با پایدار کردن مرحله گذار می‌تواند به عنوان کاتالیزور سایر واکنش‌های پخت مورد استفاده قرار گیرند.

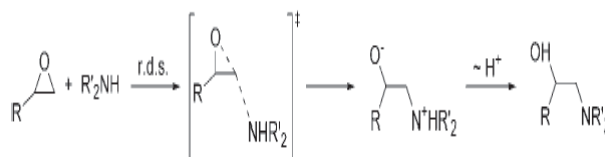
بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل آمونیاک، اتیلن دی کلرید، رزین اپوکسی پیران ۶ می‌باشند که در گرید صنعتی به ترتیب از پتروشیمی شیراز، پتروشیمی بندر امام و پتروشیمی خوزستان تهیه شده‌اند. جهت انجام واکنش تهیه اتیلن آمین‌ها، آمونیاک و اتیلن دی کلرید با نسبت حجمی ۱۰/۷ به ۱ مخلوط شده و داخل راکتور یک لیتری در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. سپس محصول خام پلی اتیلن آمینی بدست آمده طی فرایند آمونیاکافت اتیلن دی کلرید، توسط محلول سود ۵۰٪ وزنی خنثی سازی و تا دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس بوسیله تقطیر خالص سازی شد. مکانیزم واکنش

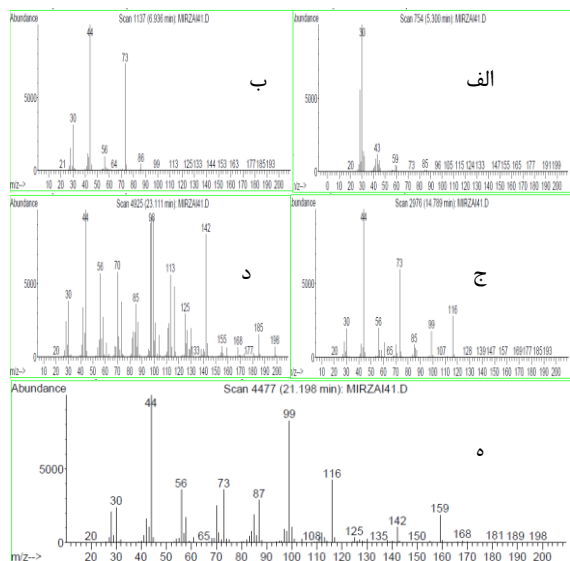
ویسکوزیته آن‌ها در دمای اتاق می‌باشد که محدوده‌ای از مایعات سبک تا جامدات را شامل می‌شود [۳]. مواد گرما سخت ۳ بر پایه رزین‌های اپوکسی عمدتاً در مواردی که نیاز به مقاومت گرمایی بالا، و استحکام کششی زیاد و مقاومت شیمیایی باشد، کاربرد دارند [۴]. به همین دلیل رزین‌های گرما سخت را در حین فرآیند پخت از حالت مایع به یک جامد تبدیل می‌کنند [۵]. رزین‌های اپوکسی کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از قبیل چسب، ریخته‌گری و پوشش دارند که این خواص را تنها در حضور یک عامل پخت نشان می‌دهند [۶]. تبدیل رزین اپوکسی به اپوکسی پخت شده، واکنشی است که به یک ماده مناسب جهت فعال کردن نیاز دارد، این ماده، هاردنر نامیده می‌شود. رزین‌های اپوکسی بوسیله تعدادی از مواد شامل پلی آمین‌ها، پلی آمیدها، پلی سولفیدها، اسیدها، انیدرید از طریق کویل شدن یا واکنش‌های تراکمی پخت می‌شوند. همچنین بوسیله پلیمریزاسیون کاتیونی و با استفاده از کاتالیست‌های اسید لوئیس پخت می‌گردند [۷]. در میان هاردنرهای مورد استفاده جهت پخت رزین‌های اپوکسی محدوده عملکرد هاردنرهای آمینی قابل توجه است، که عمدتاً برای مصارف چسب و پوشش بکار می‌روند. علت محبوبیت بیش از حد هاردنرهای آمینی در پخت نسبتاً سریع آن‌ها حتی در دمای اتاق می‌باشد. مکانیسم واکنش پخت رزین اپوکسی بوسیله هاردنر آمینی از مکانیسم SN_2 نوع دوم پیروی می‌کند. شکل ۲ مکانیسم این فرایند را نشان می‌دهد [۹ و ۱۰].



شکل ۳- مکانیزم واکنش آمونیاکافت اتیلن دی کلرید و خنثی سازی محصول تولید شده توسط محلول سود ۵۰٪ وزنی



شکل ۲- مکانیسم واکنش پخت رزین اپوکسی توسط گروه آمینی
 r.d.s : rate determining step)



شکل ۵- طیف GC-MS محصولات اصلی واکنش آمونیاکافت اتیلن دی کلرید: الف) اتیلن دی آمین (ب) دی اتیلن تری آمین (ج) تری اتیلن تتر آمین (د) تتر اتیلن پنتا آمین (ه) تریس آمینو اتیل آمین

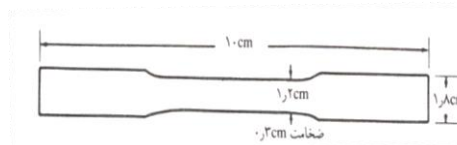
جدول ۱- درصد مواد موجود در محصول بدست آمده از آمونیاکافت اتیلن دی کلرید

سایر دی آمین-ها	AEP	TEPA	TETA	DETA	EDA	مواد سنتزی
۹	۷/۰۵	۲۵/۹۲	۳۲/۵۲	۲۱/۱۸	۴/۳۳	درصد موجود

ترکیب اتیلن آمین های سنتز شده برای پخت رزین اپوکسی مورد استفاده قرار گرفت بدین صورت که هاردنر اتیلن آمینی با phr ۲۰ رزین اپوکسی در دمای محیط مخلوط شد و زمان های مربوط به pot life، gel time و cure time تعیین شد که در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است pot life ماکزیم زمانی است که محصول بدست آمده از اجزای جداگانه باید بعد از عمل اختلاط مورد استفاده قرار گیرند و طبق استاندارد ISO 4618 تعیین می شود. همچنین gel time محدوده زمانی که از آغاز اختلاط واکنشگرها تا شروع فرایند جامد شدن صرف می شود را پوشش می دهد و طبق استاندارد ASTM D-247 تعیین می شود. همچنین

آمونیاکافت اتیلن دی کلرید و خنثی سازی محصول تولید شده توسط محلول سود در شکل ۳ نشان داده شده است.

برای شناسایی ترکیب محصولات واکنش آمونیاکافت اتیلن دی کلرید از کروماتوگرافی گازی طیف سنج جرمی (GC-MS) استفاده گردید سپس خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت شده توسط اتیلن آمین های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. استحکام کششی طبق استاندارد ASTM D638-03 صورت گرفت که نمونه ها در قالب های سیلیکونی نشان داده شده در شکل ۴ تهیه شد.



شکل ۴- ابعاد استاندارد نمونه های آزمون استحکام کشش

همچنین آزمون استحکام ضربه ای Izod با استفاده از روش استاندارد ASTM D 256 انجام گرفت که نمونه ها در ابعاد mm³ ۶۳/۵ × ۱۲/۷ × ۷/۲ و بدون شکاف تهیه شدند. برای انجام آزمون مورد نظر، پاندول ۵/۵ J (ناچ دار- عمق ناچ: ۲/۰۰ mm) مورد استفاده قرار گرفت و مقادیر ضربه به صورت انرژی لازم برای شکستن نمونه بر حسب KJ/m² گزارش شد.

نتایج و بحث

برای شناسایی ترکیب محصولات واکنش آمونیاکافت اتیلن دی کلرید از کروماتوگرافی گازی طیف سنج جرمی (GC-MS) استفاده گردید. تفسیر طیف های مربوط به کروماتوگرافی گازی نشان داد محصولات اصلی شامل اتیلن دی آمین، دی اتیلن تری آمین، تتر اتیلن پنتا آمین، تریس آمینو اتیل آمین می باشد که در شکل ۵ طیف های مربوطه آورده شده است. همچنین جدول ۱ درصد این محصولات را در ترکیب بدست آمده، نشان می دهد.

[۲] درایور. و. ا، ترجمه: عیسی یآوری و موسی قائمی، شیمی و تکنولوژی پلاستیک‌ها، مرکز نشر دانشگاهی تهران. (۱۳۷۰).

- [3] Hansmann, H., ASM Handbook/Extraction Epoxy Resins, Werkstofftechnologie, (2003).
- [4] Charrier, J.M., Polymeric materials and processing: plastics, elastomers, and composites, Hanser publisher, first edition, (1991), 457-516.
- [5] Liu, X, Y. Gu., Study on the volumetric expansion of benzoxazine curing with different catalysts, Journal of applied polymer science, (2002) 84(6) , 1107-1113.
- [6] Ramos, J., Pagani, N., Riccardi, C., Borrajo., Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems, Polymer, (2005) 46(10), 3323-3328.
- [7] Luo, Y., Z. Li, W. Lan., Response behavior of an epoxy resin/amine curing agent/carbon black composite film to various solvents, Materials Science and Engineering: B, (2007) 139(1), 105-113.
- [8] Nikolic, G., Zlatkovic, S., Cakic, M., Cakic, S., Lacnjevac, C., & Rajic, Z. (2010). Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. Sensors, 10(1), 684-696.
- [9] Pham, H. Q.; Marks, M. J., Epoxy Resins. In Unmans' Encyclopedia Of Industrial Chemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, (2006), 103-154.
- [10] Ehlers, J.-E.; Rondan, N. G.; Huynh, L. K.; Pham, H.; Marks, M.; Truong, T. N., Theoretical study on mechanisms of the epoxy-amine curing reaction, Macromolecules, (2007).40, (12): P.4370-4377.

خواص مکانیکی استحکام کششی و استحکام ضربه رزین اپوکسی پخت شده با اتیلن آمین‌ها در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۲- زمان‌های پخت رزین اپوکسی بوسیله هاردنر بدست آمده از آمونیاک‌ت اتیلن دی کلرید

نمونه	زمان اختلاط (min)	دمای پخت (°C)	pot life (min)	gel time (min)	cure time (min)
اپوکسی / اتیلن آمین‌ها	۳	۲۵	۷۵	۱۰۵	۳۶۰

جدول ۳- نتایج خواص مکانیکی رزین اپوکسی پخت شده با اتیلن آمین‌های تهیه شده از آمونیاک‌ت اتیلن دی کلرید

نمونه	میانگین استحکام کششی (MPa)	میانگین استحکام ضربه (kJ/m ²)
اپوکسی پخت شده	۴۴/۵۶۶	۲/۶۸

نتیجه گیری

با توجه به تفسیر طیف های GC-MS محصولات اصلی واکنش اتیلن دی کلرید با آمونیاک شامل اتیلن دی آمین (EDA)، دی اتیلن تری آمین (DETA)، تری اتیلن تترا آمین (TETA)، تترا اتیلن پنتا آمین (TEPA) و تریس آمینو اتیل آمین (AEP) می‌باشند که هر کدام به عنوان هاردنر رزین اپوکسی می‌توانند استفاده شوند. پخت رزین اپوکسی به وسیله ترکیب تهیه شده با موفقیت انجام گرفت و زمان پخت کامل آن حدود ۳۶۰ دقیقه و خواص مکانیکی استحکام کششی و استحکام ضربه به ترتیب MPa ۴۴/۵۶۶ و ۲/۶۸ kJ/m² بدست آمد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

- [1] Billmeyer, F. W., Text book of polymer science, Wiley- Interscience, (1976), 120-130



دومین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)

۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان



Investigation of mechanical properties of Epoxy Resin Cured By Ethylene Amines which provided By Ethylene Dichloride Aminolysis

Abdolreza Mirmohseni ^{a*}, Susan Hamidi ^a

^a Faculty of chemistry, university of Tabriz, Tabriz, iran

Abstract :

In this project, the obtained row product of Ethylene Dichloride Aminolysis was purified by simple distillation to 110 ° C temperature. Then the product components determined by GC-MS. The interpretation of GC-MS showed that the obtained compound includes aliphatic Ethylene Amines such as: EDA, DETA, TETA, TEPA... . The obtained ethylene amines was then used for curing epoxy resin and the curing time and also mechanical properties were evaluated at 25° C. Totally, the cure time of epoxy resin was found 360 minute and the mechanical properties(tensile strength and impact) determined with values of 44.566Mpa and 2.68kj/m² respectively.

Keywords: epoxy resin, ethylene amine hardener, mechanical properties

تهیه نانوکامپوزیت پلی انیلین و اکسید گرافن و استفاده از آن در ساخت پوشش با خواص ضد باکتریایی بر مبنای رزین اپوکسی

عبدالرضا میرمحسنی*، مرتضی راستگار^۱

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران.

چکیده: جهت تهیه پوشش های با خاصیت ضد باکتریایی بر مبنای رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت پلی انیلین با ورقه های اکسید گرافن با استفاده از روش ساده و ارزان تهیه گردید. در این روش کامپوزیت پلی انیلین با نانورقه های اکسید گرافن با استفاده از روش پلیمریزاسون درجا تهیه می گردد. تعیین مشخصات محصول تولید شده با استفاده از روش های طیف سنجی مرئی-فرابنفش، طیف سنجی مادون قرمز، تصویر برداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد که ورقه های اکسید گرافن به طور یکنواختی در ماتریس پلیمر پراکنده شده و پلیمر دارای ساختار منظم و متقارنی است و پلی انیلین به خوبی بین ورقه های اکسید گرافن پلیمری شده و فرایند لایه نشانی صورت پذیرفته است. علاوه بر این حضور همزمان پلی انیلین و ورقه های اکسید گرافن در کنار هم موجب بهبود و تقویت خواص ضد باکتریایی محصول نهایی می گردد. این خواص بهبود یافته، کامپوزیت تهیه شده را به عنوان گزینه ای مناسب جهت استفاده در ساخت پوشش هایی با خاصیت ضد باکتریایی با استفاده از رزین اپوکسی مطرح می سازد.

واژه های کلیدی: نانو ورقه های اکسید گرافن، پلی انیلین، نانوکامپوزیت، رزین اپوکسی

مقدمه

ها، عملکرد بسیار خوبی از نظر خواص ضد میکروبی از خود نشان می دهند. از جمله مواد نانوکامپوزیتی با خاصیت ضد میکروبی می توان به مواد با محتوی نانوذرات فلزی نظیر نقره، طلا و پلاتین اشاره کرد [۱]. اما به دلیل قیمت بالای این نانوذرات، استفاده از مواد آلی ارزان قیمت با خواص ضد میکروبی مشابه با نانوذرات فلزی، همواره یکی از چالش های پیش روی تولید مواد با خواص ضد باکتریایی و با قیمت پایین بوده است. گرافن از جمله موادی است که از زمان اکتشاف آن، به دلیل داشتن خواصی همچون استحکام مکانیکی

در نتیجه افزایش مقاومت میکروبی به عوامل ضد میکروبی مختلف و توسعه گونه های مقاوم میکروبی، تقاضا ها برای مواد ضد میکروبی جدید، با عملکرد بهتر در فرایند گند زدایی در حال افزایش است. در این زمینه، مواد نانوکامپوزیتی به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، که موجب ایجاد مساحت سطح بالا در تماس با میکروارگانیسم می شود. و همچنین به دلیل داشتن خواص شیمیایی و فیزیکی بهبود یافته در مقایسه با مواد بالک، و به دلیل اثر هم افزایی چند جز موجود در ساختار آن

لذا در پژوهش حاضر از خواص متمایز نانورقه های اکسید گرافن و پلی انیلین جهت رسیدن به خواص هدایتی و ضد باکتریایی بهینه و استفاده از آن جهت ساخت پوشش های ضد باکتریایی بر مبنای رزین اپوکسی بهره گرفته شده است.

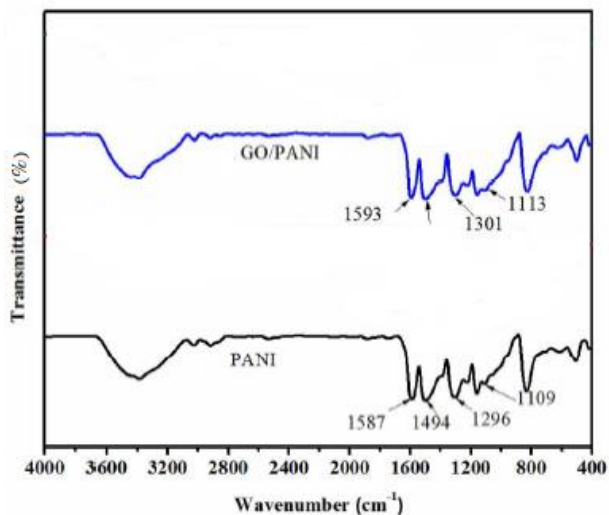
بخش تجربی

جهت ساخت نانوکامپوزیت اکسید گرافن و پلی انیلین و استفاده از آن در پوشش های بر مبنای رزین اپوکسی از پودر گرافیت، پتاسیم پرمنگنات، نترات سدیم، آب اکسیژنه، آمونیوم پرسولفات، اسید سولفوریک، هیدروکلریک اسید، مونومر آنیلین دو بار تقطیر شده، آب تقطیر شده، رزین اپوکسی اپیران ۶ و هاردنر F205 استفاده گردید. جهت سنتز نانورقه های اکسید گرافن از روش هومر بهره گرفته شد [۴]. بدین منظور ابتدا ۱/۸ گرم پودر گرافیت همراه با ۱/۸ گرم نیرات سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر از اسید سولفوریک و در حمام یخ به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط شده و پس از ۳۰ دقیقه هم خوردن در حمام مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط همزده شد. در نهایت ۳۰ میلی لیتر آب اکسیژنه به مخلوط اضافه شده و در نهایت رسوبات حاصل شده صاف گردید. جهت تولید نانوکامپوزیت با پلی انیلین، مقادیر مطلوب از پودر اکسید گرافن کاملاً در مخلوط مونومر آنیلین در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید پراکنده گردیده و سپس محلول ۰/۵ مولار آمونیوم پرسولفات قطره قطره به محلول فوق در حمام یخ اضافه گردید. پس از اتمام پلیمری شدن پلی انیلین رسوبات حاصل شده صاف شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. جهت بررسی میزان هدایت کامپوزیت تهیه شده از روش هدایت سنجی چهار نقطه بهره گرفته شد جهت تهیه پوشش نهایی بر مبنای رزین اپوکسی مقدار ۱/۵ گرم از کامپوزیت تهیه شده با مقدار ۱۰ گرم از رزین اپوکسی مخلوط شده و سپس مقدار ۵ گرم از هاردنر F205 با مخلوط فوق مخلوط شده و ۱۰ گرم از مخلوط نهایی بر روی سطحی به

بسیار عالی و مقاومت حرارتی بالا توجهات بسیاری را به خود جلب کرده است [۲]، اما در این بین اکسید گرافن نیز به دلیل داشتن هزینه تولید پایین، پایداری در محیط های آبی و قابلیت تولید در حجم انبوه به عنوان گزینه ای بسیار مناسب جهت تولید انواع کامپوزیت های بر مبنای گرافن مطرح گردیده است. مطالعات مختلف نشان می دهند که اکسید گرافن از خاصیت ضد باکتریایی بسیار قوی در برابر انواع مختلفی از گونه های باکتریایی برخوردار می باشد. نتایج حاصل از این مطالعات نشان می دهند که خاصیت ضد باکتریایی ورقه های اکسید گرافن می تواند ناشی از لبه های بسیار تیز ورقه های اکسید گرافن در ابعاد اتمی باشد که می تواند در دیواره سلولی گونه های باکتریایی نفوذ کرده و به طور فیزیکی ساختار آن را مختل کند. علاوه بر این آسیب غشایی سلول باکتریایی در اثر پراکسیداسیون لیپیدهای غشا، که از ماهیت اکسید کننده ی اکسید گرافن ناشی می شود، می تواند دلیل دیگر بر ماهیت ضد میکروبی این ماده کربنی باشد. مکانیسم خاصیت ضد باکتریایی اکسید گرافن که از نوع تماسی می باشد، در کنار نسبت سطح به حجم بسیار بالا و هزینه تولید بسیار پایین، آن را به عنوان جایگزین ارزان قیمت و با کارایی بالا برای نانوذرات فلزی جهت استفاده در ساخت مواد با خاصیت ضد باکتریایی مطرح کرده است [۳].

با توجه به توسعه صنایع، نیاز به تولید موادی با خواص چند گانه بیش از پیش احساس می گردد، که ساخت موادی که در کنار داشتن خواص ضد باکتریایی از خواص کاربردی دیگر نظیر هدایت الکتریکی نیز بهره مند باشند، در زمره ی این مواد قرار می گیرد. لذا کاربرد های پیشرفته اکسید گرافن نیازمند اصلاح شیمیایی مناسب آن ها با استفاده از مولکول های آلی و یا قرار دادن آن ها در درون ماتریس های پلیمری نظیر پلیمر های هادی می باشد. که در این بین پلی انیلین به دلیل پایداری محیطی مناسب، خواص ردوکس برگشت پذیر، شیمی آسان، هزینه پایین و خواص ضد باکتریایی گزینه بسیار مناسبی می باشد. بنابراین بررسی خواص نانوکامپوزیت اکسید گرافن با پلی انیلین از جمله خواص ضد باکتریایی آن بسیار جالب توجه خواهد بود.

گونه که شکل ۲ نیز نشان می دهد حضور پلی انیلین در حالت نمک اسیدی امرالیدن به واسطه پیک های موجود در ناحیه ۶۰۰ تا 1700 cm^{-1} کاملاً مشخص است. پیک مشاهده شده در ناحیه 1587 cm^{-1} نشان دهنده کشش پیوند دو گانه کربن به کربن در حلقه کینونی و پیک در ناحیه 1494 cm^{-1} نشان دهنده کشش پیوند دو گانه کربن به کربن در حلقه بنزونی می باشد. این پیک های در طیف کامپوزیت اکسید گرافن و پلی انیلین به طول موج های کوتاه تر جابجا شده اند که می تواند به دلیل برهمکنش های $\pi-\pi$ بین حلقه های بنزنی و کینونی پلی انیلین با لایه های اکسید گرافن باشد که ناحیه π وسیع تری را به وجود می آورد. علاوه بر این پیک های مشاهده شده در 1109 cm^{-1} که به ارتعاشات کششی کینون-نیتروژن نسبت داده می شود، در کامپوزیت اکسید گرافن و پلی انیلین به طول موج های کوتاه تر جابجا می شود که ناشی از پلیمری شدن بین لایه ای پلی انیلین در بین لایه های اکسید گرافن و ایجاد پیوند $\pi-\pi$ پلی انیلین و لایه های اکسید گرافن است.



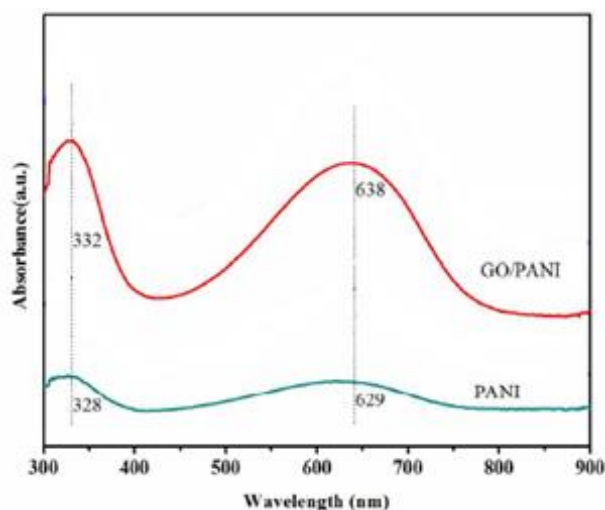
شکل ۲- طیف جذبی پلی انیلین و نانوکامپوزیت اکسید گرافن و پلی انیلین در ناحیه مادون قرمز

جهت بررسی خواص سطحی کامپوزیت تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روشی بهره گرفته شد. همان گونه که در شکل ۳ نیز قابل مشاهده است، نانوکامپوزیت اکسید گرافن با پلی انیلین دارای شکل پولک مانند با سطح کاملاً زبر و ناهموار است که نشان دهنده ی پوشیده شدن ورقه های اکسید گرافن یا ساختار پلی انیلین می باشد. از شکل قابل مشاهده است که

مساحت 100 سانتی متر مربع اعمال گردید. برای تصاویر SEM از دستگاه SEM مدل Tescan VEGA (چک) استفاده شد. برای ثبت طیف IR از دستگاه Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آلمان استفاده گردید و برای ثبت طیف UV-Vis نمونه از دستگاه طیف سنجی Perkin Elmer مدل Lambda 25 و سل پلاستیکی 1 سانتی متری استفاده گردید.

نتایج و بحث

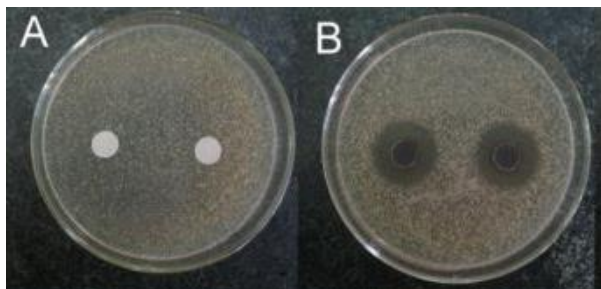
جهت بررسی و تایید تشکیل کامپوزیت گرافن اکسید با پلی انیلین ابتدا از بررسی طیف جذبی محصول در ناحیه مرئی - فرابنفش بهره گرفته شد. همان گونه که در شکل ۱ نیز نشان داده شده است پیک جذبی نسبتاً باریک در 328 nm به انتقالات $\pi-\pi^*$ پیوند های کربن به کربن آروماتیک و پیک پهن در 629 nm به انتقالات $\pi-\pi^*$ در پیوند های کربن به کربن کینونی نسبت داده می شود. در مورد نانوکامپوزیت گرافن اکسید و پلی انیلین، دو پیک فوق دارای شدت بسیار بیشتری بوده و به سمت طول موج های بالاتر جابجا می شوند که ناشی از ناحیه پیوستگی الکترونیکی بزرگی است که در اثر پیوند بین سطحی اکسید گرافن و پلی انیلین ایجاد می گردد.



شکل ۱- طیف جذبی UV-Vis پلی انیلین و کامپوزیت اکسید گرافن و پلی انیلین

جهت مطالعه بیشتر برهمکنش های بین اکسید گرافن و پلی انیلین از طیف سنجی مادون قرمز استفاده گردید. همان

باکتریایی E.Coli می تواند مورد ارزیابی قرار گیرد. همان گونه که شکل ۴ نشان می دهد، خواص آنتی باکتریال پوشش اپوکسی تهیه شده به طور قابل ملاحظه ای با افزایش نانوکامپوزیت بهبود می یابد.



شکل ۴- نتایج حاصل از تست ضد آنتی باکتریال (a) نمونه های فاقد کامپوزیت (b) نمونه های حاوی نانوکامپوزیت

واضح است که پوشش حاوی نانوکامپوزیت در مقایسه با پوشش اپوکسی خالی خواص آنتی باکتریایی بیشتری را نشان می دهد. و تجمع کلونی ها بر روی پوشش در مقایسه با پوشش اپوکسی تنها، به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد.

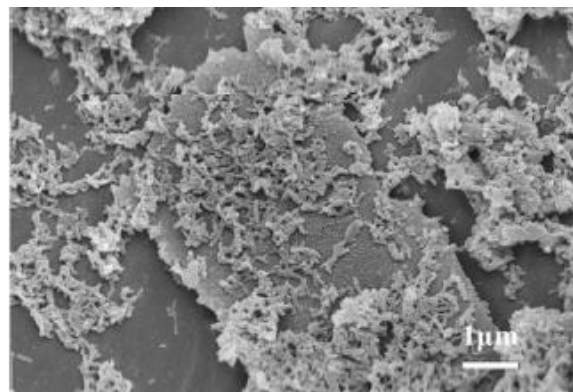
نتیجه گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت هادی اکسید گرافن با پلی انیلین با استفاده از روش بسیار ساده و ارزان پلیمری شدن درجا تهیه گردید. نانوکامپوزیت تهیه شده علاوه بر داشتن خاصیت هدایت الکتریکی بالا که ناشی از حضور پلیمر هادی پلی انیلین و ساختار منظم و متقارن آن می باشد. به دلیل حضور نانوقه های اکسید گرافن دارای خاصیت ضدباکتریایی نیز می باشد و بدون نیاز به افزودن عامل ضدباکتریایی فلزی که قیمت بسیار بالای دارند، می تواند به راحتی در ساخت پوشش های آنتی باکتریال بر پایه رزین اپوکسی مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می دارند.

هریک از ساختارهای نانولوله مانند پلی انیلین دارای طولی در حدود ۳۰۰ nm و دارای قطری در حدود ۳۰nm می باشند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت اکسید گرافن با پلی انیلین

جهت اندازه گیری هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت تهیه شده پس از سنتز نانوکامپوزیت جهت اندازه گیری هدایت الکتریکی آن از روش هدایت سنجی چهار نقطه ای استفاده گردید. بدین منظور ابتدا پودر نانوکامپوزیت حاوی ۱ درصد وزنی اکسیدگرافن تحت فشار ۳ تن پرس گردیده و به صورت ورقه نازک در آمد. سپس این ورقه در ابعاد مطلوب برش داده شده و در سل هدایت سنج چهار نقطه ای قرار گرفت. با اعمال شدت جریان ۱ میلی آمپر به الکترود های بیرونی سل، میزان افت ولتاژ بین الکترود های درونی با استفاده از مالتی متر دیجیتال اندازه گیری گردید. که در حدود ۵ میلی ولت ثبت گردید. سپس با استفاده از رابطه موجود در منابع و با توجه به ابعاد و ضخامت فیلم تهیه شده، میزان هدایت فیلم در حدود ۱S/Cm ثبت گردید. مطابق با روش فوق میزان هدایت پلی انیلین خالص نیز اندازه گرفته شد که میزان هدایت پلی انیلین خالص در حدود ۱/۵S/Cm اندازه گیری گردید که نشان دهنده کاهش میزان هدایت کامپوزیت تهیه شده در مقایسه با پلی انیلین خالص است که ناشی از ماهیت عدم رسانندگی اکسید گرافن می باشد. ولی با این وجود نانوکامپوزیت تهیه شده از هدایت قابل قبولی برخوردار می باشد. خواص آنتی باکتریال پوشش های تهیه شده با محتوی نانوکامپوزیت اکسید گرافن و پلی انیلین توسط گونه

منابع

- [1] Boomi P., Prabu H. G., Synthesis, Characterization, and Antibacterial Analysis of Polyaniline/Au-Pd Nanocomposite. *Colloid Surface A.*, 429: 51-59 (2013).
- [2] Sheng1 X., Cai1 W., Li Z., Xie D., Zhang X., Synthesis of Functionalized Graphene/Polyaniline Nanocomposites with Effective Synergistic Reinforcement on Anticorrosion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55: 8576-8585 (2016).
- [3] Perreault F., Andreia F. F., Nejati S., Elimelech M., Antimicrobial Properties of Graphene Oxide Nanosheets: Why Size Matters. *ACS Nano.*, 9: 7726-7736 (2015).
- [4] W. S Hummers Jr., R. E. Offeman., Preparation of Graphitic Oxide. *80: 1339-1339* (1958).

Preparing of GO-PANI Nanocomposite and its uses in Preparation of Antibacterial Coatings based on Epoxy resin

Abdolreza Mirmohseni^{a*}, Mortaza Rastgar^a

^a *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract:

In this work, to prepare coatings with antibacterial properties based on epoxy resin. Polyaniline (PANI) nanocomposite with Graphene Oxide (GO) nanosheets was produced by using of a cheap and facile method. In this method PANI nanocomposite with GO nanosheets is produced by using of in situ polymerisation method. Characterization of the product by using of UV-Vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy and SEM imaging shows that GO nanosheets are homogenously distributed in the polymer matrix and polymer has uniform and symmetric structure which PANI has been properly polymerized among GO nanosheets and intercalation process has been happened. Moreover simultaneous presence of PANI and GO nanosheets in nanocomposite structure causes improvement in antibacterial properties of final product. This improved properties made this nanocomposite as a proper choice to be used as a antibacterial agent in producing of antibacterial coatings based on epoxy resin.

Keywords: GO nanosheets; PANI; Nanocomposite; epoxy resin;

*Corresponding author: mirmohseni@tabrizu.ac.ir

استفاده از زوج نانو هماتیت-پکتین جهت افزایش راندمان حذف یک آلاینده

کاتیونی رنگی از محلول آبی

روحان رخشائی^{۱*}، جواد دروازه^۲.

۱- استاد یار شیمی کاربردی دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه

چکیده: در این مطالعه نانو هماتیت به عنوان فوتوکاتالیست تهیه شد. از پکتین تفاله ی سیب جهت اتصال به نانو ذرات استفاده گردید که این حالت مانع از تجمع ذرات هماتیت شده که نتیجه ی آن ممانعت از کاهش سطح کلی نانوذرات خواهد بود. ساختار سنتز شده با استفاده از XRD و TEM تایید شد. به واسطه این فرآیند، راندمان عملکرد هماتیت افزایش یافته که از آن برای تجزیه آلاینده ی متیلن بلو از محلول آبی استفاده گردید. شرایط بهینه از نظر دما، زمان، pH، دوز جاذب و دوز اولیه رنگ مورد بررسی قرار گرفته است. درصد حذف رنگ با غلظت اولیه ی 5 ppm، در شرایط بهینه (pH=11، دوز نانو جاذب 0.008 گرم، زمان 25 دقیقه، دما 0 درجه سانتی گراد) 89.9٪ تعیین شد.

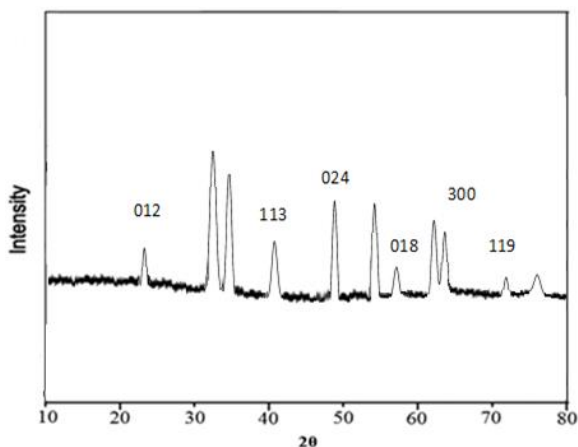
واژه های کلیدی: نانو ذره هماتیت-پکتین، فوتوکاتالیست، متیلن بلو، تخریب رنگ، استخراج پکتین.

مقدمه

که دارای قیمت مناسب، فراوان، سمیت کم، دارای پایداری گرمایی/نوری بالا، باند گپ مناسب و باند والانس با موقعیت مناسب می باشد. هماتیت ارزان و فراوان است و دارای باند انرژی غیر مستقیم نوری مرئی 2/06 eV (600 nm) به دلیل انتقال d-d و باند گپ مستقیم 3/3 eV (375 nm) به همراه فرایند انتقال بار از لیگاند به فلز می باشد. به عبارت دیگر تراکم ناحیه سطح موثر و انرژی آزاد سطح را کاهش می دهد در نتیجه فعالیت ذره کاهش می یابد. یک تثبیت کننده می تواند پراکندگی ذرات را بهبود بخشد. به عنوان مثال برای جلوگیری کردن از انباشتگی در مقیاس نانو اکسید آهن پایدار کننده های مختلفی پیدا شده است که موثر واقع شده اند که شامل سورفکتانت ها و پلیمرها می باشند. توسعه کامپوزیت های

آلودگی آب بوسیله ترکیبات الی تبدیل به یک مساله جدی محیط زیستی شده و مورد توجه فراوان قرار گرفته است. در میان آلودگی های بسیار زیاد مواد الی به طور خاص یافتن راه حل برای برطرف کردن آلودگی های ناشی از رنگ های الی به دلیل کاربردهای بسیار زیادشان در صنعت هایی مانند چاپ خانه، کاغذ، رنگ، پلاستیک ضروری می باشد. فاضلاب شامل مقادیر زیاد رنگ های الی می تواند مانع از رسیدن نور خورشید به داخل شود بنابر این عمل فوتوسنتز گیاهان را کاهش می دهد، گاهی اوقات سینتیک رنگ ها می تواند به شدت سلامت انسان را به خطر بیندازد. از فوتوکاتالیست های نیمه هادی به دلیل پتانسیل خوبشان برای حل مشکلات محیط زیستی بخصوص برای حذف رنگ استفاده می شود. هماتیت یک عنصر مناسب برای اکسیداسیون فوتوکاتالیست آب میباشد. چون

۷/۴ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را در ۸۰ میلی لیتر اب مقطر حل کرده و پس از امونیاک را به محلول اضافه می شود تا اینکه PH حدوداً روی ۹ تنظیم شود. سپس ۳ گرم از پکتین استخراج شده را به محلول اضافه می کنیم و محلول را به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن در دمای محیط قرار می گیرد بعد محلول را به درون اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری انتقال داده می شود. اتوکلاو در اون به مدت ۵ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده میشود که بعد از آن اتوکلاو از اون خارج شده و فرصت داده می شود تا به دمای محیط برسد که رسوب قرمز رنگ هماتیت پکتین به وسیله صاف کردن با کاغذ صافی جدا شده و ۳ مرتبه با اب مقطر و اتانول ۹۶٪ شستشو داده می شود. رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد درون اون قرار می گیرد تا خشک شود. در روش دیگر تمام مراحل ذکر شده تکرار میشود و تنها به جای $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ استفاده می گردد.



شکل ۱. طیف XRD نمونه هماتیت-پکتین

نانو ذره $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با پکتین پیک های مشخصه ایی را در نقاط $2\theta = 24.16^\circ, 33.11^\circ, 35.62^\circ, 40.86^\circ, 49.46^\circ, 57.60^\circ, 62.34^\circ, 64.02^\circ, 71.89^\circ, 75.34^\circ$ نشان می دهد که با ارتعاشات کششی از نوع (0 1 2), (۰ ۴ ۱), (۱ ۰ ۱), (۱ ۱ ۰)؛

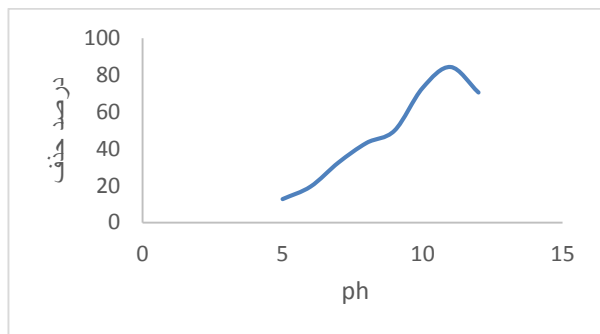
هیبریدی پلیمری/معدنی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند که به دلیل کاربردهای فراوان آنها در زمینه های مختلف می باشد. ترکیب خواص پلی انیلین ارگانیک و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ معدنی کمک می کند به ساخت دسته جدیدی از مواد با خواص بهبود یافته که می تواند به خوبی بر اشکالاتی که از همتایان خودشان نشات می گیرند غلبه کنند. در این مقاله سعی بر آن شده است که نانو ذره $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با پکتین اتصال داده شود که به عنوان یک عامل سورفکتانت عمل کرده و از انباشته شدن و کلوئیدی شدن نانو ذرات جلوگیری می کند.

بخش تجربی

برای استخراج پکتین از تفاله سیب ۳۰ گرم از تفاله سیب شسته شده در ۳ لیتر اب به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با مخلوط محلول $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ که محیط آن با اسید سیتریک در PH 3-4 اسیدی شده است هم زده شد تا رسوب تشکیل شود. پس از آن در سانتریفیوژ با دور rpm ۶۰۰۰ به مدت ۴۰ دقیقه قرار داده شد تا ذرات جامد را جدا کنیم و از کاغذ صافی واتمن عبور داده شد. برای رسوب دادن پکتین دو حجم از اتانول ۹۶٪ w/w به پکتین استخراج داده شده اضافه گردید و به آرامی هم زدیم تا توده ی ژلاتینی شکسته شود. مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت در ۵ درجه سانتی گراد نگه داشته می شود. سپس ژل پکتین توسط سانتریفیوژ با دور rpm ۵۰۰۰ به مدت ۲۵ دقیقه در ۲۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا رسوب ته نشین شود. برای خارج کردن مونو ودی ساکارید های پکتین رسوب داده شده با اتانول ۷۵٪ شستشو داده شد و در دور rpm ۴۰۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه در ۲۰ درجه سانتی گراد سانتریفیوژ شد نهایتاً پکتین به دست آمده در اون در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت خشک گردید.

سنتز نانو ذره $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای سنتز نانو ذره از دو روش استفاده گردید که به شکل زیر می باشد:

برای بررسی اثر PH روی جذب سطحی و تخریب همزمان PH اب مقطر در مقادیر ۵-۶-۷-۸-۹-۱۰-۱۱-۱۲ تنظیم گردید و از رنگ متیلن بلو با غلظت ۱۰ ppm در محلول ۱۰ میلی لیتری از اب مقطر های تهیه شده و با ۰٫۰۱ گرم جاذب مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مشاهده شده در نمودار زیر نشان داده شده است:



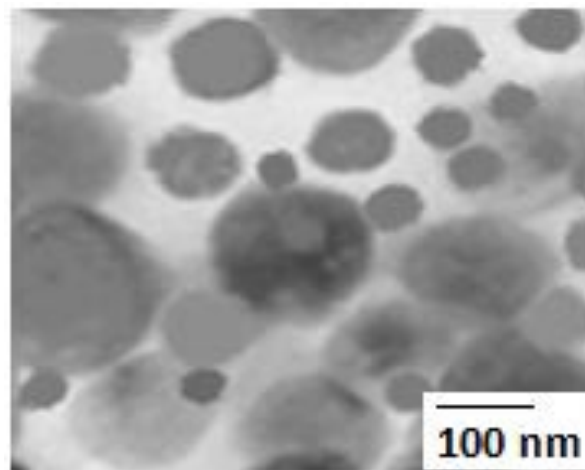
پتانسیل بار صفر هماتیت ۹٫۳ است یعنی سطح آن در پی اچ های کمتر از آن مثبت می باشد برای متیلن بلو $Pka=3.8$ است و لذا در پی اچ های بالاتر از ۳٫۸ متیلن بلو منفی می شود (مثل اسید می شود) (با افزایش از ۳٫۸ به سمت ۹٫۳ سطح بار منفی رنگ زیاد می شود) لذا در فاصله پی اچ از ۳٫۸ تا ۹٫۳ جاذبه بین هماتیت مثبت و متیلن بلو منفی وجود دارد و بهترین راندمان در همان حوالی ۹٫۳ رخ می دهد. در پی اچ های کمتر از ۳٫۸ سطح متیلن بلو مثبت و سطح هماتیت هم مثبت می شود و دافعه شدید رخ می دهد که در نتیجه آن راندمان حذف کاهش می یابد. همین گونه در پی اچ های بالاتر ۹٫۳ که هماتیت منفی می شود و بار سطح متیلن بلو نیز منفی و دافعه بارها موجب کاهش درصد حذف می گردد. با توجه به این که برای تنظیم نمودن PH، اب مقطر تنظیم گردیده است (که جاذب و رنگ متیلن بلو در لحظه تنظیم PH در محلول حضور نداشته اند) پس با توجه به نمودار می توان نتایج مشاهدات انجام شده را به گفته های ذکر شده مرتبط ساخت و در شرایط انجام آزمایش پی اچ بهینه می تواند PH 11 باشد.

بررسی اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو

برای بررسی اثر غلظت رنگ متیلن بلو بر روی تخریب و جذب سطحی هم زمان از ۴ محلول با غلظت های ۵-۱۰-۱۵-۲۰ PPM در حجم ۱۰ میلی لیتر از اب مقطر در لوله آزمایش قرار داده شد

(۱۳)، (۲۴)، (۱۶)، (۱۸)، (۱۴)، (۳۰)، (۱)

و (۲۰) به ترتیب شکل مرتبط می باشند. بنابراین مشاهدات کلیه پیک های تفکیکی طیف نانوذره $\alpha-Fe_2O_3$ در مطابقت کامل با شکل هشت وجهی $\alpha-Fe_2O_3$ می باشد.



شکل ۲. TEM نمونه هماتیت-پکتین

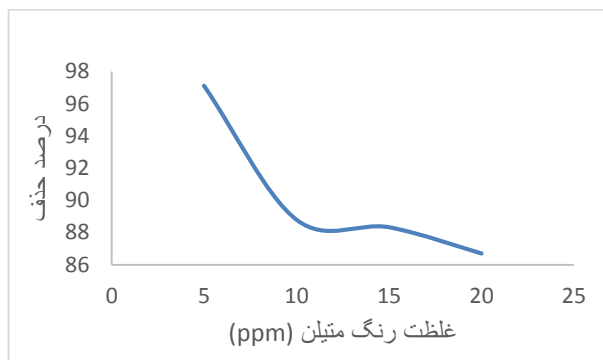
با استفاده از پکتین به عنوان یک پایدار کننده سایز نانو ذره $\alpha-Fe_2O_3$ کاهش یافته و انباشتگی نیز کمتر می شود و به حدود ۴۲ نانو متر می رسد.

برای انجام آزمایشات فوتو کاتالیستی تخریب متیلن بلو از لامپ UV با قدرت ۳۵ وات استفاده شد که نمونه ها در فاصله ۱۰ سانتی متری از لامپ قرار دارند. نمونه حاوی متیلن بلو و هماتیت پکتین درون لوله آزمایش شیشه ایی قرار داده شده اند. برای تنظیم PH محلول از PH متر برای تنظیم PH اب مقطر اضافه شده به محلول استفاده گردیده است. بعد از هر بار آزمایش نمونه به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ rpm سانتیفریوژ گردید و تغییرات غلظت متیلن بلو به وسیله اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه گیری شده است.

نتایج و بحث

بررسی اثر PH

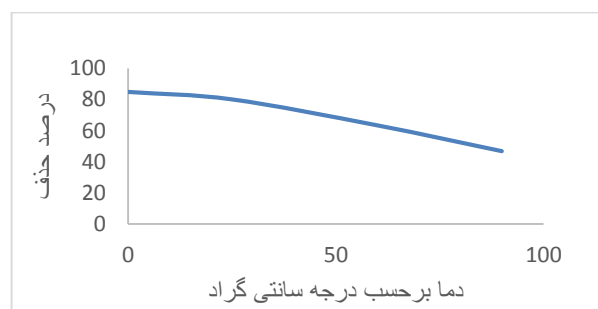
و به مدت ۴۵ دقیقه به طور هم زمان تحت تابش لامپ UV ۳۵ وات قرار گرفتند که نتایج مشاهده شده در نمودار زیر نمایش داده شده است:



با توجه به نمودار با افزایش غلظت رنگ متیلن بلو درصد حذف کاهش می یابد که می تواند به این دلیل باشد که با افزایش غلظت رنگ متیلن بلو شدت تابش نور عبوری از محلول کاهش یافته در نتیجه آن عمل فوتو کاتالیست کاهش یافته و درصد حذف متعاقبا کم می شود.

بررسی اثر دما بر روی جذب

برای بررسی اثر دما بر روی جذب و تخریب همزمان از ۴ محلول در ۰-۲۵-۶۰-۹۰ درجه سانتی گراد در استفاده گردید همگی تحت شرایط یکسان تحت تابش لامپ UV وات قرار گرفتند که نتایج مشاهده شده در نمودار زیر نمایش داده شده است:



از داده های به دست آمده می توان این نتیجه را برداشت نمود که مکانیسم واکنش تخریب و جذب رنگ می تواند گرماده باشد چون با افزایش دما درصد حذف کاهش یافته است.

بررسی اثر دوز جاذب هماتیت - پکتین

برای بررسی اثر دوز جاذب روی جذب سطحی و تخریب همزمان به ترتیب از ۰,۰۳-۰,۰۵-۰,۰۸-۰,۱-۰,۳-۰,۵-۰,۷ گرم جاذب α -Fe₂O₃ کوپل شده با پکتین استفاده شده است که همگی تحت شرایط مشابه زیر لامپ UV ۳۵ وات قرار داده شدند که نتایج مشاهده شده در نمودار زیر شرح داده است:

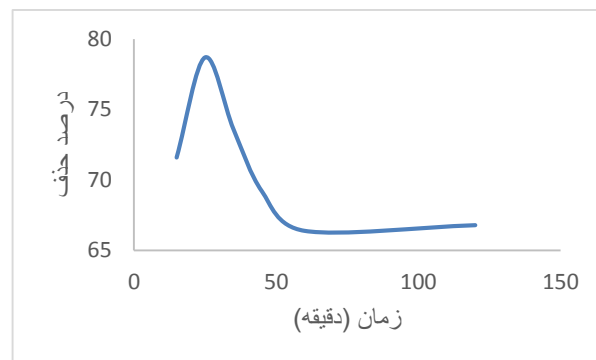


با توجه به مشاهدات نمودار با افزایش دوز نانو ذره α -Fe₂O₃ از ۰,۰۰۳ تا ۰,۰۰۸ درصد حذف افزایش می یابد ولی از ۰,۰۰۸ تا ۰,۰۵ گرم درصد حذف کاهش می یابد و بعد از آن دیگر تاثیری روی درصد حذف رنگ متیلن بلو ندارد که این مشاهدات می تواند به این دلیل باشد که با افزایش دوز جاذب تا ۰,۰۰۸ گرم موجب افزایش اثر فوتو کاتالیستی و جذب α -Fe₂O₃ ولی با افزایش بیشتر موجب کاهش شدت نور UV عبوری از محلول می شود که نهایتا در مقدار ۰,۰۵ گرم مقدار تخریب به صفر می رسد و تنها اثر جذب سطحی مشاهده می شود و غلظت بهینه نانو ذره α -Fe₂O₃ می تواند ۰,۰۰۸ گرم باشد.

بررسی اثر زمان

برای بررسی اثر زمان از ۶ محلول یکسان ۱۰ میلی لیتری از متیلن بلو با غلظت ۱۰ ppm و با دوز جاذب ۰,۱ گرم α -Fe₂O₃ که دارای شرایط یکسانی بودند در زمان های مختلف تحت تابش لامپ UV قرار گرفتند که تغییرات درصد حذف در طی زمان در نمودار زیر نشان داده شده است:

- Synthesis, structural, morphological, compositional and electrical transport properties of polyaniline/ α -Fe₂O₃ hybrid nanocomposites, *Synthetic Met.* 195 (2014) 350–358,
3. Boily T. F., Felmy A. R., 2008. On the protonation of oxo- and hydroxo-groups of the goethite (α -FeOOH) surface: A FTIR spectroscopic investigation of surface O–H stretching vibrations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72(14), 3338–3357.
4. Li F. T., Yang H., Zhao Y., Xu R., 2007. Novel modified pectin for heavy metal adsorption, *Chinese Chem. Lett.* 18, 325–328.
5. Panizza M., Cerisola G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541–6569.
6. Rakhshae R., Panahandeh M., 2011. Stabilization of a magnetic nano-adsorbent by extracted pectin to remove methylene blue from aqueous solution: A comparative studying between two kinds of cross-linked pectin, *J. Hazard. Mater.* 189, 158 – 166.
7. Zhu T., Chen J. S., Lou X. W., 2012. Highly efficient removal of organic dyes from waste water using hierarchical NiO spheres with high surface area. *J. Phys. Chem. C*, 116, 6873–6878.



با توجه به داده های نمودار می توان نتیجه گرفت که بیشترین درصد حذف رنگ متیلن بلو می تواند در در حوالی ۲۵ دقیقه رخ دهد که بعد از آن درصد حذف کاهش می یابد چرا که بعد از ۲۵ دقیقه درصد حذف کاهش می یابد و این می تواند به دلیل واجذب رنگ جذب سطحی شده روی سطح پکتین باشد با توجه به نمودار زمان بهینه می تواند ۲۵ دقیقه برای تخریب و جذب سطحی رنگ متیلن بلو باشد.

نتیجه گیری

در این مقاله اثر فوتو کاتالیستی α -Fe₂O₃ کوپل شده با پکتین مورد بررسی قرار گرفته است که شرایط بهینه برای تخریب و جذب سطحی رنگ متیلن بلو در آن مشخص شده است. با توجه به بررسی های انجام شده زمان بهینه برای افزایش درصد حذف که شامل تجزیه فوتو کاتالیستی و حذف از طریق جذب سطحی مورد نظر در محدوده ۲۵ دقیقه می باشد. غلظت بهینه رنگ متیلن بلو می تواند ۵ ppm باشد، پی اچ بهینه نیز در محدوده ۱۱ می باشد. دمای بهینه می تواند ۰ درجه سانتی گراد باشد دوز بهینه جاذب نیز می تواند ۰,۰۰۸ گرم می باشد.

تقدیر و تشکر

کمال تقدیر و تشکر را از مسئول آزمایشگاه خانم ساره ابولقاسمی دارم که در انجام بررسی های انجام شده راهنمایی های لازم را به اینجانب لطف نموده اند.

منابع

1. Ali I., 2012. New generation adsorbents for water treatment. *Chem. Rev.* 112, 5073–5091,
2. Bandgar D. K., Navale S. T., Vanalkar S. A., Kim J. H., Harale N. S., Patil P. S., Patil V. B., 2014.

Using hematite-pectin couple to increase degradation efficiency of a cationic dye from aqueous solution

Roohan rakhshae^a, javaddarvazeh^{b*}

^a *Department of chemistry, faculty of science, university of guilan, rasht, iran.*

^b *Department of chemistry, faculty of science, university of guilan, rasht, iran.*

Abstract:

In this study nano hematite particles were prepared to connect to pectin of apple waste. Pectin inhibited the agglomeration of nano particles. Its result was non-decreasing the effective surface of nano hematite particles. The structures were confirmed by XRD and TEM. Methylene blue degradation was studied by this couple. The temperature, pH, hematite-pectin dose, dye dose and time were optimized. The percentage of methylene blue degradation ($C_0 = 5\text{ppm}$) was determined 89.9 % at optimum condition (pH=11, hematite-pectin dose of 0.008 g, time 25 min and temperature of 0°C).

Keywords: Nanoparticle hematite-pectin; Photocatalysts; Methylene blue; Destruction Color; extraction pectin

*Corresponding author: roohan_rakhshae@guilan.ac.ir

مدلسازی و بهینه سازی سنتز بیوکاتالیزوری یک استر دی کربوکسیلیک اسید با استفاده از الگوریتم ژنتیک

سحر اسفندمز^۱، ناز چائی بخش^{۲*}، زینب مرادی شوئیلی^۱، اسداله محمدی^۱، علی چائی بخش^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

۲- گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

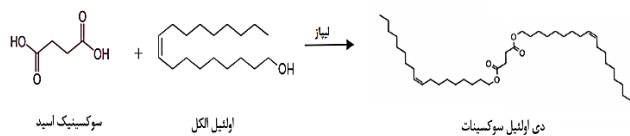
چکیده: استرهای دی کربوکسیلیک اسید به دلیل خواص عالی نظیر پایداری حرارتی بالا، فراریت کم و سمیت پایین به میزان وسیعی در صنعت تولید می شوند. در این تحقیق، سنتز استر دی اولئیل سوکسینات با استفاده از آنزیم لیپاز تثبیت شده به عنوان کاتالیزور واکنش صورت گرفت. در مقایسه با روش های شیمیایی، سنتز استر با کاتالیزور آنزیمی مزایای قابل توجهی نظیر شرایط واکنش ملایم تر، مصرف انرژی کمتر، راندمان و خلوص بالای محصول، زمان واکنش کوتاه و امکان بازیابی کاتالیزور را دارد. در این مطالعه، از الگوریتم ژنتیک برای پیش بینی شرایط بهینه و افزایش راندمان تولید دی استر استفاده شد. در شرایط بهینه زمان ۲۷۵ دقیقه، دمای ۴۰°C، نسبت مولی اولئیل الکل به سوکسینیک اسید ۸ و مقدار آنزیم ۲۵ میلی گرم، مقدار راندمان واقعی بدست آمده ۸۵٫۰ درصد می باشد که به خوبی با مقدار پیش بینی شده توسط مدل (۸۷٫۳ درصد) مطابقت دارد.

واژه های کلیدی: سوکسینیک اسید، استریفیکاسیون، بهینه سازی، آنزیم، الگوریتم ژنتیک

مقدمه

استرهای حاصل از دی کربوکسیلیک اسیدها به دلیل ویژگی های عالی مانند پایداری گرمایی خوب، فراریت کم، نقطه ی اشتعال بالا و پایین بودن میزان سمیت، به صورت وسیعی در صنعت مورد استفاده قرار میگیرند [۱]. سوکسینات استر یک استر دی کربوکسیلیک اسید با کاربردهای مختلف صنعتی است که به طور ویژه در صنایع غذایی، کشاورزی و دارویی مورد استفاده قرار میگیرد. به طور سنتی، سوکسیناتها از واکنش های شیمیایی با پایه نفتی یا واکنش های استری شدن که در آن کاتالیست های اسیدی یا فلزی استفاده میشوند تولید میشوند [۲].

لیپازها که آنزیم های شناخته شده ای هستند به طور گسترده به عنوان کاتالیزورهای زیستی مورد استفاده قرار میگیرند. توانایی آنها در انجام واکنشهای سنتزی در محیط های غیر آبی سبب شده که به عنوان کاتالیزور برای تولید استر مورد استفاده قرار بگیرند. در مقایسه با روش های شیمیایی، سنتز با بیوکاتالیزور آنزیمی مزایای قابل توجهی دارد، نظیر شرایط واکنش ملایم تر (دما و فشار پایین)، مصرف انرژی کمتر، راندمان و خلوص بالای محصول، زمان واکنش کوتاه و امکان بازیابی بیوکاتالیست [۳]. در فرآیندهای بیوتکنولوژیکی، بهینه سازی نقش مهمی را در تولید صنعتی محصول ایفا میکند. روش های متداول بهینه سازی شامل انجام تعداد زیادی آزمایش و صرف وقت و هزینه میباشد [۴]. برای این منظور استفاده از الگوریتم های بهینه سازی برای یافتن مقدار بهینه پارامترهای موثر به عنوان راه حل کلیدی



شمای ۱- واکنش تولید استر دی کربوکسیلیک اسید

جدول ۱- آزمایشات انجام شده و راندمان واکنش تولید استر

برای مدلسازی

راندمان عملی (%)	متغیرها				شماره آزمایش
	مقدار آنزیم (mg)	نسبت مولی الکل به اسید (SMR)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	
۳۷,۰۰	۲۱۰,۰۰	۴,۵۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۱
۳۶,۸	۲۱۰,۰۰	۴,۵۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۲
۴۱,۱۸	۲۱۰,۰۰	۴,۵۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۳
۵۶,۴۱	۳۲۲,۹۷	۶,۵۸	۱۱۵,۱۳	۵۸,۹۲	۴
۳۵,۳۷	۲۱۰,۰۰	۴,۵۰	۳۰,۰۰	۵۰,۰۰	۵
۴۶,۷۸	۳۲۲,۹۷	۶,۵۸	۳۶۴,۸۷	۴۱,۰۸	۶
۲۹,۲۵	۹۷,۰۳	۲,۴۲	۳۶۴,۸۷	۵۸,۹۲	۷
۵۶,۷۰	۴۰۰,۰۰	۴,۵۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۸
۷۶,۱۷	۲۰,۰۰	۴,۵۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۹
۱۸,۸۹	۹۷,۰۳	۶,۵۸	۱۱۵,۱۳	۵۸,۹۲	۱۰
۳۱,۱۷	۲۱۰,۰۰	۸,۰۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۱۱
۳۲,۱۳	۲۱۰,۰۰	۴,۵۰	۴۵۰,۰۰	۵۰,۰۰	۱۲
۳۲,۱۳	۹۷,۰۳	۲,۴۲	۱۱۵,۱۳	۴۱,۰۸	۱۳
۳۶,۶۹	۳۲۲,۹۷	۲,۴۲	۱۱۵,۱۳	۴۱,۰۸	۱۴
۳۱,۱۷	۲۱۰,۰۰	۸,۰۰	۲۴۰,۰۰	۶۵,۰۰	۱۵
۳۲,۱۳	۲۱۰,۰۰	۴,۵۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۱۶
۳۱,۲۴	۲۱۰,۰۰	۴,۵۰	۲۴۰,۰۰	۳۵,۰۰	۱۷
۲۳,۳۰	۲۱۰,۰۰	۱,۰۰	۲۴۰,۰۰	۵۰,۰۰	۱۸
۶۷,۸۳	۳۲۲,۹۷	۲,۴۲	۳۶۴,۸۷	۵۸,۹۲	۱۹
۳۶,۹۳	۹۷,۰۳	۶,۵۸	۳۶۴,۸۷	۴۱,۰۸	۲۰

آنالیز و شناسایی محصول

پس از خاتمه واکنش آنزیم تثبیت شده با فیلتر کردن از محیط خارج شد. مقدار اسید واکنش نکرده با تیتراسیون با سود ۰,۱ مولار و در حضور شناساگر فنول فتالین تعیین شد. با استفاده از میزان سود مصرفی برای یک نمونه بدون بیوکاتالیست به عنوان کنترل مقدار درصد تبدیل واکنش محاسبه شد. تولید استر با گاز کروماتوگرافی و طیف نگار جرمی با دستگاه کروماتوگرافی

برای این مشکل شناخته شده است. الگوریتم ژنتیک یک الگوریتم بهینه سازی مبتنی بر تکرار است که اصول اولیه آن از علم ژنتیک اقتباس شده است [۵]. براین اساس، به منظور بهینه سازی فرآیند تولید استراز سوکسینیک اسید، در این مقاله ابتدا بر اساس داده های تجربی بدست آمده از آزمایشات در شرایط مختلف، یک مدل فازی دقیق از فرآیند تهیه شد. سپس، مقادیر ورودی اعمال شده به مدل فازی با استفاده از یک تابع هزینه مناسب برای دستیابی به بالاترین راندمان واکنش با استفاده از الگوریتم ژنتیک بهینه سازی شده است. مدل بدست آمده در فرآیند بهینه سازی و تعیین میزان موثر پارامترهای سنتز بیوکاتالیتیکی مورد استفاده قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد و دستگاه ها

آنزیم *Candida antarctica* lipase B) Novozym 435 (Novo Nordisk A/S) تثبیت شده روی رزین آکرلیک (از شرکت Bagsvaerd, Denmark) خریداری شد. سوکسینیک اسید و اولئیل الکل از شرکت مرک خریداری شدند.

تولید استر با کاتالیزور آنزیمی

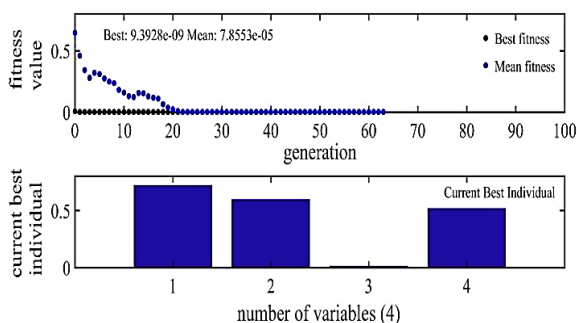
سوکسینیک اسید و اولئیل الکل با مقادیر مختلف در یک فلاسک ۵۰ میلی لیتری مخلوط شدند. واکنش با اضافه کردن ۵ میلی لیتر هگزان به عنوان حلال انجام گرفت. مقادیر مختلف از آنزیم به مخلوط واکنش افزوده شد. واکنش در دماهای مختلف از ۳۵ تا ۶۵ درجه سانتیگراد و با دور همزن ۱۵۰ دور در دقیقه انجام گرفت. واکنش تولید استر در شمای ۱ نشان داده شده است. آزمایشات انجام شده در جدول ۱ آمده است.

$$\bar{\mu}_i^k = \left[\sum_{q=1}^c \left(\frac{d_{ik}}{d_{jq}} \right)^{2/(r-1)} \right]^{-1}, \quad 1 \leq i \leq c, \quad 1 \leq k \leq m \quad (4)$$

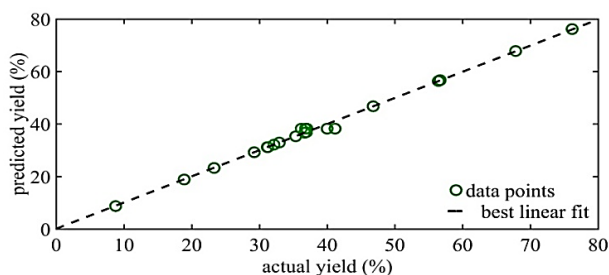
با توجه به کوچک بودن حجم داده، لازم است تا به منظور یافتن تعداد موثر مراکز خوشه، آموزش صحنه‌گذاری انجام پذیرد. برای این منظور از روش آزمون زی و بنی استفاده شده است. لذا، داریم [۶]:

$$Q_{XB} = \frac{\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^n (\mu_{i,j})^m (d_{ij})^2}{n \min_{i \neq j} (d_{ij})^2} \quad (5)$$

کوچکتر بودن مقدار Q_{XB} بیانگر تعداد تقسیم‌بندی بهتر خوشه‌ها است. چنانچه در شکل (۱) نشان داده شده، بهترین تعداد خوشه با توجه به مقدار Q_{XB} برای داده‌های آزمایشگاهی، ۳ می‌باشد. شکل ۲، عملکرد مدل تهیه شده و تطابق مقادیر آزمایشگاهی و تئوری راندمان تولید استر را نشان می‌دهد. ضریب تعیین مدل توسعه یافته بسیار بالا و برابر ۰/۹۹۵۹ است.



شکل (۱): انتخاب تعداد خوشه‌ها بر اساس آزمون زی و بنی



شکل ۲- تطابق مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی راندمان سنتز استر

بررسی اثر پارامترها بر راندمان سنتز استر:

گازی- طیف سنج جرمی model GC 7890A; model MS 5975C; Agilent Technologies Inc., Ca GC-MS با ستون HP-5 MS و گاز حامل هلیوم با دمای تزریق ۲۵۰ درجه مورد تایید قرار گرفت. استر در زمان ۳۸,۵۷ دقیقه ظاهر شد. طیف جرمی استر پیک یون مولکولی را در m/Z ۵۹۰,۵ نشان می‌دهد که مربوط به تشکیل یون $[M+2H]^+$ بعد از دست دادن دو گروه متیل است که تشکیل استر دی اولئیل سوکسینات را تایید می‌کند.

نتایج و بحث

مدلسازی فازی

به منظور شبیه سازی رفتار غیرخطی این فرآیند، از مدلسازی فازی- عصبی تطبیقی استفاده شد. ساختار این سیستم فازی از نوع TSK رسته یک در نظر گرفته شده است. قوانین این مدل به صورت مجموعه‌ای از روابط اگر- آنگاه فازی به صورت زیر قابل ارائه است [۶]:

$$R_i: \text{ if } v_0 \text{ is } A_{i,1} \text{ and } \dots v_a \text{ is } A_{i,a+1} \\ \text{ then } y_i(k) = b_{i(a+1)} + \sum_{j=0}^a b_{i,j} v_j(k) \quad (1)$$

که در آن $A_{i,j}$ تابع عضویت مربوط به متغیر ورودی z_j بوده، که از نوع تابع گوسی به مرکز σ و بازه ξ به صورت زیر می‌باشد.

$$A_{i,j}(x_r) = \exp\left(-\left(\frac{x_r - \xi_{i,j}}{\sigma_{i,j}}\right)^2\right) \quad (2)$$

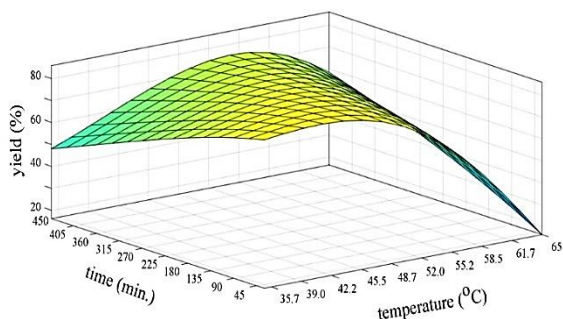
همچنین از میانگین متوسط وزن‌دار برای تعیین درجه آتشباری قوانین R_i استفاده شده است.

با استفاده از الگوریتم تکرار پیکارد، مراکز خوشه به صورت،

$$\tilde{q}_i = \frac{\sum_{k=1}^m (\mu_i^k)^r z_k}{\sum_{k=1}^m (\mu_i^k)^r}, \quad 1 \leq i \leq c \quad (3)$$

و درجه عضویت‌های جدید از رابطه زیر محاسبه می‌شود،

افزایش ممانعت آنزیم توسط الکل در مقادیر الکل با نسبت بیشتر از ۳:۱ با افزایش دما می‌باشد.



شکل ۴- نمودار سه بعدی نشان دهنده اثر متقابل دما و زمان بر راندمان تولید استر سوکسینات

همچنین مشاهده می‌شود که با گذشت زمان، میزان تولید محصول کاهش می‌یابد که این امر به دلیل رسیدن واکنش به تعادل در زمان کوتاه است. به علاوه، با افزایش زمان، مقدار آب تولیدی در اثر استری شدن افزایش می‌یابد که به ویژه در حضور آنزیم باعث هیدرولیز استر تولیدی و کاهش راندمان می‌شود [۹].

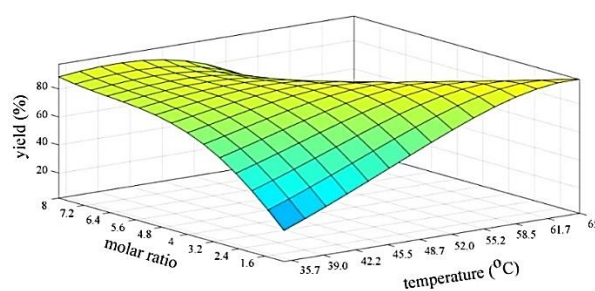
بهینه سازی فرآیند

با توجه به دقت مدل فازی تهیه شده از فرآیند، با اعمال یک الگوریتم بهینه سازی، تعیین شرایط بر حداکثر راندمان قرار می‌گیرد. به منظور حل مساله بهینه‌سازی غیرخطی و یافتن مقادیر بهینه پارامترهای موثر بر سنتز بیوکاتالیتیکی استر از روش الگوریتم ژنتیک استفاده شده است. این روش با استفاده از حل مساله بهینه‌سازی با استفاده از یک جمعیت تصادفی بر روی فضای جستجو بهترین جواب ممکن را پیدامی‌کند. با این حال، تعیین یک تابع هزینه مناسب لازمه بدست آوردن این نتیجه است. بر این اساس، برای یافتن مقدار بهینه پارامترهای موثر فرآیند، تابع هزینه J_{opt} به صورت زیر در نظر گرفته شده،

$$J_{opt} = \|W_1\| + 0.1 \|W_2\| \quad (6)$$

با استفاده از مدل فازی و ایجاد نمودار سه بعدی سطح، اثر پارامترهای مختلف بر راندمان تولید استر قابل مطالعه است. شکل ۳، اثر متقابل دو پارامتر دما و نسبت مولی را بر میزان تولید سوکسینات استر نشان می‌دهد. در نسبت های مولی پایین الکل به اسید، با افزایش دما، راندمان افزایش پیدا می‌کند. افزایش دما باعث افزایش تماس مولکولهای سوبسترا و آنزیم شده، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد [۷]. به علاوه افزایش دما به ویژه سبب انحلال بیشتر سوکسینیک اسید در الکل می‌شود و در نتیجه راندمان واکنش افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود. در دماهای پایین افزایش نسبت الکل به اسید باعث افزایش راندمان واکنش می‌شود که این امر به دلیل افزایش انحلال اسید در مقادیر بیشتری از الکل می‌باشد.

افزایش الکل همچنین باعث کاهش ویسکوزیته و تماس بهتر آنزیم با سوبسترا می‌شود. اما در دماهای بالا، افزایش مقدار الکل اثر عکس داشته و باعث کاهش راندمان می‌شود. این امر می‌تواند به دلیل افزایش ممانعت آنزیم توسط مقادیر بیشتر الکل در دمای بالا باشد [۸].



شکل ۳- نمودار سه بعدی نشان دهنده اثر متقابل دما و نسبت مولی بر راندمان تولید استر سوکسینات

شکل ۴ اثر متقابل دو پارامتر دما و زمان را بر میزان تولید اولئیل سوکسینات نشان می‌دهد. در نسبت مولی ۴، با افزایش دما تا مقدار بهینه، راندمان تولید استر افزایش و سپس کاهش می‌یابد. که این امر به دلیل

- [1] Gryglewicz S., Enzyme catalysed synthesis of some adipic esters. *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **2001**, 15: 9-13.
- [2] McKinlay J.B., Vieille C., Zeikus J.G. Prospects for a bio-based succinate industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2007**, 76: 727-740.
- [3] Rahman M.B.A., Zaidan U. H., Basri M., Hussein M. Z., Rahman R. N. Z. R. A., Salleh A.B. Enzymatic synthesis of methyl adipate ester using lipase from *Candida rugosa* immobilised on Mg, Zn and Ni of layered double hydroxides (LDHs). *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **2008**, 50: 33-39.
- [4] Abdel-Fattah Y.R., Saeed H.M., Gohar Y.M., El-Baz M.A. Improved production of *Pseudomonas aeruginosa* uricase by optimization of process parameters through statistical experimental designs. *Process Biochem.*, **2005**, 40:707-1714.
- [5] Chaibakhsh A., Chaibakhsh N., Rahman M.A. Application of Fuzzy Modeling and Optimization in Enzymatic Esterification Process. *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **2011**, 2: 408-415.
- [6] Jang J.S.R., Sun C.T., Mizutani E. Neuro-fuzzy and soft computing, a computational approach to learning and machine intelligence. 1997
- [7] Mat Radzi S., Basri M., Salleh A.B., Ariff A., Mohammad R., Rahman R. N. Z. R. A. High performance enzymatic synthesis of oleyl oleate using immobilised lipase from *Candida antarctica*. *Electron. J. Biotechnol.*, **2005**, 8.
- [8] Jeong G.T., Yang H.S., Park D.H. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. *Bioresour. Technol.*, **2009**, 100: 25-30.
- [9] Villeneuve P., Barēa B., Sarrazin P., Davrieux F., Boulanger R., Caro Y., Graille J. Synthesis of pyroglutamic acid fatty esters through lipase-catalyzed esterification with medium chains alcohols. *Enzyme Microb. Technol.*, **2003**, 33: 79-84.

تابع هزینه W_1 ، مربوط به تابع هزینه خروجی مدل بوده که برای بدست آوردن حداکثر راندمان تعیین شده است.

$$W_1 = |yield - yield^*| \quad (۷)$$

با توجه به در نظر گرفتن فاکتورهای اقتصادی و فنی نظیر کمینه کردن مقدار آنزیم، کاهش زمان واکنش، و دما و مقدار نسبت مولی مناسب الکل به اسید، مقدار تابع هزینه W_2 به صورت زیر تعریف شده است،

$$W_2 = |time^* - time| + |SMR^* - SMR| + |enzyme^* - enzyme| + |temp^* - temp| \quad (۸)$$

مچنین قيود بهينه‌سازي به صورت زير بر روي پارامترها در نظر گرفته شده است:

$$\begin{aligned} 30 &\leq Time \leq 450 \\ 1 &\leq SMR \leq 8 \\ 20 &\leq Enzyme\ amount \leq 50 \\ 35 &\leq Temp. \leq 65 \end{aligned}$$

نتایج بهینه سازی نشان می‌دهد که در زمان ۲۷۵ دقیقه، برای نسبت مولی ۸:۱ و مقدار آنزیم ۲۵ میلی گرم، و دمای 40°C مقدار عملکرد به بالاترین حد خود رسیده که مقدار پیش‌بینی آن برابر با ۸۷ درصد بوده، و مقدار واقعی بدست آمده ۸۵ درصد می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، بهینه سازی سنتز بیوکاتالیزوری استردی اولئیل سوکسینات با الگوریتم ژنتیک انجام گرفت. در شرایط بهینه زمان ۲۷۵ دقیقه، نسبت مولی اولئیل الکل به سوکسینیک اسید ۸، دمای 40°C و مقدار آنزیم ۲۵ میلی گرم، مقدار راندمان واقعی بدست آمده ۸۵٫۰ درصد می‌باشد که تطابق خوبی با مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل دارد. استفاده از کاتالیزور آنزیمی در شرایط بهینه باعث کاهش هزینه تولید و اقتصادی بودن فرایند می‌شود.

منابع

Modeling and Optimization of Biocatalytic Synthesis of a Dicarboxylic Acid Ester by Genetic Algorithm

Sahar Esfandmaz¹, Naz Chaibakhsh^{*1}, Zeinab Moradi-Shoeili¹, Asadollah Mohammadi¹, Ali Chaibakhsh²

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

2. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract:

Dicarboxylic acid esters are extensively synthesized in the industries due to the excellent properties such as good thermal stability, low volatility, and low toxicity. In this study, synthesis of dioleoyl succinate was performed using immobilized lipase as the biocatalyst for the reaction. Compared to chemical methods, synthesis of esters using enzymes as the catalyst has several significant advantages such as mild reaction conditions, lower energy requirement, higher purity and yield of the product, short reaction time and ability to reuse the catalyst. In this research, genetic algorithm (GO) was used for optimization and increasing the yield of the diester. The experimental yield obtained at the optimal condition of 275 min, 40°C, 8:1 molar ratio of oleyl alcohol/succinic acid, and 25 mg enzyme was 85.0%, which matched well with the value predicted by the model (87.3%).

Keywords: Succinic acid, Esterification, Optimization, Enzyme, Genetic algorithm

*Corresponding author: nchaibakhsh@guilan.ac.ir

سنتر نانوکامپوزیت بر پایه اپوکسی حاوی هگزافریت و نانوذرات اکسید نیکل تثبیت شده روی اکسید گرافن و بررسی کارایی آن در جذب امواج رادار

رضا محمدیان^{۱*}، سهراب رحمانی^۲، میرسعید سید دراجی^۳

- ۱- دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی
- ۲- دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی
- ۳- دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: پوشش‌های کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیس لازم است تا هم‌زمان جاذب مغناطیسی و الکتریکی را به صورت اتلاف داشته باشند. فریت‌ها دسته‌ای از مواد هستند که در پوشش‌های کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیس به کار می‌روند. این مواد اتلاف مناسبی برای مولفه مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. از سوی دیگر به منظور اتلاف مولفه الکتریکی، از ترکیبات بر پایه کربن در این پوشش‌های کامپوزیتی استفاده می‌شود.

در این پژوهش نانوکامپوزیتی بر پایه رزین اپوکسی با پرکننده‌های اکسید گرافن، نانوذرات اکسید نیکل و نانوذرات هگزافریت باریم در بستر رزین اپوکسی سنتز شد و خاصیت جاذب امواج الکترومغناطیسی در گستره فرکانسی ۱۲-۸ گیگاهرتز مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی تاثیر سطح مشترک بین پرکننده دی‌الکتریک و هادی نانوذرات اکسید نیکل بر روی ورقه‌های اکسید گرافن تثبیت شد، و میزان اتلاف موج آن با حالت معمولی مورد مطالعه قرار گرفت. سطح نانوکامپوزیت و نوع پراکندگی نانوذرات در بستر اپوکسی و میزان اتلاف بازتابی نمونه‌ها، به ترتیب توسط SEM و تحلیل گر شبکه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت حاوی اکسید گرافن پوشش داده شده با نیکل دارای اتلاف بازتابی بیشتری است و در گستره فرکانسی X بانده ثابت بیشتری دارد.

واژه‌های کلیدی: جذب امواج رادار، پوشش رزین اپوکسی، تکنولوژی رادارگریز، نانوذرات هگزافریت باریم، نانوذرات اکسید نیکل، اکسید گرافن

مقدمه

یافته است. بنابراین دستیابی به تکنولوژی استتار در برابر امواج و تجهیزات رادار در حملات نیروهای دشمن، اهمیت فراوانی یافته است. دستیابی به علوم و فنون اختفا و استتار تجهیزات و ادوات جنگی، امری ضروری است [۱].

اساس تولید مواد جاذب امواج مایکروویو استفاده از مواد هادی الکتریکی به همراه پرکننده‌های دی‌الکتریکی و پرکننده‌های مغناطیسی است، این پرکننده‌ها در داخل ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند. طی سال‌های گذشته تحقیقات زیادی در زمینه نوع پرکننده‌ها و بهینه کردن ساختارها، صورت گرفته

تابش الکترومغناطیسی یا انرژی الکترومغناطیسی بر اساس تئوری موجی، پدیده‌ای موجی شکل است که در فضا انتشار می‌یابد و از میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی ساخته شده است. این میدان‌ها در حال انتشار بر یکدیگر و بر جهت پیشروی موج عمود هستند. کاربرد عمده امواج مایکروویو در سیستم‌های رادار است. امروزه با پیشرفت دستگاه‌های شناسایی الکترونیکی از قبیل رادار، قابلیت شناسایی و کشف اهداف توسط جنگ افزارهای زمینی و هوایی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش

داخل آون قرار داده شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت پودر قهوه ای رنگ خشک شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت کلسینه شد [۴].

سنتز نانوذرات اکسید نیکل

ابتدا مقدار ۱۱,۰۵۹ گرم نیترات نیکل به ۸۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس ۸۰ میلی لیتر اتیل استات به محلول اضافه شد و به مدت ۱۶ ساعت بازروانی شد. محلول وارد بالن تقطیر شد و به آن حرارت داده شد تا زمانی که یک سوم محلول در ظرف تقطیر باقی ماند. محلول باقی مانده در داخل آون قرار داده شد تا حلال آن تبخیر شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در نهایت پودر سبز رنگ اکسید نیکل خشک شده به مدت دو ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد [۵].

روش سنتز اکسید گرافن

برای سنتز اکسید گرافن، یک گرم پودر گرافیت (۰/۰۸ مول) به ۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک دو مولار در حال به هم زدن اضافه شد و مقدار ۴ گرم پتاسیم پرمنگنات (۰/۰۲ مول) به تدریج به ظرف واکنش اضافه شد. سپس به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۹۴ درجه سانتی گراد بازروانی شد. سپس محصول واکنش توسط سانتریفیوژ جداسازی شد و با آب مقطر شست و شوداده شد. محصول جهت حذف یون های فلزی به مدت ۲۴ ساعت در اسید کلریدریک ۵ مولار توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس محصول واکنش جداسازی شد و توسط آب مقطر شسته شد. جهت ایجاد ورقه های اکسید گرافن محصول درون ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته شد و به مدت ۲ ساعت تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. در نهایت محلول سانتریفیوژ گردید و در دمای اتاق خشک گردید.

اکسید گرافن-اکسید نیکل

است که این نشان دهنده اهمیت موضوع است. ژانگ^۱ و همکارانش از چین در سال ۲۰۱۴ نانو کامپوزیتی با پرکننده های اکسید گرافن، فریت منیزیم و پلی وینیلیدین فلورید سنتز کردند. در این پژوهش کامپوزیت هایی با ترکیب فریت منیزیم/واکس، اکسید گرافن/ فریت منیزیم/واکس و اکسید گرافن/ فریت منیزیم/پلی وینیلیدین فلورید سنتز شد و مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیب اکسید گرافن/ فریت منیزیم/ پلی وینیلیدین فلورید حاوی ۵ درصد وزنی از هر پرکننده بهترین نتیجه را دارد. این نمونه در فرکانس ۹/۲ گیگاهرتز اتلافی معادل ۲۹- دسی بل داشت [۲].

در سال ۲۰۱۴ ورما^۲ و همکارانش در مرکز علوم و مهندسی پلیمر در دهلی نانو ذرات هگزافریت باریم را در اندازه ۳۰-۲۰ نانومتر سنتز کردند. نانوذرات هگزافریت باریم به همراه اکسید گرافن وارد یک آسیاب گلوله ای شدند و به مدت ۴ ساعت با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه مخلوط شدند، ذرات هگزافریت باریم بر روی سطح اکسید گرافن تثبیت شدند. نانو کامپوزیتی با ضخامت ۳ میلی متر سنتز شد و مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات اتلافی برابر ۳۲- دسی بل را نشان داد که جذبی در حدود ۹۹,۹ درصد جذب موج را داشت [۳].

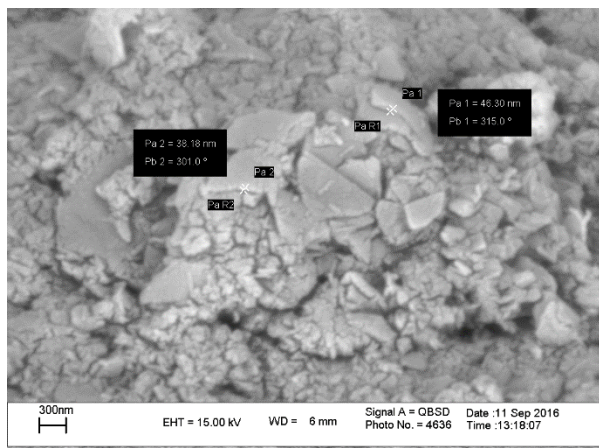
بخش تجربی

سنتز هگزافریت باریم

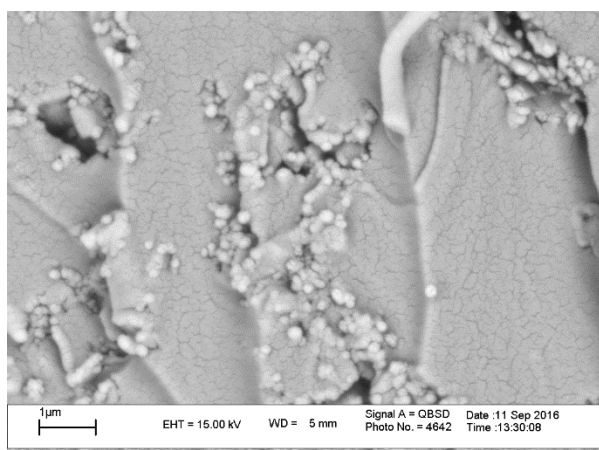
کلرید آهن شش آب ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و کلرید باریم دو آب ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با نسبت مولی ۸ ($\frac{\text{کلرید آهن}}{\text{کلرید باریم}}$)، به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شدند و در دمای اتاق تا حل شدن کامل همزده شدند. سپس سود ۵ مولار به تدریج به محلول اضافه شد تا زمانی که pH محلول به ۱۰ رسید، محلول به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد تا از پایدار بودن pH اطمینان حاصل شود. محصول توسط کاغذ صافی جدا شد و توسط آب مقطر شست و شو داده شد. محصول

² Meenakshi Verma

¹ Zhang



شکل ۱- تصویر SEM نشان دهنده ساختار ورقه ای GO



شکل ۲- تصویر SEM برش عرضی نمونه

وجود ذرات NiO تثبیت شده روی اکسید گرافن است که مربوط به ارتعاشات کششی Ni-O است. پیک در ناحیه Cm^{-1} 1390 مربوط به ارتعاشات کششی C=C در اکسید گرافن است که با پیک مربوط به ارتعاشات خمشی گروه OH مولکول (H_2O) هیدراته به نیترات نیکل هم پوشانی دارد.

نمودارهای اتلاف بازتابی سه نمونه نانوکامپوزیت حاوی نسبت های مختلف همگرا فیت باریم به اکسید گرافن که نانوذرات نیکل روی آن تثبیت شده است در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که نمودارها نشان می دهند، نمونه حاوی مقادیر بیشتر GO-NiO دارای اتلاف بازتابی بیشتری است، که این را می توان به افزایش سطح مشترک بین GO-NiO ربط داد. افزایش سطح مشترک موجب افزایش در نفوذپذیری الکتریکی و در نتیجه افزایش اتلاف بازتابی شده است.

۲۰۰ میلی گرم GO به ۱۰ میلی لیتر محلول ۰٫۱ مولار نیترات نیکل اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت، سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد داخل آون خشک شد [۶].

سنتز نانوکامپوزیت ها

ابتدا جهت پخش بهتر و همگن پرکننده ها، رزین اپوکسی با مقداری استون رقیق سازی شد و سپس پرکننده ها با مقادیر و نسبت های مشخص به اپوکسی اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. مخلوط پس از افزودن سخت کننده اپوکسی به مدت ۲ دقیقه همزده شد و به قالب ها منتقل شد و به مدت ۷ ساعت در دمای اتاق پخت شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ نشان دهنده تصاویر SEM مربوط به ورقه های اکسید گرافن است، که به خوبی ساختار ورقه ای و اندازه ضخامت ورقه های GO را نشان می دهد. شکل ۲ تصویر SEM از سطح مقطع عرضی نانوکامپوزیت است که نشان دهنده ی پراکندگی همگن پرکننده ها است.

تاثیر سطح مشترک بین پرکننده هادی و دی الکتریک بر ویژگی های اتلاف بازتابی نانوکامپوزیت ها با سنتز نمونه هایی حاوی پرکننده های همگرا فیت باریم و اکسید گرافن پوشش داده شده با اکسید نیکل و مقایسه با نمونه های سنتز شده با همان درصد وزنی و ضخامت، از پرکننده های اکسید گرافن، اکسید نیکل و همگرا فیت بررسی شد (ضخامت ۱ میلی متر و درصد وزنی پرکننده ها ۴٫۸ درصد).

شکل ۳ طیف FT-IR پرکننده GO-NiO را نشان می دهد. در طیف زیر مشاهده می شود که پیک مربوط به OH سطح در ناحیه 3400 cm^{-1} وجود دارد، ولی به دلیل اتصال NiO سطح تعداد گروه های OH سطح کاهش یافته است که باعث شده شدت پیک نسبت به حالت اکسید گرافن خالص کمتر باشد. پیک در ناحیه 1630 cm^{-1} نشان دهنده ی گروه های کربونیل سطح است. وجود پیک ها در ناحیه 527 cm^{-1} نشان دهنده ی

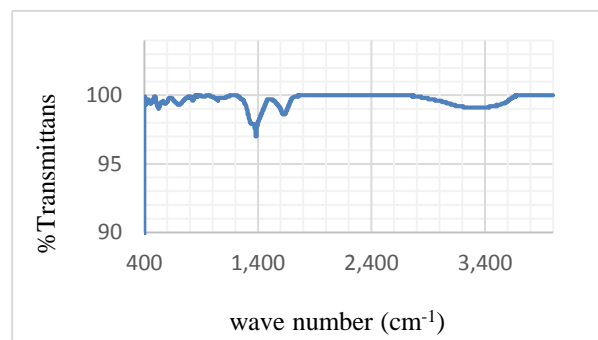
بیشتری است و همچنین در گستره فرکانسی مورد مطالعه دارای نوسانات کمتری است (شکل ۵).

نتیجه گیری

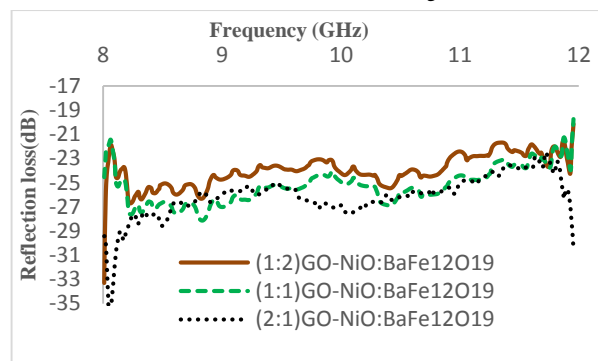
نانوکامپوزیت های حاوی اکسید گرافن-اکسید نیکل و هگرافریت باریم سنتز و با روش تاگوچی بهینه سازی شد، مقایسه نمونه بهینه با نمونه هایی که در آن ها پرکننده اکسید نیکل بر روی پرکننده اکسید گرافن تثبیت شد نشان داد که افزایش سطح بین پرکننده هادی و دی الکتریک موجب افزایش در نفوذپذیری الکتریکی می شود، که این افزایش موجب افزایش اتلاف الکتریکی می شود. سنتز نانوکامپوزیت حاوی GO-NiO دارای اتلاfi بالتر از 28 dB- بود که نشان دهنده ی جذبی بالاتر از ۹۹ درصد است. همچنین این نمونه ها در مقایسه با نمونه بهینه دارای نوسانات کمتری است و در گستره فرکانسی تقریباً ثابت است، که باعث می شود بتوان این پوشش را در کل گستره برای جذب امواج استفاده کرد.

منابع

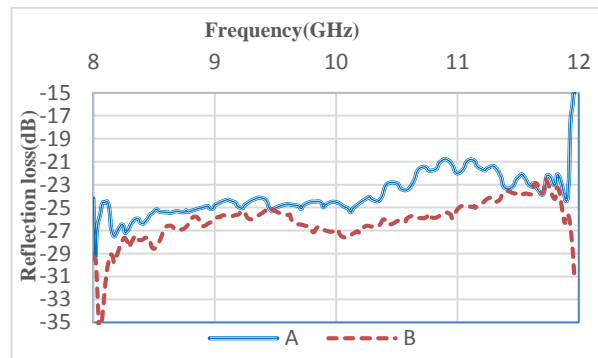
- Oyharçabal, M., et al., *Influence of the morphology of polyaniline on the microwave absorption properties of epoxy polyaniline composites*. Composites Science and Technology, 2013. **74**: p. 107-112.
- Zhang, X.-J., et al., *Enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide (RGO)-MnFe₂O₄ nanocomposites and polyvinylidene fluoride*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(10): p. 7471-7478.
- Verma, M., et al., *Barium ferrite decorated reduced graphene oxide nanocomposite for effective electromagnetic interference shielding*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(3): p. 1610-1618.
- Radwan, M., M. Rashad, and M. Hessien, *Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **181**(1): p. 106-109.
- Wu, Y., et al., *Effect of synthesis method on the physical and catalytic property of nanosized NiO*. Materials letters, 2007. **61**(13): p. 2679-2682.
- Zhang, H., et al., *Facile synthesis of RGO/NiO composites and their excellent electromagnetic wave absorption properties*. Applied Surface Science, 2014. **314**: p. 228-232.



شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به GO-NiO



شکل ۴- نمودارهای اتلاف بازتابی سه نمونه با نسبت های متفاوت پرکننده



شکل ۵- مقایسه نمودارهای اتلاfi نمونه بهینه سازی شده حاوی

اکسید گرافن، اکسید نیکل و هگرافریت باریم (A) و نمونه حاوی پرکننده GO-NiO و هگرافریت باریم (B)

در این پژوهش ۹ نمونه را بر اساس آرایه L9 نرم افزار Qualetik4 سنتز شد و نتایج حاصل توسط روش تاگوچی بهینه سازی شد. نمودار اتلاف بازتابی نمونه بهینه با نمودار یکی از نمونه هایی که در آن نانوذرات اکسید نیکل بر روی GO تثبیت شده بود مقایسه شد (ضخامت و درصد وزنی پرکننده ها در نمونه بهینه و نمونه مقایسه شده یکسان بود). سطح زیر نمودار بهینه شده برابر 104.95 GHz.dB و نمونه حاوی GO-NiO برابر 95.367 GHz.dB بود. مقایسه نمودارها و مساحت سطح نمودارها نشان داد که نمونه حاوی GO-NiO نسبت به نمونه بهینه دارای اتلاف

Synthesis of nanocomposite based on epoxy containing hexaferrite and nickel oxide nanoparticles stabilized on the graphene oxide and investigation of its efficiency in radar wave absorption

R. Mohammadiyan^{a*}, S. Rahmani^b, M.S. Seyed dorraji^c

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

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

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

Abstract:

Nanocomposite coating absorbing electromagnetic waves, is required to simultaneously magnetic and electrical absorb for their loss. Ferrites provide suitable absorption properties for magnetic component in microwave absorber composite coatings. This material for the magnetic component show suitable loss. On the other hand, in order to loss of electrical component, from the carbon-based compounds used in this composite coatings.

In this research, nanocomposites based epoxy resin containing graphene oxide, nickel oxide and barium hexaferrite as fillers were synthesized. Absorption properties were evaluated in the 8-12 GHz bandwidth. To evaluate the effect of the interface between dielectric and conductive fillers, Nickel oxide nanoparticles on the graphene oxide sheets was stabilized, and reflection loss of wave with normal condition was investigated. The surface and dispersion of nanoparticles in the epoxy and reflection loss samples, respectively, was investigated by SEM and network analyzer. Results showed that nanocomposites containing graphene oxide coated with nickel oxide, have more reflection loss and were stable in the study frequency range.

Keywords: Radar wave absorption, Epoxy resin coating, Stealth technology, Barium hexaferrite, Nickel oxide, Graphene oxide

*Corresponding author: Reza.mohammadiyan.91@gmail.com

بررسی رفتار الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست آلیاژی Ni-Pd بر روی بستر نانولوله های کربنی چند دیواره به منظور کاتالیز واکنش احیای اکسیژن

میرقاسم حسینی^{*}، میثم میرزایی ساعتلو^۲، فرخ حسین زاده^۳

ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، آزمایشگاه علوم و تکنولوژی الکتروشیمی، تلفن ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱، نمابر: ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱، کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱.

چکیده: هدف کار پژوهشی حاضر سنتز الکتروکاتالیست آلیاژی بر پایه نیکل بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره به منظور کاتالیز واکنش (ORR) می‌باشد. مورفولوژی نانوکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) مطالعه شد. نتایج مطالعات مورفولوژی نشان دهنده ترسیب یکنواخت نانوذرات بر روی بستر کربنی و اندازه نانوذرات ترسیب شده زیر ۱۰۰ نانومتر و در اشل نانو می‌باشد. مطالعات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌های سنتز شده نیز با تکنیک‌های ولتامتری چرخه ای (CV)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و کروم آمپرومتری (CA) مطالعه گردید. نتایج تست‌های الکتروشیمیایی حاکی از کاهش اورولتاژ واکنش ORR و افزایش دانسیته جریان مربوط به این واکنش می‌باشد همچنین این نانوکاتالیست آلیاژی نسبت به پلاتین/کربن مقاومت انتقال جرم و پایداری بهتری در محیط سود ۰/۱ مولار نشان داده و عملکرد بهتری داشته است.

واژه های کلیدی: الکتروکاتالیست، آلیاژ نیکل، کلروقلیا، واکنش احیای اکسیژن، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

مقدمه

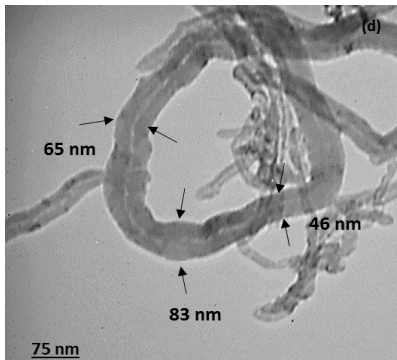
الکتروکاتالیست‌های غیرفلزی با عناصر دوپه شده از قبیل نیتروژن، گوگرد و... به عنوان جایگزین برای پلاتین مطالعه شده اند ولی سرعت کاتالیز واکنش احیای اکسیژن به وسیله کاتالیست‌های غیرفلزی پایین تر از پلاتین می‌باشد لذا نیازمند مطالعات بیشتری است تا الکتروکاتالیست‌های با عملکرد بالا را جایگزین پلاتین گردد. براساس منحنی ولکانو نزدیکترین الکتروکاتالیست به پلاتین در این منحنی پالادیوم می‌باشد همچنین عنصر نیکل نیز پیوند قوی با مولکول اکسیژن ایجاد می کند با آلیاژ کردن این دو عنصر می توان از طریق اثر هم افزایی

الکتروکاتالیز اکسیژن یکی از چالش‌های اساسی بسیاری از سیستم‌های مبدل انرژی از قبیل پیل‌های سوختی، صنعت کلروقلیا و باتری‌ها می‌باشد. در این سیستم‌ها واکنش احیای اکسیژن مرحله تعیین کننده سرعت واکنش می‌باشد. اصلی ترین کاتالیست برای واکنش احیای اکسیژن پلاتین است ولی قیمت بالا، کمیاب بودن و پایداری پایین در محیط قلبایی مانع از تجاری سازی آن می‌شود. بنابراین لازم است تا الکتروکاتالیست های ارزان و پایدار جدیدی جایگزین پلاتین شود.

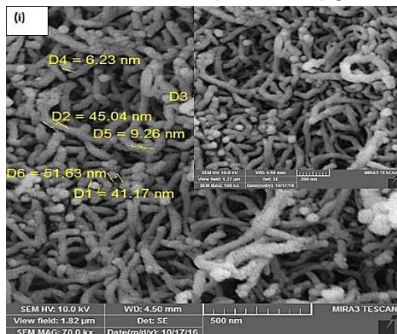
نتایج و بحث

مورفولوژی سطح الکتروکاتالیست ها

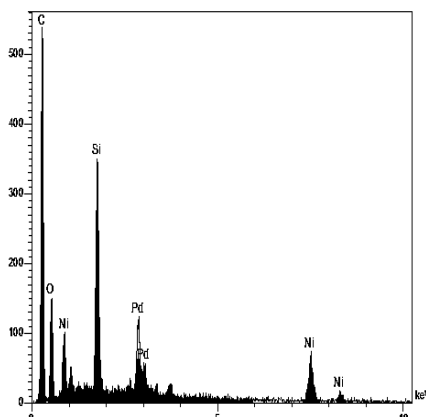
مورفولوژی سطحی الکتروکاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از تکنیکی های SEM, TEM, EDX مطالعه شد نتایج حاصل از مطالعات مورفولوژی نشان دهنده ترسیب یکنواخت نانوذرات بر روی بستر MWCNTs و سنتز موفقیت آمیز نانوکاتالیست ها با درصد وزنی ۲۰٪ می باشد [2].



شکل ۲- تصویر TEM الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs



شکل ۳- تصویر SEM الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs



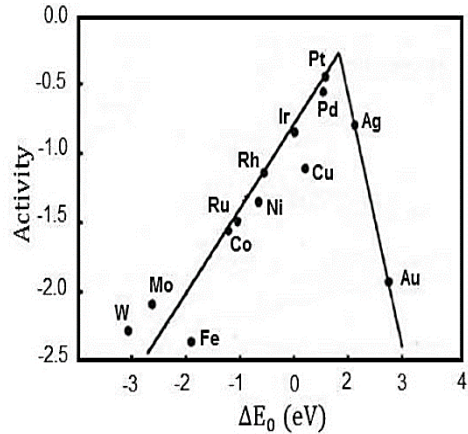
شکل ۴- تصویر EDX الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs

نتایج حاصل از مطالعات XPS نانوکاتالیست

Ni-Pd/MWCNTs نشان دهنده پیک مشاهده شده در ۸۵۵ eV

دو عنصر سرعت واکنش احیای اکسیژن را به طور موثری بالا

برد [1].

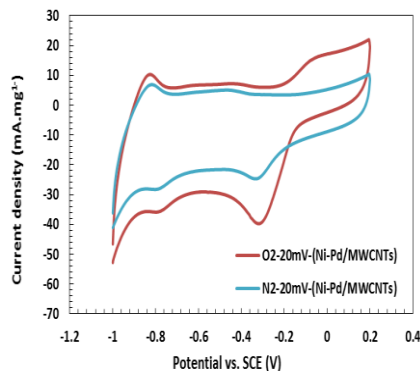


شکل ۱- منحنی ولکانو برای فلزات نجیب

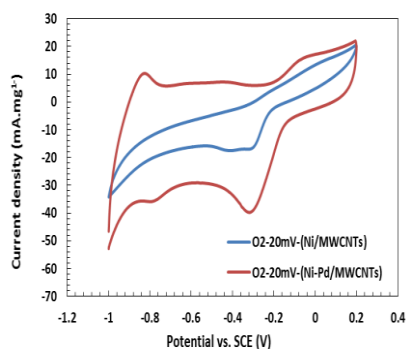
بخش تجربی

نیکل کلرید (99% NiCl_2)، پالادیوم کلرید (PdCl_2) (99%) سدیم بورهیدرید (99.99% NaBH_4)، از شرکت سیگما آلدردیج خریداری شد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs 99%) از شرکت Cabot خریداری شد. ۸۰ میلی گرم از MWCNTs را در آب دیونیزه و در حمام التراسونیک به مدت ۲ ساعت دیسپرس شده بعد ۲۰٪ وزنی نمک‌های فلزی به محلول سوسپانسیون اضافه گردید و دوباره به مدت ۲ ساعت در حمام التراسونیک قرار داده شد تا کاملاً دیسپرس شود، سپس ۲۰ برابر مول فلزی سدیم بورهیدرید در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و به سوسپانسیون به صورت قطره قطره اضافه شد تا یون‌های فلزی احیا شود جوهرهای سنتز شده در مرحله بعد صاف شده و با آب دیونیزه شستشو داده شد و خشک گردید. ۵ میلی گرم از پودر جوهر در ۰/۸ میلی لیتر آب دیونیزه، ۰/۵ میلی لیتر ایزوپروپیل الکل دیسپرس شد و ۳ میکرولیتر از جوهر بر روی کربن شیشه ای قطره گذاری شد و در دمای اتاق خشک گردید در مرحله آخر تست‌های الکتروشیمیایی سه الکترودی با الکتروود کار کربن شیشه ای، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود رفرنس کالومل در محیط قلیایی سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار انجام شد.

های سنتز شده در دو محیط اشباع از گاز اکسیژن و نیتروژن و در محلول سود ۰/۱ مولار انجام گرفت. براساس نتایج بدست آمده از مطالعات ولتامتری چرخه‌ای اورولتاژ واکنش احیای اکسیژن بر روی نانوکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs نسبت به پلاتین/کربن به اندازه ۱۰۰ میلی ولت و دانسیته جریان بالایی را نشان می دهد [2].



شکل ۵- نتایج ولتامتری چرخه ای الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs در دو محیط اشباع از گاز اکسیژن و نیتروژن

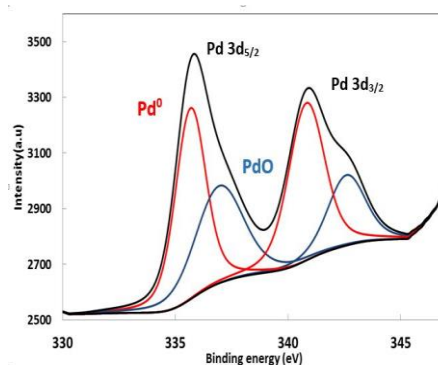
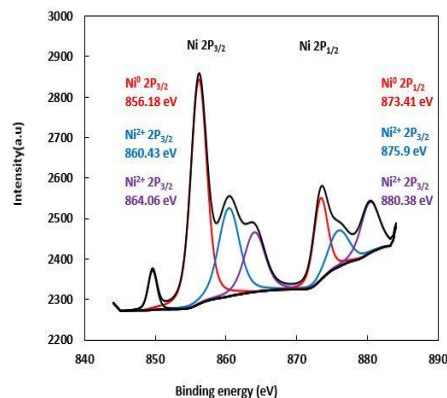
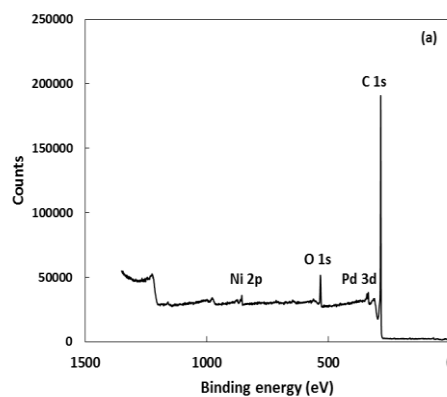


شکل ۶- مقایسه منحنی های ولتامتری چرخه ای الکتروکاتالیست Ni/MWCNTs و Ni-Pd/MWCNTs در محیط اشباع از گاز اکسیژن و در سرعت اسکن ۲۰ mV

امپدانس الکتروشیمیایی

با توجه به منحنی‌های نایکوئیست بدست آمده دو نیم دایره در فرکانس های بالاتر و پایین تر ظاهر شده است. نیم دایره کوچکتر در فرکانس های بالاتر را می توان به انتقال بار متناسب با واکنش ORR نسبت داد و نیم دایره بزرگتر در فرکانس های کوچکتر نیز مربوط به انتقال جرم می باشد. وقتی از پتانسیل ۰/۱- به سمت پتانسیل ۰/۳- می رویم محدودیت انتقال جرم برای گاز اکسیژن آشکارتر شده و

مربوط به Ni 2p می باشد. برای پالادیوم در eV ۳۳۶/۵۳ مربوط به Pd 3d می باشد. برای طیف C 1s پیک eV ۲۸۵/۲ مربوط به گروه C-C در شکل ۵ می باشد [2].

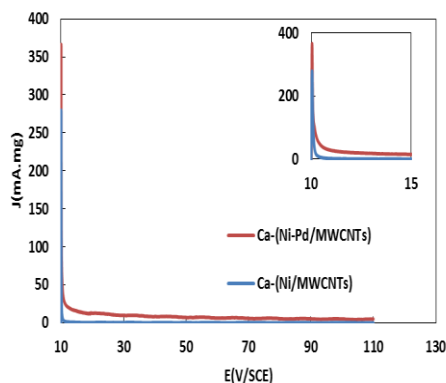


شکل ۵- نتایج xps الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs

مطالعات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست

ولتامتری چرخه ای

به منظور مطالعه رفتار الکتروکاتالیستی احیای اکسیژن توسط نانوکاتالیست سنتز شده، از روش های مختلف الکتروشیمیایی سه الکترودی استفاده گردید. مقایسه رفتار الکتروشیمیایی کاتالیست



شکل ۶- مقایسه منحنی های کرومپرومتری الکتروکاتالیست Ni/MWCNTs و Ni-Pd/MWCNTs

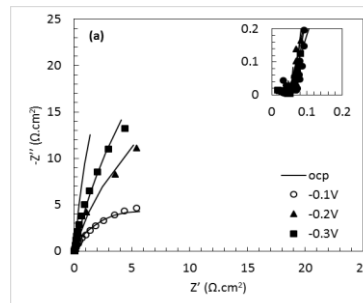
نتیجه گیری

الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs فعالیت بالایی را برای واکنش احیای اکسیژن نشان می دهد. حضور مقداری از پالادیوم نیز منجر به افزایش عملکرد این الکتروکاتالیست به علت اثر هم افزایی این دو نانو ذره شده است. همچنانکه نتایج نمودارهای CV, EIS, CA نشان می دهد الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs عملکرد بهتری برای کاتالیز واکنش احیای اکسیژن دارد. مطالعات مورفولوژی سطح نیز موید ترسیب یکنواخت نانوذرات بر روی بستر و اندازه نانوذرات در اشل نانو و زیر ۱۰۰ نانومتر می باشد.

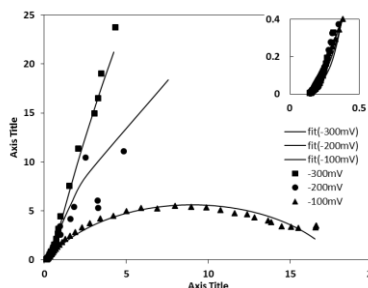
منابع

- [1] Hosseini, Mir Ghasem, and Parisa Zardari. "Electrocatalysis of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube supported Ru-based catalysts in alkaline media." *International Journal of Hydrogen Energy* 41.21 (2016): 8803-8818.
- [2] Hosseini, M. G., and P. Zardari. "Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt-Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media." *Applied Surface Science* 345 (2015): 223-231.
- [3] Zhong, Xing, et al. "PtPd alloy embedded in nitrogen-rich graphene nanopores: High-performance bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and oxygen reduction." *Carbon* 114 (2017): 740-748.
- [4] Wang, Ying, et al. "Doped fullerene as a metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: A first-principles study." *Carbon* 114 (2017): 393-401.

در نتیجه قطر نیم دایره بزرگتر (مقاومت انتقال جرم) افزایش یافته است [3].



شکل ۷- نتایج امپدانس الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs در محیط اشباع از گاز اکسیژن



شکل ۸- نتایج امپدانس الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست Ni/MWCNTs در محیط اشباع از گاز اکسیژن

کرومپرومتری

پایداری الکترودهای مختلف سنتز شده به روش کرومپرومتری مطالعه گردید. سیستم سه الکترودی محلول سود ۰/۱ مولار و اشباع از اکسیژن پتانسیل ثابت ۰/۲- اعمال گردیده و جریان عبوری از الکترودها در مدت زمان ۵۰۰ ثانیه ثبت گردیده است. دانسیته جریان های بدست آمده، ۳۴۵ میلی آمپر برای الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs و ۲۹۴ میلی آمپر برای الکتروکاتالیست Ni/MWCNTs نشان دهنده عملکرد بهتر الکتروکاتالیست Ni-Pd/MWCNTs می باشد [4].

Synthesis, characterization and electrochemical investigation of catalyst ink based on Ni nanoparticles supported on MWCNTs as oxygen reduction reaction catalyst

*Corresponding author: Alireza.Mirzaei@gu.ac.ir, Farrokh.Hoseinzadeh@gu.ac.ir
Iran, Tabriz, University of Tabriz, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry, Industrial Electrochemistry Lab, Phone 041-33340191, Fax 041-3334019, Zip code 5166616471

Abstract:

The present research work Nickel-based electrocatalysts on substrates MWCNTs were successfully synthesized by using NaBH_4 reduction, and their electrocatalytic activity was evaluated in alkaline media. Morphology and surface analysis studies with SEM, TEM, EDX, and XPS methods. The SEM analysis show rod-like morphology with a diameter in the nano meter range and length varying in some micro-meter. The TEM images showed the increase of nano tube diameter after catalyst deposition. The EDX analysis reveals the presence of (Ni: MWCNTs) (20:80) wt%. Synthesized electrocatalysts studies with electrochemical methods such as CV, EIS and CA. The CV results confirmed that the Ni-Pd/MWCNTs electrocatalysts caused by an E onset shift to more positive positions, indicating that the good performance of Ni-Pd/MWCNTs electrocatalyst also have the lowest mass transfer resistance and improved the Overvoltage than platinum-carbon as much as 100 mV at 0.1M sodium hydroxide electrolyte.

Keywords: Electrocatalyst; Nickel alloy; Chloro- alkali; ORR; EIS

کارایی جلبک اسپروژیر در حذف آلاینده رنگی Direct Black 38 از آبهای آلوده به روش تخریب زیستی و بهینه سازی فرآیند به کمک روش رویه پاسخ

پریسا نجفی^۱، کامبیز سیدی^{۱*}

۱- گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده

مواد رنگزای سنتزی گروهی از آلاینده‌ها هستند که به طور گسترده در صنایع نساجی کاغذ سازی چاپ و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مشخص گردیده است که روش‌های سنتی تصفیه پساب‌های که حاوی مواد رنگزای نساجی سنتزی هستند به خاطر پایداری شیمیایی این آلاینده‌ها غیر موثر می‌باشند لذا در سال‌های اخیر تصفیه بیولوژیکی با استفاده از میکرو و ماکروارگانسیم‌های مختلف به عنوان روش مناسب برای حذف آلاینده‌های مختلف اعم از آلی و غیر آلی مورد توجه قرار گرفته است در این پروژه کارایی جلبک در فرایند رنگردایی ماده رنگزای Direct black 38 موجود در آب‌های آلوده برخی صنایع رنگرزی بررسی شده و تاثیر عوامل مختلف اعم از مقدار اولیه جلبک غلظت اولیه ماده رنگزا جریان سیال مقدار شوری و pH در فرایند رنگردایی مورد بررسی قرار گرفته است. و بهینه سازی فرآیند با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (روش رویه پاسخ) مورد مطالعه قرار گرفته است. بررسی‌های اسپکتروفوتومتر نشان دادند که در شرایط بهینه مربوط به مقدار اولیه جلبک ۷٫۵ گرم $pH=2$ ، زمان ۴۵ دقیقه، جریان سیال ۱٫۳۶۵، برای ۱۰ ppm از ماده رنگی Direct black 38 راندمان حذف ۸۵٪ تعیین گردید.

کلمات کلیدی: جلبک اسپروژیر، Direct black 38، روش رویه پاسخ

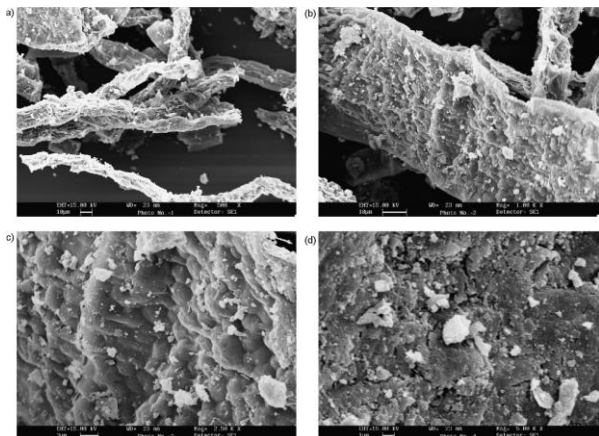
مقدمه

بنابراین هر چقدر تعداد و نوع جلبک‌ها تغییر می‌کند بر تمامی ارگانسیم‌های موجود در زنجیره از جمله ماهی تأثیر می‌گذارد. جلبک‌ها می‌توانند موجب طعم و بوهای در آب شوند. در حقیقت، تعداد زیادی از جلبک‌ها با طعم و بو مرتبط هستند که انواع متنوعی دارند [۱]. عناصر ورودی خانگی و شهری به منابع آبی شامل پاتوژن‌ها، مواد مغذی، جامدات معلق، نمک‌ها، مواد اکسیژن خواه می‌باشند. یکی از منابع عمده آلودگی آب، تخلیه کنترل نشده فاضلاب انسانی است در حالیکه برخی کشورها، سرمایه‌گذاری کلانی در پروژه‌های تامین آب انجام داده‌اند، بطور کل سرمایه‌گذاری اندکی به سیستم‌های زه‌کشی فاضلاب مناسب اختصاص یافته است که منجر به آلودگی مضر منابع آبی، افزایش سیلاب و کاهش مزایای بهداشتی ناشی از سرمایه‌گذاری‌های آبی

جلبک‌ها از تولیدکنندگان عمده در تمامی انواع مجموعه‌های آبی می‌باشند و در آلودگی آب به شیوه‌های متعدد دخیل می‌باشند. اولاً، مواد مغذی جلبکی در آب از طریق بیرون ریزهای آلی می‌تواند رشد گونه‌های جلبک تولیدکننده رشد سطحی متراکم یا توده‌هایی که کیفیت آب را کاهش داده و بر مصرف آن تأثیر می‌گذارند، را به طور گزینشی موجب شود. با این حال جلبک‌های ویژه‌ای در آب آلوده به فاضلاب آلی (حیوانی) رشد می‌کنند که بخش مهمی را در خود تصفیه آنها دارند. برخی از جلبک‌های آلودگی می‌توانند برای ماهیان، بشر و حیواناتی که از آب آلوده استفاده می‌کنند سمی باشند. در حقیقت، جلبک‌ها نقش مهمی را در زنجیره غذایی زیست آبی ایفا می‌کنند و

* Email: K.seyedi@iaut.com

هر بار دو لیتر از محلول Direct black 38 تهیه کرده و از راکتور عبور داده می شود.



SEM photo of algal biomass (*Spirogyra* sp.) at different magnifications: (i) 500x; (ii) 1.0kx; (iii) 2.5kx; (iv) 5.0kx

تعیین متغیرها و سطوح آنها و بهینه سازی داده ها

در پژوهش حاضر بهینه سازی فرایند حذف ماده رنگرزی DB 38 از آب های آلوده با بکارگیری روش رویه پاسخ و بررسی ۵ فاکتور pH محلول، جریان سیال، غلظت اولیه DB 38، مقدار جلبک، زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت با توجه به متغیرها طراحی این آزمایش به روش رویه پاسخ (Response Surface) با استفاده از نرم افزار minitab انجام شد که شامل 32 آزمایش می باشد.

اثر pH بر فرآیند رنگزدایی

یک فاکتور بسیار مهم در قابلیت جذب سطحی و بیولوژیکی pH می باشد. تغییر در مقدار اولیه pH مقدار جذب رنگ DB38 را تحت تاثیر قرار می دهد. فرایندهای بیولوژیکی وابستگی بالایی به pH دارد. فرایندهای بیولوژیکی وابستگی بالایی به pH دارد. با توجه به نتایج به دست آمده از نمودار (۳-۹) با افزایش زمان فرایند در pH های اسیدی راندمان حذف بیشتر می باشد با توجه به اینکه در عملکرد جلبک زنده مکانیسم حذف تجزیه زیستی می باشد و تخریب رنگ توسط آنزیم های برون سلولی و درون سلولی جلبک صورت می گیرد به نظر می رسد که عملکرد این آنزیم ها در pH های اسیدی بهتر بوده و در نتیجه تخریب بیشتری مشاهده می گردد. در حذف رنگ با جلبک نتایج نشان می دهد که در پایین ترین pH (حدود ۲) بالاترین میزان جذب رنگ DB 38

شده است. یافتن یک راه حل برای تصفیه و تخلیه ایمن فاضلاب، چالش دشواری است زیرا مستلزم فرآیندهای تلفیقی است که در آنها ملاحظات مالی، فنی و اقتصادی لحاظ می شوند.

روش کار

با توجه به مشخصات ظاهری و مورفولوژیکی و آنوتومیکی نمونه جلبک که با استفاده از میکروسکوپ نوری بدست آمد جنس جلبک شناسایی شد. آزمایش ها در یک راکتور با جریان برگشتی حاوی محلول رنگی بیومس جلبک مورد نظر انجام گرفت مشخص کردن اثرات عوامل محیطی و عملیاتی بر کارایی حذف رنگ در سیستم جریان برگشتی با تغییر دادن عوامل مورد نظر اعم از غلظت ابتدای ماده رنگرزی (۵۰-۱۰) ppm با تغییر دادن pH (۸-۲) مقدار جلبک (۱۰-۱) gr مقدار نمک (۱۰۰-۲۵) mgr و تغییر دبی (۱۵۴-۱۱۹) انجام پذیرفت. برای انجام آزمایش از نرم افزار minitab استفاده می شود که به این منظور در مرحله اول آزمایش غربالگری انجام می گیرد. در روش طراحی آزمایش Design of perimant آزمایش به گونه ای طرح ریزی می شود که به منظور رسیدن به پاسخ فاکتورها به صورت هم زمان با هم آزمایش می شود چارچوب اصلی طراحی آزمایش بر اساس یک سری طرح های استاندارد است که بر هم کنش بین فاکتورها را به منظور اثری که ممکن است روی یک دیگر داشته باشند در نظر گرفته شده همچنین با تعداد آزمایشات کمتری می توان به نقطه بهینه نهایی رسید.

روش تهیه محلول مورد استفاده

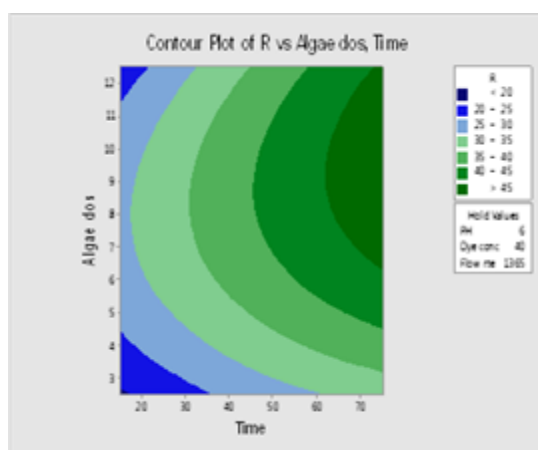
تهیه محلول مادر Direct balck 38

۰/۱ گرم از Direct black 38 را وزن کرده و در یک بالن دو لیتری با آب مقطر به حجم می رسانیم تا محلولی از Direct black 38 با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان محلول مادر حاصل شود سایر محلول های با غلظت های مختلف از آلاینده با استفاده از رقیق سازی از محلول مادر تهیه گردید لازم به ذکر است که در

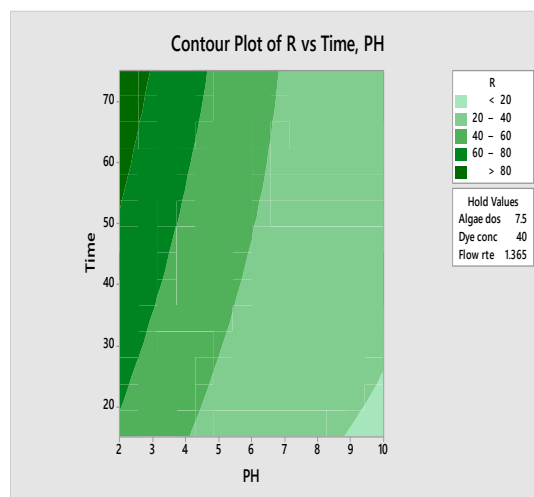
اثر وزن جلبک بر فرآیند رنگزدایی

باتوجه به شکل (۳) و (۴) با افزایش وزن جلبک درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد که این موضوع در ارتباط با افزایش سطح جلبک و افزایش مکان‌های پیوندی می‌باشد که عامل اصلی تجزیه زیستی هستند. در تجزیه زیستی با افزایش مقدار جلبک زنده تعداد سلول‌های تجزیه کننده و به عبارت دیگر میزان آنزیم‌های تخریبی بیشتر می‌شود. از طرفی با افزایش وزن جلبک مقدار رنگ جذب شده در واحد وزن جلبک کاهش می‌یابد که این موضوع در ارتباط با افزایش جایگاه‌های پیوندی در دیواره جلبک و کاهش تعداد مولکول‌های ماده رنگزا می‌باشد. با توجه به شکل‌های (۳) و (۴) وزن مطلوب نمونه جلبکی ۱۲ گرم بدست آمد. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب تا ۱۲ گرم کارایی جذب افزایش می‌یابد زیرا مکان‌های در دسترس برای جذب با افزایش میزان جاذب افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر افزایش مقدار جاذب سطح بیشتری را برای جذب مولکول‌های رنگ روی سطح جلبک ایجاد می‌کند [۴].

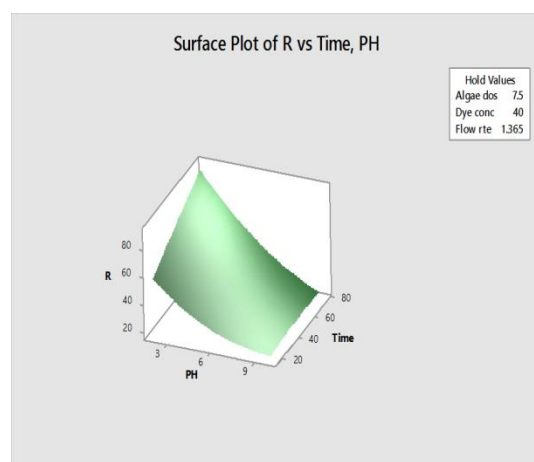
توسط گیاه دیده می‌شود. با افزایش pH و قلیایی شدن محلول میزان حذف رنگ به تدریج کاهش پیدا می‌کند [۲] آن به آن معنی است که رنگزای مستقیم در pH اسیدی با راندمان بالاتری از محلول‌های آبی حذف می‌شود. مکانیسم جذب را می‌توان با توجه به نقطه pH ایزوالکتریک (pH pzc) توجیه کرد. در $\text{pHi} < \text{pHpzc}$ سطح جاذب بار مثبت را جذب می‌کند. جذب کردن بیشتر مولکول‌های رنگ به واسطه جذب الکترواستاتیکی می‌باشد. با توجه به مطالعات قبلی محدودیت ظرفیت جذب مولکول‌های رنگ با افزایش دافعه الکترواستاتیکی در pH بالاتر افزایش می‌یابد. در نتیجه گروه‌های فعال باردار می‌توانند جاذبه قوی الکترواستاتیکی را روی مولکول‌های آنیونی رنگ اعمال کنند [۳].



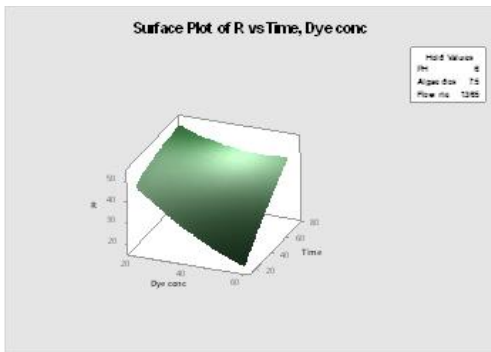
شکل ۳: بررسی تاثیر همزمان مقدار جلبک و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی



شکل ۱: بررسی تاثیر همزمان pH و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی



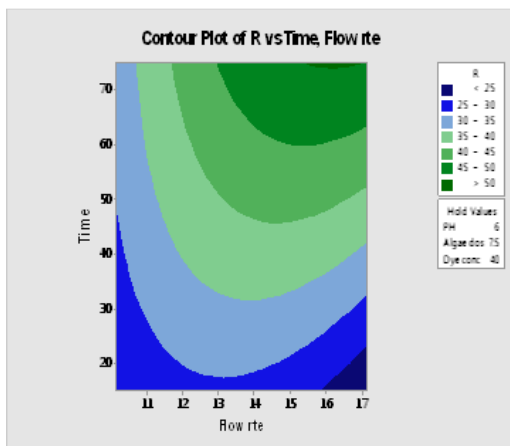
شکل ۲: بررسی تاثیر همزمان pH و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی



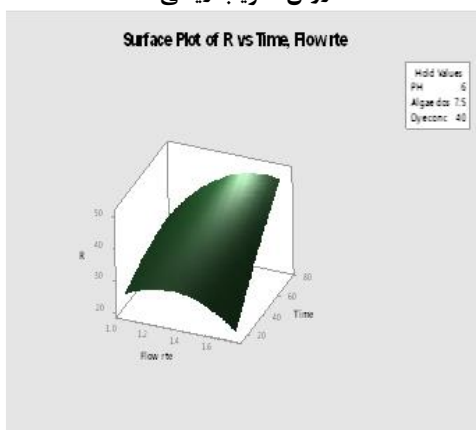
شکل ۶: بررسی تاثیر همزمان غلظت رنگ و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی

اثر جریان سیال بر فرایند رنگزدایی

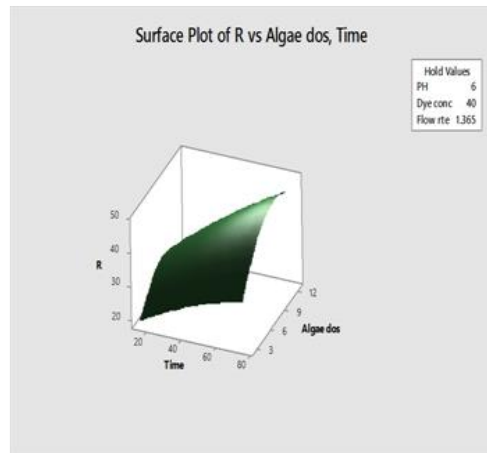
هرچه شدت جریان سیال عبوری کاهش یابد راندمان حذف بیشتر می شود (بالای ۵۰٪) که دلیل آن را چنین می توان توصیف کرد با کاهش سرعت جریان تماس، تماس جلبک با مولکول های آلاینده در واحد زمان افزایش یافته و میزان تخریب آن بیشتر می گردد [۷].



شکل ۷: بررسی تاثیر همزمان جریان سیال و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی



شکل ۸: بررسی تاثیر همزمان جریان سیال و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی

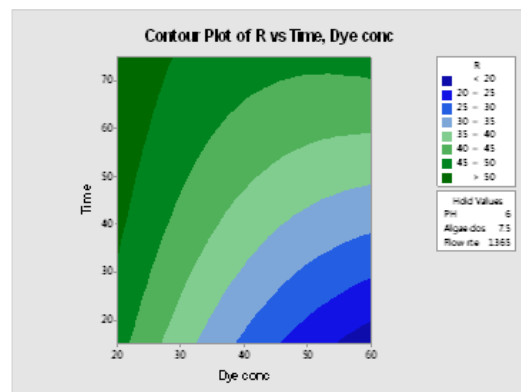


شکل ۹: بررسی تاثیر همزمان مقدار جلبک و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی

اثر غلظت رنگ بر فرآیند رنگزدایی

همانطور که در شکل های (۵) و (۶) مشاهده می شود حذف رنگ در غلظت های بالا کاهش یافته است. دلیل این رفتار به این حقیقت وابسته است که غلظت اولیه رنگ نیروی محرکه مهمی را برای چیره شدن به تمام مقاومت های انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایجاد می کند. بنابراین بالا بودن غلظت ابتدایی رنگ می تواند کارایی فرایند را تا اندازه ای بالا ببرد [۵].

چون میزان جاذب ثابت می باشد بنابراین میزان آنزیم های درون سلولی و بیرون سلولی ثابت است، پس با افزایش غلظت رنگ به دلیل محدود بودن میزان آنزیم، راندمان حذف به تدریج کاهش می یابد. دلیل دیگر این است که بالا بودن غلظت ابتدایی رنگ احتمال برخورد بین مولکول ها رنگ و گونه جلبک را افزایش می دهد [۶].



شکل ۵: بررسی تاثیر همزمان غلظت رنگ و زمان در راندمان حذف به روش تخریب زیستی

$$\begin{aligned}
 &+ 5.54 \text{ PH} * \text{Flow rte} \\
 &+ 0.0183 \text{ Time} * \text{Algae dos} \\
 &+ 0.00958 \text{ Time} * \text{Dye conc} \\
 &+ 0.548 \text{ Time} * \text{Flow rte} \\
 &- 0.0025 \text{ Algae dos} * \text{Dye conc} \\
 &- 2.43 \text{ Algae dos} * \text{Flow rte} \\
 &+ 0.107 \text{ Dye conc} * \text{Flow rte}
 \end{aligned}$$

نتیجه گیری

این تحقیق نشان داد که جلبک اسپروژیر می تواند یک جاذب موثر در حذف رنگزای Direct black 38 باشد استفاده از این جلبک به علت اقتصادی بودن و وفور آن همچنین مقدار جذب قابل توجه از اهمیت خاصی در تصفیه پساب های رنگی حاوی DB38 برخوردار است در مطالعاتی که در این تحقیق انجام شد بهترین بازده حذف رنگ در شرایط بهینه برای جلبک (۱۰ گرم جلبک؛ $\text{pH} = 2$ ؛ غلظت رنگ ۱۰ ppm جریان سیال ۱,۳۶۵ به دست آمد با انجام آزمایشات مختلف مشخص شد که ظرفیت جذب به غلظت اولیه؛ رنگ مقدار جلبک زمان pH و جریان سیال بستگی دارد در آزمایش تکرارپذیری که بر روی جلبک انجام شد این جلبک در سه آزمایش متوالی توانایی مقدار حذف های تقریباً مشابهی از محلول رنگی DB 38 را از خود نشان داد با توجه به این موضوع جلبک سبز اسپروژیر توانایی حذف بیولوژیکی رنگ DB 38 را داراست.

تقدیر و تشکر

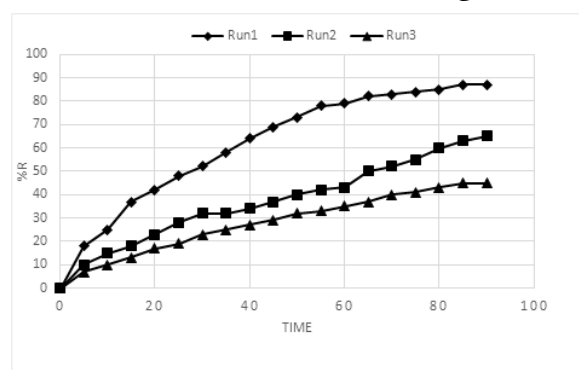
با تشکر از دانشگاه آزاد واحد تبریز و جناب آقای دکتر سیدی که در تهیه این مقاله من را یاری کردند.

منابع

- [1] Sen, B.; Alp, M.T.; Sonmez, F.; Relationship of Algae to Water Pollution and Waste Water Treatment, Water treatment, INTECH, Chapter 14, 2013, 335-354.
- [2] Khataee, A.R.; Dehghan, G.; Optimization of biological treatment of a dye solution by macroalgae. *Cladophora sp* using response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42: 26–33
- [3] Khataee, A.R.; Dehghan, G.; Zarei, M.; Ebadi E.; Pourhassan, M.; Neural network modeling of biotreatment of triphenylmethane dye solution by a green macroalgae, *Chem. Eng.*, 2011, 89: 172-178.
- [4] Khataee, A.R.; Dehghan, G.; Zarei, M.; Ebadi E.; Pourhassan, M.; Biological treatment of a dye solution by macroalgae *Chara sp.*: Effect of

اثر تکرار پذیری در فرایند رنگزدای

بررسی فرایند تکرارپذیری جهت به دست آوردن توانایی جلبک پرسلولی اسپروژیر در فرایند رنگزدایی پیوسته DB38 انجام می گرفت در طی ۳ مرحله تکرار جلبک زنده در هر مرحله با مقدار حذف های تقریباً مشابه مراحل قبل از خود نشان داده این نتیجه را می توان نشانگر اثر انطباق زمانی که جلبک زنده مکرار در معرض رنگ قرار داده شده است دانست با توجه به این موضوع می توان دریافت که جلبک سبز اسپروژیر توانایی حذف بیولوژیکی رنگ DB38 را داراست و مکانیسم عملکرد آن تخریب زیستی است. اگر عملکرد جلبک به صورت تخریب زیستی باشد باید بتواند به طور پیوسته و دائمی آلاینده را حذف نماید زیرا می تواند دائماً آنزیم تولید کند و باعث تخریب آلاینده گردد و اگر مکانیسم فرایند رنگزدایی جذب سطحی بود پس از یک دوره حذف چون جاذب اشباع از آلاینده می شد پس در تکرار فرایند رنگزدایی امکان حذف رنگ وجود ندارد [۸].



مقدار ۱: اثر تکرار پذیری در حذف ماده رنگزا Direct black 38

معادله ریگرسیون به دست آمده

از این معادله می توان بدون اینکه آزمایشی انجام داد در کمترین زمان مقدار راندمان حذف را به دست آورد، فقط با دانستن pH نمونه آلاینده، شدت جریان محلول و زمان کاری راکتور می توان راندمان حذف را محاسبه کرد. این معادله با توجه به شرایط و نتایج آزمایش متفاوت می باشد.

$$\begin{aligned}
 R = &93 - 26.11 \text{ PH} - 0.421 \text{ Time} \\
 &+ 7.57 \text{ Algae dos} - 2.68 \text{ Dye conc} \\
 &+ 107 \text{ Flow rte} + 0.574 \text{ PH} * \text{PH} \\
 &- 0.00146 \text{ Time} * \text{Time} \\
 &- 0.333 \text{ Algae dos} * \text{Algae dos} \\
 &+ 0.0080 \text{ Dye conc} * \text{Dye conc} \\
 &- 51.6 \text{ Flow rte} * \text{Flow rte} \\
 &- 0.0687 \text{ PH} * \text{Time} + 0.138 \text{ PH} * \text{Algae dos} \\
 &+ 0.1719 \text{ PH} * \text{Dye conc}
 \end{aligned}$$

operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling, *Bioresour. Technol.*, 2010, 101: 2252–2258.

- [5] Daneshvar, N.; Ayazloo, M.; Khtae, A.R.; Pourhassan, M.; Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp., *Bioresour. Technol.*, 2007a, 98: 1176–1182.
- [6] Daneshvar, N.; Khataee, A.R.; Rasoulifard M.H.; Pourhassan, M.; Biodegradation of Dye Solution Containing Malachite Green: Optimization of Effective Parameters Using Taguchi Method, *J. Hazard. Mater.*, 2007b, 143: 214-219.

جذب یون آرسنیک توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین-اکسید آهن

سمیرا سادات غلامپور^{۱*}، دکتر رامین ظفر مهربان^۲

۱- گروه شیمی، واحد گرگان، دانشگاه آزاد اسلامی، گرگان، ایران.

۲- عضو هیات علمی، گروه شیمی، واحد گرگان، دانشگاه آزاد اسلامی، گرگان، ایران.

چکیده

یکی از بزرگترین مشکلات دنیای امروز، کمبود آب و آلودگی منابع آب محیط زیست به فلزات سنگین است. این مطالعه با هدف بررسی میزان حذف یون های آرسنیک توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین و اکسید آهن انجام گردید. این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی حذف یون آرسنیک توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین و اکسید آهن در سیستم جریان ناپوسته صورت گرفت. در این مطالعه متغیرهای آزمایش شامل pH، جرم جاذب، غلظت اولیه آرسنیک و زمان واکنش، بررسی شد. غلظت یون های آرسنیک با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب آرسنیک بر روی نانوکامپوزیت، به پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس واکنش وابسته است. با افزایش pH و غلظت اولیه و زمان راندمان زیاد شده است. راندمان بهینه حذف، در pH برابر ۷/۵، دوز جاذب ۳ گرم در لیتر و زمان تماس ۲۰ دقیقه بدست آمد. این و ترتم جذب آرسنیک بوسیله نانوکامپوزیت پلی آنیلین و اکسید آهن از مدل فرندلیچ تبعیت میکرد. بهترین مدل سینتیک جذب آرسنیک در این مطالعه، مدل شبه مرتبه دوم نشان داده شد. در این مطالعه مشخص شد که نانوکامپوزیت پلی آنیلین و اکسید آهن توانایی بالایی برای حذف آرسنیک دارد و میتواند به عنوان یک جاذب ارزان مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه ها: آرسنیک، جذب، پلی آنیلین، اکسید آهن، سینتیک

مقدمه

سمی است که باعث آسیب به کلیه و اختلال در آن، فشار خون بالا، شکستگی استخوان و تخریب گلبول های قرمز خون میشود [۱] و به واسطه تحریک و خاصیت

آلودگی رو به افزایش فاضلاب شهری و صنعتی به فلزات سمی در اثر توسعه و رشد صنایع مسئله نگران کننده های در سطح جهان ایجاد نموده است. آرسنیک از جمله فلزات

ودوستدار محیط زیست مورد استفاده قرار گیرند [۱۵] خرما یک محصول با ارزش بوده که معمولاً در مناطق خشک و نیمه خشک جهان تولید میشود، هسته خرما یک محصول جانبی از درخت خرما به حساب می آید و معمولاً دور انداخته میشود یا اساساً به عنوان غذای حیوانات بکار میرود.

بخش تجربی

موادها و روش ها

سترنانو کامپوزیت پلی آنیلین-اکسید آهن

محلول AOT به غلظت 0/01 M در آب تهیه شده واز آن به عنوان امولسی فایرو محیط میکرو امولسیون، استفاده شده است. در 100 mL از محلول AOT مونومرهای آنیلین تازه تقطیر شده به غلظت 0/025 M اضافه شده و به مدت یک ساعت با هم زن مغناطیسی هم زده شده تا محلول به طور کامل شفاف و یکنواخت به دست آید، به طوری که جداگانه محلول 0/0 5 M آهن کلرید در آب تهیه شده و 50 mL از آن در داخل بورت ریخته شده و با سرعت یک قطره در هرده ثانیه به محلول امولسیون حاوی آنیلین اضافه شده و به مدت ۱۲ ساعت هم زده شده است. سپس رسوب حاصل صاف شده و پس از شستشو با الکل و آب مقطر، به مدت دو ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شده است. رسوب سبز حاصل پلی آنیلین میباشد.

مطالعات جذبی

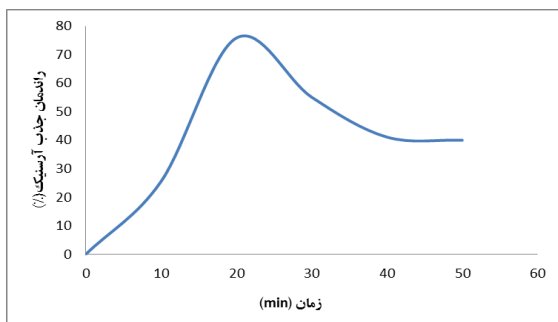
اثر مقدار جاذب

نتایج تأثیر نانوکامپوزیت در دامنه ۰/۰۵ تا ۰/۳ گرم نشان داد که بیشترین مقدار آرسنیک جذب شده زمانی است که ۰/۳

تجمع پذیری، سرطان زایی و جهش زایی، حتی در غلظت های پایین نیز برای موجودات زنده تهدید جدی به شمار میرود [۲] در حال حاضر روش های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی، انعقاد و لخته سازی، شناورسازی، جذب بیولوژیکی و جذب سطحی برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۳،۴] اما عمده این روش ها دارای محدودیت هایی بوده و نیازمند تجهیزات گران قیمت است [۵،۶] از میان روش های گفته شده، روش جذب به عنوان یک روش مناسب برای تصفیه شناخته شده است [۷] و در مقایسه با سایر روش ها، روشی اقتصادی و فناوری آن سازگار با محیط زیست محسوب میشود [۸،۹] در چند دهه اخیر، توسعه روش های مبتنی بر استفاده از جاذب های جدید و ارزان قیمت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱۰،۱۱]. جاذب های ارزان قیمت، جاذب هایی هستند که به فراوانی یافت شده و هزینه آماده سازی آنها پایین است [۱۲] در میان جاذب های بیولوژیکی، مواد کشاورزی به دلیل فراوانی و سادگی در فرایند تولید، از اهمیت ویژه ای برخوردارند [۱۳]. همچنین جاذب های ارزان قیمت دیگری مانند حلزون بی صدف، مواد ضایعات فلزی، زغال پوسته برنج، آلومینای فعال، نمک دریا، پوست زیتون تلخ و چوب درخت ساج به منظور حذف فلزات سنگین به کار گرفته شده است. از جاذب های ارزان دیگر میتوان به تفاله چای، پوسته آفتاب گردان و پوست میوه ها و درختان اشاره کرد. این جاذب ها بطور موفقیت آمیزی برای حذف فلزات سنگین و سایر آلاینده ها استفاده شده اند [۱۴]. محققان به دنبال انتخاب مواد جاذب ارزان قیمتی هستند که بتوانند بعنوان جایگزین های ارزان، در دسترس

اثر زمان تماس

نمودار ۱ تأثیر زمان تماس بر جذب آرسنیک توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین و اکسید آهن را نشان می‌دهد. ۲۵/۵ درصد آرسنیک پس از گذشت ۱۰ دقیقه جذب شده و پس از آن تغییرات جذب افزایش داشت. به عبارتی جذب آرسنیک بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین-اکسید آهن در زمان ۲۰ دقیقه بیشترین جذب را داشته و بعد از آن جذب رو به کاهش است.



نمودار ۳: اثر زمان تماس بر راندمان جذب آرسنیک توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین-اکسید آهن

همدمای جذب

داده های آزمایشی بر سه مدل همدمای فروندلیچ، لانگمویر به شرح زیر برآزش داده شدند.

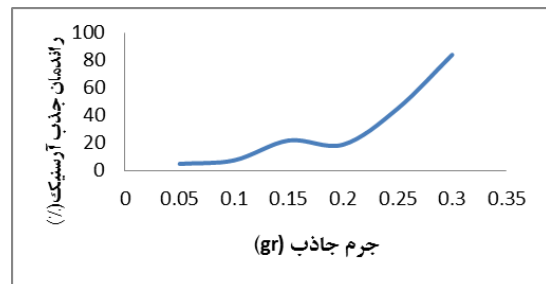
مدل لانگمویر

در مدل لانگمویر فرض بر این است که یک لایه به صورت یکنواخت بر روی مکان های جذبی جذب قرار میگیرد. شکل خطی مدل لانگمویر به صورت معادله ۱ ارائه شده است (کاویتا و نماسیویان ۲۰۰۷، ازترک و بکتاش ۲۰۰۴).

معادله ۱:

$$C_e/q_e = 1/bQ_0 + C_e/Q_0$$

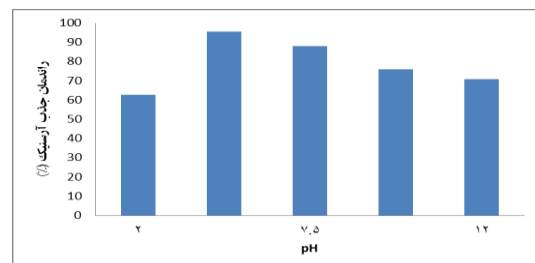
گرم جذب اضافه میشود. در این حالت ۸۴ درصد آرسنیک موجود در محلول جذب شد (نمودار ۳). با افزایش مقدار جذب تعداد مکان های در دسترس برای جذب آرسنیک، افزایش می یابد.



نمودار ۱: اثر جرم جاذب بر راندمان جذب آرسنیک توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین-اکسید آهن

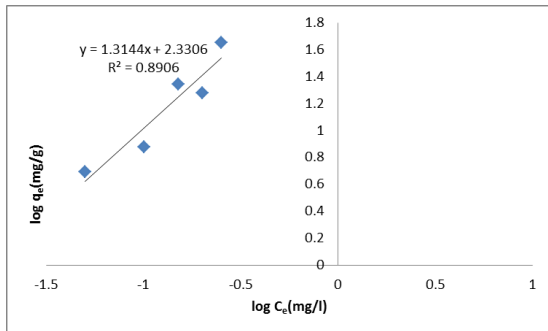
اثر pH

نتایج روند اثر pH بر آرسنیک توسط نانوکامپوزیت (نمودار ۲) بیانگر آن است که مقدار جذب آرسنیک در دامنه pH مورد بررسی (دامنه ۲-۱۲) از ۲ تا ۴ افزایش یافته که این مقدار بدست آمده با توجه به بار سطحی جاذب در pH ذکر شده، در pH=۴ فرآیند جذب از نوع الکترواستاتیکی بوده و بار سطحی جاذب و همچنین بار یون آرسنیک در حالت مناسبی قرار دارد که این امر باعث افزایش کارایی جذب در این محدوده pH می شود.



نمودار ۲: اثر pH بر راندمان جذب آرسنیک توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین-اکسید آهن

همکاران (۲۰۱۲). ثابت های فروندلیچ از شیب خط $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می آید.



نمودار ۵: برازش مدل هم دمای فرندلیچ بر داده های جذب آرسنیک

همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود مدل فروندلیچ با ضریب رگرسیون بیش از ۰/۵ به داده های جذبی برازش پیدا کردند.

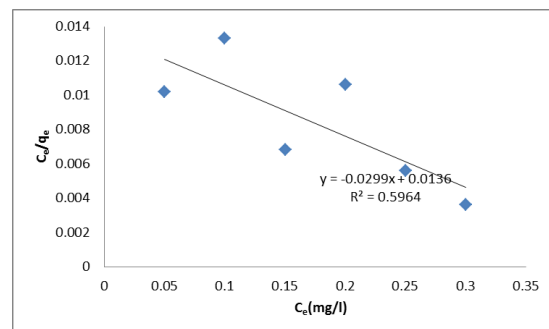
جدول ۱: ضریب رگرسیون مدل های هم دمای جذب

مدل های همدمای جذب	ضریب رگرسیون
لانگمویر	۰/۵۹۶۴
فروندلیچ	۰/۸۹۰۶

سینتیک جذب

سینتیک جذب به منظور مطالعه مکانیسم های کنترل کننده فرآیند جذب، چند مدل سینتیکی مورد استفاده قرار گرفت. مدل ساده تحلیل سینتیکی جذب، معادله شبه مرتبه اول است که توسط لاگرگرین ارائه شده است (دمیرل و

در این معادله q_e مقدار آرسنیک جذب شده بر جاذب (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی (mg l^{-1})، b تعادل ثابت جذب (mg^{-1}) و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب است. ترسیم خط C_e/q_e در مقابل C_e ضرایب جذب را به دست می دهد. نمودار ۴ برازش مدل لانگمویر را به داده های جذبی نشان می دهد.



نمودار ۴: برازش مدل هم دمای لانگمویر بر داده های جذب آرسنیک

مدل فروندلیچ

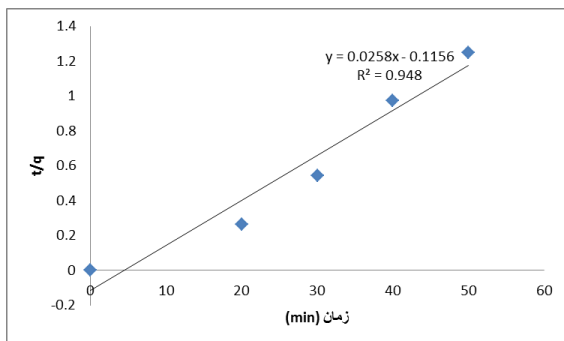
در مدل فروندلیچ فرض بر این است که سطوح جذب ناهمگن هستند و انرژی جذب نیز یکسان نیست. شکل خطی مدل فروندلیچ به صورت معادله ۲ توسط گامودی و همکاران (۲۰۱۲) و دمیرل و گندوزاقلو (۲۰۱۰) بیان شده است

معادله ۲:

$$\log q_e = \log k_f + 1/n \log C_e$$

که در آن k_f و n ثابت های فروندلیچ و به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب هستند k_f ثابت مهمی است که برای اندازه گیری نسبی راندمان جذب استفاده می شود. هر چه n بزرگتر از ۱ باشد نشان میدهد که جذب به نحو مطلوبتری با این معادله قابل توضیح است (گامودی و

مدل به خوبی به داده های آزمایشی برازش پیدا نکرده است.



نمودار ۷: برازش مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بر داده های جذب آرسنیک

نتیجه گیری

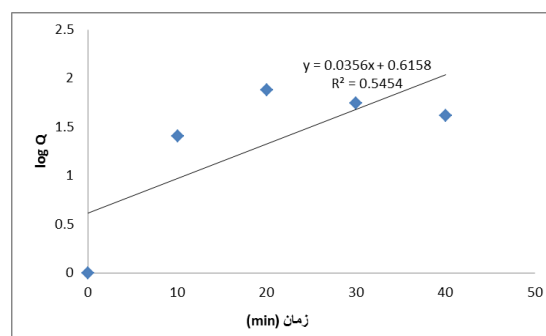
نانوکامپوزیت پلی آنیلین- اکسید آهن جاذبی مناسب و ارزان قیمت برای جذب یون آرسنیک از منابع آب است. نانو کامپوزیت پلی آنیلین- اکسید آهن از موادی با ارزش اقتصادی پایین قابل تولید هستند. نانو کامپوزیت پلی آنیلین- اکسید آهن تولید شده در زمان ۲۰ دقیقه توانایی بیشتری در جذب آرسنیک را دارا بود. فاکتورهای محیطی مثل دما و pH محیط تأثیر زیادی در جذب آرسنیک بر نانو کامپوزیت پلی آنیلین- اکسید آهن دارد همچنین مقدار جاذب نیز یک فاکتور تأثیرگذار است. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به خوبی بر داده های آزمایشی برازش پیدا کرد اما مدل شبه مرتبه دوم، برازش پایینی بر داده های آزمایشی داشت. از بین مدل های همدمما نیز مدل فروندلیچ بهترین مدل لانگمویر و تمکین به داده های آزمایشی برازش داشت.

گندوزاقلو (۲۰۱۰). شکل خطی این مدل توسط دمیرل و گندوزاقلو (۲۰۱۰) و ازترک و بکتاش (۲۰۰۴) استفاده شده است.

معادله ۴:

$$\log Q = \log q_e - k_1 t / 2.303$$

از رسم نمودار لگاریتم Q در مقابل زمان، معادله خط به دست آمده و از طریق معادله خط سایر پارامترهای مدل نیز محاسبه گردید. نمودار ۷ برازش داده های آزمایشی را به مدل شبه مرتبه اول نشان میدهد. با توجه ضریب تشخیص ۰/۴۳۱۴ این مدل می تواند مکانیسم عمل جذب را به خوبی نشان دهد.



نمودار ۶: برازش مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بر داده های جذب آرسنیک

شکل خطی معادله شبه مرتبه دوم (معادله ۲) توسط دمیرل و گندوزاقلو (۲۰۱۰) و ازترک و بکتاش (۲۰۰۴) استفاده شده است.

معادله ۵:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

همانطور که در نمودار ۸ مشاهده می شود R₂ محاسبه شده برای این مدل برابر ۰/۰۸۳۴ بوده و به عبارتی این

9) Cerato AB, and Lutenegger AJ, 2002.
Determination of Surface Area of Fine-Grained Soils by the Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Method. *Geotechnical Testing Journal (GTJ)*, ASTM 25: 315-321.

10) Chen B., Zhou D., and Zhu L., Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures., *J. Environmental Science & Technology.*, 2008,42: 5137-5143.

11) Chen B., and Chen Z., Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures., *J. Chemosphere.*, 2009, 76: 127-133.

12) Chen J., Zhu D., and Sun C., Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal., *J. Environmental Science & Technology.*, 2007, 41: 2536-2541.

13) Chen X., Chen G., Chen L., Chen Y., Lehmann J., McBride M B., and Hay A G., Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution., *J. Bioresource Technology.*, 2011, 102: 8877-8884.

14) Chintala R., Mollinedo J., Schumacher TE., Papiernik SK., Malo DD., Clay DE., Kumar S., and Gulbrandson DW., Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis., *J. Microporous and Mesoporous Materials.*, 2013, 179: 250-257.

15) Chun Y., Sheng G., Chiou CT., and Xing B., Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars., *J. Environmental Science & Technology.*, 2004, 38: 4649-4655.

تقدیر و تشکر

سپاس و قدردانی از استاد گرامی که در انجام این پژوهش حامی و مشوق من بودند.

منابع:

1) Acharya J., Sahu J., Mohanty C., and Meikap B., Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, *J. Chemical Engineering.*, 2009, 149: 249-262

2) Afkhami A., Madrakian T., and Karimi Z., The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *J. Hazardous Materials.*, 2007, 144: 427-431.

3) Tofighy M., and Mohammadi T., Nitrate removal from water using functionalized carbon nanotube sheets., *J. Chemical Engineering Research and Design.*, 2012, 90: 1815-1822.

4) Beesley L., and Marmiroli M., The immobilisation and retention of soluble arsenic., *J. Environmental Pollution.*, 2011, 159: 474-480.

5) Bhatnagar A., Ji M., Choi YH., Jung W., Lee SH., Kim SJ., Lee G., Suk H., Kim HS., and Min B., Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon., *J. Separation Science and Technology.*, 2008,43: 886-907.

6) Bhattacharyya KG., and Sharma A., Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder., *J. Dyes and Pigments.*, 2005, 65: 51-59.

7) Bryan NS., and van Grinsven H., The role of nitrate in human health. *Advances in Agronomy.*, *J. Dyes and Pigments.*, 2013, 119: 153-182.

8) Cengeloglu Y., Tor A., Ersoz M., and Arslan G., Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud., *J. Separation and Purification Technology.*, 2012, 51: 374-378.

بررسی اثر pH بر خواص حفاظت خوردگی ممانعت کننده نیتريت در محلول کلريد سدیم با روش پلاريزاسيون دينامیکی

حسین خانی^۱، رضا عارفی نیا^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی.

چکیده: در این تحقیق، مکانیسم بازدارندگی از خوردگی یون نیتريت روی فولاد کربنی A106 در محلول نمکی حاوی ۳۰۰ ppm یون کلر با pH های مختلف با استفاده از روش پلاريزاسيون دينامیکی در دمای محیط بررسی شده است. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول، وضعیت خوردگی از حالت اکتیو به پسیو تغییر می یابد. مقاومت در برابر خوردگی از هر دو منظر خوردگی یکنواخت و خوردگی حفره ای افزایش یافته است. این رفتارها به تشکیل لایه محافظ پایدار $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در محیط قلیایی مرتبط شد.

واژه های کلیدی: فولاد کربنی، بازدارنده خوردگی، نیتريت، پلاريزاسيون دينامیکی.

مقدمه

های قلیایی مورد بررسی قرار گرفته است و درباره تاثیر تغییرات pH بر رفتار بازدارندگی کربن استیل تحقیق انجام نشده است. هدف این تحقیق ارزیابی تاثیر pH بر روی خوردگی فولاد کربنی A106 در محلول دارای ۶۰۰ ppm نیتريت و ۳۰۰ ppm یون خورنده کلر می باشد. غلظت انتخاب شده برای نیتريت بر اساس بررسی منابع علمی به عنوان یک غلظت بهینه و غلظت کلر نیز براساس شرایط حاد خوردگی در سیستم های برج های خنک کننده می باشد [۳]. رفتار بازدارندگی نیتريت با استفاده از روش پلاريزاسيون دينامیکی بررسی شده است.

بخش تجربی

هر سه ماده سدیم نیتريت به عنوان بازدارنده، سدیم هیدروکسید به عنوان عامل قلیایی کننده، سدیم کلرید به عنوان عامل خورنده از شرکت مرک خریداری شد. الکتروود کار از فلز کربن استیل A106 با ترکیب شیمیایی مطابق جدول ۱ تهیه شد. نمونه های فلزی با استفاده از رزین اپوکسی کاملاً مانع شده تا

خوردگی آهن و آلیاژهای آهنی اهمیت زیادی در کاربردهای صنعتی دارد. به منظور حفاظت از خوردگی فلز روش های مختلفی شامل پوشش دادن، فسفات کردن، حفاظت آندی و کاتدی و استفاده از بازدارنده وجود دارد. یکی از موثرترین و اقتصادی ترین این روش ها در محلول خورنده، استفاده از بازدارنده های خوردگی می باشد [۱و۲].

بازدارنده نیتريت به دلیل قیمت نسبتاً پایین، دارا بودن یک عامل اکسیدی قوی و بازدهی مناسب در محدوده وسیع pH و در حضور یون های کلر، از موثرترین بازدارنده ها جهت کاهش خوردگی فلز کربن استیل در محیط های خورنده بازی، خنثی و اسیدی می باشد. علاوه بر این، مشخص شده است که نیتريت سبب تغییر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) به سمت مقادیر مثبت و کاهش جریان خوردگی (I_{corr}) از طریق تشکیل یک لایه اکسیدی پایدار شامل Fe_3O_4 و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ روی مکان های آندی می شود [۳]. به طور کلی کارایی این بازدارنده بیشتر در محیط-

کاتدی رفتار خطی از خود نشان می‌دهند، به کار گرفته شد. به این ترتیب I_{corr} ، از تقاطع خطوط برون یابی شده شاخه آندی و کاتدی بدست آمد [۴].

نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار پلاریزاسیون دینامیکی برای کربن استیل در محلول حاوی ۶۰۰ ppm نیتريت و ۳۰۰ ppm یون کلر در pH های مختلف و در دمای ۲۵ درجه را نشان می‌دهد.

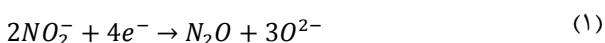
جایی که یک سطح مربعی $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ از فلز باقی بماند. این سطوح با استفاده از سمباده گرید ۶۰، ۱۲۰، ۳۲۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ به ترتیب ساییده شده‌اند، سپس دو بار با آب و استون و در نهایت با آب مقطر مورد شستشو قرار گرفته‌اند.

جهت بررسی تاثیر pH بر رفتار خوردگی کربن استیل، از محلول دارای غلظت ثابت نیتريت و کلر به ترتیب برابر ۶۰۰ و ۳۰۰ قسمت در میلیون در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد استفاده شد. به دلیل اینکه نیتريت در pH کمتر از ۴/۵ تاثیر بازدارندگی

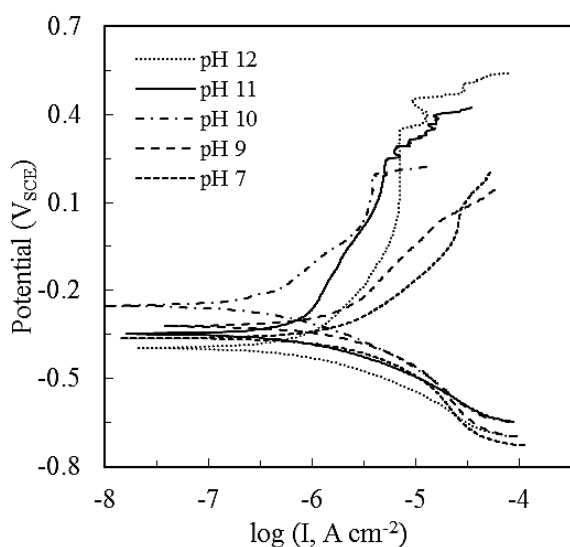
جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فلز کربن استیل

عنصر	کربن	منگنز	فسفر	گوگرد	سیلیسیم	کروم	مس	مولیبدنیم	نیکل	وانادیوم
درصد وزنی	۰/۳۵	۱/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۱۰	۰/۴۰	۰/۴۰	۰/۱۵	۰/۴۰	۰/۰۸

می‌توان فهمید که رفتار خوردگی از pH برابر ۷ تا ۹ بصورت اکتیو و سپس به غیر فعال تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر، تنها در pH های قلیایی امکان ایجاد یک لایه پسیو روی سطح فلز وجود دارد. مکانیسم بازدارندگی نیتريت به صورت جذب روی سطح فلز و آزادسازی یون های اکسیژن تحت یک واکنش کاهشی مطابق واکنش ۱ می‌باشد [۵]:



نداشته و در محیط اسیدی تر به NO و HNO_2 تجزیه می‌شود، بنابراین، اثر این بازدارنده از pH های محیط خنثی تا محیط های بازی (۷، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲) بررسی شد. برای این منظور از دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات مدل PGSTAT 302N در یک سل سه الکترود حاوی ۱۰۰ میلی لیتر از حجم محلول استفاده شد. در این سیستم، یک میله استوانه‌ای از جنس گرافیت به عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع و از نمونه‌های کربن استیل جهت الکترود کار استفاده گردید. قبل از اندازه گیری تست های الکتروشیمیایی، مقدار پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۹۰ دقیقه به منظور رسیدن سیستم به شرایط پایدار ثبت شد. البته لازم به ذکر است که برای تمامی محلول‌ها، حدود ۱ ساعت بعد از غوطه‌وری نمونه در محلول، OCP به مقدار ثابتی رسید. بررسی های الکتروشیمیایی با روش پلاریزاسیون دینامیکی صورت گرفت. برای پلاریزاسیون دینامیکی محدوده پتانسیل از ۰/۴ ولت پایین تر از OCP تا حدود ۱ ولت بالاتر از OCP با نرخ اسکن ۱ میلی ولت بر ثانیه ثبت شده است. به منظور بررسی کیفی داده های پلاریزاسیون دینامیکی، روش آنالیز تافل جهت محاسبه شیب های آندی (β_a) و کاتدی (β_c) با برون یابی در دامنه حداقل ۱۰۰ میلی ولت دورتر نسبت به E_{corr} که شاخه های آندی و



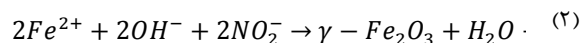
شکل ۱- نمودار پلاریزاسیون کربن استیل در محلول ۶۰۰ ppm نیتريت و ۳۰۰ ppm کلر در pH های مختلف و دمای ۲۵ °C

کنندگی گروه‌های هیدروکسیل بر لایه محافظ می‌باشد، به عبارت دیگر افزایش زیاد غلظت یون‌های هیدروکسیل و نفوذ آن در لایه محافظ سبب تحریک سطح فلز در آزادسازی یون-های Fe^{2+} و افزایش جزئی سرعت خوردگی می‌شود [۸].

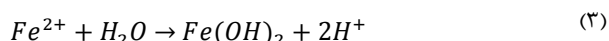
شیب نمودارهای کاتدی (β_c) بیانگر سرعت انجام واکنش-های کاتدی در سطح فلز است. لذا کاهش شیب کاتدی تا pH برابر ۱۰، نشان دهنده افزایش سرعت واکنش‌های احیای نیتريت در سطح فلز است که این خود می‌تواند به تشکیل راحت‌تر لایه محافظ در سطح فلز کربن استیل کمک کند [۸].

شکل ۱ نشان می‌دهد با اسکن و افزایش پتانسیل در مقادیر بالا، جریان خوردگی به یکباره افزایش می‌یابد که به آن نقطه حفره‌دار شدن (pitting point) می‌گویند که در آن لایه محافظ روی سطح فلز بطور کامل شکسته می‌شود. این رفتار به حضور یون‌های کلر در محلول و تاثیر منفی آن بر لایه پسیو مربوط می‌شود. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش pH از مقدار ۱۰ به ۱۲، پتانسیل حفره‌دار شدن (E_p) از ۲۲۵ تا ۳۵۲ میلی ولت افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش مقاومت لایه محافظ در برابر خوردگی حفره‌ای است. این رفتار را می‌توان توسط یک فرآیند جذب رقابتی بین یون‌های کلر و گروه‌های هیدروکسیل روی سطح فلز مربوط کرد. بدین صورت که یون‌های کلر با تشکیل نمک محلول $Fe(Cl)_2$ سبب صدمه به لایه پسیو و افزایش انحلال یون‌های آهن می‌شود در حالیکه برعکس، گروه‌های هیدروکسیل باعث تسهیل در شکل‌گیری فیلم اکسیدی پایدار روی سطح فلز می‌شود [۹ و ۷]. لذا افزایش غلظت گروه‌های هیدروکسیل سبب تاثیر مثبت بر رفتار حفاظت از خوردگی حفره‌ای نیتريت روی سطح کربن استیل می‌شود.

در این حالت یون‌های O^{2-} سبب اکسیداسیون و تبدیل یون‌های آهن (Fe^{2+}) به سه ظرفیتی (Fe^{3+}) و در نتیجه تشکیل یک لایه محافظ پایدار از نوع اکسید آهن ($\gamma-Fe_2O_3$) طبق واکنش ۲ در سطح مشترک فلز - محلول می‌شود [۳]:



مکانیسم فوق نشان می‌دهد که یون‌های OH^- نیز همانند یون‌های نیتريت نقش مهمی در تشکیل لایه محافظ در سطح فلز برعهده دارند. به همین دلیل امکان تشکیل لایه پسیو در pH‌های بالا بیشتر است. از طرفی دیگر رفتار اکتیو خوردگی کربن استیل در حضور نیتريت در pH‌های کمتر از ۱۰ بدلیل تداخل در توسعه فیلم $\gamma-Fe_2O_3$ روی سطح کربن استیل است که می‌تواند به دو دلیل اصلی مرتبط شود: (الف) غلظت کم گروه‌های هیدروکسیل در محلول خنثی و (ب) حضور یون Cl^- به عنوان یون خورنده که مانعی در برابر رشد فیلم پسیو می‌باشد [۶]. با توجه به این مفاهیم انتظار می‌رود که مکانیسم حفاظت از خوردگی سطح فلز در pH‌های پایین بیشتر بدلیل تشکیل یک لایه اکسیدی آهن دو ظرفیتی طبق واکنش ۳ باشد که مقاومت کمتری نسبت به لایه پایدار اکسیدی مگمایت ($\gamma-Fe_2O_3$) دارد [۷]:



نتایج حاصل از آنالیز تافلی نمودارهای پلاریزاسیون در جدول ۲ ارائه شده است. براین اساس مشخص می‌شود که با افزایش pH از محدوده خنثی (۷) به قلیایی (۱۰) مقدار E_{corr} به سمت مقادیر مثبت‌تر میل می‌کند و جریان خوردگی نیز کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به مکانیسم حفاظت آندی بازدارنده نیتريت و تمایل به تشکیل یک لایه محافظ در سطح فلز با توجه به واکنش ۱ مرتبط دانست، به عبارت دیگر هر چه غلظت یون‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد، ضخامت و استحکام لایه محافظ در سطح فلز نیز بیشتر می‌شود. اگرچه با افزایش بیشتر pH تا مقدار ۱۲، پتانسیل خوردگی کاهش و جریان خوردگی نیز تا حدودی کم شده است که احتمالاً بدلیل اثر اکسید

pipelines in synthetic tap water, *Corros. Sci.*, **2012**, 64: 105-114.

[4] Stern M., Geary, A.L., Electrochemical Polarization, *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, 104: 56-63.

[5] Hayyan, M., Sameh, S.A., Hayyan, A., AlNashef, I.M., Utilizing of sodium nitrite as inhibitor for protection of carbon steel in salt solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7:6941-6950.

[6] Valcarce, M.B., Vazquez, M., Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions, *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, 115:313-321.

[7] Kruger, J., The nature of the passive film on iron and ferrous alloys, *Corros. Sci.*, **1989**, 29:149-162.

[8] Alonso, C., Andrade, C., Izquierdo, M., Novoa, X.R., Perez, M.C., Effect of protective oxide scales in the macrogalvanic behaviour of concrete reinforcements, *Corros. Sci.*, **1998**, 40: 1379-1389.

[9] Deyab, M.A., Abd El-Rehim, S.S., Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl⁻ ion, *Electrochim. Acta.*, **2007**, 53:1754-1760.

جدول ۲ - نتایج پلاریزاسیون دینامیکی برای کربن استیل در محلول ۶۰۰ ppm نیتريت و ۳۰۰ ppm کلر در pH های مختلف و دمای ۲۵ °C

E _p (mV _{SCE})	-β _c (mV/dec)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	E _{corr} (mV _{SCE})	pH محلول
-	-۲۱۸	۱/۵۹	-۳۵۹	۷
-	-۱۶۶	۱/۵۴	-۳۲۰	۹
۲۲۵	-۱۵۶	۰/۳۵	-۲۴۵	۱۰
۲۵۱	-۱۵۲	۰/۸۱	-۳۳۲	۱۱
۳۵۲	-۱۷۵	۰/۸۹	-۳۸۶	۱۲

نتیجه گیری

بررسی رفتار حفاظت از خوردگی یون نیتريت بر سطح فلز کربن استیل در مقادیر مختلف pH نشان می دهد که افزایش قلیانیت محیط سبب تاثیر بسزایی در کاهش خوردگی فلز کربن استیل می شود. این تاثیر بیشتر به تشکیل فیلم محافظ پایدار و خواص آن مربوط می شود که بطور کلی با افزایش pH سبب کاهش سرعت خوردگی یکنواخت و افزایش مقاومت فلز در برابر خوردگی خطرناک حفره ای می شود.

تقدیر و تشکر

از آزمایشگاه حفاظت صنعتی پژوهشکده نفت و گاز دانشگاه فردوسی مشهد و شرکت گاز خراسان رضوی جهت فراهم کردن تجهیزات اندازه گیری الکتروشیمیایی تشکر و قدردانی می شود.

منابع

- [1] Ormellese, M., Berra, M., Bolzoni, F., Pastore, T., Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, *Cem. Concr. Res.*, **2006**, 36: 536-547.
- [2] Bommersbach, P., Alemany-Dumont, C., Millet, J.P., Normand, B., Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochim. Acta.*, **2005**, 51: 1076-1084.
- [3] Lee, D.Y., Kim, W.C., Kim, J.G., Effect of nitrite concentration on the corrosion behavior of carbon steel

Investigation the effect of pH on nitrite corrosion inhibition in sodium chloride solution by using potentiodynamic polarization method

Hossein Khani^a, Reza Arefinia^{b*}

^a *M.Sc. Student of chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad*

^b *chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran*

Abstract:

In this research, the inhibition mechanism of nitrite ions on the corrosion behavior of carbon steel A106 in salt solution containing 300 ppm of chloride ions at room temperature and different pH values was studied by using potentiodynamic polarization. The obtained results showed that by increasing the value of solution's pH, corrosion state changes from active to passive and corrosion resistance increases from the aspect of both uniform and pitting corrossions. These results lead to formation of a γ -Fe₂O₃ passive layer in alkaline solution.

Keywords: Carbon steel; corrosion inhibitor; Nitrite; potentiodynamic polarization.

*Corresponding author: arefinia@um.ac.ir

تصفیه آب آلوده به پسماند کارخانه نساجی به کمک کامپوزیت $Ag-Br-Cl-TiO_2$ بر

پایه موردنیت تحت نور مرئی

محسن پادروند*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه مراغه

آدرس ایمیل نویسنده مسئول: mohsenpadervand@gmail.com, padervand@maragheh.ac.ir

چکیده:

بهبود خواص فوتوکاتالیزوری نانو ساختارهای آلی- معدنی با استفاده از روشهای مختلف سنتز و مواد اولیه مناسب شکل دهنده فازهای فعال کاتالیزوری در سالهای اخیر باعث گسترش روزافزون کاربردهای عملی این ترکیبات در جوامع دانشگاهی و صنایع گردیده است. در این میان، اهمیت بکارگیری داربستهای متخلخلی که بهبود ظرفیت جذب سوبسترا توسط فوتوکاتالیزور در محیط را افزایش می دهد بر هیچ کس پوشیده نیست. با هدف صرفه جویی در مصرف انرژی و حذف منابع تابشی مصنوعی در فرایندهای فوتوکاتالیزوری حذف آلاینده ها، تلاش های گسترده ای جهت جابجایی گپ انرژی نیمه رساناهای فعال در ناحیه فرابنفش به سمت ناحیه مرئی و همچنین سنتز نیمه رساناهای فعال در این ناحیه مورد توجه قرار گرفته است. در این پروژه فعالیت کاتالیزورهای نوری کامپوزیت $Ag-Br-Cl-TiO_2$ بر پایه موردنیت فعال در محیط مرئی جهت تخریب نمونه پساب کارخانجات نساجی مورد بررسی قرار گرفت.

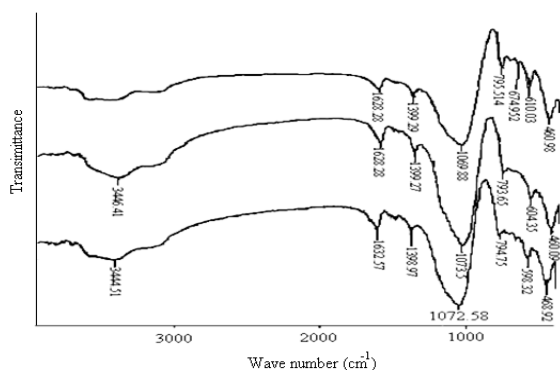
واژه های کلیدی: فوتوکاتالیست، نقره هالید، موردنیت

مقدمه

(Fe_2O_3) و مس اکسید (CuO) و ساختارهای بر پایه نقره نیز به عنوان کاتالیزور نوری استفاده می شوند [۴-۷]. در این بین نشان دادن گونه های فعال فوتوکاتالیزوری بر روی پایه مناسب با مساحت سطح بالا از این نظر که به راحتی میتوان کاتالیست مورد نظر را مورد استفاده مجدد قرار داد از اهمیت بالایی برخوردار می باشد. در این پروژه فعالیت نانوکامپوزیت حاوی گونه نقره کلرید (برمید)-تیتانیم دی اکسید بر پایه زئولیت موردنیت جهت تخریب نمونه پسماند مربوط به کارخانجات نساجی مورد مطالعه قرار می گیرد.

بخش تجربی

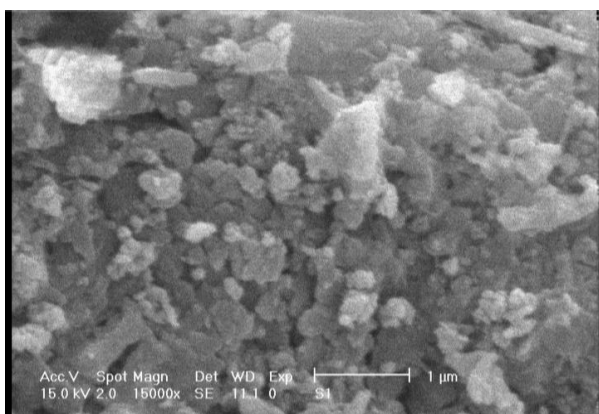
از میان ترکیباتی که به عنوان کاتالیزور نوری عمل می کنند، تیتانیوم دی اکسید تنها ماده ی صنعتی حال حاضر است؛ اما این ماده در محدوده ی نور فرابنفش فعال است و این بخش از نور تنها ۴٪ از نور خورشیدی را که به زمین می رسد تشکیل می دهد؛ بنابراین لازم است این کاتالیزور نوری به نحوی اصلاح شود تا در محدوده ی نور مرئی نیز فعال باشد و یا از کاتالیزور نوری کارآمدتری استفاده شود [۱-۳]. علاوه بر تیتانیوم دی اکسید، سایر اکسیدهای فلزی از قبیل روی اکسید (ZnO)، زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2)، تنگستن تری اکسید (WO_3)، کادمیوم سولفید (CdS)، روی سولفید (ZnS)، کربن نیتريد (C_3N_4)، هماتیت



شکل ۲

پیوندهای نقره-هالید و نقره-تیتانیم نسبت داده میشوند.

آنالیز مورفولوژی نمونه های سنتز شده با تصاویر SEM مورد بحث قرار گرفت. نتایج مربوطه در شکل ۳ ارائه گردیده است. همانگونه که از تصاویر ارائه شده پیداست، گونه های فعال فوتوکاتالیزوری به صورت یکنواخت خلل و فرج پایه ها توزیع شده و میانگین اندازه نانوذرات برای ساختارهای بر پایه موردنیت برابر ۹۰ نانومتر میباشد.

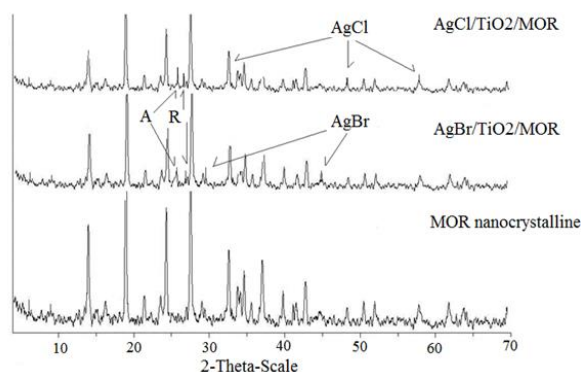


نانو کریستال های زئولیت موردنیت به روش هیدروترمال و در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد با زمان سنتز ۲۴ ساعت تهیه گردیدند. از پیش ماده TITTP و نقره نترات و CTAC و CTAB با کوپل روشهای سل-ژل و همرسوبی شیمیایی نانو کامپوزیت نهایی Ag-Br-Cl-TiO₂ بر پایه موردنیت سنتز و جهت استفاده بعدی پودر گردید.

نتایج و بحث

شناسایی ساختارها

تصاویر XRD نمونه های تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده اند. همانگونه که مشخص است، پیک های مشخصه صفحات کریستالی زئولیت موردنیت، پیک های مشخصه فازها آناتاز و روتیل و TiO₂ و همچنین پیکهای مربوط به نقره هالید ها مشخص گردیده است. الگوهای XRD به خوبی موید سنتز موفق گونه های مورد نظر بوده است.

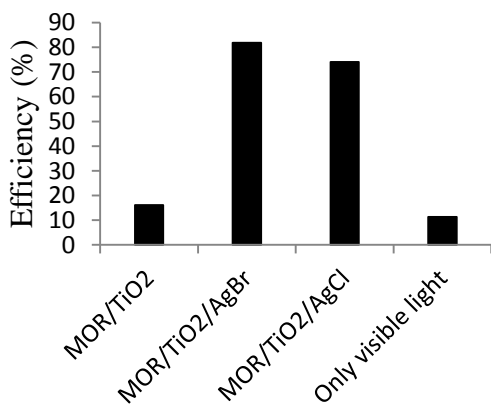


شکل ۱

نتایج حاصله مربوط به آنالیز FTIR در شکل ۲ نشان داده شده است. دو نوار پهن در ۱۶۵۴ و ۳۴۰۰ به مولکولهای آب جذب شده درون ساختارها نسبت داده میشود. دو پیک در ۶۴۰ و ۹۲۱ به گونه های نقره هالیدها مربوط می باشند. همچنین نوار قوی در ناحیه ۶۴۰ و ۱۴۹۰ به ارتعاشات کششی بترتیب

سطح، این گونه ها فعال گردیده و الکترون از نوار والانس به نوار هدایت منتقل می گردد. زوج الکترون حفره بر روی سطح با گونه های موجود در محیط آبی نظیر اکسیژن مولکولی و گروه های هیدروکسید موجود در محیط واکنش داده و رادیکال هایی نظیر $O_2^{\cdot-}$ و OH تولید می کنند که رادیکالهای مذکور قابلیت تخریب ساختار شیمیایی آلاینده های ارگانیک و پیوند های حیاتی در ارگانسیم ها را دارا می باشند. همچنانکه از شکل ۴ قابل برداشت می باشد، نتایج نشان داد نمونه حاوی نقره برمید و تیتانیم دی اکسید فعالیت بالاتری را در تخریب آلاینده از خود نشان می دهد. این امر را می توان به برهمکنشهای الکترونی موثرتر بین نانوذرات نقره برمید و TiO_2 بر روی سطح نسبت داد که به طور موثرتری باز ترکیب الکترون-حفره را به تاخیر می اندازد.

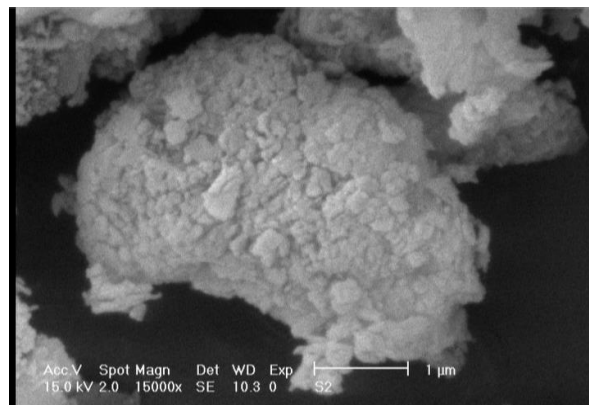
بر اساس مطالعات انجام شده، سرعت واکنشهای فوتوکاتالیزوری حذف ترکیبات رنگی در سیستم های هتروژن عمدتاً از سینتیک مرتبه اول و یا شبه مرتبه اول پیروی می کند.



شکل ۴

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت های فوتوکاتالیزوری نقره-کلرید-برمید-تیتانیم دی اکسید بر پایه موردنیت به روش های شیمیایی سنتز و



شکل ۳

فعالیت فوتوکاتالیستی نانوساختارها

نتایج حاصل از این مطالعه در شکل ۴ ارائه گردیده است. در این مطالعه محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر نمونه رنگ آزو حاوی ۰/۰۲۵ گرم از پودر نانوساختار در دمای ۲۸ درجه سانتیگراد و pH خنثی به عنوان شرایط آزمایشگاهی انتخاب گردید. همانطور که ملاحظه می شود ترکیبات سنتز شده در غیاب منبع نور فعالیت قابل توجهی را از خود نشان نمی دهند که نشان دهنده قابلیت جذب کم آلاینده در خلل و فرج مواد پایه می باشد. بنابراین عمده کاهش جذب و غلظت آلاینده در حضور نانوساختارهای سنتز شده به قابلیت فوتوکاتالیزوری ترکیبات سنتز شده نسبت داده میشود.

بر اساس نتایج حاصله ترکیبات سنتز شده بعد از بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه قادر به تخریب کامل آلاینده از محیط آبی بوده اند. علاوه بر آن، ترکیب نانوساختار با سرعت نسبتاً بالاتری فرایند مذکور را به انجام رسانده است. با توجه تصاویر SEM میتوان دریافت که توزیع نانوذرات فعال نوری بر روی سطح و در خلل و فرج پایه همگن بوده و نانوذرات با توزیع یکنواختی از اندازه بر روی سطح آرایش یافته اند. این خود میتواند عامل قدرتمندی در سرعت بالاتر فرایند کاتالیزوری در حضور این ترکیب باشد.

با جذب فوتون در ناحیه مرئی توسط گونه های فوتوکاتالیزوری نقره-برمید-تیتانیم دی اکسید موجود بر روی

آنالیز گردیدند. فعالیت ترکیبات سنتز شده جهت تخریب نمونه آلاینده حاصل از کارخانجات نساجی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد نمونه حاوی نقره برمید و تیتانیم دی اکسید فعالیت بالاتری را در تخریب آلاینده از خود نشان می دهد. این امر را می توان به برهمکنشهای الکترونی موثرتر بین نانوذرات نقره برمید و TiO_2 بر روی سطح نسب داد که به طور موثرتری باز ترکیب الکترون-حفره را به تاخیر می اندازد.

منابع

- [1] H. How. *J. Chem. Soc.* **17**, 100 (1864)
- [2] P.K. Bajpai, *Zeolite* **6**, 2 (1986)
- [3] L.D. Fernandes, J.L.F. Monteiro, E.F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, A. Carma, *J. Catal.* **177**, **363** (1998)
- [4] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q.Z.A. Sacco, S.L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.* **67**, **19** (2004)
- [5] H. Yamashita, M. Anpo, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7**, 471 (2004)
- [6] H. Yamashita, K. Maekawa, H. Nakao, M. Anpo, *Appl. Surf. Sci.* **237**, 393 (2004)
- [7] S.D. Mo, L.B. Lin, D.L. Lin, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1309 (1994)

Wastewater treatment by using of Ag-Br-Cl-TiO₂ loaded on mordenite composites under visible light

Mohsen Padervand^a

Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Maragheh

Abstract:

Mordenite nanocrystals were synthesized using the hydrothermal method. Sol-gel and deposition methods were utilized to modify the zeolite surface with TiO₂ and then, AgBr or AgCl particles. Photocatalysts were characterized by using FTIR, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy techniques. The activity was evaluated by photodegradation of acid blue 92 as an azo dye. The effect of the silver halide deposition on the photocatalytic behavior of the prepared nanocomposites was studied under visible light and the results were compared. The results showed that AgCl/TiO₂/MOR was more active under UV while with visible source, AgBr/TiO₂/MOR exhibited better photocatalytic performance.

Keywords: ; Photocatalyst; Silver halide; Mordenite

*Corresponding author: mohsenpadervand@gmail.com, padervand@maragheh.ac.ir

تولید و ارزیابی داربست های نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون ، فوق جاذب ها و بتا تری کلسیم فسفات برای مهندسی بافت استخوان

مجید سهرابی^{۱*}، مرجان عباسی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان

۲- استادیار گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان

چکیده: مهندسی بافت، امید فراوانی را برای بازسازی ضایعات استخوانی فراهم آورده است. داربست، ماتریس موقتی برای رشد استخوان است که محیطی اختصاصی برای تکامل بافت فراهم می کند و باعث تسهیل چسبندگی، رشد و تمایز سلولی می شود. در این پژوهش با استفاده از روش الکتروریسی لایه به لایه و پلیمرهای زیست تخریب پذیر، داربست های کامپوزیتی نانولیفی شامل: پلی کاپرولاکتون، فوق جاذب های بی، مثل، پلی وینیل الکل و پلی وینیل پیرولیدون و نانوذره بتا تری کلسیم فسفات که شباهت به بلورهای هیدروکسی آپاتیت طبیعی در استخوان دارد تولید شد. در الکتروریسی از دو نازل که یکی شامل پلی کاپرولاکتون و پلی وینیل پیرولیدون و دیگری شامل پلی کاپرولاکتون، پلی وینیل الکل و بتا تری کلسیم فسفات است به طور متناوب و لایه به لایه بعد از تعیین پارامترهای موثر الکتروریسی استفاده شد. بعد از تهیه داربست، از آزمون های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تورم، تخلخل، خواص مکانیکی (استحکام، ازدیاد طول نسبی و مدول) و رفتار زیست تخریب پذیری در محلول شبیه سازی شده بدن (PBS) به منظور بررسی ویژگی ها و خواص داربستها استفاده شد که نتایج آزمون ها زیست فعالی و خواص مکانیکی مناسب داربست ها را تایید می کند.

واژه های کلیدی: داربست، الکتروریسی، پلی کاپرولاکتون، بتا تری کلسیم فسفات، مهندسی بافت

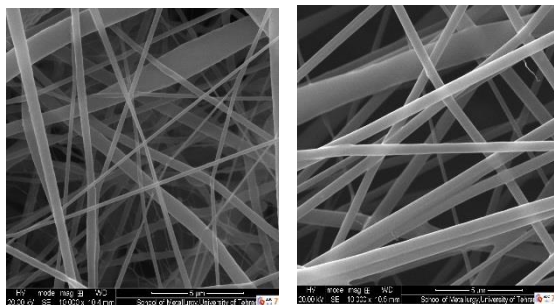
مقدمه

دهد [۴ و ۳]. استخوان طبیعی مثالی از نانو کامپوزیت است که شامل دو بخش آلی و معدنی در مقیاس نانو می باشد که بخش آلی آن شامل پلیمرهای طبیعی؛ مانند، کلاژن و بخش معدنی آن شامل بلورهای هیدروکسی آپاتیت (HAp) می باشد [۵]. مواد به کار رفته در ساخت داربست باید از نقطه نظر خواص شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و زیست شناختی مشابه بافت زنده مورد نظر انتخاب شوند و فرآیند تولید ساختارهای سه بعدی از آن به راحتی امکان پذیر و فرآیند تکرار پذیر باشد. به همین منظور، داربست های متخلخل سه بعدی مختلفی از زیست مواد پلیمری تخریب

هدف مهندسی بافت جایگزینی بافت معیوب یا آسیب دیده با جایگزین های بیولوژیکی می باشد که بتواند کارکرد طبیعی بافت را به آن بازگرداند و یا حفظ کند [۱]. بافت استخوان یکی از بافت های حیاتی و چند منظوره بدن است [۲]. داربست ها در مهندسی بافت استخوان فضای فیزیکی مناسبی را ایجاد می کند تا سلولها را در خود جای داده و با مبادله مولکولهای زیستی سبب تحریک تشکیل بافت جدید می شود. سپس داربست ها به مرور زمان از بین رفته و جای خود را به طور کامل به بافت جدید می

بررسی های شکل شناسی

در این آزمون از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند برای شناسایی و مشاهده ساختار نانولیفی نمونه های تهیه شده استفاده شده است.



(ب)

(الف)

شکل ۱- تصویر SEM شبکه نانولیفی: (الف) پلی کاپرولاکتون- پلی وینیل پیرولیدون (۶۰/۴۰) و پلی کاپرولاکتون- پلی وینیل الکل (۶۰/۴۰)- بتا تری کلسیم فسفات ۵٪ وزنی (ب) پلی کاپرولاکتون- پلی وینیل پیرولیدون (۷۰/۳۰) و پلی کاپرولاکتون- پلی وینیل الکل (۶۰/۴۰)- بتا تری کلسیم فسفات ۵٪ وزنی

نتایج شکل شناسی نشان می دهد که در هر دو نمونه نانو الیاف دارای شبکه ای به هم پیوسته با شکل شناسی یکنواخت و بدون دانه تسیحی می باشند. همچنین اندازه گیری قطر متوسط نانو الیاف نشان می دهد که نمونه الف دارای قطر 541 ± 232 و نمونه ب دارای قطر متوسط 698 ± 534 می باشد که در نمونه ب به دلیل دارا بودن درصد پلی کاپرولاکتون بیشتر قطر متوسط و همچنین انحراف معیار آن بیشتر است.

اندازه گیری میزان تورم و تخلخل

برای اندازه گیری میزان تورم نمونه های نانولیفی در ابتدا نمونه ای به ابعاد (۱×۱cm) بریده شد و وزن خشک آن اندازه گیری شده است. سپس نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در آب مقطر غوطه ور شده و بعد از جدا کردن آب های سطحی نمونه وزن خیس آن را اندازه گیری کرده ایم. این کار برای هر نمونه ۳ بار تکرار شده است. اندازه گیری میزان تورم از طریق معادله ۱ تعیین می شود.

$$\text{swelling ratio}(\%) = (w - w_0) / w_0 \times 100\% \quad (1)$$

که در این رابطه w وزن خشک نمونه و w_0 وزن خیس نمونه بعد از غوطه وری می باشد.

پذیر طبیعی و مصنوعی و همچنین زیست سرامیک ها برای کشت سلول های تمایز یافته یا سلول های بنیادی در مهندسی بافت استفاده شده است [۶-۹].

در این پژوهش الکتروریسی نانو الیاف پلی کاپرولاکتون (PCL) به همراه پلیمرهای فوق جاذب و نانو ذره بتا تری کلسیم فسفات (β-TCP) به روش لایه لایه به منظور تولید داربست جهت کاربرد در مهندسی بافت استخوان تهیه و خواص و مشخصات فیزیکی آن ارزیابی شده است.

بخش تجربی

پلی کاپرولاکتون (PCL) با وزن مولکولی ۷۰-۹۰ کیلو دالتون از شرکت سیگما، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن مولکولی ۴۰ کیلو دالتون و پلی وینیل الکل (PVA) با وزن مولکولی ۷۲ کیلو دالتون از شرکت مرک خریداری شده اند. نانوذره بتا تری کلسیم فسفات (β-TCP) از شرکت نیک سرام رازی تهیه شد. اسید استیک، دی کلرومتان و سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک تهیه شد. به منظور تهیه محلول پلی کاپرولاکتون- پلی وینیل پیرولیدون ۱۵٪ با نسبت وزنی ۶۰/۴۰ و ۷۰/۳۰ پلیمرهای مربوطه در حلال مشترک دی کلرو متان به مدت ۳ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد و از طرف دیگر محلول پلی کاپرولاکتون - پلی وینیل الکل ۱۴٪ با نسبت وزنی ۶۰/۴۰ در حلال مشترک اسید استیک تهیه شد همچنین نانوذره بتا تری کلسیم فسفات بعد از سونیک شدن در حلال استیک به مقدار ۵٪ وزنی به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد.

دستگاه الکتروریسی شامل منبع ولتاژ قوی KV ۳۰-۰، دو الکتروود مثبت و منفی که الکتروود مثبت به نازل و منفی به جمع کننده وصل می شود. جمع کننده شامل فویل آلومینیومی به ابعاد (۱۵×۱۵cm) می باشد که با فاصله ۱۵ cm از نازل تحت ولتاژ ۱۶kV و نرخ تغذیه ۰/۲ mL/h قرار گرفته است. به این ترتیب محلول تحت الکتروریسی قرار گرفت و شبکه بی بافت نانولیفی روی صفحه جمع کننده جمع آوری شد.

نتایج و بحث

طول نمونه در نقطه پارگی اندازه گیری شده و از طریق معادله ۴ ازدیاد طول نسبی محاسبه گردید.

$$\text{strain} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (4)$$

که در این رابطه ΔL ازدیاد طول حاصل شده و L_0 طول اولیه نمونه می باشد. برای اندازه گیری مدول نمونه های داربستی شیب منحنی تنش - کرنش در مبدا مختصات محاسبه شده است. برای هر نمونه داربست ۵ بار این آزمایش تکرار شده است. نتایج حاصل از آزمایش خواص مکانیکی در جدول ۲ گزارش شده است. نتایج جدول ۲ نشان می دهد با افزایش درصد پلی کاپرولاکتون در داربست، استحکام، ازدیاد طول نسبی و مدول آن افزایش پیدا کرده است که این به دلیل خواص مکانیکی موثر پلی کاپرولاکتون نسبت به پلی وینیل پیرولیدون است؛ همچنین تحلیل آماری داده ها نشان می دهد که اختلاف استحکام، ازدیاد طول نسبی و همچنین مدول نمونه ها در فاصله اطمینان ۹۵٪ معنی دار نمی باشد.

آزمون زیست تخریب پذیری

به منظور اندازه گیری میزان زیست تخریب پذیری، نمونه ها در فواصل زمانی مختلف در محلول بافری شبیه سازی شده بدن (PBS) در pH ۷/۴ قرار گرفت و میزان تخریب پذیری نمونه ها از طریق رابطه ۵ حاصل شده است.

$$\text{mass loss} = (m_0 - m_i / m_0) \times 100 \quad (5)$$

در این رابطه m_0 وزن اولیه نمونه و m_i وزن نمونه بعد از قرار گیری در محلول بافری می باشد. نتایج حاصل از زیست تخریب پذیری نمونه نشان می دهد که در هر دو نمونه به مرور زمان بر میزان تخریب آن افزوده می شود و بعد از گذشت ۲۸ روز حدود ۵۰ درصد نمونه ها تخریب شده است که موید زیست تخریب پذیری نمونه های داربست می باشد؛ همچنین مقایسه میزان تخریب پذیری دو نمونه نشان می دهد که که نمونه دوم که دارای درصد پلی کاپرولاکتون بیشتری می باشد تخریب پذیری کمتری نسبت به نمونه اول دارد که نشان می دهد پلی کاپرولاکتون دارای زیست تخریب پذیری کمتری نسبت به پلی وینیل پیرولیدون می باشد. نتایج حاصل از آزمون زیست تخریب پذیری در نمودار ۱ گزارش شده است.

برای اندازه گیری میزان تخلخل از معادله ۲ استفاده شده است که در آن ρ_m چگالی مواد پلیمری داربست و ρ_{ap} چگالی ظاهری داربست می باشد.

$$\text{porosity} = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_m}\right) \times 100\% \quad (2)$$

نتایج اندازه گیری میزان تورم و تخلخل در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱- نتایج میزان تورم و تخلخل شبکه های نانولیفی

نوع شبکه نانولیفی	تورم (%)	تخلخل (%)
PCL-PVP60/40 PCL-PVA 60/40 5% β - TCP	615	76
PCL-PVP70/30 PCL - PVA 60/40 5% β - TCP	423	78

همان طور که در جدول مشاهده می شود نمونه ای که دارای میزان پلی کاپرولاکتون بیشتری است میزان تورم کمتری نسبت به نمونه ای که دارای پلی کاپرولاکتون کمتری است دارا می باشد و این به خاطر خاصیت آبرگریزی پلی کاپرولاکتون است که منجر به کاهش تورم می شود و همچنین مشاهده می شود هر دو نمونه دارای میزان تخلخل بالا و نزدیک به هم می باشند که در میزان مهاجرت و نفوذ سلول ها به داربست تاثیر گذار است.

تعیین خواص مکانیکی

برای بررسی خواص مکانیکی داربست های تولید شده از دستگاه استحکام سنج میکرو ۵۰ ساخت کشور شرلی انگلستان مدل SDL 215 A استفاده گردید. در این آزمایش نمونه ها را به ابعاد (۲×۰/۳ cm) جدا کرده و طبق رابطه ۳ استحکام آن را اندازه گیری می کنیم [۱۰].

$$S = \frac{d \times (9.8 \times B)}{A \times W} \quad (3)$$

که در این رابطه S استحکام کششی برحسب مگاپاسکال (MPa)، d چگالی داربست بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب (g/cm³)، B نیروی گسیختگی برحسب گرم (g)، چگالی سطحی برحسب گرم بر متر مربع (g/m²) و W عرض نمونه برحسب متر (m) است. برای اندازه گیری میزان ازدیاد طول نسبی

جدول ۲- نتایج خواص مکانیکی شبکه های نانولیفی

مدول (MPa)	ازدیاد طول نسبی (%)	استحکام (MPa)	نوع شبکه نانو لیفی
96.98±56.95	16.13±6.65	4.69±1.17	PCL-PVP 60/40 PCL- PVA 60/40 5% β-TCP
115.4±35.17	22.58±16.45	5.66±0.61	PCL-PVP 70/30 PCL-PVA 60/40 5% β-TCP

[۱] سعادت، عباس؛ بهنام قادر، علی اصغر؛ کرباسی، سعید؛ رادمهر، محسن؛ صادقی، مرتضی؛ فروغی، محمد رضا؛ تهیه و ارزیابی ساختاری داربست نانوکامپوزیتی PHB/nHA مورد استفاده در مهندسی بافت استخوان، فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، ۱۳۹۱، ۶(۱): ۱۱ تا ۲۳.

[2] OLSZTA, Matthew J., et al. Bone structure and formation: a new perspective. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2007, 58.3: 77-116.

[3] Ma P, Elisseeff J. *Scaffolding in Tissue Engineering*. Florida: CRC Press Taylor & Francis Group 2006; p: 23-8.

[4] Meyer U, Wiesmann H. *Bone and cartilage engineering*. Berlin: Springer-Verlag 2006; p:17-9.

[5] HARRISON, Benjamin S.; ATALA, Anthony. Carbon nanotube applications for tissue engineering. *Biomaterials*, 2007, 28.2: 344-353.

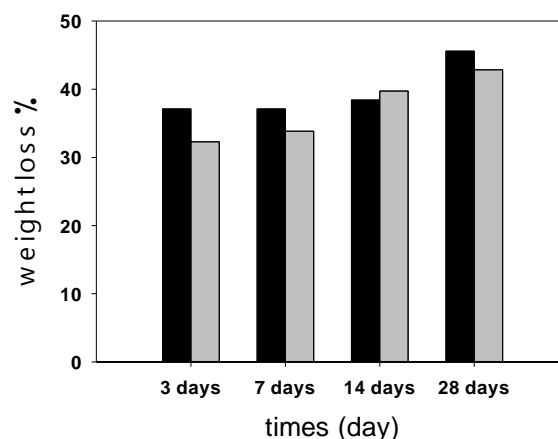
[6] Elices M., *Structural Biological Materials: Design and structure-Property Relationship*, Pergamon, Netherlands, Chap. 1, 2000.

[7] CHEN, Guoping; USHIDA, Takashi; TATEISHI, Tetsuya. Scaffold design for tissue. *Macromolecular Bioscience*, 2002, 2.2: 67-77.

[8] Dillow A.K. and Lowman A.M., *Biomimetic Mater. Design*, Marcel Dekker, New York, Chap. 2, 2002.

[9] SHARMA, Blanka; ELISSEEFF, Jennifer H. Engineering structurally organized cartilage and bone tissues. *Annals of biomedical engineering*, 2004, 32.1: 148-159.

[10] AMIRALIYAN, N.; NOURI, M.; KISH, M. Haghghat. Structural characterization and mechanical properties of electrospun silk fibroin nanofiber mats. *Polymer Science Series A*, 2010, 52.4: 407-412.



نمودار ۱- بررسی زیست تخریب پذیری داربست های نانولیفی بعد از گذشت ۲،۳، ۷، ۱۴ و ۲۸ روز در محلول شبیه سازی شده بدن (PBS) مشکئی: PCL-PVP 60/40, PCL-PVA 60/40 5% β-TCP خاکستری: PCL-PVP 70/30, PCL-PVA 60/40 5% β-TCP

نتیجه گیری

در این پژوهش، داربست نانو لیفی به روش الکترورسی لایه به لایه تولید شد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان دهنده تولید نانو الیاف به هم پیوسته با قطر ۵۴۱±۲۳۲ و ۶۹۸±۵۳۴ به ترتیب برای نمونه اول و دوم می باشد. همچنین میزان تخلخل و تورم دو نمونه اندازه گیری و مقایسه شد که نشان می دهد که نمونه ای که درصد بیشتری پلی کاپرولاکتون دارد تورم کمتر و تخلخل تقریباً مشابه نسبت به نمونه دیگر دارد. از بررسی خواص مکانیکی و زیست تخریب پذیری نمونه ها نیز می توان نتیجه گرفت که نمونه دارای درصد بیشتر پلی کاپرولاکتون دارای خواص مکانیکی بهتر و زیست تخریب پذیری کمتر می باشد.

منابع

Fabrication and evaluation poly(ϵ -caprolactone), super absorbents and β -Tricalcium Phosphate nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering

Majid sohrabi^{a*} , marjan abbasi^b

^a *MS.c student in textile engineering , university of guilan*

^b *Assistant Professor in textile engineering, university of guilan*

Abstract:

Tissue engineering provides great hope for the reconstruction of bone defects. Scaffold is temporary matrix for bone growth and development of tissues. It provides a dedicated environment to facilitate the adhesion, growth and differentiation of cells. In this study using layer by layer electrospinning and biodegradable polymers nanocomposite scaffolds including poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and super absorbents such as polyvinyl alcohol (PVA) and poly (vinylpyrrolidone) (PVP) and nano-particles beta-tricalcium phosphate (β -TCP) which is similar to crystalline hydroxyapatite was produced naturally in the bone. In the electrospinning using two nozzles that one including PCL and PVP and the other includes PCL, PVA and β -TCP that alternatively and layer by layer after the determine electrospinning parameters. The nanofiber was identified through using scanning electron microscope (SEM), swelling, porosity, mechanical properties (strength, elongation and modulus) and biodegradability in a solution of simulated body fluid (PBS) to evaluate the properties scaffold. Test results are confirmed that bioactive and good mechanical properties scaffolds.

Keywords: scaffold; electrospinning; PCL; β -TCP; Tissue Engineering

*Corresponding author: greenwaiter3131370@gmail.com

بررسی رفتار کاتالیستی نانو ذرات پلاتین تثبیت شده بر روی اورگانوسیلیکایی نانو حفره منظم و کاربرد آن در اکسایش هوازی بنزیل الکل در محیط آبی

مریم افشار^۱، فرهاد کبیری اصفهانی^{۲*}، بابک کریمی^{۳*}

۱- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، کدپستی ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: Afshar@znu.ac.ir

۲- دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، کدپستی ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: f.Kabiri@znu.ac.ir

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی، گوازننگ، زنجان، کدپستی ۶۷۳۱-۴۵۱۳۷، جمهوری اسلامی ایران ایمیل: Karimi@iasbs.ac.ir

چکیده: در این پژوهش نانوذرات پلاتین تثبیت شده بر روی اورگانوسیلیکایی نانو حفره منظم (PtNPs@PMO) سنتز و خصلت کاتالیستی این نانو مواد در اکسایش هوازی بنزیل الکل در محیط آبی بررسی شد. به منظور بررسی ساختاری کاتالیزور سنتز شده و بررسی میزان بارگذاری کاتالیزور پلاتین از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، اسپکتروسکوپ اشعه X انرژی متفرق (EDX) و تکنیک پلاسمای جفت شده القایی (ICP) بهره برده شد. سپس خصلت کاتالیزوری نانوذرات پلاتین سنتز شده در فرآیند اکسایش هوازی بنزیل الکل مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج بدست آمده بیانگر کارآمدی و فعالیت بالای این نانوذرات در تولید محصول آلدهید با گزینش پذیری عالی در دمای محیط و حلال آب می باشد.

واژه های کلیدی: نانوذرات پلاتین، اورگانوسیلیکایی منظم، اکسایش هوازی بنزیل الکل، شیمی سبز

مقدمه

کاتالیزورها به موادی گفته می شوند که در فرآیندهای شیمیایی باعث کاهش انرژی فعال سازی، افزایش انتخاب پذیری و بازده فرآورده های نهایی یک واکنش و کاهش دمای انجام واکنش و پسماندها شده و نقش مهمی از نظر زیست محیطی ایفا می کند [۱]. کاتالیزورها با توجه به حالت تراکم به دو دسته کلی همگن و ناهمگن طبقه بندی می شوند. در سیستم های همگن، کاتالیزور با مواد اولیه هم فاز بوده و بدلیل پراکندگی بالا در محیط واکنش، بازده و گزینش پذیری بالایی دارد. در سیستم های ناهمگن مواد اولیه و کاتالیزور که بر روی یک ماده ثانویه قرار دارند در دو فاز متفاوت هستند و از این رو امکان جداسازی و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد دارند [۲]. مهم ترین عامل در این گونه کاتالیزورها انتخاب صحیح بستر با مساحت سطح بالاست که موجب کاهش

تجمع نانوذرات فلزی شده و مقاومت فیزیکی بیشتری را فراهم می کند. در مقایسه با بسترهایی نظیر کربن و اکسید فلزات، مواد جامد و متخلخل سیلیکایی با مساحت سطح بالا و حجم حفره های بزرگ بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از میان ترکیبات سیلیکایی، مواد مزو حفره با نظم ساختاری بالا، سطح قابل دسترس ویژه و یکنواختی اندازه حفرات جایگاه ویژه ای در عرصه کاتالیزوری دارند.

در میان این دسته از مزو حفرات، اورگانوسیلیکاهای مزو حفره منظم با توجه به اینکه گروه های آلی موجود در این ترکیبات حداقل از دو طرف با پیوند کوالانسی به بدنه ساختار سیلیکایی متصل هستند از پایداری حرارتی و مکانیکی بالاتری برخوردار بوده و نیز بدلیل توزیع یکنواخت منافذ و تعدد بالای گروه های آلی، بستر مناسبی برای پایدار کردن نانو ذرات و مطلوب ترین گزینه برای سیستم های کاتالیزوری به شمار می آیند [۳، ۴]. این

* نویسنده مسئول:

^{1*}f.Kabiri@znu.ac.ir

^{2*}karimi@iasbs.ac.ir

دست آمده فیلتر شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شود.

روش سنتز کاتالیزورهای پلاتین بر پایه اورگانوسیلیکای مزو حفره منظم: ۲۵ میلی گرم از نانو ارگانوسیلیکای منظم PMO به همراه ۵ سی سی آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه به منظور همگن شدن کامل، هم زده شد. سپس نمک پلاتین به مخلوط یکنواخت نانو ارگانوسیلیکای منظم PMO در حال چرخش، اضافه گردیده و در ادامه سدیم بور هیدرید به عنوان کاهنده به مخلوط حاصله اضافه گردید. در نهایت کاتالیزور مورد نظر صاف شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا ساختار نهایی Pt@PMO بدست آید.

واکنش اکسایش بنزیل الکل توسط کاتالیزور Pt@PMO: در یک بالن ۵ میلی لیتر، بنزیل الکل، باز پتاسیم کربنات و کاتالیزور در ۲ میلی لیتر آب مقطر با همدیگر مخلوط شده و تحت گاز اکسیژن در دمای محیط هم زده شد. در نهایت مخلوط واکنش مورد نظر با اسید خنثی و محصول با حلال اتیل استات از فاز آبی استخراج و کاتالیزور توسط مخلوط واکنش جدا شد. فاز آلی جداسازی شده و بازده محصول از طریق کروماتوگرافی گازی اندازه گیری و گزارش شد.

نتایج و بحث

کاتالیزور سنتز شده توسط دستگاه‌های زیر مشخصه‌یابی شد. آنالیز پلاسمای جفت شده القایی کاتالیزور Pt@PMO: آنالیز پلاسمای جفت شده القایی نشان داد که میزان بارگیری فلز پلاتین بر روی سطح جامد در کاتالیزور تهیه شده با استفاده از واکنشگر سدیم بور هیدرید ۰/۰۲۱ میلی مول بر گرم می‌باشد. بررسی پراکندگی نانو ذرات با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM): تصاویر الکترونی بدست آمده بیانگر پوشش دهی و پراکندگی خوب با اندازه یکنواخت نانو ذرات پلاتین بر روی سطح بستر PMO می‌باشد که این یکنواختی موجب افزایش سطح کاتالیزور و نیز بهبود کارایی کاتالیزور می‌شود، زیرا یکنواختی اندازه ذرات امکان نفوذ آسان واکنشگرها و خروج محصولات را در حین فرآیند کاتالیزوری فراهم می‌کند (شکل ۱).

کاتالیزورها با توجه به مساحت سطح، پایداری فیزیکی و گرمایی و ابعاد و روش‌های سنتزی برای واکنش‌های مختلفی همچون واکنش‌های اکسایش، کراکینگ هیدروکربن‌ها و هیدروژن‌دار کردن استفاده شوند [۵]. اگر چه اکسایش الکل‌ها به ترکیبات آلدئید به ویژه بنزیل الکل به بنز آلدئید، از جمله فرآیندهای اساسی و پراهمیت در شیمی آلی به شمار می‌آید، اما انجام این واکنش‌ها به شیوه‌ای امن و سبز با یک چالش بزرگ مواجه است. به دلیل اینکه، روش‌های مرسوم برای اکسایش الکل‌ها اغلب در حضور مقدار استوکیومتری از اکسیدانت‌های سمی و مضر، و نیز استفاده از حلال‌های آلی هالوژن‌دار صورت می‌گیرد. دغدغه‌های رو به افزایش محیط زیستی و شیمی سبز برای فرآیندهای شیمیایی، به تازگی توجه بسیاری را به سمت توسعه روش‌های جدید برای اکسایش هوازی الکل‌ها با استفاده از اکسنده سازگار با محیط به ویژه اکسیژن مولکولی، حلال سبز آب و کاتالیزورهای بر پایه فلزات واسطه سوق داده است [۶، ۷، ۸]. از میان آنها کاتالیزور بر پایه پلاتین، کاتالیزور بهتری در مقایسه با دیگر فلزات با توجه به مقاومت در برابر خوردگی و قدرت اکسندگی بالا می‌باشد [۹]. در این پژوهش تصمیم بر آن شد که از بستر اورگانوسیلیکای مزو حفره متناوب (PMO) برای تثبیت نانو ذرات پلاتین به روش کاهش توسط سدیم بور هیدرید استفاده شده و سپس خصلت کاتالیزوری نانو ذرات بدست آمده در فرآیند اکسایش بنزیل الکل مورد بررسی قرار گیرد.

بخش تجربی

روش سنتز بستر اورگانوسیلیکای مزو حفره منظم: ماده موثر سطح پلورونیک P123، در آب مقطر در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به هم زده می‌شود. پس از حل شدن کامل ماده موثر سطح، مخلوط بیس تری اتوکسی سایلایل اتان و بیس تری اتوکسی سایلایل بنزن را به ظرف واکنش اضافه کرده و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱/۵ ساعت به هم زده می‌شود. در مرحله بعد، واکنش متوقف شده و مخلوط حاصله به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط ایستا، در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد. سپس تحت همین شرایط با اتانول و پس از ۲ ساعت با استون در دمای ۵۶ درجه سانتیگراد شستشو داده می‌شود. در نهایت ماده جامد به

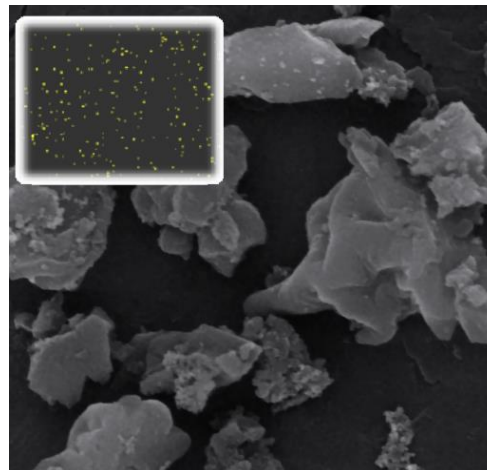
تبدیل ۹۸ در صدی با انتخاب پذیری ۱۰۰ در صد از آلدید در دمای محیط و ۱۲ ساعت رخ داده است.

نتیجه گیری

کاتالیزور نانوذرات پلاتین بر پایه اورگانوسیلیکای نانو حفره منظم (PtNPs@PMO) فعالیت کاتالیزوری بالایی برای اکسایش هوازی بنزیل الکل در محیط آبی نشان داد. نتایج مشخصه یابی کاتالیزور توسط آنالیزهای EDX، FE-SEM و ICP-حاکی از ترسیب و پراکندگی عالی نانوذرات پلاتین بر روی سطح بستر می باشد که منجر به عملکرد عالی کاتالیزور برای اکسایش بنزیل الکل می شود.

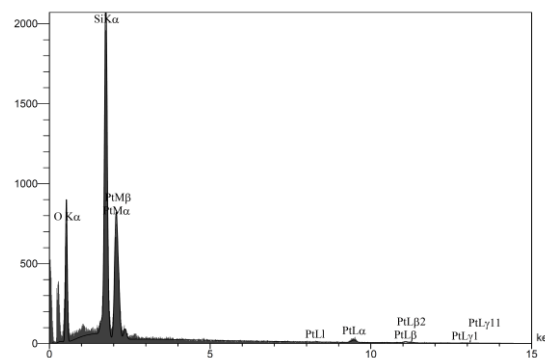
منابع

- [1] Bose A. K., et al., A simplified green chemistry approach to the Biginelli reaction using Grindstone Chemistry, *Tetrahedron. Lett.*, **2004**, 8351-8353.
- [2] Arnold. H., et al., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH., **1997**, 2165.
- [3] Fujita. S., & Inagaki. S., Self-organization of organosilica solids with molecular-scale and mesoscale periodicities, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 891-908.
- [4] Schubert. U., Cluster-based inorganic-organic hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 575-582.
- [5] Polarz. S., Smarsly. B. Nanoporous materials, *J. nanosci. Nano. Techno.*, **2002**, 2(6), 581-612.
- [6] Zhao. X., et al., Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells. *Energy, Environ. Sci.*, **2011**, 4(8), 2736.
- [7] Sheldon. R. A., et al., New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis, *Catal. Today.*, **2000**, 57, 157.
- [8] Della Pina. C., Falletta. E and M. Rossi., Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold-copper catalyst, *J. Catal.*, **2008**, 260(2): 384-386.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی کاتالیزور Pt@PMO پراکندگی نانوذرات بر روی بستر PMO

بررسی نتایج آنالیز اسپکتروسکوپ اشعه X انرژی متفرق کاتالیزور Pt@PMO: نتایج بدست آمده از آنالیز EDX، تأیید کننده حضور نانوذرات پلاتین بر روی سطح PMO می باشد (شکل ۲). همچنین به غیر از عنصر Pt عناصر O و Si نیز وجود دارد که مربوط به پیش ماده های استفاده شده در تهیه بستر PMO می باشد.



شکل ۲- آنالیز EDX کاتالیزور Pt@PMO

واکنش اکسایش هوازی بنزیل الکل با استفاده از کاتالیزور سنتز شده. واکنش اکسایش هوازی بنزیل الکل در حضور باز پتاسیم کربنات، حلال آب در دماهای مختلف تحت اتمسفر اکسیژن مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی شرایط واکنش نشان داد که سرعت واکنش به میزان درصد مولی کاتالیزور بر پایه پلاتین وابسته است. همچنین استفاده از باز نیز برای واکنش اکسایش هوازی بنزیل الکل موثر است. به طوری که با افزایش درصد مولی کاتالیزور و حضور باز پتاسیم کربنات

Investigation of the Catalytic Properties of Platinum Nanoparticles Immobilized in Ordered Mesoporous Organosilica and its Application in Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol in Aqueous Media

Maryam Afshar^a, Farhad Kabiri Esfahani^{a*}, Babak Karimi^{b*}

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

^b*Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Gava Zang, Zanjan, P.O. Box 45137-6731 Islamic Republic of Iran*

Abstract:

In this study, synthesis of platinum nanoparticles immobilized on ordered mesoporous materials and investigated the catalytic properties of these nanomaterials in the aerobic oxidation of benzyl alcohol in an aqueous medium. Field Emission Scanning Electron Microscopes (FE-SEM), Energy Dispersive X ray (EDX) technique and Inductively coupled plasma (ICP) was used to evaluate the loading rate of platinum catalyst. Then, the catalytic properties of synthesized platinum nanoparticles was investigated in the aerobic oxidation process of benzyl alcohol. The results indicated high activity and efficient catalytic for preparation product aldehyde with excellent selectivity at room temperature.

Keywords: Platinum nanoparticles; Ordered mesoporous materials; Aerobic oxidation of Benzyl alcohol; Green Chemistry

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

تهیه نانو منگنات $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ دارای کار آیی بالا جهت حذف رودامین بی تحت تابش نور مرئی

عباسعلی عربی^۱، مصطفی فضلی^{۱*}، محمدحسین احسانی^۲

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده: منگنات های فلزی ظرفیت مخلوط به علت وجود همزمان یون های Mn^{3+} و Mn^{4+} در ساختمان کریستالی آن ها دارای خواص فیزیکی، شیمیایی، مغناطیسی و تراپردی بالایی هستند. در تحقیق حاضر ابتدا منگنات لانتانیم آلاینش شده با کلسیم ($La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$) به روش هیدروترمال تهیه شد و پودر به دست آمده بر اساس نتایج آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA)، در دمای مناسب کلسینه شد. نتایج آزمون های مشخصه یابی های XRD و FTIR حاکی از این است که ترکیب با ساختار پروسکایت و تک فاز و بدون هیچگونه ناخالصی تشکیل شده است و دارای مورفولوژی نانو میله با طول متوسط ۱۲۶٫۸ nm می باشد. ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ دارای گاف نواری ۱٫۸۳ eV است که نشان دهنده قابلیت استفاده به عنوان فوتوکاتالیست در ناحیه تابش نور مرئی را دارد. محلول آبی رنگ کاتیونی رودامین بی (RhB) به عنوان مدلی از پساب به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری ترکیب $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از حذف رودامین بی با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی ناهمگن نشان می دهد که طی مدت زمان ۹۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد رودامین بی حذف می شود و ثابت کلی سرعت واکنش از درجه یک بوده و معادل 0.020 min^{-1} می باشد.

واژه های کلیدی: تجزیه فوتوکاتالیستی، رودامین بی، نانومنگنات، $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$

مقدمه

از قبیل حافظه های مغناطیسی، پیل های سوختی حالت جامد، سامانه های هوشمند رهایش دارو، کاتالیست های اکسیداسیونی و فوتوکاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱، ۲].

روش های فیزیکی و شیمیایی متنوعی برای تصفیه پساب ها و فاضلاب های تولید شده از صنایع تولید مواد شیمیایی، نساجی، رنگ، دارو و غیره وجود دارد. تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده های موجود در پساب ها و فاضلاب ها جزء یکی از موثرترین روش های فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می باشد که در آن بر

منگنات های $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ جزء دسته ای از اکسیدهای ظرفیت مخلوط هستند که دارای قیمت پایین، پایداری حرارتی مطلوب در دماهای بالا و راحتی روش های تولید می باشند. دلیل داشتن چنین خواص مناسبی به خاطر ایجاد یون های ظرفیت مخلوط Mn^{3+} و Mn^{4+} ، طول و همچنین پیدایش نقص در شبکه بلوری اکسیدهای فلزی در اثر آلاینش با فلزات دارای ظرفیت و شعاع یونی های متفاوت می باشد. در دهه های اخیر ترکیبات منگناتهای ظرفیت مخلوط به طور گسترده در بسیاری از کاربردها

۰,۰۲ گرم از ترکیب به ۵۰ میلی لیتر محلول آبی رودامین بی (۱۰ ppm & pH=۴,۵) موجود در ظرف شیشه ای اضافه شد و در حین اختلاط تحت تابش نور قرار گرفت و دما در 25°C ثابت نگه داشته شد. در فاصله های زمانی مشخص مقدار معینی از نمونه برداشته می شد و بعد از جدا کردن ذرات معلق طیف جذب UV آن گرفته می شد. آزمایش های شاهد با تابش نور به محلول رودامین بی فاقد فوتوکاتالیزور و نیز اختلاط محلول رودامین بی و فوتوکاتالیزور در تاریکی انجام شد.

الگوی پراش اشعه ی ایکس (XRD) نمونه های پودری با دستگاه پراش اشعه ی ایکس ساخت شرکت زیمنس آلمان در دمای اتاق اندازه گیری شد. آزمون وزن سنجی گرمایی (TGA) نمونه ها با دستگاه وزن سنجی حرارتی ساخت شرکت لاینسیس آلمان با نرخ حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 1000°C انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج پراش اشعه ایکس نمونه به دست آمده بعد از فرآیند کلسینه شدن در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطوریکه در شکل مشاهده می شود هیچ گونه ناخالصی در نمونه مشاهده نمی شود و ساختار ارتورمبیک با گروه فضایی pnma مشاهده می شود. الگوی XRD با گزارش های مشابه از این ترکیب که با روش های دیگر ساخته شده، تطابق بسیار نزدیکی دارد [۵]. اندازه بلورکها با استفاده از فرمول دبای شرر حدود 23 nm محاسبه گردید.

نمودار نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR در شکل ۲ نشان داده شده است. برای ترکیب دو پیک جذب در 400 cm^{-1} و 600 cm^{-1} در نمودار مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به مدهای کششی و خمشی پیوندهای می باشد که دلالت بر تشکیل ساختار پروسکایت می کنند [۶].

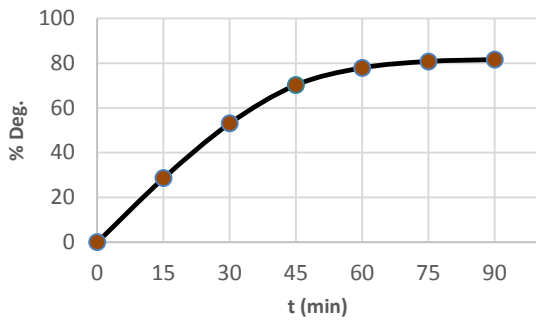
اثر تابش امواج الکترومغناطیس به سطح فوتوکاتالیزور موجود در محلول آبی آلاینده های آلی یک سلسله واکنش های اکسیداسیون-احیا روی می دهد که در نهایت منجر به تجزیه و تخریب آلاینده ها می شود. پژوهش های فراوانی در مورد طراحی و تهیه فوتوکاتالیست های حساس به نور مرئی در حال انجام است تا امکان استفاده از انرژی در دسترس و رایگان حاصل از نور خورشید میسر شود. رودامین بی (RhB) یک رنگ کاتیونی است که در صنایع نساجی، چرم و داروسازی کاربرد دارد و وجود آن در پساب های صنایع شیمیایی موجب بروز صدمات و خساراتی به محیط زیست می گردد [۳].

در تحقیق حاضر نانومنگنات $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ به روش هیدروترمال تهیه شد و سپس فعالیت فوتوکاتالیستی آن در فرآیند حذف شیمیایی رودامین بی (RhB) موجود در محلول آبی تحت تابش نور مرئی حاصل از لامپ LED مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

ترکیب نانوساختار $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ با استفاده از مواد اولیه $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , KMnO_4 و KOH خریداری شده از شرکت مرک آلمان انجام شد. برای محلول سازی و واکنش ها از آب دیونیزه استفاده شد. پتاس به عنوان مینرالایزر و در غلظت 15 M به کار رفت. ترکیب نانوساختار $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ مطابق روش مذکور در تحقیق قبلی انجام شد [۴].

رودامین بی یک رنگ موجود در پساب های صنایع شیمیایی می باشد که در برابر تجزیه بیوشیمیایی مقاوم است. در این تحقیق فعالیت فوتوکاتالیستی $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ تهیه شده، به وسیله تعیین میزان توانایی آن در تجزیه رنگ رودامین بی محلول در آب تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مقدار

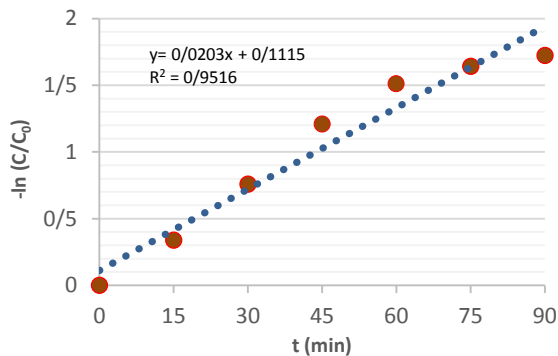


شکل ۳- نمودار درصد حذف رودامین بی در حضور $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ تحت تابش نور مرئی

در فرآیندهای فوتوکاتالیزوری برهمکنش های شیمیایی بین مولکول های رودامین بی و فوتوکاتالیست با مدل لانگمویر هینشلوود مطابقت دارد. این مدل رابطه بین ثابت ظاهری سرعت واکنش و غلظت آلاینده را نشان می دهد [۸،۹]. شکل ۴ نشان می دهد که تجزیه رودامین بی بر طبق معادله (۲) از سینتیک مرتبه اول پیروی می کند

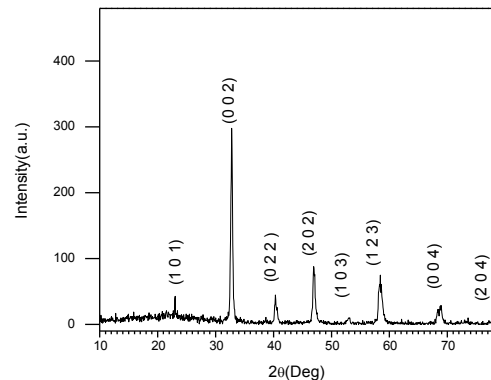
$$-\ln(C_t/C_0) = K_{app} t \quad (2)$$

که C_t و C_0 به ترتیب غلظت های رودامین بی در شروع واکنش و در طی واکنش می باشد.

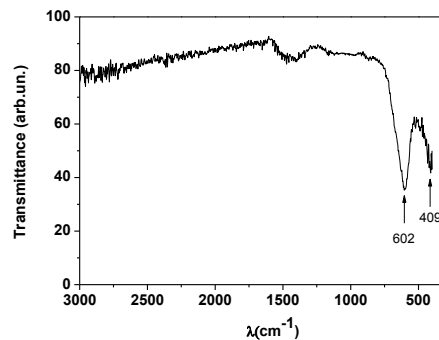


شکل ۴- نمودار سرعت واکنش شبه درجه یک حذف رودامین بی در حضور $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

شیب خط نشان داده شده در شکل ۴ برابر ثابت ظاهری سرعت واکنش مرتبه اول (K_{app}) و مساوی 0.0203 min^{-1} می باشد.



شکل ۱- الگوی XRD نمونه $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ تهیه شده



شکل ۲- نمودار طیف سنجی FTIR نمونه $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

درصد حذف رودامین بی در طی فرآیند فوتوکاتالیزتی با

استفاده از معادله (۱) محاسبه می شود [۷].

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

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

نمودار درصد حذف شیمیایی رودامین بی بر حسب زمان در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شود طی مدت زمان ۹۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد رودامین بی حذف می شود.

noble metal nano particles supported on 3DOM InVO₄-BiVO₄ for the visible-light-driven degradation of rhodamine B and methylene blue, *J. Appl. Catal. B: Environmental*, 2015, 165: 285-295.

[8] Rasoulifard M. H., Fazli M., Eskandarian M. R., Kinetic study for photocatalytic degradation of direct red 23 in UV-LED/nano-TiO₂/S₂O₈²⁻ process: dependence of degradation kinetic on operational parameters, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, 20: 3695-3702.

[9] Ma J., Liu Q., Zhu L., Zou J., Wang K., Yang M., Komarneni S., Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag₃PO₄ dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B, *J. Appl. Catal. B: Environmental*, 2016, 182: 26-32

نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش هیدروترمال نانومنگنات های کریستالی La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ با ساختار پروسکایت و اندازه بلورک ها ۲۳ nm تهیه شد. گاف نواری ترکیب مساوی ۱.۸ eV است که نشان دهنده امکان استفاده از آن در در فعالیت فوتوکاتالیزوری تحت تابش نور مرئی است. بررسی فعالیت فوتوکاتالستی La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ با غلظت ۰.۵ g/L در رنگبری رودامین بی محلول در آب (۱۰ ppm & pH=۴.۵) نشان داد که مقدار بیش از ۸۰ درصد رودامین بی اولیه طی مدت زمان ۹۰ min بعد از شروع واکنش حذف شد. سینتیک واکنش درجه یک و ثابت سرعت واکنش برابر با ۰.۰۲۰ min⁻¹ می باشد.

منابع

[2] Fathinia M., Khataee A. R., Zarei M., Aber S., Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of dye molecular structure and response surface approach, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, 333: 73-84.

[1] Najjar H., Batis H., Development of Mn-based perovskite materials: Chemical structure and applications, *J. Cat. Rev.*, 2016, 58 (3): 371-438.

[2] Xiaa W., Lia L., Wua H., Xuea P., Zhu X., Structural, morphological, and magnetic properties of sol-gel derived La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganite nanoparticles, *J. Ceram. Int.*, 2017, 43: 3274-3283.

[3] Shao P., Tian J., Zhiwei Zhao Wenxin Shi Shanshan Gao Fuyi Cui, Amorphous TiO₂ Doped with Carbon for Visible Light Photodegradation of Rhodamine B and 4-Chlorophenol, *J. Appl. Surf. Sci.*, 2015, 324: 35-43.

[4] Arabi A., Fazli M., Ehsani M. H., Tuning the morphology and photocatalytic activity of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ nanorods via different mineralizer-assisted hydrothermal syntheses, *J. Mater. Res. Bull.*, 2017, 90: 205-211.

[5] Chihoub R., Amira A., Mahamdioua N., Altintas S.P., Varilci A., Terzioglu C., Magnetoresistive properties of cerium doped La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganites, *J. Physica B*, 2016, 492: 11-15.

[6] Arulraj A., Rao C. N. R., An Infrared Spectroscopic Study of the Insulator-Metal Transition and Charge-Ordering in Rare Earth Manganates, Ln_{1-x}A_xMnO₃ (Ln=Rare Earth, A=Ca, Sr, Pb), *J Solid State Chem.*, 1999, 145 (2):557-563.

[7] Ji K., Deng J., Zang H., Han J., Arandiyhan H., Dai H., Fabrication and high photocatalytic performance of

Synthesis of high performance $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nano manganite for removal of Rhodamine B under visible light irradiation

Abbasali Arabi^a, Mostafa Fazli^{a*}, Mohammad Hosein Ehsani^b

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

^b Department of Physics, University of Semnan, Semnan, Iran

Abstract:

Magnetite metals with mixed valence, have high physical, chemical, magnetic and transport properties due to the presence of synthetic Mn^{4+} and Mn^{3+} ions in their crystalline structure. In the present study, doped lanthanum manganite ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) was prepared by hydrothermal method. The as prepared powder was calcined based on the results of the thermal gravimetry analysis characterization (TGA). The results of XRD and FTIR analyses indicate that the compound is composed of single-phase structure without impurity and nanorod morphology with a mean length of 126.8 nm. The $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ composition has a band gap of 1.83 eV that indicating its usability as a photocatalyst in the visible light region.

The Rhodamine B cationic (RhB) was used as a model of wastewater to study the photocatalytic activity of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ composition under visible light irradiation. The results of the removal of RhB by the heterogeneous photocatalytic oxidation process show that, over a period of 90 minutes, more than 80% of rhodamine is eliminated, and the overall reaction rate is first order and is equivalent to 0.020 min^{-1} .

Keywords, photocatalytic degradation, Rhodamine B, nanomanganite, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,

بررسی کمی و کیفی اسانس رزین، برگ، شاخه‌های هرس شده و چوب درختان کاج

ایرانی (کاج تهران) *Pinus eldarica* Medw.

محمدحسن قربانی^{*}، نسیمه مرادی قهدریجانی

دانشکده علوم زیستی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، فلاورجان، استان اصفهان، ایران

چکیده: با توجه به گسترده‌گی کاشت درختان کاج ایرانی موسوم به کاج تهران و با نام علمی *Pinus eldarica* Medw. در فضاهای سبز شهری و جنگل‌های دست‌کاشت در ایران، برگ، چوب و شاخه‌های هرس شده این درختان همواره سهم بسیار بالایی از حجم زیاده‌های فضای سبز شهری را به خود اختصاص می‌دهند. در این پژوهش به منظور بررسی زمینه‌های بهره‌وری بیشتر و کاهش احتمال خطر و هزینه نگهداری این درختان، اسانس تولیدی در شرایط تقطیر آبی از رزین، برگ، شاخه‌های هرس شده و چوب آنها از نظر کمی و کیفی مورد ارزیابی قرار گرفت. این مطالعه نشان داد رزین این درختان با تولید ۲۲٪ (حجمی/وزنی) اسانس از بازدهی بسیار بیشتری نسبت به شاخه‌های هرس شده (۰/۱۵٪)، برگ (۰/۰۸٪) و چوب (۰/۲۵٪) آنها برخوردار بوده و استفاده از آن برای استخراج ترکیبات موجود در آن می‌تواند توجیه اقتصادی داشته باشد. در اسانس فراوان حاصل از رزین این درختان مونوترپن‌های هیدروکربنی سهم عمده‌ای دارند این در حالی است که در اسانس اندک چوب آنها سهم سزکویی‌ترین‌ها و دی‌ترینوئیدها از سهم مونوترپن‌ها بیشتر می‌باشد. از طرفی بازدهی بیشتر شاخه‌های هرس شده این درختان برای تولید اسانس نسبت به برگ و چوب آنها نشان‌دهنده اشتعال‌پذیری بیشتر شاخه‌های آنها می‌باشد که جلوگیری از انباشتگی شاخه‌های هرس شده این درختان در سطح جنگل‌های دست‌کاشت می‌تواند احتمال آتش‌سوزی را به ویژه در فصل‌های گرم سال کاهش دهد.

واژه‌های کلیدی: کاج ایرانی، اسانس، رزین، برگ، شاخه‌های هرس شده، چوب، اشتعال‌پذیری *Pinus eldarica* Medw.

مقدمه

است. البته بذر آن در بهار ۱۳۳۹ از گرجستان وارد کشور شد و در خزانه سازمان مطالعات اکولوژی نوشهر برای مقایسه با گونه‌های محلی کشت و تکثیر گردید [۲]. کاج ایرانی گونه‌ای است کم‌نیاز، روشنایی‌پسند، زودرشد، مناسب آب و هوای مدیترانه‌ای و استپی نیمه‌خشک که نسبت به کم‌آبی و سرما مقاوم است و در برابر آلودگی هوا و گرد و غبار نیز دوام به نسبت بالایی دارد. [۳]. این برداری در برابر شرایط اقلیمی نامناسب و سازگاری آن با تغییرات دمایی و آب و هوایی گسترده، باعث شده کاج تهران یا همان کاج ایرانی، به طور

تیره کاج (*Pinaceae*) شامل ۹ جنس و در حدود ۳۰۰ گونه گیاه است که در نیمکره شمالی می‌رویند ولی بیشینه انتشار آن‌ها در نواحی معتدل است. [۱]. با وجود تنوع آب و هوایی در ایران، گونه‌های مختلفی از تیره کاج در این کشور رشد می‌کنند که مهم‌ترین و گسترده‌ترین گونه این تیره کاج *الدار* می‌باشد. کاج *الدار* با نام علمی *Pinus eldarica* Medw. بومی منطقه *الدار* گرجستان است و در ایران به دلیل قدمت چند صد ساله کاشت آن به نام کاج ایرانی، کاج تهران یا کاج رسمی شهرت یافته

* نویسنده مسئول: ghorbani@iaufala.ac.ir or moha_ghorbani@yahoo.com

عمده درختان جنگل دست کاشت شرق شهر اصفهان کاج ایرانی می‌باشد. این جنگل به دلیل وجود اطلاعات پایه درختان کاشته شده در آن و عدم نیاز به شناسایی مجدد این درختان و برخورداری آنها از ژنوتیپ همسان و شرایط رویش مشابه برای انجام این پژوهش انتخاب گردید.

بخش تجربی

رزین، برگ، شاخه و چوب درختان کاج ایرانی گزینش شده در تابستان ۱۳۹۳ جمع‌آوری گردید. به منظور حذف حداکثری اثر متغیرهای محیطی و فیزیولوژیک بر روی تجزیه کمی و کیفی اسانس‌های استحصالی، درختان کاج ایرانی مورد مطالعه در این پژوهش همگی از یک محوطه (پشت سایت مدیریت پسماند شهرداری اصفهان واقع در جنگل دست کاشت شرق اصفهان؛ عرض جغرافیایی $32^{\circ}36'65.6''$ شمالی و طول جغرافیایی $51^{\circ}49'24''$ شرقی) با جنس خاک، شیب و ارتفاع (۱۶۲۰ متر) همسان انتخاب شدند به گونه‌ای که درختان منتخب در طی دوران رشد از نوع و مقدار آبیاری یکسانی برخوردار بوده و دارای ژنوتیپ همسان (تکثیر از طریق قلمه)، سن یکسان (کاشته شده در سال ۱۳۶۸) و دور تنه تقریباً برابر (۸۵-۹۱ سانتیمتر در فاصله یک متر از سطح زمین) بودند.

جمع‌آوری نمونه‌ها

رزین: برای جمع‌آوری رزین درختان کاج ایرانی منتخب، ابتدا به وسیله دستگاه دریل شیاری به عرض یک، طول تقریبی ۵ و عمق تقریبی سه سانتیمتر بر روی تنه این درختان ایجاد نموده و با نصب لوله آزمایش در زیر شیار پس از گذشت یک هفته رزین درختان گزینش شده داخل لوله‌های آزمایش جمع‌آوری شد. رزین به دست آمده تا زمان آزمایش در دمای 4°C در یخچال نگهداری شد.

برگ: اسانس‌گیری بر روی برگ‌های تازه و ریز شده با قیچی انجام شد.

تراشه شاخه‌های هرس شده: شاخه‌های هرس شده درختان منتخب، بلافاصله پس از هرس، بوسیله دستگاه چپس‌ساز به چپس یا تراشه تبدیل شدند. در واقع تراشه شاخه‌های هرس شده

گسترده در فضاهای سبز، پارک‌ها، میدین و حاشیه خیابان‌های شهرهای مختلف ایران کاشته شود یا به صورت انبوه در ایجاد جنگل‌های دست کاشت در درون یا برون شهرها مورد استفاده قرار گیرد.

همه ساله الزام به هرس درختان در فضاهای سبز شهری و جنگل‌های دست کاشت، منجر به تولید حجم عظیمی از توده‌های درهم‌انباشته شاخه‌های درختان هرس شده می‌گردد که درختان کاج ایرانی به دلیل گستردگی کاشت همواره سهم بسیار بالایی از این زباله‌های فضاهای سبز شهری را به خود اختصاص می‌دهند. البته شهرداری‌ها برای سهولت حمل و انباشت این شاخه‌ها اقدام به تبدیل آنها به چپس (تراشه‌های خرد چوب) نموده و بخش عمده این تراشه‌ها را به دلیل بی‌استفاده بودن دفن می‌کنند.

در درختان کاج ایرانی همچون دیگر گونه‌های درختان تیره کاج، بواسطه وجود مجاری ترشحی شیزوژن، توانایی تولید رزین (اولئورزین) وجود دارد. این توانایی باعث شده تا اندام‌های گوناگون این درختان دربردارنده ترکیبات اسانسی باشند [۱]. با وجود مطالعات گسترده‌ای که برای بررسی اثرات بالینی و غیربالینی عصاره و اسانس حاصل از اندام‌های گوناگون این درختان انجام شده است با این وجود بررسی کمی و کیفی اجزای تشکیل‌دهنده اسانس اندام‌های گوناگون این درختان، به جز چند مطالعه موردی و غیرجامع [۴ و ۵]، موضوع هیچ پژوهش کمی و کیفی در ایران نبوده‌اند. قابل تأمل اینکه با وجود تولید و انباشت حجم عظیمی از تراشه‌های شاخه‌های هرس شده و چوب این درختان، تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ای بر روی اسانس حاصل از این تراشه‌ها نیز انجام نشده است.

از اینرو در این مطالعه که با همکاری شهرداری اصفهان و بر روی درختان کاج ایرانی جنگل دست کاشت شرق شهر اصفهان انجام شد اسانس‌های حاصل از تقطیر آبی رزین، برگ، تراشه شاخه‌های هرس شده و تراشه چوب این درختان به طور کمی و کیفی مورد شناسایی و مقایسه قرار گرفته و پتانسیل آنها برای افزایش بهره‌وری اقتصادی و کاهش احتمال خطر و هزینه نگهداری ارزیابی شد.

شناسایی ترکیب‌های تشکیل دهنده اسانس‌ها از طریق مقایسه طیف‌های جرمی و شاخص بازداری کوتاس به دست آمده از الگوی خروجی آلکان‌های راست‌زنجیر برای هر کروماتوگرام با طیف‌های جرمی و شاخص بازداری کوتاس ترکیب‌های پیشنهادی بانک‌های داده NIST05a.L و wiley7n.l انجام شد.

نتایج و بحث

بازده تولید اسانس از بخش‌های گوناگون درختان کاج ایرانی به صورت حجمی - وزنی (v/w) در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - حجم اسانس تولیدی نسبت به جرم مواد گیاهی مصرفی و مدت زمان اسانس‌گیری

ماده گیاهی	مقدار ماده گیاهی (گرم)	مدت زمان (ساعت)	مقدار اسانس (v/w%)
رزین	۱۰	۶	~۲۲
برگ	۱۵۰	۴	۰/۰۸
تراشه شاخه‌ها	۱۰۰	۳	۰/۱۵
تراشه چوب	۱۰۰	۳	۰/۰۲۵

نتایج نشان می‌دهد رزین این درختان نسبت به دیگر بخش‌های مورد مطالعه آنها از غنای بسیار بالاتری برای تولید اسانس برخوردار است و از اینرو اسانس‌گیری از رزین این درختان به لحاظ افزایش بهره‌وری اقتصادی از آنها می‌تواند مقرون به صرفه باشد.

در نقطه مقابل چوب این درختان بازدهی بسیار ضعیفی برای تولید اسانس در شرایط تقطیر آبی دارند (جدول ۱). این یافته عکس انتظارات ناشی از مطالعات فیزیولوژیک اندام‌های این درختان مبنی بر وجود آوندهای دراز محتوی رزین و مجاری ترشحی در بافت چوبین آنها می‌باشد [۱]. توجه این ناهمخوانی می‌تواند ناشی از نفوذپذیری ضعیف آب در بافت چوبین در هنگام تقطیر آبی باشد که باعث گردیده اسانس کمتری از بافت چوبین وارد محیط آبی شده و در نهایت مقدار بسیار کمی اسانس در کلونجر جمع‌آوری شود.

مخلوطی درهم از برگ سرشاخه‌ها و قطعات خرد شده چوب و پوست شاخه‌ها بود.

تراشه چوب: به منظور جلوگیری از قطع کامل تنه درختان منتخب از قسمت چوبین چند شاخه تنومند این درختان برای تولید تراشه چوب و اسانس‌گیری استفاده شد.

تهیه اسانس از رزین، برگ و تراشه شاخه‌های هرس شده و تراشه چوب درختان کاج ایرانی

پس از انتقال هر یک از مواد گیاهی فوق به آزمایشگاه، بلافاصله مقدار مشخصی (جدول ۱) از هر کدام را در یک بالن یک لیتری محتوی ۶۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر (برای رزین ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری) و متصل به کلونجر وارد نموده و از مخلوط طی مدت زمان مشخص شده در جدول (۱) اسانس‌گیری به عمل آمد. این عمل دستکم ۳ بار برای هر ماده گیاهی تکرار و اسانس‌های هر سه تکرار موجود در کلونجر، تجمع و اندازه‌گیری شد. سپس با افزودن ۱۵ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر به داخل کلونجر حجم اسانس را افزایش داده تا امکان جداسازی بهینه دو فاز آبی و آلی از هم به خوبی میسر شود. سپس فاز آلی (اتری) با سدیم سولفات بی‌آب نم‌زدایی شد و در دمای محیط حلال‌پرانی گردید. اسانس نم‌زدایی شده حاصله به ظرف کوچکی (ویال) منتقل گردید و ظرف با ورقه آلومینیومی پوشانده شد و تا زمان آنالیز GC-MS در یخچال در دمای ۴°C نگهداری شد.

کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی (GC/MS)

در این پژوهش از دستگاه (GC-MS) شامل دستگاه کروماتوگرافی گازی Aglient 7890 با ستون HP-5MS به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر و ردیاب جرمی Aglient 5975 C جفت شده با منبع یونیزگی الکترونی (EI) استفاده شد. دمای محل تزریق (Inlet) دستگاه کروماتوگرافی گازی روی ۲۸۰°C، دمای منبع یونیزگی ردیاب جرمی روی ۱۵۰°C، دمای آنالایزر (کوادرپل) روی ۲۸۰°C و دمای واسط بین دو دستگاه GC و MS روی ۲۸۰°C تنظیم گردید.

شناسایی ترکیب‌های تشکیل دهنده روغن‌های اسانسی

شاخه‌های این درختان پس از هرس، باید در اسرع وقت از محیط جنگل خارج شده و بعد از تبدیل آنها به تراشه در دپو کردن یا هر گونه استفاده مجدد از آنها تمهیدات لازم جهت پیشگیری از آتش‌سوزی را به کار بست. همچنین به دلیل تراوش رزین غنی از ترکیبات فرار اسانسی از محل هرس شاخه‌ها بهتر است هرس این درختان در زمانی غیر از ماه‌های گرم سال انجام شود تا احتمال آتش‌سوزی کاهش یابد.

تجزیه کمی و کیفی هر چهار نوع اسانس در جدول ۲ نشان می‌دهد. ترپین‌های هیدروکربنی بخش اعظم این اسانس‌ها را تشکیل می‌دهند و ترپنویدهای اکسیژن‌دار، به جز اسانس چوب، در بقیه اسانس‌ها سهم ناچیز و اندکی دارند.

نکته جالب این مطالعه مقدار بیشتر اسانس حاصل از شاخه درختان کاج ایرانی نسبت به اسانس حاصل از برگ و چوب آنها می‌باشد. این مقدار بیشتر اسانس شاخه‌ها (دو برابر اسانس برگ‌ها و شش برابر اسانس تراشه چوب) می‌تواند ناشی از وفور مجاری ترشحی روغن اسانسی یا اولئورزین در شاخه‌ها و به ویژه سرشاخه‌های جوان آنها باشد که این سرشاخه‌ها به طور معمول حجم زیادی از توده تراشه‌های شاخه‌های هرس شده را به خود اختصاص می‌دهند. مقدار افزون‌تر اسانس تراشه شاخه‌ها و البته بالاتر بودن سهم مونوترپین‌ها در آن نسبت به اسانس‌های حاصل از برگ و چوب درختان کاج ایرانی نشان‌دهنده قابلیت اشتعال‌پذیری بیشتر شاخه‌های این درختان نسبت به برگ و چوب آنها می‌باشد. این یافته این پیام هشدارآمیز را می‌دهد که

جدول ۲- مقادیر ترکیبات شناسایی شده موجود در اسانس حاصل از تقطیر آبی رزین، برگ، شاخه‌های هرس شده و چوب درختان کاج ایرانی (تهران)

Pinus eldarica Medw. در جنگل دست کاشت شرق شهر اصفهان

نوع ترین	ردیف	نام ترکیب	شاخص	رزین (%)	برگ (%)	شاخه‌ها (%)	چوب (%)
شماره رزین ها	۱	α -پینن (α -Pinene)	۹۳۲	۱۴/۹۵	۱۲/۲۵	۱۲/۴۹	۱/۰۳
	۲	کامفن (Camphene)	۹۴۶	۲/۹۹	۰/۶۷	-	-
	۳	β -پینن (β -Pinene)	۹۷۶	۱۱/۹۸	۵/۲۶	۳/۷۵	۰/۱۸
	۴	β -میرسن (β -Myrcene)	۹۹۲	۵/۲۶	۰/۹۳	۰/۹۳	-
	۵	۳-کارن (3-Carene)	۱۰۰۹	۱۶/۲۰	۱/۰۳	۶/۲۷	۱/۳۴
	۶	لیمونن (Limonene)	۱۰۲۸	۷/۴۸	۳/۳۲	۷/۵۰	۰/۲۴
	۷	γ -ترپینن (γ -Terpinene)	۱۰۳۰	۱/۴۵	-	-	۰/۳۴
	۸	سیس- β -اوسیمن (cis- β -Ocimene)	۱۰۳۷	-	۰/۳۱	۱/۴۵	-
	۹	ترانس- β -اوسیمن (trans- β -Ocimene)	۱۰۴۳	۱/۲۴	-	-	-
	۱۰	α -اوسیمن (α -Ocimene)	۱۰۵۰	-	۲/۳۶	-	-
	۱۱	α -ترپینولن (α -Terpinolene)	۱۰۸۸	۶/۷۰	۰/۲۸	۰/۹۷	۰/۱۱
	۱۲	۲-کارن (2-Carene)	۱۰۹۷	۰/۱۷	-	-	-
	۱۳	لینالول (Linalool)	۱۱۰۰	-	-	۰/۱۹	-
	۱۴	فنچول (Fenchol)	۱۱۱۵	-	-	-	۰/۳۸
	۱۵	الو-اوسیمن (allo-Ocimene)	۱۱۳۰	۰/۱۵	-	۰/۲۲	-
	۱۶	نئو-الو-اوسیمن (neo-allo-Ocimene)	۱۱۳۱	۲/۷۰	-	-	-
	۱۷	کامفن هیدرات (Camphene hydrate)	۱۱۵۰	-	-	-	۰/۲۶
	۱۸	ایزوبرنئول (Isoborneol)	۱۱۶۴	-	-	-	۰/۰۸
	۱۹	بورنئول (Borneol)	۱۱۶۸	-	-	-	۰/۴۴
	۲۰	ترپینن-۴-ال (Terpinen-4-ol)	۱۱۷۸	-	۰/۰۹	۰/۱۸	۰/۳۶
	۲۱	α -ترپینئول (α -Terpineol)	۱۱۹۳	-	۱/۱۳	۰/۶۱	۱/۴۸
	۲۲	بورنیل استات (Bornyl acetate)	۱۲۸۵	-	۰/۴۰	۰/۲۸	-
	۲۳	α -ترپینیل استات (α -Terpinyl acetate)	۱۳۵۰	-	-	-	۰/۱۴
نوع ترین	ردیف	نام ترکیب	شاخص بازاری	رزین (%)	برگ (%)	شاخه‌ها (%)	چوب (%)
۳	۲۴	α -لانگپینن (α -Longipinene)	۱۳۵۲	۰/۲۹	-	-	-

-	۰/۱۹	-	-	۱۳۷۴	α -یلانگن (α -Ylangene)	۲۵	
۰/۱۸	۰/۴۵	-	۰/۳۴	۱۳۷۸	α -کوپائین (α -Copaene)	۲۶	
-	-	۰/۲۶	-	۱۳۸۰	α -کیوبین (α -Cubebene)	۲۷	
-	-	۰/۶۵	-	۱۳۸۵	ژرانیل استات (Geranyl acetate)	۲۸	
-	۰/۹۱	۰/۷۹	-	۱۳۸۹	β -بوربونن (β -Bourbonene)	۲۹	
-	۰/۸۱	۰/۹۴	-	۱۳۹۴	β -المن (β -Elemene)	۳۰	
۰/۲۵	-	-	-	۱۴۱۱	ایزوکاریوفیلین (Isocaryophyllene)	۳۱	
-	۱/۲۷	۱/۱۴	۰/۵۶	۱۴۱۳	لانگیفالن (Longifolene)	۳۲	
۱۸/۸۷	۱۴/۲۲	۱۳/۵۵	۱۰/۳۵	۱۴۳۶	کاریوفیلین (Caryophyllene)	۳۳	
-	-	-	۰/۱۷	۱۴۵۸	ترانس-فازنسن ($\text{trans-}\beta$ -Farnesene)	۳۴	
۶/۶۳	۵/۹۴	۵/۲۳	۴/۴۹	۱۴۶۵	α -هومولن (α -Humulene)	۳۵	
-	-	۱/۶۶	-	۱۴۸۱	γ -میورولن (γ -Muurolene)	۳۶	
-	۳/۳۹	۱۵/۹۱	-	۱۴۸۷	جرماکرن دی (Germacrene D)	۳۷	
-	-	-	۰/۲۵	۱۴۹۰	β -چامیگرن (β -Chamigrene)	۳۸	
-	۲/۲۶	-	-	۱۴۹۱	فنیل اتیل ایزووالرات	۳۹	
-	-	۰/۵۵	-	۱۴۹۵	α -آمورفن (α -Amorphene)	۴۰	
۰/۳۷	-	۱/۷۶	۰/۳۲	۱۵۰۲	α -میورولن (α -Muurolene)	۴۱	
-	-	-	۰/۱۰	۱۵۰۴	لدن (Ledene)	۴۲	
-	۰/۹۹	۰/۸۲	-	۱۵۱۹	γ -کادینن (γ -Cadinene)	۴۳	
۰/۲۲	۲/۳۵	۲/۶۸	۰/۱۷	۱۵۲۶	δ -کادینن (δ -Cadinene)	۴۴	
-	۰/۲۶	۰/۲۵	-	۱۵۴۴	α -کادینن (α -Cadinene)	۴۵	
۸/۵۹	۲/۴۴	۱/۹۹	۰/۵۴	۱۵۹۰	کاریوفیلین اکسید (Caryophyllene oxide)	۴۶	
۱/۷۴	۰/۷۲	-	۰/۱۰	۱۶۱۶	هومولن-۲-اپوکسید (Humulene Oxide)	۴۷	
-	۰/۱۱	-	-	۱۶۳۶	کیوبنول (Cubenol)	۴۸	
۱/۰۱	-	-	-	۱۶۴۴	β -کاریوفیلادیانون (β -Caryophylladienol)	۴۹	
-	۱/۱۵	۲/۵۵	-	۱۶۴۹	τ -میورولول (τ -Muurolol)	۵۰	
-	۱/۴۳	-	-	۱۶۶۰	کادینول (α -Cadinol)	۵۱	
-	۰/۰۸	-	-	۱۹۷۵	پیمارادیان (Pimaradiene)	۵۲	دی‌ترپن‌ها
۰/۸۱	۰/۳۹	۰/۱۲	-	۲۰۷۰	دهیدروابی اتان (Dehydroabietane)	۵۳	
-	-	۰/۱۶	-	۲۱۱۴	فیتول (Phytol)	۵۴	
۱۸/۶۳	-	-	-	۲۲۵۲	پالوسترال (Palustral)	۵۵	
۲/۹۱	-	-	-	۲۲۹۶	دهیدروابی اتال (Dehydroabietal)	۵۶	
۱/۱۱	-	-	-	۲۳۲۳	متیل ایزوپیمارات (Methyl isopimarate)	۵۷	
۱/۵۱	-	-	-	۲۳۵۱	۴-اپی-ابی اتل (4-epi-Abietol)	۵۸	
۲/۰۷	۰/۱۹	۰/۰۹	-	۲۳۶۳	متیل دهیدروابی اتات (Methyl dehydroabietate)	۵۹	
۱/۳۲	-	-	-	۲۳۸۷	آرژیروفیلیک اسید (Argyrophilic acid)	۶۰	
۱/۱۹	-	-	-	۲۴۳۱	متیل نتوایی اتات (Methyl neoabietate)	۶۱	
۳/۶۳	-	-	-	۲۴۴۴	پیماریک اسید (Pimaric acid)	۶۲	
۳/۴۶	-	-	-	۲۴۵۷	دهیدروابی اتیک اسید (Dehydroabietic acid)	۶۳	
۰/۹۷	-	-	-	۲۵۱۲	آبی اتیک اسید (Abietic acid)	۶۴	

سزکویی‌ترین‌ها بیشتر بوده، این اسانس فاقد دی‌ترپنویید باشد. در نقطه مقابل در اسانس اندک چوب این درختان سهم

در اسانس فراوان حاصل از تقطیر آبی رزین درختان کاج ایرانی در جنگل دست‌کاشت شرق اصفهان سهم مونوترپن‌ها از

موفقیت کاج الدار (*Pinus eldarica* Medw.) در توده‌های خالص و مخلوط با اوکالیپتوس (*Eucalyptus camadulensis*) در جنگلکاری‌های پارک شهید پایدار اردکان، فصلنامه - علمی پژوهشی تحقیقات جنگل و صنوبر ایران، ۱۳۹۵، (۳): ۲۴ تا ۵۴۹ تا ۵۵۸.

[۳] کیایی، مجید؛ بررسی خواص چوب کاج الدار و ارتباط آن با خواص فیزیکی و شیمیایی خاک در توده‌های دست کاشت غرب استان مازندران، مجله تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، ۱۳۹۳، (۲): ۲۹ تا ۱۹۹ تا ۲۰۷.

[4] Afsharypour S., San'aty F., Essential oil constituents of leaves and fruits of *Pinus eldarica* Medw. *J. Essential Oil Research*, 2005, 17(3): 327-328.

[5] Sadeghi H., Tahery Y., Moradi S., Intra- and inter-specific variation of turpentine composition in Eldar Pine (*Pinus eldarica* Medw.) and black Pine (*Pinus nigra* Arnold), *Biochemical systematics and Ecology*, 2013, 48 : 189-193.

سزکویی‌ترین‌ها و دی‌ترپنوییدها از سهم مونوترپن‌ها بیشتر می‌باشد به گونه‌ایی که سزکویی‌ترین‌های کاریوفیلن (۱۸/۸۷٪)، کاریوفیلین اکسید (۸/۵۹٪) و هومولن (۶/۶۳٪) و دی‌ترپنویید آلدهیدی پالوسترال (۱۸/۶۳٪) مهمترین اجزای این اسانس به شمار می‌روند. این در حالی است که در اسانس حاصل از رزین درختان کاج ایرانی مونوترپن‌های ۳-کارن (۱۶/۲۰٪)، α -پینین (۱۴/۹۵٪) و β -پینین (۱۱/۹۸٪) و سزکویی‌ترین کاریوفیلن (۱۰/۳۵٪) بیشترین سهم را دارند. از اینرو رزین غنی از اسانس درختان کاج ایرانی می‌تواند منبع مطمئنی برای تولید این چهار ترکیب به شمار آید.

منابع

- [۱] زرگری، علی؛ کتاب گیاهان دارویی، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ پنجم، ۱۳۷۴، جلد پنجم، ۱۰۱۰.
- [۲] خلیفه سلطانیان، فائزه السادات؛ کیایی، بهمن؛ حکیمی میبیدی، محمدحسین؛ تابنده ساروی، آفاق؛ مقایسه رشد و

Quantitative and Qualitative Study of Essential Oils of Resin, Leaves, Pruned Branches and Wood of *Pinus eldarica* Medw. Trees

Mohammad Hassan Ghorbani*, Nassime Moradi Ghahderijani

Department of Biology, Falavarjan Branch, Islamic Azad University, Falavarjan, Esfshan, Iran

Abstract:

With considering the extensive planting of *Pinus eldarica* Medw. in the green spaces of cities and the sowing hands forests in Iran, leaves, wood and pruned branches of these trees always account for a very high share of the volume of urban green space waste. In this research, in order to study of the susceptibility of these trees for higher productivity and reduce their risk and cost of their maintenance, the essential oil of resin, leaves, pruned branches and wood of these trees was evaluated under water distillation conditions quantitatively and qualitatively. This study showed that the resin of these trees produced 22% (v/w) of essential oil at a much higher yield than those of pruned branches (0.15%), leaves (0.08%) and wood (0.025%) and its use to extract the compounds contained therein can be economically justified. In the abundant essential oil of resin of these trees, the hydrocarbon monoterpenes constitute major share, while in the small amount essential oil of their wood, the share of sesquiterpenes and diterpenoids are higher than monoterpenes. On the other hand, the higher yield of the pruned branches for producing essential oil relative to leaves and wood of these trees indicates more flammability of the branches, preventing the accumulation of pruned branches of these trees on the surface of forested areas can reduce the possibility of fire, especially in warm season.

Keywords: *Pinus eldarica* Medw.; Essential oil; Resin; Leaf; Pruned branches; Wood, Flammability

*Corresponding author: ghorbani@iaufala.ac.ir or moha_ghorbani@yahoo.com

پلیمریزاسیون حرارتی کنترل شده استایرن در حضور برم مولکولی

مجتبی ارباب^۱، مهدی عبداللهی^{۲*}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

چکیده: در این پژوهش، پلیمریزاسیون حرارتی استایرن (*St*) در حضور برم مولکولی (Br_2) با غلظت‌های مختلف در دمای $110^\circ C$ مورد بررسی قرار گرفت و سازوکار واکنش با استفاده از آزمون‌های تشدید مغناطیسی هسته پروتون ($^1H NMR$) و کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به وزن مولکولی نشان می‌دهند که حضور برم مولکولی تا غلظت $10^{-2} \times 4/35 M$ منجر به کاهش سرعت پلیمریزاسیون و وزن مولکولی پلیمر حاصله می‌گردد و با افزایش بیش‌تر غلظت برم، سرعت پلیمریزاسیون روند افزایشی به خود می‌گیرد. گروه انتهایی برم‌دار شده نیز با استفاده از آزمون $^1H NMR$ مورد بررسی قرار گرفت و وجود آن اثبات گردید. در نهایت، سینتیک پلیمریزاسیون و نتایج مربوط به آزمون $^1H NMR$ و GPC نشان دادند که پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی به صورت کنترل شده پیش می‌رود.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون حرارتی، پلیمریزاسیون کنترل شده، استایرن، برم مولکولی.

مقدمه

بدون افزودن هیچ گونه عامل کاهش دهنده یا آغازگر رادیکال آزاد گزارش کردند. ATRP متیل متاکریلات (MMA) با مقادیر بسیار کم (در حد ppm) کاتالیزور آهن با موفقیت در یک پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتم فعال کننده مکمل و عامل کاهش دهنده (SARA ATRP) یا پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتم آغازگر برای تولید مجدد فعال کننده (ICAR ATRP) انجام دادند [۴]. پلیمریزاسیون حرارتی کنترل شده *St* را با استفاده از آهن با ظرفیت صفر ($Fe(0)$) و برم مولکولی (Br_2) را در غیاب آغازگر آلکیل هالید گزارش دادند [۵]. ما در اینجا پلیمریزاسیون حرارتی کنترل شده استایرن را تنها در حضور برم مولکولی و در دمای $110^\circ C$ انجام دادیم.

در چند دهه اخیر، پلیمریزاسیون رادیکال کنترل شده (CRP) به یکی از مهمترین زمینه‌های علم پلیمر تبدیل شده است. استایرن (*St*) و مشتقات آن، در دماهای بالا شروع خود به خودی نشان می‌دهند و تولید رادیکال‌ها به طور مداوم کمک می‌کند تا واکنش سرعت قابل قبولی را حفظ کند [۱]. با این حال، برای مونومرهای بر پایه استایرن، دمای بالا و زمان واکنش طولانی ممکن است منجر به تشکیل گونه‌های رادیکال اضافی شود و به علت واکنش‌های اختتام برگشت ناپذیر، پلیمرهایی با شاخص پراکندگی پهن (PDI) تولید می‌شوند [۲]. ژو و همکارانش [۳] یک روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) با حد واسط Fe^{III} را

* نویسنده مسئول: abdollahim@modares.ac.ir

بخش تجربی

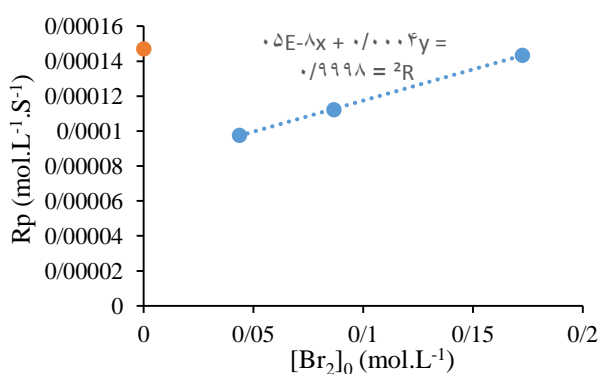
از واکنش‌های جانبی در طولانی مدت، مقدار ۱ mL از محلول ۱ درصد وزنی HQ در THF به نمونه‌ها اضافه شد و نمونه خشک شده برای انجام آزمون‌های شناسایی GPC و NMR استفاده شد. اطلاعات مربوط به واکنش‌های انجام شده در جدول ۱ آمده است.

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

شماره واکنش	[St] ₀ : [Br ₂] ₀	دما (°C)
S1	۲۰۰:۰	۱۱۰
S11	۲۰۰:۱	۱۱۰
S12	۱۰۰:۱	۱۱۰
S14	۵۰:۱	۱۱۰

نتایج و بحث

به منظور بررسی تاثیر غلظت مولکول‌های برم بر روی سینتیک پلیمریزاسیون حرارتی استایرن، این واکنش با نسبت‌های مختلف استایرن به برم مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۱) و نمودار تغییرات سرعت پلیمریزاسیون بر حسب غلظت برم به صورت شکل ۱ بدست آمد.



شکل ۱ تغییرات سرعت پلیمریزاسیون بر حسب غلظت برم مولکولی

با توجه به شکل ۱، با افزایش غلظت برم مولکولی تا مقدار $1.0 \times 10^{-2} \times 4$ سرعت پلیمریزاسیون کاهش می‌یابد و پس از این

مونومر استایرن (St) (مرک، خلوص بالای ۹۹ درصد) قبل از استفاده تحت خلأ توسط دستگاه روتاری اوپراتور 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 الکک مولکولی (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 (Br₂) (مرک، خلوص بالای ۹۹ درصد) بدون خالص‌سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفت. تترا هیدروفوران (THF) (مرک، خلوص بالای ۹۹ درصد) به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. از هیدروکینون (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) هوازدایی شد. به دلیل فراریت بالای برم مولکولی و به منظور جلوگیری از خروج آن‌ها از ظروف شیشه‌ای در حین عملیات هوازدایی، برم مولکولی با نسبت‌های مولی مشخص توسط سرنگ هاملتون ۲۵ میکرولیتری پس از هوازدایی کردن محیط واکنش به استایرن افزوده شد. پس از انجام هوازدایی، شیشه واکنش درون حمام روغن با دمای معین قرار داده شد. به منظور بررسی سازوکار پلیمریزاسیون و بدست 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

¹ Bromine

با بررسی پیک‌های ظاهر شده می‌توان فهمید که در طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به نمونه S11-2 علاوه بر پیک‌های مربوط به استایرن و پلی‌استایرن پیک‌های جدیدی در طیف ظاهر گردیده است که مربوط به گونه‌های جدید تشکیل شده در واکنش است. پیک‌ها در مکان شیمیایی $4/1 \text{ ppm}$ و $5/2 \text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های ترکیب دی‌برومو استایرن تشکیل شده در اثر واکنش برم مولکولی و باند دوگانه استایرن است و پیک در مکان شیمیایی $4/4$ مربوط به پروتون‌های متصل به گروه انتهایی زنجیر پلی‌استایرن می‌باشد.

نمونه S11 با استفاده از آزمون GPC مورد مطالعه قرار گرفت و اطلاعات مربوط به وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی برای این نمونه بدست آمد (جدول ۲).

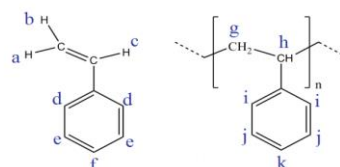
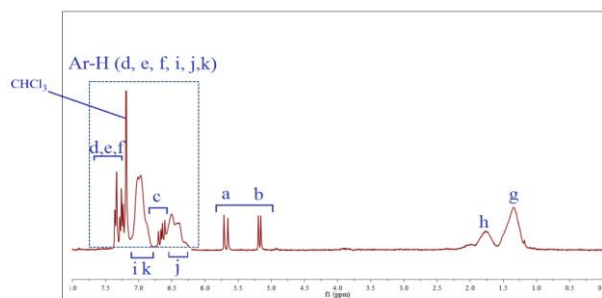
جدول ۲ اطلاعات مربوط به وزن مولکولی نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق

PDI	M_n (g/mol)	X (%)	شماره واکنش
۱/۹۹	$3/29 \times 10^5$	۲۸/۸۷	S1-3
۱/۴۳	$2/22 \times 10^3$	۶/۱۸	S11-1
۲/۶۳	$1/73 \times 10^4$	۱۷/۳۰	S11-2
۴/۰۵	$2/26 \times 10^4$	۶۹/۸۹	S11-4

اطلاعات مربوط به وزن مولکولی نمونه S11-1 با استفاده از آزمون GPC نشان می‌دهد که در درصد تبدیل $6/18$ پلی‌استایرن با وزن مولکولی 2220 g/mol با توزیع تک قله‌ای و نسبتاً باریک با $\text{PDI} = 1/47$ تولید شده است. وزن مولکولی بسیار پایین و تک قله‌ای بودن منحنی توزیع وزن مولکولی نشان می‌دهد که پلیمریزاسیون به صورت کنترل شده پیش رفته است. برای اثبات این امر دو نمونه دیگر از واکنش S11 مورد بررسی قرار گرفتند و از نمونه‌های S11-2 و S11-4 آزمون GPC گرفته شد و اطلاعات مربوط به وزن مولکولی این نمونه‌ها بدست آمد (شکل ۴).

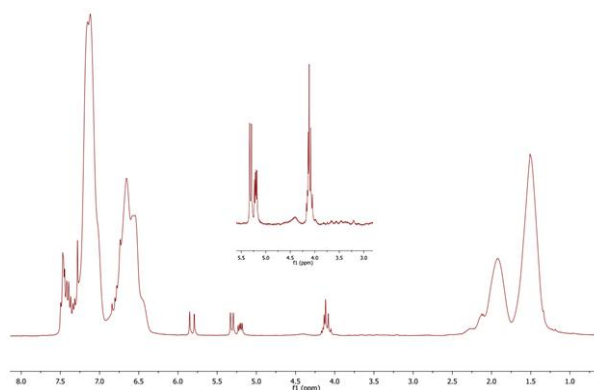
مقدار روند افزایشی به خود می‌گیرد و دلیل این امر تغییر در مکانیسم پلیمریزاسیون است.

در ابتدا، با هدف مطالعه ساختار پلیمر بدست آمده در روش پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در غیاب برم مولکولی توسط آزمون $^1\text{H-NMR}$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲).



شکل ۲ طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در دمای 110°C و در غیاب برم مولکولی

به منظور مطالعه بیشتر سازوکار واکنش در حضور برم مولکولی و همچنین بررسی تاثیر برم مولکولی بر کنترل پلیمریزاسیون حرارتی استایرن، از نمونه S11-2 با غلظت برم برابر با $10^{-2} \times 4/35 \text{ M}$ طیف $^1\text{H-NMR}$ گرفته شد و در شکل ۳ آمده است.



شکل ۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به نمونه پلی‌استایرن سنتز شده در حضور برم مولکولی در دمای 110°C

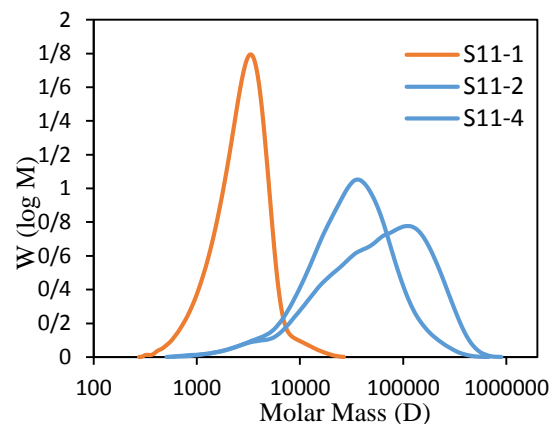
homopolymerizations", *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 36: 199.

[2] Moad, G., Solomon, D. H., *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Pergamon: Oxford, **1995**.

[3] Xue, Z. G., He, D., Noh, S. K., Lyoo, W. S., "Iron(III)-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization in the Absence of Any Additives", *Macromolecules*, **2009**, 42: 2949.

[4] Wang, Y., Zhang, Y. Z., Parker, B., Matyjaszewski, K., "ATRP of MMA with ppm Levels of Iron Catalyst", *Macromolecules*, **2011**, 44: 4022.

[5] Yu, H., Zhang, Zh., Cheng, Zh., Zhu, J., Zhou, N., Zhang, W., Zhu, X., "ATRP of Styrene Catalyzed by Elemental Fe(0) and Br₂: An Easy and Economical ATRP Process", *Journal of Polymer Science*, **2012**, 50: 2182.



شکل ۴ روند افزایش وزن مولکولی با تبدیل در پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی با نسبت استایرن به برم ۲۰۰:۱ در دمای ۱۱۰°C

چند قله‌ای شدن منحنی GPC مربوط به نمونه S11-4 نشان می‌دهد که بخشی از زنجیره‌های پلی‌استایرن تا وزن مولکولی ۳۸۲۸۱ g/mol پیش رفته‌اند و سپس متوقف شده‌اند و بخشی دیگر از زنجیره‌ها به وزن مولکولی ۶۷۵۲۴ g/mol رسیده‌اند و بخشی دیگر تا وزن مولکولی ۱۱۹۹۶۶ g/mol پیش رفته‌اند.

نتیجه‌گیری

حضور برم مولکولی در پلیمریزاسیون حرارتی استایرن تاثیر به‌سزایی بر روی سازوکار واکنش دارد به گونه‌ای که با افزایش غلظت برم، سازوکار واکنش تغییر می‌کند و به صورت کنترل شده در می‌آید. برای سیستم پلیمریزاسیون حرارتی استایرن در حضور برم مولکولی با غلظت $10^{-10} \times 4/35$ M (واکنش S11) و در دمای ۱۱۰°C، افزایش وزن مولکولی با تبدیل واکنش و تشخیص برم‌دار شدن گروه انتهایی زنجیره پلی‌استایرن با استفاده از طیف ¹HNMR اثبات می‌کنند که برم در واکنش نقش عامل انتقال به زنجیر را ایفا می‌کند و پلیمریزاسیون را به صورت کنترل شده پیش می‌برد.

منابع

[1] Gao, J., Penlidis, A., "A comprehensive simulator/database package for reviewing free-radical

Controlled Thermal Polymerization of Styrene in the Presence of Molecular Bromine

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

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

Abstract:

In this study, thermal polymerization of styrene (St) in the presence of molecular bromine (Br₂) conducted at various concentrations of Br₂ and at a temperature of 110°C. The reaction mechanism was investigated using Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹HNMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC). Results of the molecular weight indicate that the presence of molecular bromine up to a concentration of 4.35×10⁻² M leads to a reduction in the rate of polymerization and molecular weight of the resulting polymer, and due to further increasing in bromine concentration, the rate of polymerization increases. The terminal end group was also examined and proved by using the ¹HNMR test. Finally, the kinetics of polymerization and the results of the ¹HNMR and GPC tests showed that the thermal polymerization of styrene proceed via a controlled mechanism in the presence of molecular bromine.

Keywords: Thermal Polymerization, Controlled Radical Polymerization, Styrene, Molecular Bromine.

*Corresponding author: abdollahim@modares.ac.ir

بررسی تاثیر غلظت اولیه آلاینده رنگزا و فاصله بین الکتروود آند و کاتد بر عملکرد

پیل سوختی میکروبی

سهیل عابر^{1*}، رعنا تجدید خواجه¹، سیروس ابراهیمی²، کتابون نفوذی³

- 1- آزمایشگاه پژوهشی حفاظت محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
- 2- مرکز تحقیقات بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.
- 3- دانشکده دامپزشکی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: توسعه و گسترش فرایندها در صنایع در جهان و مصرف انرژی بسیار بالای آنها باعث افزایش نگرانی‌ها به علت تجدیدناپذیری و محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی و مشکلات زیست محیطی حاصل از استفاده گسترده از این نوع سوخت‌ها شده است و تلاش پژوهشگران را به سمت یافتن منابع انرژی جایگزین سوق می‌دهد. پیل سوختی میکروبی فناوری سبز تبدیل انرژی است که در آن متابولیسم میکروارگانیسم‌ها باعث اکسید شدن سوسترا و تبدیل انرژی شیمیایی ذخیره شده در آن به انرژی الکتریکی می‌شود. پیل سوختی میکروبی به طور عمده از خانه آندی، خانه کاتدی و غشا جداکننده تشکیل می‌شود. در این مطالعه ماده رنگزای اسید نارنجی 7 به عنوان سوسترای خانه آندی مورد استفاده قرار گرفت و تاثیر غلظت ماده رنگزا و فاصله الکتروود آند و کاتد بر ولتاژ خروجی پیل سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی عملکرد تصفیه‌ای و قابلیت رنگزدایی پیل از طریق اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزا و COD محلول انجام گرفت. فاصله الکتروود 6 cm و غلظت اسید نارنجی 100 ppm حداکثر ولتاژ خروجی را در پیل ایجاد کردند.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی میکروبی، اسید نارنجی 7، تصفیه فاضلاب

مقدمه

به سوخت‌های

فسیلی از اساسی‌ترین رویکردهای جوامع صنعتی می‌باشد [1,3].

هدف‌گذاری پژوهشگران در سال‌های اخیر بر روی تولید انرژی تجدیدپذیر، پاک و در دسترس در کنار تصفیه پساب‌هایی با بار آلی بالا برای دستیابی به پساب خروجی قابل استفاده مجدد برای کاهش مشکلات ناشی از کمبود منابع آبی متمرکز شده است [4]. سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی، فناوری تولید انرژی و محصولات با ارزش به طور همزمان با تصفیه پساب می-

پیشرفت‌های جوامع بشری که در راستای گسترش و توسعه صنایع مختلف می‌باشند، منجر به تولید پساب‌هایی با بار آلودگی بسیار زیاد و افزایش فرایندها استفاده از سوخت‌های فسیلی مانند نفت، گاز طبیعی، زغال سنگ و ... به عنوان منابع انرژی شده‌اند [1,2]. با توجه به محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی، تجدیدناپذیری آنها و مخاطرات زیست محیطی حاصل از کاربرد این نوع سوخت‌ها مانند گرم شدن جهانی و تغییرات آب و هوایی، جایگزینی منابع انرژی نو و پاک برای کاهش اتکا

* نویسنده مسئول: soheil_aber@yahoo.com

در این مطالعه از پیل سوختی میکروبی دو خانه‌ای از جنس پلکسی گلس استفاده شد که حجم هر خانه 700 ml است. خانه آندی و کاتدی با غشا نافیون - فلمیون از یکدیگر جدا شدند. الکترودهایی از جنس گرافیت به عنوان آند و کاتد مورد استفاده قرار گرفتند. تلقیح خانه آندی با استفاده از لجن بی-هوازی انجام گرفت. خانه کاتدی با استفاده از پمپ هوا هوادهی شد. بافر فسفات 50 mM به عنوان الکترولیت خانه آندی و کاتدی مورد استفاده قرار گرفت. الکتروود آند به مدت 48 ساعت در لجن بی‌هوازی قرار گرفت و سپس به خانه آندی منتقل شد. در ابتدای هر سری از آزمایش‌ها، به الکترولیت خانه آندی 25 ml لجن بی‌هوازی اضافه شد و به مدت یک هفته به منظور تشکیل فیلم زیستی و سازگاری میکروارگانیسم‌ها با آلاینده، به تدریج از ماده رنگزا اضافه شد، بطوریکه در ابتدا غلظت ماده رنگزا در خانه آندی 1 ppm بوده و به تدریج تا غلظت مورد نظر افزایش یافت. پس از طی شدن این مرحله، الکترولیت خانه آندی و کاتدی تخلیه شد و پس از افزودن الکترولیت تازه، غلظت ماده رنگزا و فاصله الکترودها براساس آزمایش مورد نظر تنظیم شد.

ولتاژ بین آند و کاتد با استفاده از مولتی‌متر اندازه‌گیری شد و اندازه‌گیری COD براساس استاندارد متد انجام گرفت.

نتایج و بحث

از جمله عوامل موثر بر توان خروجی پیل‌های سوختی میکروبی می‌توان طراحی پیل، نوع و غلظت سوبسترا، فعالیت و نوع میکروارگانیسم‌ها، نوع غشا، مساحت سطحی و هدایت و ساختار الکترودها، قدرت یونی و pH الکترولیت را نام برد [9,12,13]. بنابراین پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی ساختار سل، نوع الکترودها، نوع سوخت و پساب مورد استفاده در حال انجام است تا بتوان توان خروجی از این نوع سل را حداکثر کرد.

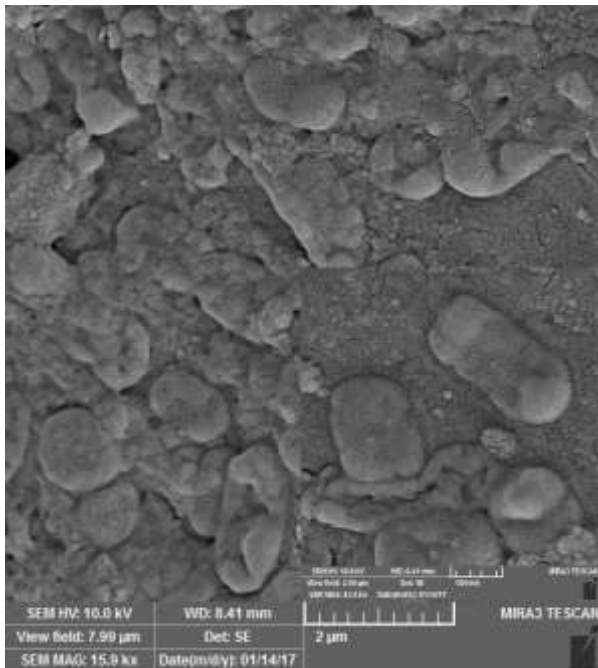
شکل 1 و 2 به ترتیب تصویر SEM الکتروود گرافیت آند قبل و پس از تشکیل فیلم زیستی را نشان می‌دهد. براساس

باشند و پتانسیل کاربرد در طیف وسیعی از زمینه‌ها مانند تصفیه فاضلاب و پالایش زیستی همزمان با تولید انرژی و استفاده به عنوان منبع توان الکتریکی در سفینه‌های فضایی، بیوسنسورها و ... را دارند [5-7].

پیل سوختی میکروبی یک سیستم بیوالکتروشیمیایی است که در آن طیف وسیعی از سوبستراها مانند گلوکز، ساکاروز، نشاسته و اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین مانند استات، اگزالات، فرمات و آمینواسیدها می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. سوبسترا در آند بوسیله فعالیت و متابولیسم کاتالیستی میکروارگانیسم‌ها در شرایط بی‌هوازی اکسید شده و الکترون‌های تولید شده بوسیله مدار خارجی به کاتد و الکترون پذیرنده نهایی که معمولاً اکسیژن محلول است، می‌رسند [8,9] و با انتقال یون‌های هیدروژن بوسیله غشا مبادله کننده یون از خانه آندی به خانه کاتدی و احیای اکسیژن، مولکول آب تشکیل می‌شود [10,11]. کشت خالص یا مخلوط باکتری‌های بی-هوازی مورد استفاده در تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی به عنوان کاتالیست در فرآیندهای اکسایشی آندی در پیل سوختی میکروبی مورد استفاده قرار می‌گیرد [9]. از جمله عوامل موثر بر توان خروجی این نوع پیل‌ها می‌توان طراحی پیل، نوع و غلظت سوبسترا، فعالیت و نوع میکروارگانیسم‌ها، نوع غشا، مساحت سطحی و هدایت و ساختار الکترودها، قدرت یونی و pH الکترولیت را نام برد [9,12,13].

پیل سوختی میکروبی به دلیل بازیابی انرژی از مواد آلی همزمان با فرآیند تصفیه توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. در این مطالعه، از آلاینده رنگزا به عنوان منبع کربنی برای میکروارگانیسم‌ها استفاده شد تا همزمان با تصفیه و حذف ماده رنگزا، انرژی الکتریکی ذخیره شده در این پساب بازیابی شود. برای تحقق این هدف، امکان تصفیه و رنگزدایی اسید نارنجی 7 توام با تولید توان الکتریکی در پیل سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

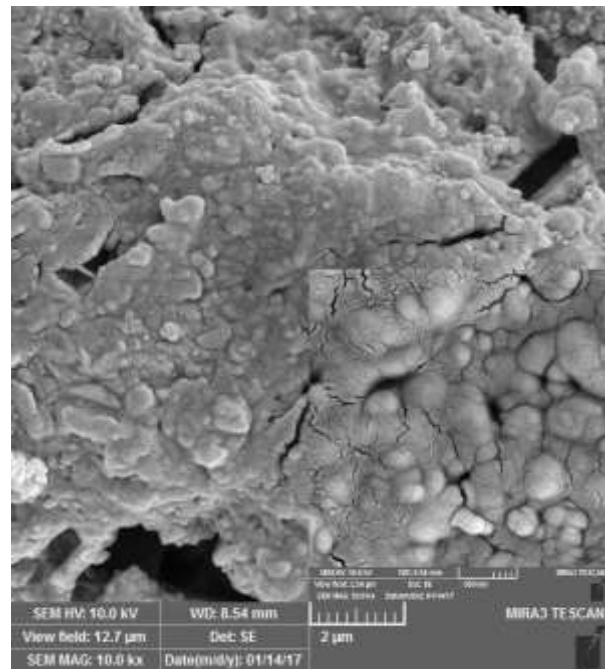


شکل 2- تصویر SEM الکتروود گرافیت آند پس از تشکیل فیلم زیستی

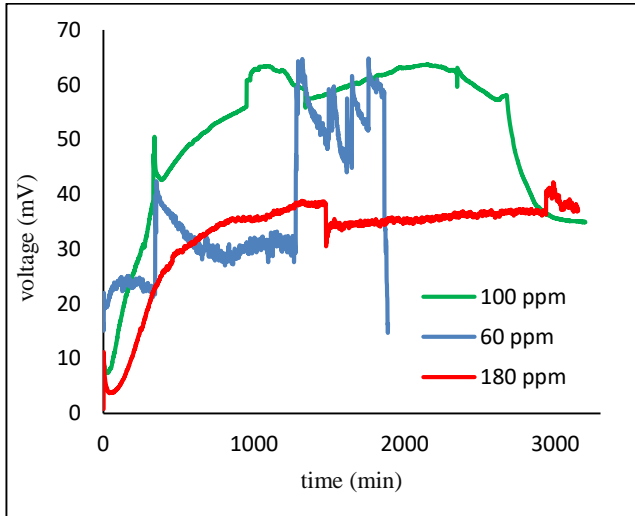
نمودار 1 عملکرد و ولتاژ خروجی پیل را برای فاصله‌های مختلف الکتروود نشان می‌دهد. براساس نتایج بدست آمده فاصله 6 cm بین الکتروودها، ولتاژ خروجی بالاتر و عملکرد بهتری داشت. براساس داده‌های جدول 1 میزان حذف COD و رنگزدایی محلول آزمایشی در مدت زمان 48 ساعت برای فاصله 6 cm نسبت به فاصله‌های بین الکتروودی دیگر، ماکزیمم می‌باشد.

کاهش فاصله الکتروود به 4 cm و نزدیک بودن آن به غشا باعث کاهش مقاومت داخلی پیل می‌شود اما کاهش سوپسترای در دسترس و پلاریزاسیون غلظتی الکتروود منجر به کاهش ولتاژ خروجی پیل شد. از طرفی امکان نفوذ اکسیژن به سطح آند در این شرایط افزایش می‌یابد که عملکرد میکروارگانیزم‌های بی-هوازی را مختل می‌کند. افزایش فاصله الکتروود به 10 cm باعث افزایش مقاومت داخلی پیل و کاهش ولتاژ شد [14].

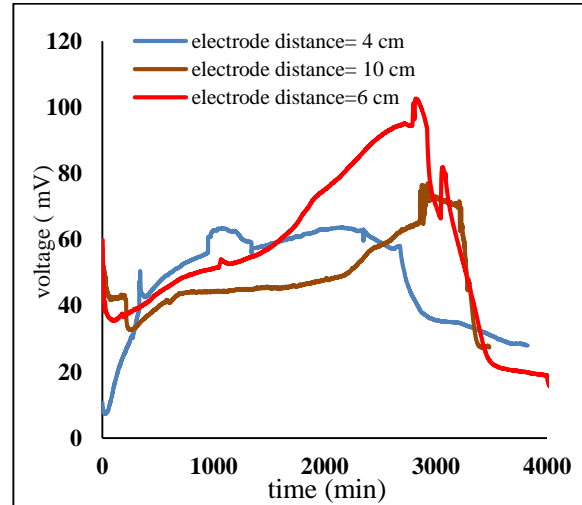
تصاویر SEM فیلم زیستی که لازمه فعالیت میکروارگانیزم‌ها برای اکسیداسیون خوراک در آند است، به خوبی بر روی الکتروود آند تشکیل شده است. حضور میکروارگانیزم‌ها در فیلم زیستی تشکیل شده بر روی آند منجر به اکسایش ماده رنگزا و تولید ولتاژ از آن می‌شود. علاوه بر این فیلم زیستی تشکیل شده بر روی آند نشان دهنده میکروارگانیزم‌هایی است که در مقابل سمیت ماده رنگزا مقاوم بوده و با آن سازگار شده‌اند.



شکل 1- تصویر SEM الکتروود گرافیت آند قبل از تشکیل فیلم زیستی



نمودار 2- تغییرات ولتاژ بر حسب زمان برای غلظت رنگ اولیه مختلف (فاصله الکترود = 4 cm)



نمودار 1- تغییرات ولتاژ بر حسب زمان برای فاصله الکترودهای مختلف (غلظت رنگ اولیه = 100 ppm)

جدول 2- تغییرات پارامترهای مختلف با تغییر غلظت اولیه ماده رنگزا

غلظت رنگ اولیه (ppm)	درصد حذف COD	درصد رنگزدایی اسید نارنجی 7	مدت زمان آزمایش (h)
60	68/22	92/24	24
100	70/5	89/57	24
180	50	65/19	24

جدول 1- تغییرات پارامترهای مختلف با تغییر فاصله الکترود

فاصله الکترود (cm)	درصد حذف COD	درصد رنگزدایی اسید نارنجی 7	مدت زمان آزمایش (h)
4	57/62	89/57	48
6	72/66	91/5	48
10	62/22	90/41	48

نتیجه گیری

عوامل متعددی مانند جنس الکترود، سوپسترای آند، غشا جداکننده و... بر عملکرد و ولتاژ خروجی پیل سوختی میکروبی موثر می باشند. تصاویر SEM بدست آمده برای الکترود گرافیت قبل و پس از تشکیل فیلم زیستی حضور میکروارگانیسمها بر روی آند را تایید می کند.

در بررسی انجام گرفته در این پژوهش، سه فاصله الکترودی مختلف برای غلظت اولیه رنگ 100 ppm مورد بررسی قرار گرفت که فاصله الکترود 6 cm بالاترین ولتاژ و راندمان رنگزدایی 91/5 درصد و حذف COD برابر با 72/66 درصد را داشت.

تغییرات ولتاژ پیل با تغییر غلظت اولیه ماده رنگزا در نمودار 2 نشان داده شده است. غلظت اولیه 100 ppm ولتاژ پایدار و بیشتری داشت. با افزایش غلظت ماده رنگزا به 180 ppm کاهش محسوسی در ولتاژ خروجی و راندمان حذف ماده رنگزا مشاهده شد که می تواند نشانگر افزایش سمیت خانه آندی و کاهش فعالیت میکروارگانیسمها باشد. تجمع حدواسطهای تولید شده حاصل از تخریب ماده رنگزا عاملی بازدارنده برای رنگزدایی است [15].

براساس داده های نشان داده شده در جدول 2 درصد حذف COD و راندمان بالای حذف ماده رنگزا در غلظت های پایین مشاهده شد.

- [6] Abbasi, U.; Jin, W.; Pervez, A.; Bhatti, Z.A.; Tariq, M.; Shaheen, S.; Iqbal, A.; Mahmood, Q. Anaerobic Microbial Fuel Cell Treating Combined Industrial Wastewater: Correlation of Electricity Generation with Pollutants. *Bioresource Technology*, **2016**, *200*, 1–7.
- [7] Hindatu, Y.; Annuar, M.S.M.; Gumel, A.M. Mini-Review: Anode Modification for Improved Performance of Microbial Fuel Cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, *73*, 236–248.
- [8] Yuan, G.-E.; Li, Y.; Lv, J.; Zhang, G.; Yang, F. Integration of Microbial Fuel Cell and Catalytic Oxidation Reactor with Iron Phthalocyanine Catalyst for Congo Red Degradation. *Biochemical Engineering Journal*, **2017**, *120*, 118–124.
- [9] Hassan, S.H.A.; Gad El-Rab, S.M.F.; Rahimnejad, M.; Ghasemi, M.; Joo, J.-H.; Sik-Ok, Y.; Kim, I.S.; Oh, S.-E. Electricity Generation from Rice Straw Using a Microbial Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, *39*, 9490–9496.
- [10] Wang, H.; Luo, H.; Fallgren, P.H.; Jin, S.; Ren, Z.J. Bioelectrochemical System Platform for Sustainable Environmental Remediation and Energy Generation. *Biotechnology Advances*, **2015**, *33*, 317–334.
- [11] Sevda, S.; Dominguez-Benetton, X.; Vanbroekhoven, K.; De Wever, H.; Sreerkrishnan, T.R.; Pant, D. High Strength Wastewater Treatment Accompanied by Power Generation Using Air Cathode Microbial Fuel Cell. *Applied Energy*, **2013**, *105*, 194–206.
- [13] Cirik, K. Optimization of Bioelectricity Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cell: Effect of Electrode Material, Initial Substrate Concentration, and Cycle Time. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2014**, *173*, 205–214.
- [14] Cheng, S.; Liu, H.; Logan, B.E. Increased Power Generation in a Continuous Flow MFC with Advective Flow through the Porous Anode and Reduced Electrode Spacing. *Environmental Science & Technology*, **2006**, *40*, 2426–2432.
- [15] Fernando, E.; Keshavarz, T.; Kyazze, G. Enhanced Bio-Decolourisation of Acid Orange 7 by *Shewanella Oneidensis* through Co-Metabolism in a Microbial Fuel Cell. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2012**, *72*, 1–9.

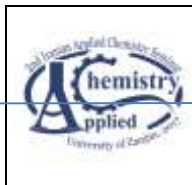
افزایش غلظت از 60 ppm به 100 ppm باعث بهبود عملکرد پیل از نظر ولتاژ شد اما براساس نتایج آزمایش انجام گرفته، افزایش غلظت حدواسط های تولید شده از تخریب آن باعث افزایش سمیت محیط و کاهش فعالیت میکروارگانیسمها در غلظت اولیه 180 ppm می شود. عوامل اشاره شده منجر به کاهش ولتاژ خروجی سیستم، راندمان حذف ماده رنگزا و درصد حذف COD شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از حمایت های مادی و معنوی انجام گرفته از سوی دانشگاه تبریز در پیشبرد این کار پژوهشی اعلام می دارند.

منابع

- [1] Miran, W.; Nawaz, M.; Kadam, A.; Shin, S.; Heo, J.; Jang, J.; Lee, D.S. Microbial Community Structure in a Dual Chamber Microbial Fuel Cell Fed with Brewery Waste for Azo Dye Degradation and Electricity Generation. *Environmental Science and Pollution Research*, **2015**, *22*, 13477–13485.
- [2] Xiao, L.; Young, E.B.; Berges, J.A.; He, Z. Integrated Photo-Bioelectrochemical System for Contaminants Removal and Bioenergy Production. *Environmental Science & Technology*, **2012**, *46*, 11459–11466.
- [3] Ismail, Z.Z.; Habeeb, A.A. Experimental and Modeling Study of Simultaneous Power Generation and Pharmaceutical Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cell Based on Mobilized Biofilm Bearers. *Renewable Energy*, **2017**, *101*, 1256–1265.
- [4] Santoro, C.; Serov, A.; Narvaez Villarrubia, C.W.; Stariha, S.; Babanova, S.; Schuler, A.J.; Artyushkova, K.; Atanassov, P. Double-Chamber Microbial Fuel Cell with a Non-Platinum-Group Metal Fe-N-C Cathode Catalyst. *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 828–834.
- [5] Cui, H.-F.; Du, L.; Guo, P.-B.; Zhu, B.; Luong, J.H.T. Controlled Modification of Carbon Nanotubes and Polyaniline on Macroporous Graphite Felt for High-Performance Microbial Fuel Cell Anode. *Journal of Power Sources*, **2015**, *283*, 46–53.



Investigation of the effect of initial dye concentration and electrodes distance on the Microbial Fuel Cell (MFC) performance

Soheil Aber^{a*}, Rana Tajdid Khajeh^a, Sirus Ebrahimi^b, Katayoun Nofouzi^c

^aResearch Laboratory of Environmental Protection Technology, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

^bBiotechnology Research Center (BRC), Sahand University of Technology, , Tabriz, Iran.

^cDepartment of Pathobiology, Faculty of Veterinary Medicine, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract:

The growing fossil fuel consumption as energy sources due to the development of industries has been one of the biggest concerns all over the world. Fossil fuels are not renewable and also cause environmental problems. Researchers attempt to find renewable and environmentally friendly energy sources as alternatives to fossil fuels. Microbial fuel cell (MFC) is a green bioelectrochemical technology that produces electricity from the chemical energy of organic compound using the bioactivity of microorganisms and can be used for the treatment of different wastewaters containing biodegradable organic compounds. Acid orange 7 as a substrate and a carbon source for microorganisms was introduced into the anode chamber and the distance between the anode and cathode and initial concentration of dye pollutant were changed and their effect on the performance of microbial fuel cell i.e. decolorization and COD removal efficiency and power production were investigated. The electrode distance of 6 cm and initial dye concentration of 100 ppm resulted in the maximum output voltage.

Keywords: Microbial fuel cell; Acid orange 7, Wastewater treatment

*Corresponding author: soheil_aber@yahoo.com

تولید بیودیزل از طریق واکنش ترانس استریفیکاسیون با کاتالیست منیزیم متوکسید با روغن کانولا

راضیه فتوحی^۱، کامبیز تحویلدار^{۲*}

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دارویی، واحد علوم دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشیار گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: نیاز روز افزون به انرژی با توجه به افزایش جمعیت و افزایش میزان انتشار دی اکسید کربن نیاز به یافتن منابع انرژی جایگزین و ارزان را هدفمند کرده است. کاهش میزان استفاده از سوخت های فسیلی یکی از مهمترین قدم ها در کمک به کنترل دمای زمین است. بیودیزل از نسبت انرژی خروجی بالایی برخوردار است که توجه تولید این سوخت را نیز فراهم می کند. روغن های کلزا و آفتابگردان سهم عمده ای از خوراک بیودیزل را دارا می باشند. در این پروژه روغن کانولا در حضور کاتالیست قلیایی منیزیم متوکسید و الکل متانول واکنش ترانس استریفیکاسیون انجام داده و تولید بیودیزل می کند. بهینه بازده بیودیزل سنتز شده در روش ترانس استری ۹۷٪ بوده و آنالیز GC-MS نشان از کامل شدن واکنش داده است. براساس آنالیزهای انجام شده بیودیزل تهیه شده در محدوده استاندارد سوخت ASTM قرار دارد.

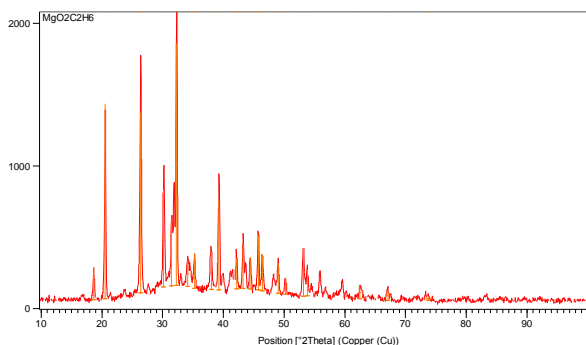
واژه های کلیدی: بیودیزل، ترانس استریفیکاسیون، کاتالیست

مقدمه

بکار روند [4,5]. بیودیزل در گرمایش زمین نقشی ندارد چون دی اکسید کربن حاصل از آن در چرخه بسته زندگی در حال گردش است. بنابراین می تواند به عنوان پایه سوخت های ترکیبی مورد استفاده قرار می گیرد [1,6]. نوع کاتالیست استفاده شده برای واکنش تبادل استری برای تبدیل تری گلیسرید به بیودیزل حائز اهمیت است. برای واکنش تبادل استری، همیشه کاتالیست های بازی نسبت به کاتالیست های اسیدی ارجحیت دارند که این امر بخاطر فعالیت بالای آنها می

انرژی های تجدید پذیر، شامل منابعی از انرژی های پاک بدست آمده از فرایندهای طبیعی و استفاده بهینه از آن ها می باشد که حداقل اثرات زیست محیطی و هدررفت ثانویه را ایجاد می کنند. [2]. بیودیزل از نسبت انرژی خروجی بالایی نیز برخوردار است که توجه تولید این سوخت را نیز فراهم می کند [3]. اتیل یا متیل استرهای تولیدی ساختاری شبیه به سوخت نفتی دارند که می توانند به طور مستقیم در موتورهای دیزلی امروزی

استایرر واکنش داد و منیزیم متوکسید تشکیل شد. سپس محلول حاصل بعد از زمان ۵ ساعت از رفلکس خارج شد و به وسیله سانتریفوژ دو فاز واکنش از هم جدا شدند. محلول سفید رنگ در آن قرار داده شد تا کاملاً خشک شود و به صورت پودر سفید رنگ درآمد. وزن کاتالیست تشکیل شده ۱۰/۵۷۲ گرم به دست آمد. از کاتالیست آنالیز XRD گرفته شد. (شکل ۲) نمودار XRD کاتالیست سدیم متوکسید را نشان می دهد. با استفاده از فرمول شرر^۱ متوسط اندازه ذرات بدست آمده است. (جدول ۱) اندازه ذرات سدیم متوکسید آمده است.



(شکل ۲) نمودار XRD کاتالیست سدیم متوکسید

(جدول ۱) اندازه ذرات کاتالیست منیزیم متوکسید

2θ	B(FWHM)	B(L)	D(0.9)
18.62915	0.246	0.004294	32.66533
20.54981	0.1968	0.003435	40.94998
26.34007	0.246	0.004294	33.10535
30.12928	0.246	0.004294	33.38185
31.45206	0.1968	0.003435	41.86016
32.27499	0.246	0.004294	33.55685
34.08184	0.3936	0.00687	21.07178

تهیه بیودیزل به روش ترانس استریفیکاسیون

پس از آماده شدن کاتالیست و بررسی آنالیز XRD آن و با استفاده از فرمول شرر و به دست آوردن متوسط اندازه ذرات کاتالیست با روش ترانس استریفیکاسیون بیودیزل را تهیه شد.

باشد [2]. خوراک در حضور الکل و کاتالیزگر قلیایی به بیودیزل تبدیل می شود. واکنش ترانس استریفیکاسیون شامل سه واکنش پی در پی (تشکیل دی گلیسرید، تشکیل منوگلیسرید و تشکیل گلیسرول و استر نهایی یا بیودیزل) می باشد [6].

در پژوهش حاضر از روغن خوراکی کانولا و کاتالیست هتروژن بازی متوکسید منیزیم به نسبت ۰/۶٪ وزنی کاتالیست به روغن و از الکل متانول به روغن با نسبت ۱:۴ برای تولید بیودیزل با بازده مطلوب به روش ترانس استریفیکاسیون انجام شده است و از نمونه طیف GC-MS گرفته شد. بالاترین بازده بیودیزل در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد و زمان ۷۵ دقیقه و مقدار الکل برابر با ۹۷٪ بدست آمد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

فلز منیزیم و متانول ۹۹٪ که از شرکت مرک آلمان خریداری شد. روغن کانولا، دستگاه Ultrasonic Homogenizer 400R دستگاه کروماتوگرافی گازی جفت شده با طیف سنجی جرمی GC-MS مدل (GC:VARIAN-3800 و VARIAN Saturan (2200

تهیه کاتالیست منیزیم متوکسید

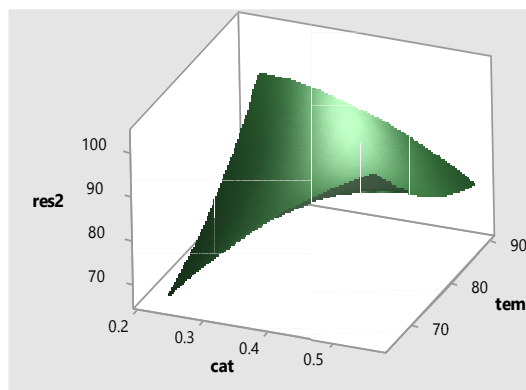
۵ گرم فلز منیزیم را با ۱۵۰ سی سی متانول درون یک بالن دو دهانه ۲۵۰ سی سی ته گرد همراه یک مگنت در حضور گاز نیتروژن در شرایط رفلکس قرار داده شد. ابتدا واکنش با حل شدن مقدار خیلی کم از فلز منیزیم انجام شد و بعد از آن پیشرفتی در واکنش نمایان نشد و منیزیم در متانول به صورت نا محلول باقی ماند. برای حل شدن منیزیم مقدار کمی ید به عنوان کاتالیزور به آن اضافه گردید بلافاصله منیزیم با ید ترکیب شد و سپس ید از واکنش خارج شد و متانول با منیزیم در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و دور همزن ۴۰۰ دور در دقیقه به وسیله هیتر

ویسکوزیته (VS)، دانسیته (DN) و نقطه انجماد (FP) به روش تجربی اندازه گیری شد. و نتایج در (جدول ۳) با استاندارد سوخت ASTM D6751 مورد مقایسه قرار گرفت و در نتیجه بیودیزل تهیه شده در محدوده مجاز استاندارد قرار دارد.

(جدول ۳) ویژگی سوخت بیودیزل با کاتالیست منیزیم متوکسید

ویژگی سوخت	استاندارد سوخت ASTM D6751	بیودیزل
دانسیته (g/cm ^۳)		0.41
ویسکوزیته (mm ^۲ /S)	1.9-6	4.73
نقطه انجماد °C		-7
نقطه ابری شدن °C		-4
نقطه ریزش °C		-3
نقطه اشتعال °C	<130	140

در شکل (۵) میزان تاثیر دو عامل مقدار کاتالیست و دمای واکنش به عنوان عوامل موثر در بازده واکنش ترانس استریفیکاسیون در نمودار فضایی آمده است.



شکل (۵) نمودار میزان تاثیر کاتالیست منیزیم متوکسید و دمای بازده بیودیزل

تجزیه و تحلیل GC-MS بیودیزل

تجزیه و تحلیل GC-MS توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی جفت شده با طیف سنجی جرمی GC-MS مدل (VARIAN Saturan 2200 و GC:VARIAN-3800) انجام شد در (شکل ۶) نشان داده شده است. با توجه به طیف GC

تولید بیودیزل در واکنش ترانس استریفیکاسیون به میزان ۰/۶ درصد از وزن روغن از این کاتالیزور به مقدار ۰/۳ گرم مورد نیاز است. مقدار متانول برای انجام واکنش ۱:۴ نسبت به روغن یعنی ۱۱ گرم در نظر گرفته شد مقدار روغن ۵۰ گرم و دور همزن ۵۰۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. سپس محصول واکنش درون یک کیف جدا کننده ریخته شد تا فاز بیودیزل و گلیسرین از هم جدا شوند. بیودیزل فاز بالا را تشکیل می دهد و گلیسرین در فاز پایین قرار می گیرد. زمان جدایی دو فاز از هم ۳ دقیقه به طول انجامید و بیودیزل حاصل با خلوص ۹۷٪ تهیه شد و در این روش ۳ مرتبه آبشویی انجام شد.

بحث و نتایج

(جدول ۲) مراحل و مقادیر انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون در تهیه بیودیزل را نشان می دهد. بر این اساس و با تکرار ۳ بار از آزمایش ها بالاترین بازده بیودیزل در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد و زمان ۷۵ دقیقه با نسبت مولی الکل به روغن ۱:۴ و مقدار کاتالیست ۰/۳ گرم سدیم متوکسید تهیه شده است.

(جدول ۲) شرایط آزمایش ترانس استریفیکاسیون

No	cat	time	tem	Meoh :oil	res
1	0.3	60	85	14	93
2	0.5	75	70	11	86
3	0.5	60	85	11	87
4	0.3	75	70	14	80
5	0.5	60	70	14	86
6	0.3	75	85	11	97

خصوصیات بیودیزل

خواص بیودیزل با استفاده از آزمون استاندارد های سوخت ASTM D6751 مورد مقایسه قرار گرفت. نقطه ابری شدن (CP)، نقطه ریزش (PP)، نقطه اشتعال (FP)،

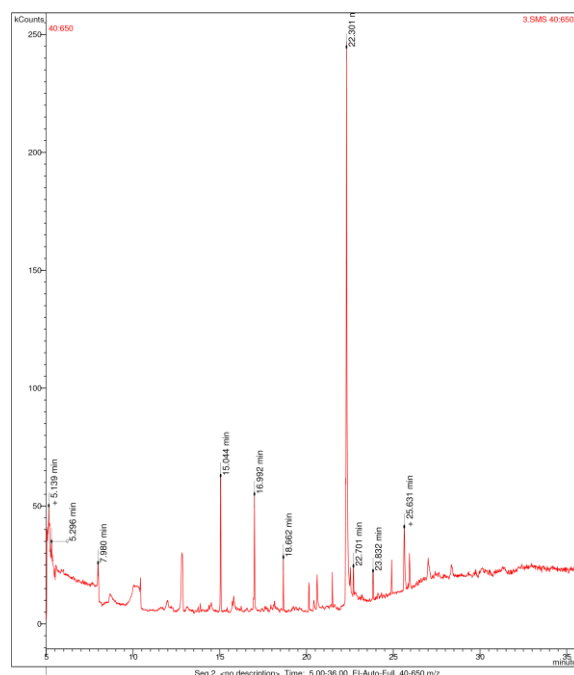
تشکر و قدردانی

نویسندگان از آزمایشگاه پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم دارویی برای انجام و همکاری این تحقیق تشکر و قدردانی می کنند.

منابع

- [1] G. Chavanne, "Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants", Belgium, No. pp. 1937.
- [2] <http://www.sun.org.ir>.
- [3] J.N. Caye Drapcho, Terry Walker, Biofuels Engineering Process
- [4] D.Y.C. Leung, X. Wu, and M.K.H. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", Applied Energy, No. 87, pp. 1083, 2010.
- [5] IL. Lucena, G.F. Silva, and F.A.N. Fernandes, "Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol Using a Water Adsorption Apparatus", Industrial & Engineering Chemistry Research, No. 47, pp. 6885, 2008.
- [6] X. Liu, H. He, Y. Wang, and S. Zhu, "Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst", Catalysis Communications, No. 8, pp. 1107, 2007.

بیودیزل در ۲۲/۳۰ دقیقه منطقه گرفته شده توسط MS نشان دهنده متیل اولئات با ۴۷/۴۷۶٪ نشان داده شده است. برای اطمینان از درستی واکنش انجام شده از نمونه بیودیزل طیف GC-MS گرفته شد. پیک اصلی تنها در زمان ۲۲/۳۰ دقیقه با ۴۷٪ واکنش را تشکیل داده است و به جز آن در زمان های مختلف پیک های دیگر نیز وجود دارد که شامل ترکیبات دیگر به جز متیل استر که محصول اصلی است نیز تشکیل شده است.



(شکل ۶) طیف GC-MS بیودیزل با کاتالیست منیزیم متوکسید

نتیجه

در این پروژه تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست منیزیم متوکسید و الکل متانول در واکنش ترانس استریفیکاسیون انجام شد. نسبت مولی الکل به روغن ۱:۴ و مقدار کاتالیست سدیم متوکسید تهیه شده ۰/۶٪ وزنی در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد و زمان ۷۵ دقیقه در نظر گرفته شد. راندمان بیودیزل تولید شده ۹۷٪ می باشد. بیودیزل ناخالص با ۳ مرتبه آبشویی به Ph خنثی رسید و بیودیزل تولید شده با استناد به آنالیزهای انجام گرفته در محدوده استاندارد سوخت ASTM D6751 قرار دارد.

Production of biodiesel by transesterification reaction catalyst magnesium methoxide with canola oil

Raziyeh Fotouhi^a, Kmbiz Tahvildari^{b*}

^a *Applied Chemistry Department, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Pharmaceutical Sciences Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

^b *Associate Professor of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

Abstract:

Increasing demand for energy due to population growth and increased levels of carbon dioxide emissions has led to the need to find alternative and cheap sources of energy. Reducing the use of fossil fuels is one of the most important steps in helping to control the temperature of the earth. Biodiesel has a high output energy ratio that also justifies the production of this fuel. Rapeseed oil and sunflower oil have a major share of biodiesel feed. In this project, the canola oil in the presence of alkaline catalyst magnesium methoxide and methanol alcohol performs transesterification reaction and produces biodiesel. Optimum synthesis of synthesized biodiesel yields 97% in the transesterification method GC-MS analyzes indicate that the reaction has been completed. Based on the analyzes performed, biodiesel is located within the ASTM fuel standard range.

Keywords: Biodiesel1; Trans-esterification 2; Catalyst 3;

* k_tahvildari@iau-tnb.ac.ir

سنتر درخت سان پلی آمیدو آمین از سطح ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا

هدی احمدی^۱، سحر توکلی^۲، مهدی عبداللهی^{۳*}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در پژوهش پیش رونسل اول درخت سان پلی آمیدو آمین از سطح ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا در سامانه بدون حلال سنتز شد. به منظور سنتز این درخت سان ابتدا ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا با استفاده از عامل آمین دار کننده ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان، آمین دار شدند. در مرحله بعد درخت سان پلی آمیدو آمین در طی دو واکنش متوالی از سطح ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا رشد کردند: الف) واکنش افزایش مایکل متیل اکریلات به گروه های آمینو بر روی سطح و ب) واکنش آمیداسیون گروه های استری انتهایی با استفاده از اتیلن دی آمین. نتایج آنالیز عنصری و طیف سنجی مادون قرمز تایید کننده آمین دار شدن ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا و سنتز نسل اول درخت سان پلی آمیدو آمین از سطح ذرات هیبریدی هستند.

واژه های کلیدی: پلی آمیدو آمین، درخت سان، آمین دار کردن، ذرات هیبریدی سیلیکا / لیگنین

مقدمه

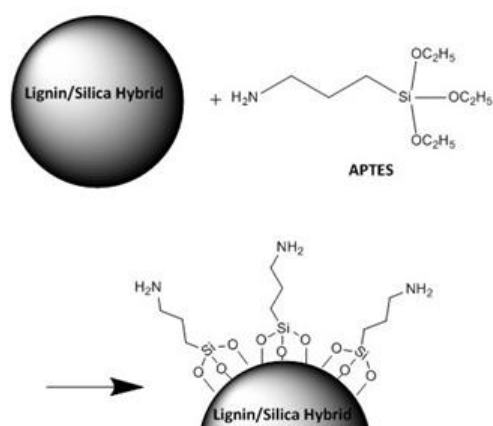
احاطه شده است، یک ناحیه واسطه که شامل شاخه های دندریتیک بوده و بخش خارجی که گروه های عاملی سطحی بر روی آن قرار دارند. هر بخش را می توان با توجه به کاربرد مد نظر تغییر داد [۱ و ۲]. درخت سان های پلی آمیدو آمین به علت وجود گروه های آمینی و آمیدی بسیار، گروه های انتهایی آمینی مستعد واکنش با گروه های عاملی مختلف و توپولوژی خاص در کاربردهای بسیار متعددی مورد استفاده قرار گرفته اند.

معمولا سنتز درخت سان پلی آمیدو آمین جداگانه از هسته اتیلن دی آمین یا آمونیاک آغاز می شود، اما در کاربردهای متعدد این درخت سان ها از سطح سیلیکا یا سایر درخت مونومرها سنتز

درخت سان ها درشت مولکولهای پرشاخه، کروی و تک توزیعی با ابعاد نانویی هستند که چگالی بالایی از گروه های عاملی سطحی دارند. درخت سان ها اولین بار در سال های ۱۹۸۰ توسط تومالیا و نیوکام به صورت جداگانه ساخته شدند. این ساختارهای خاص دارای کاربرد گسترده و چشم اندازی در زمینه کاتالیست، علوم پزشکی، مواد نانوکامپوزیت و دیگر موارد کاربردی می باشد. در ساختار یک درخت سان سه منطقه را می توان مورد توجه قرار داد؛ هسته که با شاخه های دندریتیک

* نویسنده مسئول: abdollahim@modares.ac.ir

مدت ۱۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و تحت اتمسفر نیتروژن ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، حلال واکنش جداسازی شده و محصول نهایی دوبار با تولوئن و یک بار با استون شست و شو داده شد تا عامل آمینی واکنش نکرده خارج گردد. سپس محصول واکنش در آون در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا بصورت کامل خشک شود.



شکل ۱- آمین دار شدن ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا

سنتز نسل اول درخت سان پلی آمیدو آمین

سنتز پلی آمیدو آمین از روی ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا شامل دو مرحله می باشد: الف) واکنش افزایش مایکل متیل آکریلات (ب) آمیداسیون گروه های استری با اتیلن دی آمین

برای دستیابی به نسل های بالاتر از درخت سان پلی آمیدو آمین این واکنش ها تکرار می گردند. حلال متداول این دو واکنش متانول بوده که در کار پیش رو به علت انحلال پذیری کامل هیبرید لیگنین / سیلیکا در متانول و از سوی دیگر به منظور افزایش بازده واکنش و همچنین ملاحظات زیست محیطی واکنش در سامانه بدون حلال انجام گرفته است.

می گردند. برای سنتز درخت سان پلی آمیدو آمین از روی درخت مونومر ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا، لازم است که عاملیت آمینی بر روی ذرات هیبریدی قرار داده شود تا پلیمریزاسیون پلی آمیدو آمین آغاز گردد. روش های مختلفی برای آمین دار کردن این ذرات وجود دارد. یکی از روش های متداول در آمین دار کردن لیگنین و سیلیکا، استفاده از عامل آمینی ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان است. [۳]

سنتز درخت سان پلی آمیدو آمین شامل دو مرحله متوالی واکنش تشکیل زنجیره است که واکنش اول واکنش افزایشی مایکل^۱ و واکنش دوم آمیداسیون بوده و این واکنش ها متناوبا تکرار می شوند. واکنش افزایشی مایکل متیل آکریلات با اتیلن دی آمین در حضور متانول یا در سامانه بدون حلال، درخت سانی با نسل نیمه (G0.5) و انتهای استری می دهد. واکنش آمیداسیون این درخت سان ها با مقدار اضافی از اتیلن دی آمین در متانول یا در سامانه بدون حلال به تشکیل نسل کاملی از درخت سان ها با انتهای آمینی منجر می شود. تکرار واکنش های مایکل و آمیداسیون موجب دستیابی به نسل های بالاتری از این درخت سان می گردد. [۴]

بخش تجربی

آمین دار کردن ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا

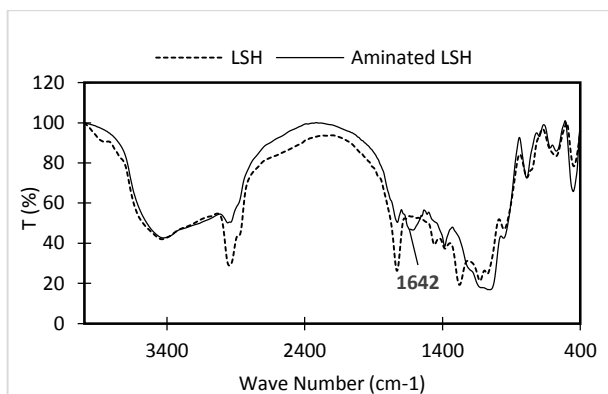
ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا با توجه به پژوهش انجام گرفته توسط ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۳ سنتز شدند. [۵]

۱ گرم از هر دو نمونه ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا در ۲ میلی لیتر تولوئن (مرک) حل شد و سپس عامل آمینی ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (مرک) با نسبت ۱:۱۰۰ به ازای گروه های هیدروکسیل به ظرف واکنش اضافه شد. واکنش به

1 - Michael Addition Reaction

نتایج و بحث

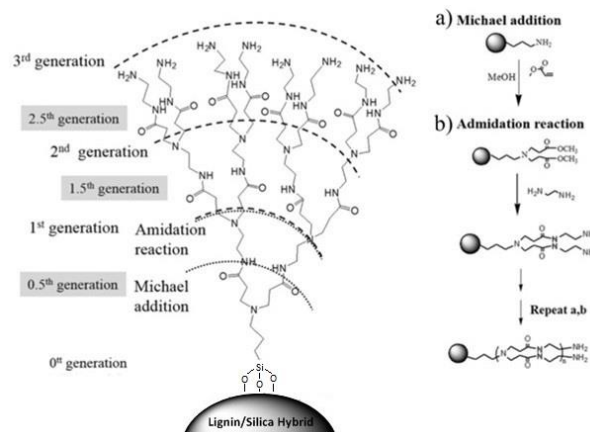
به منظور تعیین کمی و کیفی آمین دار شدن ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا از آنالیز عنصری CHNS و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. شکل ۳ نتایج حاصل از طیف سنجی را نشان می دهد. ظهور پیک شاخص ارتعاش خمشی گروه آمینی در عدد موجی 1642 cm^{-1} تاییدی بر آمین دار شدن ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا می باشد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز عنصری (جدول ۱) نشان داد که ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا به میزان ۲,۹۲۷٪ دارای عنصر نیتروژن هستند. با تیتراسیون ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا مشخص شد که ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا دارای ۱,۵۷۵٪ نیتروژن متعلق به نیتریک اسید هستند. در نتیجه میزان گروه های آمینی قرار گرفته بر روی ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا پس از واکنش آمین دار کردن برابر با ۱,۳۵۲٪ معادل با 0.97 mmol/gr است.



شکل ۳- طیف FT-IR ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا آمین دار شده (نسل صفر)

جدول ۱- نتایج آزمون آنالیز عنصری ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا

نمونه	H%	C%	N%
LSH-GO	3.117	24.184	2.927



شکل ۲- سنتز درخت سان پلی آمیدو آمین از سطح ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا

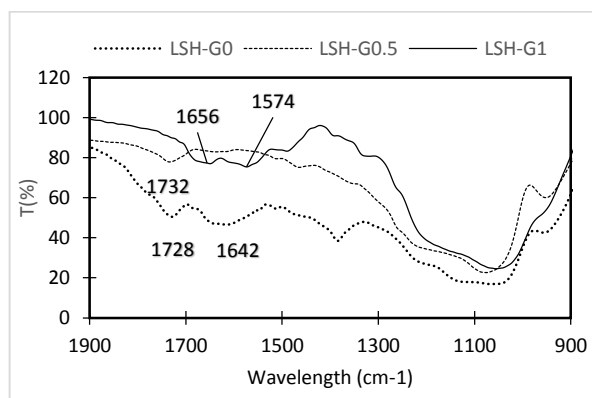
در مرحله اول ابتدا ۰,۱ گرم از هیبرید لیگنین / سیلیکا آمین دار شده با استفاده از آب قلیایی به $\text{pH}=5.5$ رسانده شد، تا اسید مازاد در محیط واکنش خنثی شده و واکنش به خوبی پیش رود. پس از جداسازی، هیبرید خنثی شده همراه ۶ میلی لیتر متیل آکریلات (مرک) تقطیر شده در ظرف واکنش ریخته شده و واکنش در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۱ ساعت پیش رفت. محصول واکنش به مدت سه ساعت و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در آون خلا قرار داده شد تا متیل آکریلات واکنش نکرده خارج گردد. در مرحله دوم، محصول مرحله قبلی به همراه ۶ میلی لیتر اتیلن دی آمین (مرک) در ظرف واکنش ریخته شد و واکنش در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه برای ۲۱ ساعت ادامه پیدا کرد. پس از اتمام واکنش، به منظور حذف اتیلن دی آمین واکنش نکرده و نمک های ایجاد شده در اثر حضور اسید در محیط، محصول واکنش با اتیلن دی آمین شست و شو داده شده و پس از سانتریفیوژ محصول نهایی ابتدا به مدت ۴۸ ساعت در زیر هود و در دمای اتاق قرار گرفت و سپس به مدت ۶ ساعت در آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد.

نسل اول درخت سان پلی آمیدوآمین از سطح ذرات هیبریدی آمین دار شده در سامانه بدون حلال صورت گرفته است.

منابع

- [1] Alvarez A, Rivas S, Composites membranes based on Nafion and PAMAM dendrimers for PEMFC applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 1-8.
- [2] Hui H., Xiao-dong F., Zhong-lin C., Thermo- and pH-sensitive dendrimer derivatives with a shell of poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) and study of their controlled drug release behavior, *polymer*, **2005**, 46: 9514-9522.
- [3] Zunfang H., Xianghua W., "Mesoporous silicas synthesis and application for lignin peroxidase immobilization by covalent binding method," *Journal of Environmental Sciences*, **2012**, 25(1): 181-187.
- [4] Bharathi D., Melgardt M., The effect of PAMAM dendrimer generation size and surface functional group on the aqueous solubility of nifedipine, *International Journal of Pharmaceutics*, **2004**, 284: 133-140.
- [5] Zhang R. et al., Preparation of lignin-silica hybrids and its application in intumescent flame-retardant poly(lactic acid) system, *High Performance Polymers*, **2012**, 1-9.

پس از هر مرحله از واکنش سنتز درخت سان پلی آمیدوآمین از روی سطح ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا در حالت آمین دار شده، طیف سنجی FT-IR از محصول واکنش انجام شد (شکل ۴). در طیف حاصل مشاهده می شود که پس از واکنش با متیل اکریلات (LSH-G0.5) نسبت پیک ارتعاش کششی گروه کربونیل در 1732 cm^{-1} به پیک ارتعاش خمشی گروه آمینی در 1642 cm^{-1} افزایش یافته است که این تغییر به مفهوم واکنش گروه های انتهایی آمینی با مونومر متیل آکریلات می باشد. همچنین مشاهده می شود که پس از واکنش آمیداسیون پیک 1574 cm^{-1} حذف و پیک های 1656 cm^{-1} و 1574 cm^{-1} مربوط به گروه های آمیدی ظاهر شده اند. حذف کامل پیک 1732 cm^{-1} به معنی واکنش کامل گروه های استری با گروه های آمینی است.



شکل ۴- طیف FT-IR نسل صفر، نسل نیم و نسل اول پلی آمیدوآمین از سطح ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا

نتیجه گیری

بررسی نتایج حاصل از دو آزمون FT-IR و آنالیز عنصری CHNS نشان داد که روش مورد استفاده در این پژوهش برای آمین دار کردن ذرات هیبریدی لیگنین / سیلیکا موفق بوده است و میزان آمین دار شدن با این روش برابر با $0.97\text{ mmol NH}_2/\text{gr LSH-G0}$ می باشد. همچنین مشاهده شد که سنتز

Synthesis of Polyamidoamine Dendrimer from Surface of Lignin/Silica Hybrid Particles

Hoda Ahmadi^a, Sahar Tavakkoli^b, Mahdi Abdollahi^{c*}

^a Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares university, Tehran, Iran

^b Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares university, Tehran, Iran

^c Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares university, Tehran, Iran

Abstract:

Synthesis of polyamidoamine (PAMAM) dendrimer from aminated lignin/ silica hybrid (LSH) particles was achieved in a solvent-free dry system. The amino groups were grafted onto the surface of LSH particles using 3-aminopropyltriethoxysilane as an aminating agent. PAMAM was grown from the surface of aminated LSH in two steps: (1) Michael addition of methyl acrylate to amino groups on the surface and (2) amidation of the resulting terminal ester groups with ethylenediamine. According to the results of elemental analysis and FT-IR spectroscopy, it was concluded that the amination reaction and synthesis of PAMAM were successful.

Keywords: Polyamidoamine; Dendrimer; Amination, Silica/Lignin Hybrid Particle

*Corresponding author: abdollahim@modares.ac.ir

بررسی عملکرد بازدارنده های مختلف در جلوگیری از تشکیل پاپ کورن در

واحدهای بوتادین پتروشیمی

محمد علی احمدی^{۱*}، سید حامد مهدویانی^۲، داود سودبر^۳، علیرضا خدابخشی^۴، عبدالرضا مقدسی^۵

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه اراک، اراک، ایران.
- ۲- فوق لیسانس مهندسی شیمی، محقق ارشد پژوهشهای کاتالیستی، واحد تحقیق و توسعه، شرکت پتروشیمی سازند، اراک، ایران.
- ۳- دکتری شیمی کاربردی، رئیس پژوهشهای کاتالیستی و پلیمری، واحد تحقیق و توسعه، شرکت پتروشیمی سازند، اراک، ایران.
- ۴- دکتری شیمی کاربردی، استادیار گروه شیمی، دانشگاه اراک، اراک، ایران.
- ۵- دکتری مهندسی شیمی، دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه اراک، اراک، ایران.

چکیده: در فرایند خالص سازی ۳و۱-بوتادین تشکیل پلیمر ناخواسته به نام پاپ کورن منجر به مختل شدن فرآیند می گردد که در شرایط حاد و بحرانی موجب گرفتگی تیوبهای کندانسور برج خالص سازی واحد صنعتی شده و می تواند به مبدل مربوطه آسیب وارد کند و باعث از سرویس خارج شدن برج و نهایتاً توقف فرایند تولید گردد. بنابراین استفاده از بازدارنده مؤثر جهت جلوگیری از تشکیل پاپ کورن ضروری و مهم به نظر می رسد. در کار پژوهشی حاضر که دارای نوآوری در تحقیقات مربوط به صنایع پتروشیمی کشور است اثرات ۳ بازدارنده ۲-ترشیو بوتیل ۴-متوکسی فنول (BHA)، دی اتیل هیدروکسیل آمین (DEHA) و ترشیو بوتیل کتکول (TBC) در نسبت وزنی ppm ۷۰۰ نسبت به گرم ۳و۱-بوتادین شارژ شده در یک راکتور ناپیوسته که در حمام روغن تحت حرارت قرار می گرفت بررسی شدند. نتایج بدست آمده در مقایسه با TBC به عنوان بازدارنده صنعتی نشان داد که بازدارنده جدید BHA می تواند اثر بسیار مناسبی در جلوگیری از تشکیل پاپ کورن داشته و در واقع جایگزین مناسبی برای TBC محسوب شود؛ در حالیکه بازدارنده DEHA با خلوص ۸۵٪ در مقایسه با TBC اثر مطلوبی نداشت. مقادیر تولید پاپ کورن در راکتور آزمایشگاهی برای DEHA و BHA به ترتیب ۰/۵۸ و ۰/۰۶ گرم و برای بازدارنده صنعتی TBC، ۰/۳۱ گرم بوده است که این بیانگر آن است که اثر بازدارندگی BHA حدود ۳۰٪ بیشتر از TBC و اثر بازدارندگی DEHA حدود ۳۳٪ کمتر از TBC می باشد.

واژه های کلیدی: ۳و۱ بوتادین - پاپ کورن - بازدارنده جدید - راکتور-BHA

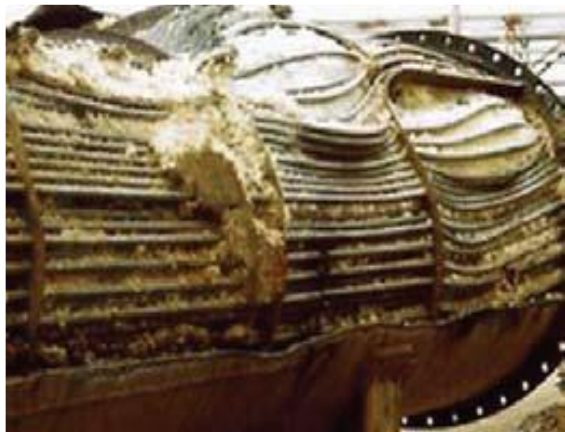
مقدمه

(۹۹٪ >) از بوتادین و همچنین شرایط دمایی بالا، پلیمریزاسیون مذکور اتفاق می افتد [۲]. مقدار کمی اکسیژن نیز می تواند به عنوان یک پروکسید عمل کرده که آغازگر برای واکنش پلیمریزاسیون محسوب می شود. همچنین بررسیهای قبلی نشان داده است که زنگ آهن می تواند روند پلیمریزاسیون را تسریع نماید. تشکیل هسته های اولیه پاپ کورن می تواند به عنوان آغازگر جهت رشد آن عمل نماید [۳].

واحدهای صنعتی تفکیک و تخلیص بوتادین، محصول نهایی ۳و۱-بوتادین را با درجه خلوص بالا (۹۹/۵ درصد وزنی)

۳و۱ بوتادین (بوتادین) از لحاظ اقتصادی جزء با اهمیت ترین دی ان ها است. گازی بی رنگ که در اثر فشار به صورت مایع در می آید، سمی، به شدت آتشگیر بوده و در مجاورت با هوا تشکیل پراکسید می دهد. ترکیب بوتادین به عنوان ماده اولیه جهت تولید لاستیک پلی بوتادین مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. بوتادین در مقابل اکسیژن یا هر ترکیب شامل O₂ واکنش داده و به شکل پلی پروکساید در می آید که این پلی پروکساید بوتادین، پاپ کورن نامیده می شود. در غلظت های بسیار بالا

* نویسنده مسئول: ali.ahmadi4439@gmail.com



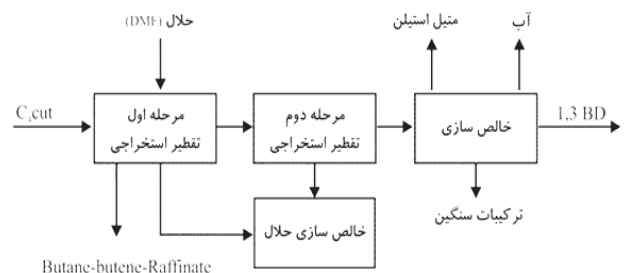
شکل ۲- خسارت وارد شده به تجهیز فرایند خالص سازی بوتادین به دلیل تشکیل بیش از حد پلیمر پاپ کورن

پلیمر پاپ کورن در تمام حلال ها نامحلول بوده و تنها روش حذف آن به صورت مکانیکی و تمیزکاری تجهیزات می باشد که خود منجر به توقف عملیات و زیان اقتصادی می گردد. در واقع این روش مستلزم اتلاف وقت و صرف هزینه می باشد. در نتیجه استفاده از بازدارنده هایی که بتوانند از تشکیل پاپ کورن تا حد امکان جلوگیری نموده یا رشد آن را به تعویق بیندازند بسیار مهم می باشد. علیرغم اهمیتی که این موضوع از دیدگاه صنعتی دارد ولی تا بحال تحقیقات مشخص و مدونی در کشور روی آن صورت نگرفته است. بنابراین در این پژوهش جدید ما به دنبال بازدارنده ای هستیم که بهتر از TBC عمل کند و تا حد امکان بتواند جلوی تشکیل هسته های اولیه پاپ کورن را بگیرد و مشکلات عملیاتی را کاهش دهد.

بخش تجربی

۲- ترشیو بوتیل ۴- متوکسی فنول (BHA) از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شد. بازدارنده TBC (۹۹٪ خلوص) و بوتادین با خلوص ۹۶٪ از واحد تفکیک بوتادین شرکت پتروشیمی شازند تهیه گردیدند. دی اتیل هیدروکسیل آمین (DEHA) با خلوص ۸۵٪ به صورت تجاری دریافت شد و بدون هیچگونه خالص سازی در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. حلال تولوئن (۹۹/۹٪ خلوص) که برای انحلال بازدارنده های فوق استفاده شد از شرکت مرک خریداری گردید.

از جریان برشهای چهار کربنه دریافتی از واحد الفین، بازیابی می کنند. روش تهیه بر اساس تقطیر استخراجی با حلال می باشد که بسته به نوع لیسانس مربوطه از حلال های مختلف نظیر دی متیل فراماید، نرمال متیل پیرولیدون، استونیتریل و... استفاده می شود [۴]. به طور کلی واحدهای صنعتی بوتادین از ۴ قسمت تشکیل شده اند که نمودار جعبه ای آن در شکل ۱ رسم شده است.



شکل ۱- نمودار جعبه ای واحد تفکیک بوتادین

مشکل اصلی در واحدهای صنعتی تخلیص بوتادین، پلیمریزاسیون ناخواسته بوتادین و تشکیل پاپ کورن در مراحل نهایی خالص سازی (قسمت سوم شکل ۱) می باشد. بر اساس تحقیقات انجام شده، جهت جلوگیری از تشکیل پاپ کورن از یکسری بازدارنده استفاده می کنند [۵] که البته بازدارنده های تجاری اثر بسیار مطلوبی در جهت ممانعت از تشکیل و رشد پاپ کورن ندارند. معمولاً از بازدارنده ترشیو بوتیل کتکول^(۱) (TBC) در بخش خالص سازی بوتادین استفاده می شود که میزان تزریق آن بر اساس تولید بوتادین در روز می باشد. با تشکیل اولین هسته پاپ کورن اثر بازدارندگی TBC کاهش می یابد و در واقع با رشد هسته های اولیه، TBC قادر به جلوگیری از روند افزایش تشکیل پاپ کورن نیست [۶] و در نهایت تشکیل بیش از اندازه آن موجب مسدود شدن قسمتهایی از وسایل و تجهیزات بخصوص کندانسور و لوله های انتقال بوتادین از بالای برج می شود که در برخی موارد باعث خسارت شدید به تجهیزات مربوطه می گردد (شکل ۲).

^۱ Merck

^۱ Tert Butyl Catecol

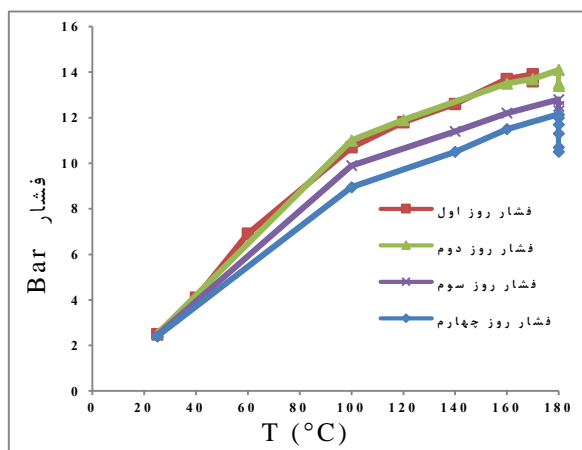
واحد صنعتی) در تستهای آزمایشگاهی استفاده کرد زیرا حاوی مقدار کمی بازدارنده صنعتی بوده که این می تواند موجب بروز خطا در نتایج شود. بنابراین از بالاترین خلوص بوتادین تولیدی در مراحل میانی فرایند صنعتی که فاقد بازدارنده بوده استفاده کردیم که بر اساس آنالیزهای انجام شده توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی درصد خلوص آن ۹۶٪ می باشد.

نتایج و بحث

آزمایشات در ۴ حالت مختلف (بدون بازدارنده و با ۳ بازدارنده مورد نظر) طی ۴ روز انجام شدند. میزان تزریق تمام بازدارنده ها در غلظت ثابت ۷۰۰ ppm بود.

حالت اول (شاهد): بدون بازدارنده- در آزمایش

اول به ازای ۷/۳۷ گرم بوتادین خوراک و در دمای ۱۸۰ °C مقدار ۰/۸۳ گرم پاپ کورن درون راکتور تشکیل شد. رونده تغییرات فشار راکتور در طول مدت زمان ۴ روز در شکل ۳ مشاهده می شود.



شکل ۳- نمودار تغییرات فشار راکتور برای آزمایش شاهد (بدون استفاده از بازدارنده)

طبق نمودار شکل ۳ فشار روز اول به مراتب بیشتر از روزهای دیگر است و در روز چهارم افت فشار بوتادین بسیار بیشتر از سایر روزها بوده که حاکی از روند سریع پلیمریزاسیون می باشد. در این آزمایش حداکثر فشار راکتور در روز چهارم ۱۲/۱۵ بار بوده که در پایان آزمایش به ۱۰/۵ بار رسیده که در

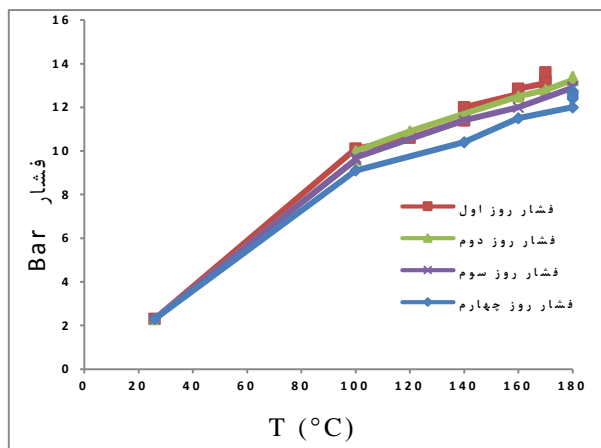
از یک راکتور ناپیوسته^۳ با حجم ۲۵۰ cc و از جنس فولاد زنگ نزن^۴ جهت انجام آزمایشات، از حمام روغن حاوی سیلیکون برای گرم کردن بوتادین تا دمای واکنش و ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم برای وزن کردن بازدارنده ها و پاپ کورن تشکیل شده در راکتور استفاده شد. سایر تجهیزات عبارت بود از: یک سیلندر با حجم ۱ لیتر برای نمونه گیری بوتادین از واحد صنعتی و ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۱ گرم برای وزن کردن بوتادین شارژ شده درون راکتور.

ابتدا درون سیلندر نمونه گیری، بوتادین با خلوص ۹۶٪ که فاقد بازدارنده TBC بوده، شارژ کرده؛ سپس آن را به آزمایشگاه منتقل و به راکتور متصل کردیم. با توجه به محدودیت فشار برای ایمنی راکتور آزمایشگاهی، مقدار مشخصی بوتادین درون آن تزریق و بعد راکتور را درون حمام روغن تحت حرارت ۱۸۰ °C قرار دادیم. بعد از ۴ روز (مدت زمان بهینه برای تشکیل پاپ کورن) حرارت دهی و در واقع واکنش پلیمریزاسیون، حمام راکتور را در دمای محیط قرار داده تا واکنش متوقف شود. بعد از خنک شدن راکتور، بوتادین باقیمانده را ونت و درب راکتور را باز کرده و پلیمر تشکیل شده را با ترازوی دیجیتال وزن کردیم. هر چه وزن پلیمر تشکیل شده کمتر باشد دلیل بر اثر بخشی بهتر آن بازدارنده در جلوگیری از تشکیل رشد پاپ کورن می باشد.

در اینجا می بایست به ۲ نکته اشاره کرد: اول آنکه در واحدهای صنعتی بوتادین معمولاً پاپ کورن طی مدت زمان نسبتاً طولانی (حدود ۲ ماه و یا حتی بیشتر) در خلوص بالای ۹۹/۵٪ بوتادین و شرایط دمایی حدود ۶۰ °C تشکیل می شود که اعمال مدت زمان مربوطه در آزمایشگاه بسیار وقتگیر و غیر ممکن می باشد. بنابراین تصمیم بر آن گرفته شد با در نظر گرفتن دمای بالا (۱۸۰ °C) به روند پلیمریزاسیون سرعت بخشیده و مدت زمان مربوطه را به حداقل برسانیم که توانستیم در ۴ روز در مقیاس آزمایشگاهی پاپ کورن را تشکیل دهیم. دومین نکته این است که نمی توان از بوتادین با خلوص ۹۹/۵٪ (همان محصول نهایی

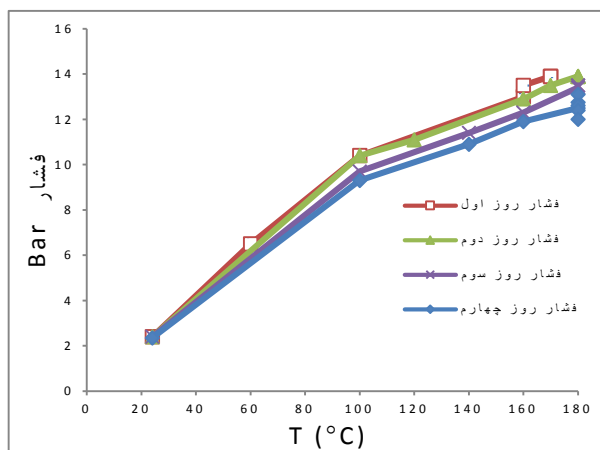
^۳ Batch Reactor
^۴ Stainless steel

آزمایش حداکثر فشار راکتور در روز چهارم ۱۲/۷۵ بار و در پایان آزمایش ۱۲/۵ بار که در مجموع ۰/۲۵ بار افت فشار داشتیم. طبق محاسبات انجام شده، BHA به میزان ۹۲/۷۳٪ از تشکیل پاپ کورن ممانعت به عمل می آورد.



شکل ۵- نمودار تغییرات فشار راکتور با استفاده از بازدارنده جدید BHA

حالت چهارم: بازدارنده DEHA - تمامی شرایط همانند ۳ آزمایش قبل بوده و فقط نوع بازدارنده به DEHA تغییر پیدا کرد. در مورد بازدارنده DEHA نمودار تغییرات فشار در شکل ۶ نشان داده شده است:

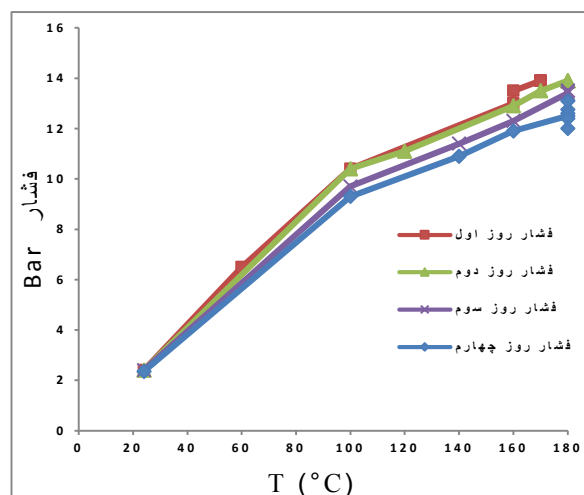


شکل ۶- نمودار تغییرات فشار راکتور با استفاده از بازدارنده DEHA

همان طور که از نمودار فوق پیداست افت فشار بخصوص در روز چهارم بسیار محسوس است. در این آزمایش حداکثر فشار در روز چهارم ۱۳/۱ بار و در پایان آزمایش ۱۱/۸ بار بوده که به

مجموع ۱/۶۵ بار افت فشار داشتیم. این آزمایش به عنوان یک آزمایش مبنای سایر آزمایشات به شمار می آید.

حالت دوم: بازدارنده TBC - در آزمایش دوم، تمامی شرایط عملیاتی از جمله میزان شارژ بوتادین با آزمایش اول یکسان بوده؛ فقط به میزان ۷۰۰ ppm بازدارنده TBC که درون حلال تولوئن حل شده است را به راکتور تزریق کردیم. روند تغییرات فشار راکتور در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- نمودار تغییرات فشار راکتور با استفاده از بازدارنده TBC

همان طور که از نمودار مشخص است میزان افت فشار راکتور نسبت به آزمایش مرجع (اول) کمتر بوده که به دنبال آن نیز پاپ کورن کمتری مشاهده شد. در این آزمایش حداکثر فشار راکتور در روز چهارم ۱۳/۱ بار و در پایان آزمایش ۱۲ بار بوده و در مجموع ۱/۱ بار افت فشار داشتیم. وزن پاپ کورن تولیدی برابر با ۰/۳۱ گرم بود. طبق محاسبات انجام شده میزان بازدارندگی TBC در این آزمایش ۶۲/۴۵٪ می باشد.

حالت سوم: بازدارنده BHA - در آزمایش سوم از یک بازدارنده جدید به نام BHA استفاده شد. شرایط این آزمایش هم دقیقاً مثل آزمایشات قبلی بوده و فقط نوع بازدارنده تغییر پیدا کرد. نتایج در شکل ۵ گزارش شده است.

طبق نتایج این آزمایش میزان تشکیل پاپ کورن بعد از مدت چهار روز ۰/۰۶ گرم بوده که از مقایسه آن با آزمایشات قبلی به اثر بازدارندگی خوب این ماده می توان پی برد. در این

نتیجه گیری می شود که با لحاظ کردن مطالعات اقتصادی بازدارنده جدید BHA می تواند جایگزین مناسبی برای بازدارنده صنعتی TBC باشد و البته تعیین غلظت بهینه آن نیازمند آزمایشات بیشتر بوده که در تحقیقات آتی بررسی خواهد شد.

تقدیر و تشکر

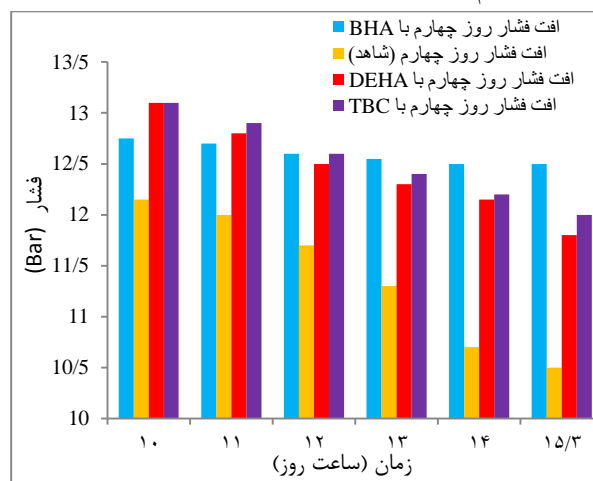
از جناب آقای مهندس سعادت‌مند، مدیر محترم واحد پژوهش و فناوری پتروشیمی شازند اراک که با فراهم آوردن امکانات آزمایشگاهی ما را در این پژوهش یاری نمودند، تشکر و قدردانی می شود.

منابع

- [1] Davis S., Butadiene, CEH Marketing Research Report, SRI Consulting, December 2006.
- [2] Levin M. E., Hill A. D., Zimmerman L. W., Paxson T. E., The reactivity of 1,3-butadiene with butadiene-derived popcorn polymer, *J. Hazard. Mater.*, 2004, 115: 71-90.
- [3] Aldeeb A. A., Rogers W. J., Mannan M. S., Evaluation of 1,3-butadiene dimerization and secondary reactions in the presence and absence of oxygen, *J. Hazard. Mater.*, 2004, 115: 51-56.
- [4] White Wm. C., Butadiene product process overview, *Chem.-Biol. Interact.*, 2007, 166: 10-14.
- [5] Shahid M. D., Inhibition of popcorn polymer growth, US 6,525,146 B1, February. 2003.
- [6] Lartigue-Peyrou F., The use of phenolic compounds as free-radical polymerization inhibitors, *Ind. Chem. Library (Book series)*, 1996, 8: 489-505.

میزان ۱/۳ بار افت فشار داشتیم. وزن پاپ کورن تولیدی در این آزمایش برابر با ۰/۵۸ گرم بود.

به طور کلی روند افت فشار در روز چهارم از اهمیت خاصی برخوردار می باشد. برای ۴ آزمایش فوق مقایسه روند افت فشار در روز چهارم در شکل ۷ نشان داده شده است:



شکل ۷- نمودار تغییرات فشار روز چهارم در ۴ آزمایش مختلف

همان طور که از شکل ۷ مشخص است در آزمایش شاهد که هیچ گونه بازدارنده ای به کار نبردیم روند افت فشار بسیار شدید بوده در حالیکه در آزمایش با استفاده از بازدارنده BHA افت فشار بسیار ناچیز می باشد و قبلاً نیز ذکر شد تا حدود ۹۳٪ از تشکیل پاپ کورن جلوگیری کرده است. در مورد بازدارنده TBC این مقدار حدود ۶۲٪ و در مورد DEHA با درصد خلوص (۸۵٪) حدود ۲۹٪ می باشد که برای استفاده مناسب نیست و باید آزمایشات دیگری با درصد خلوص های بالاتر طراحی و انجام گردد.

نتیجه گیری

اثر بازدارنده های بررسی شده در جلوگیری از تشکیل پاپ کورن به ترتیب زیر می باشد:

BHA > TBC > DEHA (85%)

در واقع BHA، TBC و DEHA (85%) نسبت به آزمایش

شاهد به ترتیب ۹۳٪، ۶۲٪ و ۲۹٪ از تشکیل و رشد پاپ کورن در آزمایشات مربوطه جلوگیری کرده اند. در نهایت اینطور

Investigation of different inhibitors for prevention of popcorn formation in butadiene petrochemical units

Mohammad Ali Ahmadi^{a*}, Seyed Hamed Mahdaviani^b, Davood Soudbar^c, Alireza Khodabakhshi^d, Abdoreza Moghaddasi^e

^a M.Sc. Student of Applied Chemistry, Chemistry Group, Arak University, Arak, Iran

^b Senior Catalyst Researcher, R&D Center, Shazand Petrochemical Company, Arak, Iran

^c Catalysis & Polymer Research Manager, R&D Center, Shazand Petrochemical Company, Arak, Iran

^d Assistant Professor, Chemistry Group, Arak University, Arak, Iran

^e Associate Professor, Chemical Engineering Group, Arak University, Arak, Iran

Abstract

In the purification section of 1,3-butadiene, the formation of unwanted polymer called popcorn disturbs the operation which causes fouling in the condenser tubes of the purification column in the critical conditions and damages the relevant equipment and can shut down the tower and finally stop the production process. Therefore, the use of effective inhibitor to prevent popcorn formation is essential. In the current research work which is novel in the researches related to the petrochemical industries of our country, the effects of three inhibitors of 2-tert-butyl-4-methoxy phenol (BHA), N,N-diethylhydroxylamine (DEHA) and tert-butyl catechol (TBC) were investigated. These inhibitors were injected in a ratio of 700 ppmw to the weight of 1,3-butadiene charged into a batch reactor which was being heated via the silicon oil. The results in comparison with the TBC as an industrial inhibitor showed that BHA, a new inhibitor can play an excellent role in preventing the popcorn formation and in fact can be introduced as a suitable inhibitor for replacement of TBC; while DEHA (85% purity) had not a good effect compared with the TBC. The popcorn values produced in the laboratorial reactor were 0.58, 0.06 and 0.31 for DEHA, BHA and TBC, respectively. This implies that the effect of BHA inhibitor is about 30% more than TBC inhibitor; while DEHA (85%) has a lower effect than TBC (about 33%) in the prevention of the popcorn.

Keywords: 1,3-Butadiene; Popcorn; New inhibitor; Reactor; BHA.

*Corresponding author: ali.ahmadi4439@gmail.com

مایع یونی تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیست در سنتز

پرامپیکسول

محمد هادی قاسمی^۱، الهه کوثری^{*}، مصطفی حسین بیگی^۲، سید کیومرث حسینی^۳

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، خیابان حافظ، شماره ۴۲۴، گروه مستقل شیمی، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۹۱۶۳

۲- دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۶۴۵۵-۱۴۱۵۵

۳- تهران، کیلومتر ۲۸ اتوبان کرج، شرکت تولید مواد اولیه داروپخش (تماد)، صندوق پستی: ۶۴۷۸-۳۱۶۴۸۱

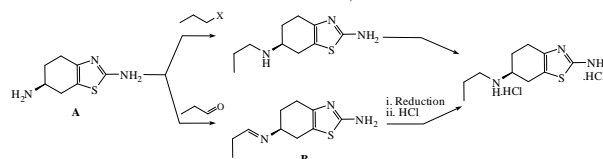
چکیده: هدف اصلی این پژوهش، تهیه ماده اولیه دارویی پرامپیکسول به روشی ساده و با راندمان بالا است. تلاش ما در مونوپروپیل دار کردن آمین‌های نوع اول در حضور سیستم کاتالیستی مایع یونی حاوی آنیون هتروپولی‌اسید تثبیت شده با پیوند کووالانسی روی نانوذره مغناطیسی متمرکز گردید. اسیدهای لوئیس مختلف به عنوان کاتالیست بررسی شد که بهترین نتایج با استفاده از اسید پلی‌تانگستوفسفونیک اسید در آب به دست آمد. با ناهمگن سازی پلی‌اکسومتالات آنیونی در مایع یونی تثبیت شده به صورت کووالانسی بر روی بستر جامد مغناطیسی، کاتالیست قابلیت بازیافت پیدا می‌کند. *N*-آلکیل دار کردن آمین‌های بیشتری در حضور کاتالیست انجام شد. در بهینه سازی شرایط واکنش عوامل گوناگون بررسی شد: نوع کاتالیست، میزان مصرف و نحوه بازیابی کاتالیست، نوع و میزان مصرف حلال، دما، زمان، اسیدیته، بازده واکنش، واکنش دهنده‌های شیمیایی و نسبت مولی آنها و ... آنالیز و شناسایی نانوذرات سنتز شده با به کارگیری *FT-IR*، *XRD* و *SEM* انجام شد. در پایان، نتایج فاز صنعتی در اختیار شرکت دارویی تماد قرار گرفت.

واژه های کلیدی: پرامپیکسول، مایع یونی تثبیت شده، سنتز، کاتالیست، ماده اولیه دارویی، *N*-آلکیلاسیون

مقدمه

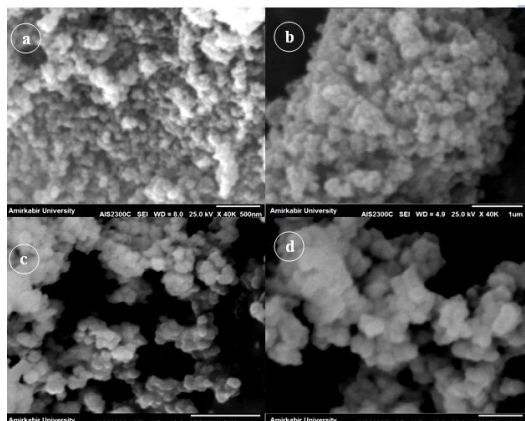
فرایند *N*-پروپیل دار کردن حدواسط *A*، به دلیل رقابت دو گروه آمین در مولکول اولیه و همچنین امکان آلکیل دار شدن اضافی روی گروه‌های آمین، دارای بازده پایینی است. مسئله اساسی در سنتز پرامپیکسول، مونوپروپیل دار کردن حد واسط *A* است که با انتخاب واکنشگر مناسب و شرایط بهینه از قبیل حلال و کاتالیست مناسب، قابل انجام است. در این پروژه تلاش گردید با استفاده از کاتالیست مایع یونی تثبیت شده بر روی نانوذره مغناطیسی، مرحله پروپیل دار کردن حد واسط (S)-۲-آمینو-۶-پروپیون آمیدو-۴،۵،۶،۷-تراهایدرو بنزوتیازول تحت شرایط دمایی مناسب با بازده مناسب انجام گردد.

پرامپیکسول یک بازدارنده دوپامین غیر ارگولینی است که برای درمان بیماری پارکینسون (مراحل اولیه بیماری) و سندرم خواب پاها به کار برده می‌شود [۱]. با دسترسی تجاری به ماده اولیه *A*، سنتز پرامپیکسول طی دو مرحله امکان پذیر است (شکل ۱). مسئله اساسی، مونوپروپیل دار کردن ترکیب *A* است که با انتخاب واکنشگر مناسب و شرایط بهینه از قبیل حلال و کاتالیست مناسب، قابل انجام است [۵-۱].

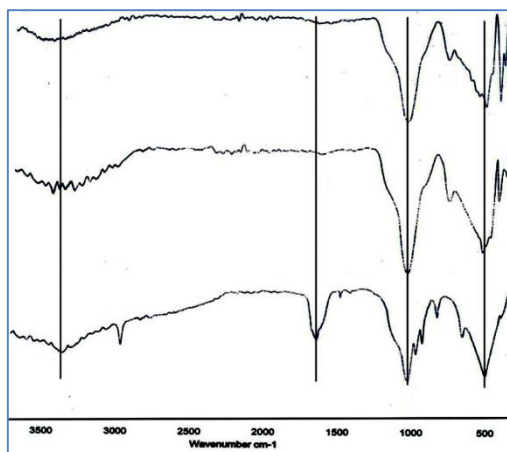


شکل ۱. سنتز پرامپیکسول هیدروکلرید از ماده حدواسط *A*

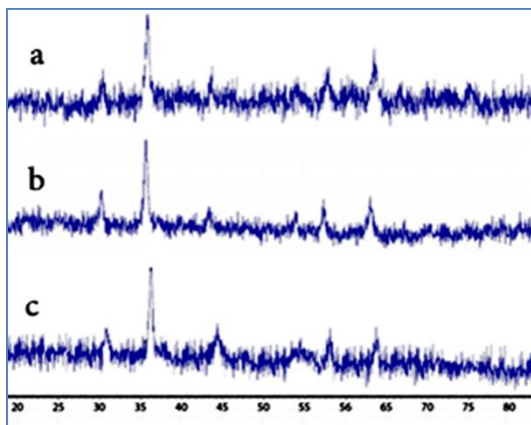
سنتز و خالص سازی نانوذرات مطابق مقالات صورت گرفت [۶]. تصاویر SEM نانوذرات نشان می دهد که تغییری کوچک در اندازه متوسط ذرات وجود دارد (شکل ۴). آنالیزهای FT-IR و XRD به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ آمده است.



شکل ۴. تصاویر SEM ترکیبات (a) NPs-Fe₃O₄, (b) NPs-Fe₃O₄@SiO₂, (c) Fe₃O₄@SiO₂@[PrMIM]Cl⁻ و (d) MSPW

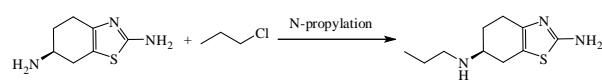


شکل ۵. طیف FTIR ترکیبات (a) NPs-Fe₃O₄, (b) NPs-Fe₃O₄@SiO₂ و (c) MSPW



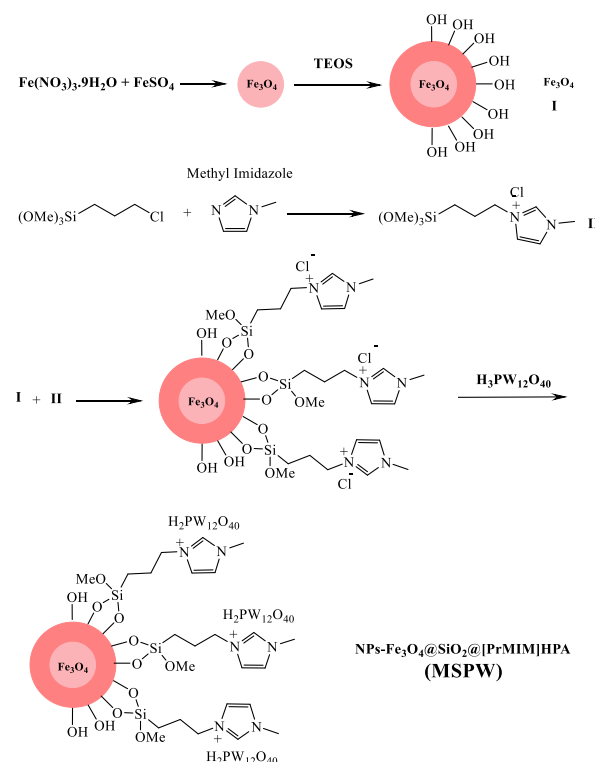
بخش تجربی

مواد اولیه و حلال ها از مواد تجاری موجود در بازار داخلی تهیه شده و بدون خالص سازی مصرف شدند. حد واسط تجاری (S)-2-آمینو-۶-پروپیون آمیدو-۴،۵،۶-۷-تراهیدرو بنزوتیازول (A) نیز از شرکت دارویی تماد تهیه شد.



شکل ۲. سنتز پرامیکسول از پروپیل دار کردن حدواسط A

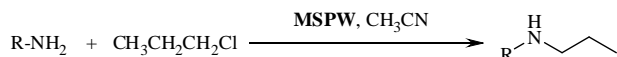
با توجه به این که سنتز ماده اولیه دارویی پرامیکسول مستلزم استفاده از کاتالیست مناسب در مرحله N-پروپیل دار کردن می باشد، در مراحل اصلی و تعیین کننده، از سیستم کاتالیستی مایع یونی حاوی آنیون هتروپولی اسید نشانده شده روی نانوذره مغناطیسی استفاده می گردد. کاتالیست های با خصوصیت اسید لوئیس و برونستد مانند پلی تانگستوفسفریک اسید برای این منظور مناسب هستند. بنابراین تلاش گردید مایع یونی حاوی آنیون پلی تانگستوفسفات با اتصالات کووالانسی روی بستر نانوذرات مغناطیسی پوشیده با سیلیکا، تثبیت گردد (شکل ۳).



شکل ۳. تثبیت مایع یونی حاوی پلی تانگستوفسفات روی نانوذرات مغناطیسی پوشیده با سیلیکا

^b محصول جداسازی شده

جدول ۲- واکنش N-پروپیل دار کردن آمین ها در حضور MSPW^a



شماره	آمین	محصول	بازده (%) ^b
۱			۹۵
۲			۹۳
۳			۹۵
۴			۸۸
۵			۹۰
۶			ناجیز ^c
۷			۸۱ ^d

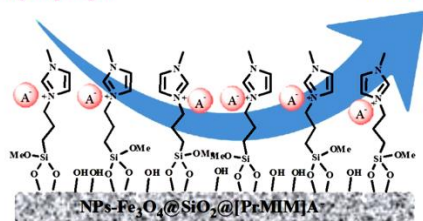
^a شرایط واکنش: آمین (۵ میلی مول، ۱ اکی والان)، پروپیل کلرید (۵ میلی مول، ۱ اکی والان)،

استونیتریل (۵ میلی لیتر)، کاتالیست (۵ مول٪)، زمان ۲ ساعت، ۵۰ °C.

^b محصول جداسازی شده

^c واکنش بدون کاتالیست انجام شد.

^d واکنش در حضور کاتالیست H₃PW₁₂O₄₀ انجام شد.

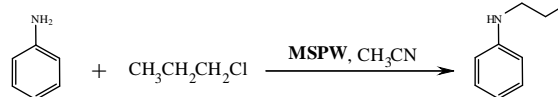


شکل ۶. طرح XRD ترکیبات (a) NPs-Fe₃O₄@SiO₂، (b) و (c) MSPW

نتایج و بحث

ترکیب A (۰/۸۵ گرم، ۵ میلی مول) و پروپیل کلرید (۰/۳۹ گرم، ۵ میلی مول) به مخلوطی از کاتالیست MSPW (۵ مول٪) در استونیتریل (۵ میلی لیتر) اضافه شده، به مدت ۲ ساعت رفلکس گردید. پیشرفت واکنش با تکنیک TLC کنترل گردید. پس از تکمیل واکنش، کاتالیست با آهن ربا جدا شده، حلال به کمک تبخیر تحت خلاء حذف شد. به منظور خالص سازی، باقی مانده به سیستم دوفازی دی کلرومتان:سدیم هیدروکسید (۳۳٪) داخل گردید. پس از جداسازی و تقطیر فاز آلی، ۰/۸۹ گرم باز آزاد پرامیکسول با بازده ۸۵٪ به دست آمد. اسیدهای مختلف لوئیس به عنوان کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. بهترین نتایج با استفاده از اسید پلی تانگستوفسفریک اسید در حلال آب به دست آمد.

جدول ۱- واکنش N-پروپیل دار کردن آنیلین در شرایط مختلف^a



شماره	کاتالیست	حلال	دما (°C)	زمان (h)	بازده (%) ^b
۱	-	H ₂ O	rt	۸	-
۲	FeCl ₃ .6H ₂ O	H ₂ O	rt	۲	۴۵
۳	NPs-Fe ₃ O ₄	H ₂ O	rt	۲	۶۵
۴	NPs-CoFe ₂ O ₄	H ₂ O	rt	۲	۶۰
۵	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O	rt	۲	۷۳
۶	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O	۵۰	۱	۸۱
۷	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	CH ₃ CN	۵۰	۱	۹۰
۸	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	THF	۵۰	۱	۸۵
۹	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	DMF	۵۰	۱	۸۴
۱۰	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	EtOAc	۵۰	۱	۷۶
۱۱	MSPW	CH ₃ CN	۵۰	۱	۹۵
۱۲	MSPW	CH ₃ CN	rt	۱	۷۸

^a شرایط واکنش: آنیلین (۵ میلی مول، ۱ اکی والان)، پروپیل کلرید (۵ میلی مول، ۱ اکی والان)،

کاتالیست (۵ مول٪)، حلال (۵ میلی لیتر).

شکل ۶. کاتالیز واکنش پروپیل دار کردن آمین در حضور مایع یونی تثبیت شده

نتیجه گیری

در بهینه سازی شرایط واکنش عوامل گوناگون بررسی شد: نوع کاتالیست، میزان مصرف و نحوه بازیابی کاتالیست، نوع و میزان مصرف حلال، دما، زمان، اسیدیته، بازده واکنش، واکنش دهنده های شیمیایی و نسبت مولی آنها و آنالیز و شناسایی نانوذرات سنتز شده با به کارگیری FT-IR، XRD و SEM انجام شد. به منظور بررسی تکرارپذیری کارآیی کاتالیست و افزایش تنوع مولکولی، ترکیبات آلی هم رده سنتز شد. ساختار تمام ترکیبات آلی سنتز شده با به کارگیری تکنیک های H-NMR و C-NMR آنالیز گردید. با توجه به اینکه پرامپیکسول جزء مواد اولیه دارویی با ارزش بالا و میزان مصرف پایین است (بین ۱۰۰-۵۰ کیلوگرم در سال)، لذا نیاز سالانه صنایع دارویی کشور به این ماده اولیه دارویی، با تولید در مقیاس بنچ (طراحی و انجام واکنش ها برای تولید ۵۰۰-۱۰۰ گرم در هر بیچ، در بالن های ۱، ۲، ۵ و ۱۰ لیتری) و با استفاده از فضا و امکانات آزمایشگاهی مرتفع می گردد.

تلاش ما در مونوپروپیل دار کردن حد واسط در حضور سیستم کاتالیستی مایع یونی حاوی آنیون هتروپولی اسید تثبیت شده با پیوند کووالانسی روی نانوذره مغناطیسی متمرکز گردید. اسیدهای لوئیس به عنوان کاتالیست بررسی شد که بهترین نتایج با استفاده از اسید پلی تانگستوفسفریک اسید در آب به دست آمد. با ناهمگن سازی پلی اکسومتالات آنیونی در مایع یونی تثبیت شده به صورت کووالانسی بر روی بستر جامد مغناطیسی (MSPW)، کاتالیست قابلیت بازیافت پیدا می کند. به کارگیری پلی تانگستوفسفات آنیونی با انرژی شبکه بلوری بالا در مایعات یونی تثبیت شده، باعث افزایش استفاده از آن به عنوان کاتالیست در سنتز آلی گردیده است. پلی اکسومتالات ها دارای فعالیت کاتالیستی خوبی در انواع واکنش های کاتالیز شده با اسید مانند واکنش N-آلکیل دار کردن آمین ها هستند. پلی اکسومتالات های آنیونی به دلیل داشتن خصلت اسیدی

دوگانه برونستد و لوئیس، حدواسطها را در واکنش های آلی پایدار می کنند که باعث کاتالیز واکنش آلی می شود. N-آلکیل دار کردن آمین های بیشتری در حضور MSPW انجام شد. همچنین با طیف FT-IR مشخص گردید تغییر محسوسی در ساختار کاتالیست مغناطیسی حتی پس از ۵ بار استفاده مجدد ایجاد نشده، و ساختار و فعالیت MSPW در طول شرایط واکنش ثابت مانده است.

تقدیر و تشکر

از شرکت تولید مواد اولیه داروپخش (تماد) به خاطر حمایت های مادی و معنوی جهت انجام این طرح تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

- [1] Schneider, C.S.; Mierau, J. Dopamine autoreceptor agonists: resolution and pharmacological activity of 2, 6-diaminotetrahydrobenzothiazole and an aminothiazole analog of apomorphine. *J. Med. Chem.*, 30, 494-498, 1987.
- [2] Guangxin, X.; Nian, Y.; Yan, T.; Suo, J.; Brand, M.; Arad, O. Novel process for preparing pramipexole and its optical isomeric mixture by reduction with sodium triacetoxyborohydride. *U.S. Patent 11/299752*, 2006.
- [3] Dhiren, M.; Soni, K.; Vasoya, S.; Kansal, V. Process for the preparation of biologically active tetrahydrobenzthiazole derivative. *U.S. Patent 10/588564*, 2007.
- [4] Karel, P.; Hoorn, H.J.; Hendricus, T.; Antonius, P.; Lemmens, J.M. Process for preparation of 2-amino-6 (alkyl) amino-4, 5, 6, 7-tetrahydrobenzothiazoles. *U.S. Patent 6770761*, 2004.
- [5] Roman, B.; Odrowaz-sypniewski, M.; Ciesielska, A.; Szelejowski, W.; Zagrodzka, J.; Grazyna, C. Process for the preparation of pramipexole base and/or its salts. *U.S. Patent 12/164005*, 2009.
- [6] Ghasemi, M.H. and Kowsari, E., Convenient N-Alkylation of amines using an effective magnetically separable supported ionic liquid containing an anionic

polyoxometalate. *Res. Chem. Intermed.* 43, 1957-1968, 2017.

Supported ionic liquid on magnetic nanoparticles as a catalyst for the synthesis of pramipexole

Mohammad Hadi Ghasemi^a, Elaheh Kowari^{a*}, Mostafa Hosseinbeiki^b, Seyed Kiumars Hosseini^b

^a *Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Hafez Avenue, No. 424, Tehran, Iran, P.O. Box: 159163-4413*

^b *School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, P.O. Box 14155-6455, Tehran, Iran*

^c *Temad Co., R&D laboratories, Karaj, Tehran, Iran, P.O. Box: 316481-6478*

Abstract:

The main objective of this study was to provide Pramipexole as an API in a simple high-efficiency method. Our efforts were focused in monopropylation of first order amines in the presence of a catalytic supported ionic liquid covalently bonded on a magnetic nanoparticle containing an anionic heteropolyacid. Various Lewis acids were studied as a catalyst; the best results were obtained using the polytungstophosphoric acid in water. The catalyst can be recovered with the heterogenization of anionic polyoxometalate in a supported ionic liquid covalently bonded on a solid magnetic nanoparticle. N-alkylation of more amines was carried out in the presence of the catalyst. In order to optimize the reaction conditions, various factors were investigated: the type and amount of catalyst, the catalyst recyclability, solvent, temperature, time, acidity, reaction yield, chemical reactants and their molar ratio. Analysis and identification of the synthesized nanoparticles were performed using FT-IR, XRD, and SEM. Finally, the results of the industrial phase were given to the TEMAD Pharmaceutical Co.

Keywords: Pramipexole; Supported Ionic Liquid; Synthesis; Catalyst; Active Pharmaceutical Ingredient; N-alkylation.

مطالعات باستان شیمی نمونه استخوان های مردان نمکی معدن چهر آباد زنجان برای تاریخ گذاری آنها

مسعود باقرزاده کثیری^{۱*}، بیستون علیزاده^۱

۱- گروه باستان سنجی، دانشکده هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

چکیده: بدون تردید یکی از دغدغه های باستان شناسان پس از کشف اشیاء در دل خاک تعیین قدمت، یا به تعبیری سال یابی آنهاست. روش اندازه گیری میزان غلظت عناصر فلئوئور، اورانیوم و نیتروژن (FUN) یکی از روش های کارآمد برای تعیین قدمت نسبی نمونه های استخوان بوده و مبنای استفاده از آن نیز بر این استوار است که هرچه استخوان عناصر فلئوئور و اورانیوم را بیشتر جذب کند سن قدیمی تری داشته و هر چه میزان نیتروژن آن بیشتر باشد استخوان سن کمتری خواهد داشت. در این پژوهش نمونه استخوان های اجساد شماره دو، سه و پنج مومیایی های مردان نمکی معدن چهر آباد زنجان که قبلاً با روش رادیوکربن تاریخ گذاری مطلق شده بودند بر اساس سالیابی نسبی فلئوئور، اورانیوم، و نیتروژن (FUN)، تاریخ گذاری شدند. نتایج بدست آمده نشان دادند که ابتدا جسد شماره پنج، سپس جسد شماره سه، و در انتها نیز جسد شماره دو دفن شده است که این ترتیب زمانی تدفین توسط اندازه گیری های قبلی سالیابی کربن ۱۴ تایید می شوند. نتایج این پژوهش صحت و دقت بالای آزمون سالیابی FUN در محوطه های باستانی و همخوانی مناسب آن با روش سال یابی رادیوکربن را، در محیط هایی که نمونه ها بخوبی محافظت شده اند نشان می دهد.

واژه های کلیدی: استخوان مومیایی، معدن نمک چهر آباد، سال یابی نسبی، سال یابی استخوان، تاریخ گذاری FUN

مقدمه

یافته ها است. سال یابی یافته هایی همانند استخوان امکان بررسی تقدم و تأخر یا هم زمانی گونه های مختلف انسانی کشف شده در یک محل مشخص را فراهم می کند. برای تعیین قدمت استخوان روش های مختلفی وجود دارد این روش ها را می توان به دو گروه اصلی سال یابی مستقیم و غیر مستقیم دسته بندی کرد. انتخاب روش سال یابی به میزان نمونه، محدوده زمانی قابل سال یابی با روش مد نظر، دقت مورد نیاز، تجهیزات سال یابی در دسترس، و نیز هزینه در نظر گرفته شده برای آزمایش های سال یابی بستگی دارد [۱].

بدون تردید یکی از دغدغه های باستان شناسان پس از کشف اشیاء در دل خاک تعیین قدمت، یا به تعبیری سال یابی آنهاست. تحولاتی که از آغاز قرن بیستم تاکنون در جمع آوری و پردازش داده ها و پژوهش های باستان شناسی به وجود آمده است به یافتن روش های جدید تجزیه و تحلیل داده ها به ویژه روش های تاریخ گذاری منجر شده است. زیست شناسان، انسان دیرینه شناسان و پاتولوژیست ها روی یافته های استخوانی بررسی های همه جانبه ای انجام می دهند. اولین قدم در انجام این بررسی ها تعیین قدمت

* نویسنده مسئول: m.kasiri@tabriziau.ac.ir

محیط‌های نمکی بر مبنای نتایج حاصل از سال یابی مطلق رادیوکربن می باشد بطوریکه توالی تقدم و تأخر نمونه استخوان‌های مردان نمکی با روش سال‌یابی نسبی FUN تعیین خواهد شد.

مواد و روش‌ها

انتخاب نوع استخوان و چگونگی و میزان نمونه برداری به شیوه کار و نوع دستگاه آنالیز و پرسش‌هایی که قبل از انجام آنالیز مطرح هستند وابسته می باشد. با توجه به پژوهش گراپه که در آن به چگونگی و اهمیت نمونه برداری از استخوان‌های باستانی توجه زیادی شده است دلایل علمی جهت آنالیز هر کدام از بخش‌های استخوان ارائه داده است. در پژوهش مذکور، مناسب‌ترین مکان برای سال‌یابی نسبی FUN دنده و ساق پا ذکر شده است [6].

نمونه استخوان‌های مردان نمکی

معادن نمک از جمله مکان‌هایی هستند که به دلیل محدود بودن فعالیت میکروارگانیسم‌های تخریب‌گر، مواد آلی به‌خوبی در داخل آنها حفظ شده و باقی می‌مانند. در واقع، ویژگی حفظ کنندگی نمک دلیل سالم باقی ماندن بسیاری از اشیاء از جمله اشیاء تهیه شده از مواد آلی است. نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش نیز در یک معدن نمک (معدن نمک چهرآباد زنجان) یافت شده اند که از نظر جغرافیایی و زمین‌شناسی در یک منطقه نیمه کوهستانی و یک ناحیه وسیع با رسوبات رسی و نمکی واقع شده است. از سه اسکلت انسانی شماره دو، سه و پنج یافت شده در این معدن نمک نمونه برداری صورت گرفته و آزمایش‌های مورد نظر بر روی آنها صورت گرفت.

لازم به ذکر است که بر اساس نتایج تاریخ‌گذاری رادیوکربن نمونه‌های مورد مطالعه که توسط پروفیسور مارک پولارد در دانشگاه آکسفورد انگلستان انجام شده است مشخص گردیده که مرد نمکی دو به دوره ساسانیان مربوط بوده و قدمت مرد نمکی سه و احتمالاً پنج به ۲۳۰۰ سال قبل باز می‌گردند [7].

آماده‌سازی نمونه‌ها و روش اندازه‌گیری

در سال یابی نسبی، اگر تعداد نمونه‌های در دسترس کافی باشد (در مقادیر میلی‌گرم) با استفاده از روش‌های سال یابی شیمیایی، مانند روش فلوتور، اورانیوم و نیتروژن (FUN) یا روش راسمیزاسیون اسیدهای آمینه، می‌توان توالی نمونه‌ها را نسبت به یکدیگر تعیین کرد.

روش سالیابی FUN بر اساس اندازه‌گیری میزان غلظت سه عنصر فلوتور، اورانیوم و نیتروژن در نمونه‌ی استخوان مورد مطالعه صورت می‌گیرد. فلوتور در طبیعت معمولاً به طور عمده به صورت فلوریت CaF_2 یافت می‌گردد و به‌وفور در آب‌های زیرزمینی به مقادیر متفاوتی وجود دارد [2]. در تماس آب‌های معدنی با استخوان، یون‌های فلوراید موجود در آب جایگزین گروه هیدروکسیل موجود در هیدروکسی آپاتیت موجود در ماتریس معدنی استخوان و یا دندان می‌شوند [3]. اورانیوم موجود در آب‌های زیرزمینی نیز به آهستگی و طی زمان‌های نسبتاً طولانی با جذب در استخوان، جایگزین کلسیم در هیدروکسی آپاتیت می‌شود. جذب اورانیوم در استخوان، دندان و شاخ روندی مشابه به جذب فلوتور در این نمونه‌ها داشته و تفاوت اصلی، در سرعت جذب اورانیوم است [4]. نیتروژن نیز در استخوان و دندان، و در گروه‌های آمینی اسیدهای آمینه موجود در ساختار کلاژن، وجود دارد. مطالعاتی که جارویس در سال ۱۹۹۷ انجام داد مشخص کرد که افراد کهن سال رفته رفته نیتروژن کمتری در استخوان خود ذخیره خواهند کرد در حالیکه میزان نیتروژن افراد جوان‌تر بیشتر است. بنابراین بایستی توجه خاصی به این نکته معطوف گشته و قبل از اندازه‌گیری نیتروژن، باید سن تقریبی جسد را تعیین کرده و در ادامه، با توجه به این نکات، نتایج را تفسیر نمود [5].

با وجود تمام نکاتی که ذکر شد برای نمونه‌های مختلفی که در یک محل یافت شده‌اند به خوبی می‌توان از روش FUN برای تعیین قدمت نسبی نمونه‌های استخوان استفاده کرد [4]. مبنای استفاده از اندازه‌گیری غلظت این عناصر در تعیین قدمت نسبی نیز بر این استوار است که هرچه استخوان عناصر فلوتور و اورانیوم را بیشتر جذب کند سن قدیمی‌تری داشته و هر چه میزان نیتروژن آن بیشتر باشد استخوان سن کمتری خواهد داشت. پژوهش حاضر رویکردی جهت ارزیابی کارایی روش سال‌یابی FUN در

$$A = \frac{F\%}{P_2O_5\%} \times 100 \quad (1)$$

(میزان خالص فلوراید)

با استفاده از رابطه فوق میتوان میزان تأثیرگذاری یون فسفات را در نتیجه آزمایش اندازه گیری کرد و میزان آن را حذف کرده و نتایج قابل استنادتری ارائه نمود. با توجه به این که هر چه میزان فلئوئور در استخوان زیاد باشد نشان دهنده ی این است که این استخوان مدت زمان بیشتری در زیر خاک مانده و سن بیشتری دارد معلوم گشت که اسکلت شماره دو نسبت به اسکلت شماره سه و پنج فلئوئور کمتری جذب کرده و در نتیجه، مدت زمان کمتری زیر خاک بوده و قدمت کمتری دارد. استخوان مومیایی شماره سه فلئوئور بیشتری از شماره دو و کمتر از مومیایی شماره پنج جذب کرده است پس قدیمی تر از اسکلت شماره دو و جدیدتر از استخوان مومیایی شماره پنج می باشد (جدول ۱).

اورانیوم موجود در آب‌های زیرزمینی به آهستگی و طی زمان‌های نسبتاً طولانی با جذب در استخوان به جای کلسیم در هیدروکسی آپاتیت جایگزین می‌شود. جذب اورانیوم در استخوان، دندان و شاخ روندی مشابه به جذب فلئوئور در این نمونه‌ها دارد [۴]. در این پژوهش از دنده سمت راست و چپ مردان نمکی شماره دو، سه و پنج، نمونه برداری شد و برای دقت بیشتر اندازه گیری، این آنالیز دو بار تکرار گردید (جدول ۲). بر اساس نتایج مندرج در جدول ۲ مشخص می‌شود مرد نمکی شماره پنج اورانیوم بیشتری نسبت به مرد نمکی شماره دو و سه جذب کرده است در نتیجه قدیمی تر از دو مرد نمکی دیگر است. مرد نمکی شماره سه نیز اورانیوم بیشتری نسبت به مرد نمکی شماره دو جذب کرده، که گویایی قدیمی تر بودن آن نسبت به

میزان فلئوئور نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی/ماورای بنفش مدل Spectronic Helios Alpha ساخت کشور انگلستان، و بر اساس منحنی کالیبراسیون اندازه گیری شد. برای اندازه گیری میزان اورانیوم از دستگاه پلاسما جفت شده القایی-طیف سنج جرمی (ICP-MS) مدل Varian Radial 735 ساخت شرکت Agilent آمریکا استفاده شد. برای اندازه گیری نیتروژن نیز بر اساس روش استخراج شیمیایی کلاژن، ۱۰ میلی گرم نمونه در اسید سولفوریک غلیظ تا ۷۰ °C حرارت داده شد در حالیکه محلول در حین سرد شدن با افزودن هیدروکسید سدیم خنثی گردید. در ادامه، میزان نیتروژن موجود در استخوان با دو روش CHNS و روش کج‌لدال اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

آماده سازی نمونه ها و اندازه گیری میزان فلئوئور آنها با دستگاه اسپکتروفتومتر برای هر نمونه دو بار تکرار گردید که نتایج بدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده اند. بایستی توجه نمود که یون فسفات باعث می‌شود نتایج آزمایش اندازه گیری فلئوئور نادرست باشند. به این ترتیب که یون‌های فسفات باعث می‌شوند غلظت یون فلوراید کمتر از میزان واقعی آن ظاهر شده و از محیط استخوان حذف شوند. با حذف یون‌های فسفات از استخوان در جریان اندازه گیری، می‌توان نتایج قابل استنادتری ارائه داد [8] (جدول ۱).
برای محاسبه میزان فسفات در نمونه‌های مورد مطالعه از رابطه (۱) استفاده می‌شود [2].

جدول ۱. نتایج حاصل از اندازه گیری میزان فلئوئور و P₂O₅ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر

مرد نمکی شماره پنج			مرد نمکی شماره سه			مرد نمکی شماره دو			نمونه و گونه مورد مطالعه
میزان خالص فلوراید	P ₂ O ₅ (%)	فلئوئور (%)	میزان خالص فلوراید	P ₂ O ₅ (%)	فلئوئور (%)	میزان خالص فلوراید	P ₂ O ₅ (%)	فلئوئور (%)	
۹	۱۶/۰	۱/۴۴	۵/۶۱	۱۸/۰	۱/۰۱	۴/۲۶	۲۳/۰	۰/۹۸	دنده سمت راست
۹/۳	۱۵/۰	۱/۴۰	۴/۶۰	۲۳/۰	۱/۰۶	۳/۸۸	۲۵/۰	۰/۹۷	دنده سمت چپ

جدول ۲. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان اورانیوم (ppm) در نمونه دنده استخوان‌های مردان نمکی

نمونه مورد مطالعه	مرد نمکی شماره دو	مرد نمکی شماره سه	مرد نمکی شماره پنج
دنده سمت راست	۰/۴۷	۰/۵۲	۰/۶۷
دنده سمت چپ	۰/۵۰	۰/۵۲	۰/۶۳

منابع

[۱] هاشمی زرج آباد، حسن. ۱۳۸۳. تکنیک‌های تاریخ‌گذاری در باستان‌شناسی. ادبیات و علوم انسانی (دانشگاه بیرجند). ۱۳۸۳، شماره ۴: ۲۷۴-۲۳۷.

[2] Woittiez, J.R.W., Das, H.A., Determination of calcium, phosphorus and fluorine in bone by instrumental fast neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical Chemistry: Physical Methods Section*, **1980**, 59(1): 213-219.

[3] Kottler, C., Döbeli, M., Krähenbühl, U., Nussbaumer, M., Exposure age dating by fluorine diffusion, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2002**, 188: 61-66.

[۴] بحرالعلومی شاپورآبادی، فرانک. روش‌های سال‌یابی در باستان‌شناسی. سازمان مطالعه و ترویج کتب علوم انسانی دانشگاه (سمت)، مرکز تحقیق و توسعه علوم انسانی، تهران، ۱۳۷۲.

[5] Jarvis, D.R., Nitrogen levels in long bones from coffin burials interred for periods of 26-90 years, *Forensic Science International*, **1997**, 85(3): 199-208.

[6] Grupe, G., Impact of the Choice of Bone Samples on Trace Element Data in Excavated Human Skeletons, *Journal of Archaeological Science*, **1988**, 15: 123-129.

[7] Pollard, A.M., Brothwell, D.R., Aali, A., Buckley, S., Fazeli, H., Hadian Dehkordi, M., Holden, T., Jones, A.K.G., Shokouhi, J.J., Vatandoust, R., Wilson, A.S., Below the salt: a preliminary study of the dating and biology of five salt-preserved bodies from Zanjan Province, Iran., *Iran*, **2008**, 46: 135-150.

[8] Chlubek, D., Nocen, I., Dabkowska, E., Zyluk, B., Machoy, Z., Kwiatkowska, B., Fluoride accumulation in human skulls in relation to chronological age, *Fluoride*, **1996**, 29 (3): 131-134.

مرد نمکی شماره دو است؛ و در آخر، مرد نمکی شماره دو نیز اورانیوم کمتری نسبت به مرد نمکی شماره سه و پنج جذب کرده و تدفین جدیدتری را نشان می‌دهد (جدول ۲).

نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیتروژن توسط آنالیز CHNS و آنالیز Kjeldahl که در جدول ۳ نشان داده شده است نشان می‌دهد مرد نمکی شماره دو نیتروژن بیشتری در بافت استخوان داشته، که این مقدار به ترتیب در مرد نمکی شماره سه و پنج کمتر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری میزان فلور، اورانیوم و نیتروژن، جهت تاریخ‌گذاری نسبی داده‌ها (روش FUN)، با نتایج حاصل از تاریخ‌گذاری مطلق رادیوکربن که توسط پولارد در دانشگاه آکسفورد انجام شده، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و میزان افتراق و اشتراک آن‌ها اندازه‌گیری شد. مقایسه‌ی نتایج با داده‌های تاریخ‌گذاری رادیوکربن نشان می‌دهد که سالیابی نسبی FUN تقدم و تأخر این سه نمونه استخوان مومیایی‌های مردان نمکی را به درستی نشان داده است. همچنین با توجه به اشتراک بسیار زیاد بین نتایج روش سال‌یابی رادیوکربن و FUN مردان نمکی، می‌توان گفت که این روش تاریخ‌گذاری در مورد استخوان‌های باستانی که به خوبی محافظت شده‌اند به خوبی قابل استفاده می‌باشد.

جدول ۳. نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیتروژن (%) توسط آنالیز CHNS و Kjeldahl

مرد نمکی شماره پنج		مرد نمکی شماره سه		مرد نمکی شماره دو		نمونه‌ی مورد مطالعه
Kjeldahl	CHNS	Kjeldahl	CHNS	Kjeldahl	CHNS	
۲/۴۵	۲/۱۵	۲/۳۰	۲/۴۰	۳/۲۰	۳/۴۸	دنده سمت راست
۲/۴۵	۱/۸	۲/۹۵	۳/۳۰	۳/۲۵	۳/۵۵	دنده سمت چپ

Archaeochemistry study of mummies found in Chehrabad salt mine; a relative dating method

Masoud B. KASIRI^{a*}, Bistoon ALIZADEH^a

^a *Archaeometry Department, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN*

Abstract:

In this research, the bone samples of mummies no. 2, 3, and 5 of Chehrabad salt mine, Zanjan, which have been dated previously by radiocarbon dating method, were dated by fluorine, uranium, and nitrogen (FUN) relative dating method. To identify and measure fluorine, uranium and nitrogen in the samples, UV-Vis spectrophotometer, ICP-MS, and, CHNS and kjeldahl analytical methods were respectively used. It was cleared that mommy no. 5 was the first one buried, then mommy no. 3, and finally mommy no. 2, where this order is in good agreement with the one obtained previously by radiocarbon absolute dating method. The results showed that the results of FUN analysis have direct relationship with radiocarbon dating results. This study showed the high precision and accuracy of FUN relative dating method in archaeological sites, and its good agreement with radiocarbon dating in well-preserved archaeological environments.

Keywords: Mummy bone; Chehrabad salt mine; Relative dating; Bone dating, FUN dating

*Corresponding author: m.kasiri@tabriziau.ac.ir

ساخت دی کلسیم فسفات به منظور مصرف در صنایع بهداشتی

محمد هادی قاسمی^{*}، مصطفی حسین بیکی^۱، سکینه مفتاح^۱، سیده فخرالطولوع معصومی^۱

۱- سازمان جهاد دانشگاهی، دانشگاه تهران (ACECR)، گروه پژوهشی شیمی کاربردی، صندوق پستی ۱۳۱۴۵-۱۸۶

۲- دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۵۵-۶۴۵۵

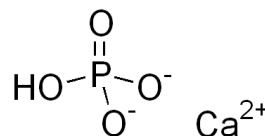
چکیده: در این پژوهش تهیه دی کلسیم فسفات گرید دندان‌های جهت تولید در داخل کشور مورد بررسی قرار گرفت. دمای واکنش، pH مخلوط واکنش، غلظت واکنش دهنده‌ها، زمان واکنش، سرعت هم‌زدن مخلوط و چگونگی افزودن واکنشگرها به سیستم، از عوامل موثر بر کیفیت محصول نهایی است که در آزمایشات متعدد مورد بررسی قرار گرفتند. از افزایش مخلوط رقیق آهک به راکتور محتوی فسفریک اسید ۸۵٪ با کنترل دما و pH محصول به دست آمد که سپس صاف گردید. در ادامه مطابق استانداردهای USP و استانداردهای مورد تایید موسسه استاندارد ایران تست‌های آنالیز کمی و کیفی بر روی نمونه‌های تهیه شده در آزمایشگاه انجام شدند. در هیچ موردی میزان ناخالصی از حد استاندارد متجاوز نبود. تعیین خلوص بر اساس درصد یون کلسیم موجود در نمونه نیز طبق استاندارد USP انجام شد. در نهایت جهت دریافت تایید نهایی، نمونه به آزمایشگاه کنترل کیفیت شرکت مصرف کننده ارسال گردید که مورد تایید قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: دی کلسیم فسفات، گرید بهداشتی، تولید، فسفریک اسید

مقدمه

دی کلسیم فسفات که در طبیعت به فرم مونیت و وجود دارد و به راحتی در اثر هیدرولیز به فرم هیدروکسی آپاتیت تبدیل می‌شود، یک حدواسط برای ساخت هیدروکسی آپاتیت محسوب می‌شود. این ترکیب دارای کریستال‌های تری کلینیک است که در دمای سرخ‌شدن آب از دست می‌دهد و به فرم کلسیم پیروفسفات تبدیل می‌شود. چگالی بالک آن ۲/۳۱ بوده، در آب و الکل نامحلول است؛ ولی در HCl یا HNO₃ رقیق محلول است و در استیک اسید رقیق، کم محلول می‌باشد. در این پژوهش تهیه دی کلسیم فسفات گرید دندان‌های جهت تولید در داخل کشور مورد بررسی قرار گرفت. فرم دوآبه DCP برای خمیردندان‌های معمولی مصرف می‌شود در حالی که فرم بی‌آب برای موارد خاص که نیاز به درجه بالایی از ساینده‌گی دارند مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۲] به طور کلی روش تولید DCP به این شرح است: فسفریک اسید با غلظت بالای ۴۰٪ با منبع کلسیم در دمای بالاتر از ۴۰ °C واکنش داده می‌شود. دما زیر

دی کلسیم فسفات با نام اختصاری DCP، یکی از پرمصرف‌ترین نمک‌های فسفات مصرفی است که دارای مصارف متعددی می‌باشد (شکل ۱). در صنعت کشاورزی به عنوان کود و خوراک دام، در صنایع دارویی و بهداشتی در تهیه خمیردندان، مواد پرکننده دندان‌ها، تهیه دارو، انواع سرلاک‌ها، خمیرمایه و نیز مصارف صنعتی خاص از جمله در شیشه‌سازی، پلاستیک‌سازی، تهیه لامپ‌های فلورسانس‌کننده و کاتالیزور در بعضی واکنش‌های خاص مصرف بالایی دارد. علی‌رغم مصرف بالای DCP در تولید خمیردندان، این محصول در ایران تولید نمی‌شود و همچنان از بازارهای خارجی تهیه می‌گردد. [۱]



شکل ۱- ساختار مولکولی دی کلسیم فسفات DCP

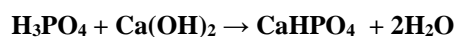
نتایج و بحث

دی کلسیم فسفات گرید دندان‌های مطابق استانداردهای USP باید مورد آنالیزهای کمی و کیفی متعددی قرار گیرد. بر همین اساس تست‌های آنالیز کمی و کیفی بر روی نمونه‌های تهیه شده در آزمایشگاه انجام شدند. براساس روش شناسایی DCP از طریق واکنش تشکیل رسوب آمونیوم اکسلات با DCP، محلول قلیایی آمونیوم اکسلات با DCP حل شده در HCl واکنش داده شد و رسوب سفید رنگ مشاهده گردید. در حضور آمونیوم مولیدات نیز رسوب زرد رنگ آمونیوم فسفر مولیدات تشکیل شد که موید وجود DCP می‌باشد. تست اندازه‌گیری کیفی یون های کربنات، کلرید، سولفات، آرسنیک، باریم و فلزات سنگین مطابق روش‌های استاندارد USP انجام شدند و در هیچ موردی میزان ناخالصی از حد استاندارد متجاوز نبوده است. تعیین خلوص براساس درصد یون کلسیم موجود در نمونه نیز طبق استاندارد USP انجام شد. pH نقطه استوکیومتری بر روی ۲/۶ تنظیم شد. سپس مقدار کافی آهک به تدریج به مخلوط واکنش اضافه شد تا pH به حدود ۶-۵ برسد. در نهایت مخلوط واکنش صاف گردید و در مدت ۱۲ ساعت در کوره در دمای ۵۰ °C - ۴۰ خشک شد. آنالیز خلوص فسفریک اسید نیز جهت تعیین درصد خلوص اسید مصرفی انجام شد و غلظت آن برابر ۸۵٪ تعیین گردید. در نهایت جهت دریافت تایید نهایی، نمونه به آزمایشگاه کنترل کیفیت شرکت مصرف‌کننده ارسال گردید. نمونه طبق استانداردهای USP و استانداردهای مورد تایید موسسه استاندارد ایران مورد آنالیز قرار گرفت. موارد آنالیز شده عبارت‌اند از: کیفیت ظاهری از نظر رنگ، بو و طعم، میزان حلالیت در اسید، تعیین وجود باریم، کربنات، کلرید و سولفات، حد مواد نامحلول در اسید، حد فلورید، فلزات سنگین، میزان از دست رفتن در اثر سوختن، درصد خلوص، pH، وزن مخصوص، اندازه ذرات، درصد آهن، نقطه جاری شدن و پایداری ترکیب. به علاوه نمونه تولید شده بدون آسیاب شدن، جهت تعیین اندازه قطر ذرات، به آزمایشگاه کانه‌آرایی دانشکده

نقطه جوش مخلوط انتخاب می‌شود و pH پایانی در حدود ۷ تنظیم می‌شود. محصول به صورت یک خمیر چسبناک ویسکوز به دست می‌آید. جهت بازکردن کلوخه‌های محصول از ترکیباتی مثل سدیم تری فسفات، سدیم هگزامتا فسفات، پلی سیلیکات‌ها، پلی کربوکسیلات‌ها، مشتقات لیگنین مثل لیگنینو سولفونات‌ها و پلی ساکاریدها استفاده می‌شود. pH محیط بسته به عامل بازکننده کلوخه‌ها تنظیم می‌شود. [۳ و ۴]

بخش تجربی

مواد اولیه و حلال‌ها از مواد تجاری موجود در بازار و از فروشنده‌های داخلی تهیه شده و بدون خالص‌سازی مصرف شدند. فسفریک اسید به عنوان ماده اولیه اصلی این پروژه از محصولات داخلی بوده و با انجام تست‌های لازم، میزان خلوص آن ۸۵٪ تعیین شده است. مواد شیمیایی مورد نیاز برای آنالیز نیز از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. جهت انجام آزمایش‌ها نیز از راکتور شیشه‌ای مجهز به میکسر و تجهیزات مربوطه استفاده شد. دمای واکنش، pH مخلوط واکنش، غلظت واکنش‌دهنده‌ها، زمان واکنش، سرعت هم‌زدن مخلوط و چگونگی افزودن واکنشگرها به سیستم، از عوامل موثر بر کیفیت محصول نهایی است که در آزمایشات متعدد مورد بررسی قرار گرفتند. روش کلی در مقیاس آزمایشگاهی بدین شرح است: مقدار ۱۸ میلی‌لیتر فسفریک اسید ۸۵٪ گرید خوراکی تا حجم ۶۰٪ رقیق گردید و مقدار ۱۴/۸۶ گرم مخلوط آهک ۱۴٪ تهیه شد. ابتدا فسفریک اسید به ظرف واکنش وارد شد. سپس شیر آهک به تدریج در مدت ۳ ساعت در دمای کمتر از ۴۰ °C به ظرف واکنش وارد گردید و pH از زیر صفر به حدود ۲/۵ رسید. سپس ۷/۶ گرم آهک با آب مخلوط گردید و تا pH حدود ۶/۵ به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش نیم ساعت هم‌زده شد و صاف گردید. ۴۳/۹ گرم محصول با راندمان ۹۶٪ به دست آمد (شکل ۲).



شکل ۲- معادله شیمیایی تهیه دی کلسیم فسفات DCP

بی‌آب پیش می‌رود که در این صورت یکنواختی محصول دچار نقصان می‌گردد. مطلوب‌ترین محدوده pH بین ۵ تا ۶ است که هم درصد تولید دی‌کلسیم فسفات به حداکثر نزدیک است و هم احتمال تشکیل تری‌کلسیم فسفات ضعیف می‌باشد. در مورد روش افزودن واکنشگرها نیز باید متذکر شد که روش انتخابی جهت افزایش راندمان و بهبود کیفیت محصول نهایی چنین است: ابتدا مقداری در حدود نصف اسید مورد نیاز، وارد ظرف واکنش می‌شود، سپس به تدریج مخلوط آهک اضافه می‌گردد. سرعت هم‌زدن مخلوط از اهمیت بالایی برخوردار است. هرچه سرعت هم‌زدن مخلوط بیشتر باشد، میزان باقی‌مانده ذرات آهک در محصول کمتر خواهد بود.

تقدیر و تشکر

از سازمان جهاد دانشگاهی تهران به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی جهت انجام این طرح تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

- [1] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Phosphoric Acids And Phosphates, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 5rd Ed., 2007.
- [2] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Phosphoric Acid and Phosphates, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [3] Kim K.Y., Shaver K.J., Monsanto Co, Method for preparation of dicalcium phosphate, *U.S. Patent 3,647,371, 1972.*
- [4] Kim K., Shaver K., Monsanto Co, Dicalcium phosphate and its method of preparation, *U.S. Patent 3,829,562, 1974.*

معدن دانشگاه تهران ارسال شد و اندازه ذرات کمتر از ۵۰ میکرون تعیین گردید.

جدول ۱- مشخصات عمومی DCP

فرمول مولکول	CaHPO ₄ · 2H ₂ O
وزن مولکولی	۱۷۲/۱
خواص ظاهری	گراتول یا پودری، سفید رنگ
نقطه ذوب	در ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود
حلالیت	نامحلول در آب، نامحلول در الکل، به آسانی در محلول رقیق نیتریک اسید یا اسید کلریدریک حل می‌شود
شناسایی	طیف FTIR

جدول ۲- خلوص DCP

DCP	۹۸ درصد
فلزات سنگین	20 ppm
آرسنیک	2 ppm
کاهش وزن در اثر خشک کردن	24 - 27
اندازه ذرات	درشتی ذرات باقی‌مانده بر روی الک ۷۵ میکرون حداکثر ۰/۱ باقی‌مانده بر روی الک ۴۵ میکرون حداکثر ۰/۵

نتیجه‌گیری

تهیه دی‌کلسیم فسفات به روش‌های متعددی قابل اجرا می‌باشد. با این حال روش مناسب برای تهیه دی‌کلسیم فسفات گرید بهداشتی استفاده از فسفریک اسید فرایند کوره می‌باشد، چراکه فاقد ناخالصی‌هایی چون فلورید و فلزات سنگین است. مراحل کار را می‌توان به طور خلاصه چنین شرح داد: زمان مطلوب واکنش در حدود ۳ تا ۳/۵ ساعت مناسب است. افزایش بیشتر زمان، افزایش هزینه‌ها را در بر خواهد داشت. به علاوه طولانی شدن زمان واکنش، امکان هیدرولیز محصول واکنش را نیز افزایش می‌دهد و در زمان کمتر ممکن است واکنشگرها فرصت کافی برای انجام واکنش را به دست نیاورند. در مورد درصد مخلوط آهک، مخلوط ۱۰٪ هم رقت مناسب را داراست، هم به شرایط رسوب ایده‌آل نزدیک است. در صورت افزایش دما بیش از ۴۰ °C واکنش به سمت تشکیل دی‌کلسیم فسفات

Calcium phosphate production for use in healthcare industries

Mohammad Hadi Ghasemi^{a*}, Mostafa Hosseinbeiki^b, Sakineh Meftah^a, Fakhrotlu Masumi¹

^a Applied Chemistry Research Group, ACECR- University of Tehran, P.O. Box 13145-186, Tehran, Iran

^b School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, P.O. Box 14155-6455, Tehran, Iran

Abstract:

In this research, the preparation of dental dicalcium phosphate to production in the country was studied. The reaction temperature, pH of the reaction mixture, reaction concentration, reaction time, mixing speed, and the order of addition of reagents to the mixture were efficient factors that affect the quality of the final product that have been studied in numerous experiments. The addition of a dilute lime mixture to a phosphoric acid content of 85% as well as the temperature and pH control, the product was obtained which then filtered. Subsequently, quantitative and qualitative analysis tests were carried out on prepared samples in the laboratory in accordance with USP and ISIRI standards. The impurity content of samples was within the standards range. Determination of purity based on the percentage of calcium ion in the sample was performed according to USP standard. Finally, in order to receive the final confirmation, the sample was sent to the QC of the consumer company, which was approved.

Keywords: Dicalcium phosphate; Dental grade; Production; Phosphoric acid

*Corresponding author: hadighasemi110@gmail.com; mhghassemi@ut.ac.ir

بررسی قابلیت سونو فتوراکتور غشایی پیوسته در تخریب آلاینده آلی

محسن شیدائی*^۱، محمد رضا زنگوئی^۱، وحید وطن پور^۱

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

چکیده: در این کار برای تخریب راکتیو نارنجی ۲۹ با استفاده از سونو فتوراکتور غشایی (SPMR) پیوسته متشکل از نانوذرات $N-TiO_2$ لامپ (های) تابش مرئی، و پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) بررسی شد. به منظور افزایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 تحت تابش مرئی نیتروژن به ساختار آنها دوپه شد و جهت جداسازی نانوذرات $N-TiO_2$ از محلول پساب تصفیه شده، غشاء PVDF سنتز و استفاده شد. تاثیر متغیرهای عملیاتی شامل مقدار کاتالیست، pH سوسپانسیون و شدت تابش مرئی در راندمان تخریب RO29 بررسی شد. افزایش در راندمان رنگزدائی با کاهش pH و افزایش شدت تابش مرئی مشاهده شد. مقدار بهینه کاتالیست مقدار ۷۵۰ ppm بود.

واژه های کلیدی: سونو فتوراکتور غشایی، نانوذرات $N-TiO_2$ ، غشاء PVDF

مقدمه

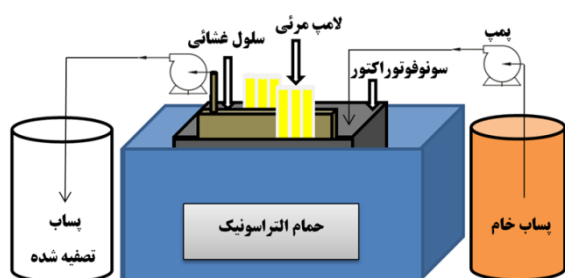
آلودگی منابع آب (چشمه ها، رودخانه ها، آبهای زیر زمینی) تهدیدی جدی علیه سلامت انسانها است، به ویژه هنگامیکه این منابع آلوده برای آشامیدن، شستشو و یا آبیاری محصول های کشاورزی مورد استفاده قرار بگیرند. یکی از روشهای کاهش آلودگی این منابع گسترش و استفاده از فرآیندهای تصفیه موثر برای آبهای آلوده می باشد

فرآیندهای اکسایش پیشرفته بعنوان گروهی از روش های مؤثر و پرکاربرد برای حذف آلاینده های آلی از منابع آبی آلوده محسوب می شوند. فرآیندهای اکسایش پیشرفته به فرآیندهای فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی و یا فتوکاتالیستی اطلاق می شوند که در آنها رادیکال های فعال مثل رادیکال هیدروکسیل

($^{\bullet}OH$) تولید می گردند [۱]. این رادیکال های آزاد قدرت اکسید کنندگی زیادی داشته و توانایی تخریب و معدنی سازی کامل آلاینده های آلی (تجزیه معدنی به CO_2 و H_2O و غیره) را دارند [۲]. فرآیند تخریب فتوکاتالیستی یکی از روش های AOPs است که به طور گسترده برای تجزیه مواد آلی در آب آلوده مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش از نیمه رساناهایی که فعالیت فتوکاتالیستی دارند مانند TiO_2 و ZnO و همچنین از منبع نور با انرژی کافی برای فعال سازی نیمه رسانا استفاده می شود. از میان فتوکاتالیست هایی که تاکنون شناخته شده اند TiO_2 به دلیل اینکه از نظر بیولوژیکی و شیمیایی غیر فعال می باشد، در برابر خوردگی شیمیایی و فتوشیمیایی پایدار است، در آب فوق العاده کم محلول می باشد، قیمت پائینی دارد و قابل

* نویسنده مسئول: mohsen_sheydaei@yahoo.com

با غلظت مشخص با دبی تعیین شده وارد سونوفتوراکتور حاوی نانوذرات $N-TiO_2$ ، لامپ مرئی و سل غشائی شده و پس از تخریب آلاینده طی فرآیند تخریب سونوفتوکاتالیستی، پساب تصفیه شده با استفاده سلول غشائی از نانوذرات کاتالیست جدا شد. غلظت ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۲۹ بعنوان آلاینده مدل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و نمودار کالیبراسیون غلظت/ جذب مربوطه تعیین شد.

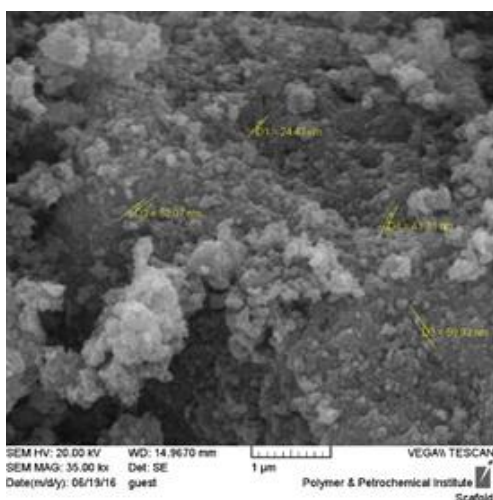


شکل ۱- تصویر شماتیک سونوفتوراکتور غشائی

نتایج و بحث

آنالیز $N-TiO_2$ تهیه شده

در شکل ۲ تصویر SEM از ذرات $N-TiO_2$ مشاهده می شود که نشان می دهد بیشتر ذرات در ابعاد نانو می باشند و دوپه کردن نیتروژن باعث افزایش اندازه ذرات نشده است.



شکل ۲- تصویر SEM نمونه $N-TiO_2$

دسترس است، می تواند برای کاربردهای زیست محیطی بهترین انتخاب باشد. [۲-۳].

با وجود تمامی محاسن ذکر شده عواملی نیز وجود دارند که کاربرد TiO_2 را به عنوان فتوکاتالیست در مقیاس صنعتی و از نظر اقتصادی دچار محدودیت می کنند. برخی از این عوامل عبارتند از جداسازی ذرات TiO_2 سوسپانسه شده از محلول تصفیه شده و محدود بودن فعالیت فتوکاتالیستی این ترکیب به ناحیه ماوراء بنفش. به منظور اصلاح خواص و بالا بردن کارایی این ماده تلاش های زیادی انجام شده است.

در این کار تحقیقاتی بکارگیری سونوفتوراکتور غشائی (SPMR) که ترکیب اکسیداسیون فتوکاتالیستی و فیلتراسیون غشایی است، دوپه کردن نیتروژن به ساختار کریستالی TiO_2 و استفاده از امواج التراسونیک روش هایی هستند که برای رفع مشکلات ذکر شده استفاده شده است.

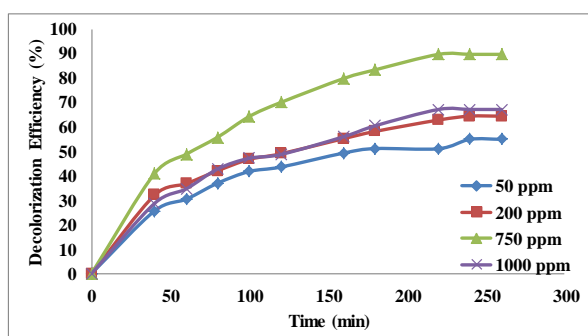
بخش تجربی

در این کار ابتدا فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در ناحیه نور مرئی با دوپه کردن نیتروژن در ساختار کریستالی آن تقویت شد. برای این منظور از اوره بعنوان پیش ماده فعال کننده با نسبت ۶ به ۱ از TiO_2 ، دمای $450^\circ C$ و مدت فعالسازی ۵ ساعت استفاده شد. فتوکاتالیست TiO_2 فعال شده در ناحیه نور مرئی با استفاده از آنالیزهای طیف بازتاب نفوذی (DRS) و مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ارزیابی شد.

تخریب سونو فتو کاتالیستی

به منظور تخریب سونو فتوکاتالیستی ترکیب آلی رنگزا از سونوفتوراکتور غشائی که تصویر آن در شکل زیر نمایش داده شده است استفاده گردید. در هر آزمایش محلول حاوی آلاینده

دلیل فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی ناهمگن است. هنگامی که غلظت فتوکاتالیست به ۱۰۰۰ ppm می رسد میزان تجزیه سونوفتوکاتالیستی به دلیل افزایش کدورت محلول و نرسیدن نور کافی به ذرات فتوکاتالیست کاهش یافته در نتیجه راندمان حذف نیز کاهش یافته است. به علاوه در غلظتهای بالا کاتالیست به دلیل رخ دادن پدیده تجمع ذرات ممکن است میزان سطح موثر فتوکاتالیست کاهش یابد.

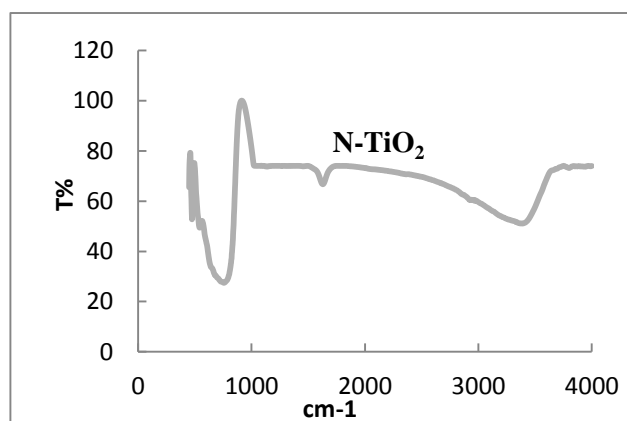


شکل ۴- تاثیر غلظت کاتالیست N-TiO₂ بر میزان حذف آلاینده رنگزای RO29.

اثر pH سوسپانسیون:

TiO₂ در pH برابر با ۶/۲۵ دارای بار سطحی خنثی می باشد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود در محیط اسیدی (۵ pH) بار سطحی آن مثبت بوده و از آنجایی که آلاینده مورد نظر یک آلاینده کاتیونی است در محیط اسیدی کاتالیست و آلاینده همدیگر را دفع کرده در نتیجه راندمان حذف کاهش یافته است. در صورتی که در محیط بازی فتوکاتالیست بار سطحی منفی پیدا کرده و آلاینده کاتیونی را به خوبی جذب کرده و راندمان تجزیه سونوفتوکاتالیستی را افزایش داده است. اگرچه با افزایش بیشتر قلیائیت محیط، هنگامی که به سمت pH برابر با ۹ میرود میزان تجزیه کاهش یافته که این میزان کاهش ممکن است به دلیل کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال های فعال باشد.

طیف FTIR مربوط به نمونه N-TiO₂ در شکل ۳ نمایش داده شده است. پیک های عریض و پهن در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ cm⁻¹ مربوط به باندهای Ti-O-Ti و Ti-O می باشد [۳]. یک پیک قوی جذبی در ۳۴۲۰ cm⁻¹ نشان دهنده کششی ارتعاشی مولکول آب و Ti-OH است که نشاندهنده حضور گروه های هیدروکسیل است. به علاوه پیک ۱۶۲۰-۱۶۴۰ cm⁻¹ مربوط به پیوند O-H مولکول آبی است که بر سطح TiO₂ جذب شده است [۴, ۵]. پیک جذبی قوی در ۴۸۶ cm⁻¹ مربوط به N-Ti-N یا N-Ti-O است که حاکی از وارد شدن نیتروژن به ساختار دی اکسید تیتانیوم می باشد.



شکل ۳- طیف FTIR نمونه N-TiO₂

اثر عوامل موثر در راندمان تخریب آلاینده:

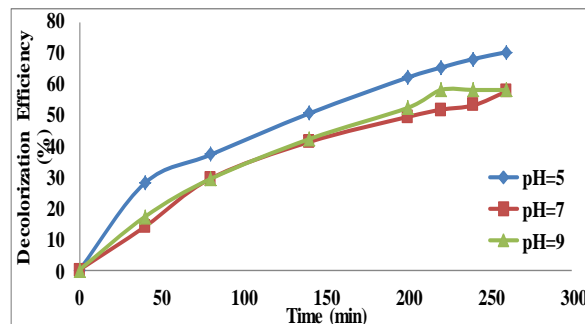
اثر مقدار کاتالیست:

به منظور ارزیابی تاثیر مقدار N-TiO₂ بر روی راندمان تخریب آلاینده رنگزای یک سری آزمایش در pH برابر با ۵، در حضور آلاینده با غلظت ۱۰ ppm تحت تابش ۲ لامپ مرئی در حالیکه غلظت TiO₂ بین ۵۰-۱۰۰ ppm بود، انجام شد. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده با افزایش غلظت TiO₂ تا ۷۵۰ ppm میزان تجزیه سونوفتوکاتالیستی افزایش یافته که این افزایش به

فلوراید (PVDF) عملکرد خوبی در تخریب آلاینده آلی مدل از محلول آبی نشان دادند و مقدار کاتالیست، pH سوسپانسیون و شدت تابش مرئی در راندمان تخریب RO29 موثر بودند.

منابع

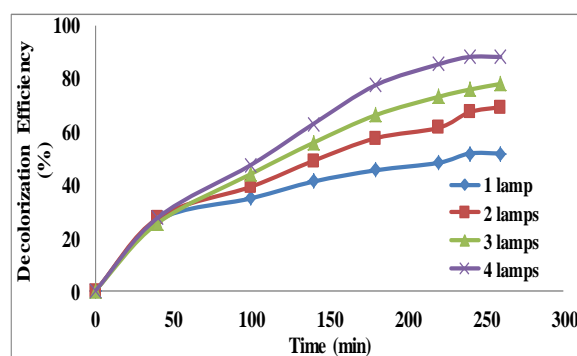
- [1] T.A. Gad-Allah, S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$): Parametric and kinetic studies, *Desalination*, 244 (2009) 1-11.
- [2] A.R. Khataee, V. Vatanpour, A.R.A. Ghadim, Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano- TiO_2 , Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 1225-1233.
- [3] L. Zhou, J. Deng, Y. Zhao, W. Liu, L. An, F. Chen, Preparation and characterization of N-I co-doped nanocrystal anatase TiO_2 with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 117 (2009) 522-527.
- [4] N. Bao, J.-J. Niu, Y. Li, G.-L. Wu, X.-H. Yu, Low-temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO_2 from small-molecule amine systems and their photocatalytic activity, *Environmental technology*, 34 (2013) 2939-2949.
- [5] X. Cheng, X. Yu, Z. Xing, Enhanced photoelectric property and visible activity of nitrogen doped TiO_2 synthesized from different nitrogen dopants, *Applied Surface Science*, 268 (2013) 204-208.



شکل ۵- تاثیر pH سوسپانسیون بر میزان حذف آلاینده رنگزای RO29.

اثر شدت تابش نور مرئی:

همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است با افزایش تعداد لامپهای تامین کننده تابش بر روی فتوکاتالیست، راندمان تخریب آلاینده افزایش پیدا کرده است. این روند به خوبی تاثیر افزایش شدت تابش را بر میزان راندمان حذف آلاینده نشان می دهد. دلیل این امر این می باشد که با افزایش شدت تابش تعداد فوتون های رسیده به سطح فتوکاتالیست افزایش می یابد که منجر به تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل و به تبع آن حذف رنگ می گردد [۹].



شکل ۶- تاثیر شدت تابش بر میزان حذف آلاینده رنگزای RO29.

نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از افزودن نیتروژن به ساختار نانوذرات TiO_2 فعالیت سونوفتوکاتالیستی آنها تحت تابش نور مرئی افزایش یافت. سونوفتوراکتور غشائی (SPMR) متشکل از نانو ذرات N-TiO_2 ، لامپ (های) تابش مرئی، و پلی وینیلیدن

Investigation of continuous sono-photocatalytic membrane reactor in degradation of organic pollutant

Mohsen Sheydaei^{1*}, Mohammad Reza Zangouei¹, Vahid Vatanpour¹

¹Address: Faculty of Science, University of Kharazmi, Tehran, Iran

Abstract:

In this work, the degradation of Reactive Orange 29 (RO29) was studied using submerged sono-photocatalytic membrane reactor (SPMR) combining N-TiO₂ nanoparticles, visible light lamp(s) and polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. Nitrogen doping on TiO₂ nanoparticles has been made in view of improved photocatalytic activity under visible light irradiation and The PVDF membrane was prepared and used to separate N-TiO₂ nanoparticles from the treated wastewater. The effects of operational variable including: catalyst dosage, suspension pH and visible light irradiation intensity on efficiency of RO29 degradation was investigated. An enhancement in decolorization efficiency with decreasing suspension pH and increasing visible light irradiation intensity was observed. Optimum catalyst dosage was 750 ppm.

Keywords: Sono-photocatalytic membrane reactor; N-TiO₂; PVDF membrane

*Corresponding author: mohsen_sheydaei@khu.ac.ir

اصلاح غشاهای پلی سولفونی با استفاده از نانوذرات گرافن اکساید عامل دار شده به روش پلیمریزاسیون انتقال برگشت پذیر افزایشی - جدایشی (RAFT)

مهدی محمودیان*، محمود قاسمی، احسان نوزاد

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

چکیده: در این تحقیق، گرافن اکساید عامل دار به عنوان ماده افزودنی به منظور ساخت غشاهای نانو کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته است. برای رشد زنجیره‌های پلیمری روی سطح گرافن اکساید پلیمریزاسیون زنده رادیکالی (تکنیک پلیمریزاسیون انتقال برگشت پذیر افزایشی - جدایشی (RAFT)) به کار برده شده است. عامل RAFT، پتاسیم اتیل زانتات روی سطح گرافن اکساید پیوند زده شده و سپس زنجیره‌های دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید و بر روی مکان‌های اصلاح شده رشد داده شدند. گرافن اکساید - دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید (GO-PDADMAC) توسط تکنیک‌های FT-IR، FESEM و TEM مورد بررسی قرار گرفتند. تاثیر GO-PDADMAC روی مورفولوژی و خواص سطح غشاهای پلی سولفون توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. همچنین زاویه تماس و شار عبوری آب خالص (PWF) در عملکرد غشاها مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون RAFT، گرافن اکساید، غشا

مقدمه

روش پلیمریزاسیون زنده کنترل شده یکی از روش‌های نوین برای سنتز ترکیبات پلیمری می‌باشد که امکان تهیه پلیمرهایی با ساختار مولکولی معین و همچنین وزن مولکولی از پیش تعیین شده را فراهم می‌نماید^۱. نانو مواد به دلیل خواص منحصر به فرد در صنایع مختلف و به خصوص در تصفیه آب بحث روز علم می‌باشد. در تصفیه آب موادی مثل نانولوله‌های کربنی، گرافن و نانوکلی‌ها اخیراً مورد استفاده قرار گرفته است ولی تاکنون عامل دار کردن گرافن اکساید با پلیمریزاسیون به روش RAFT^۲ و تشکیل پیوند کووالانسی^۳ انواع مختلف پلیمرها، روی سطح گرافن اکساید و سپس تاثیر و به کارگیری این مواد به عنوان مواد افزودنی در

بهبود عملکرد غشا در گرفتن ناخالصی‌هایی می‌گردد. از طرف دیگر با بارگذاری این مواد ضمن حفظ عملکرد غشا در استفاده‌های متمادی فرایند جداسازی نانو مواد از آب نیز مطرح نخواهد بود^۵.

بخش تجربی

مواد

پودر گرافیت، ۲- برموپروپیل پیریدین برماید، پلی‌اتر سولفون، اسید سولفوریک، پرمنگنات پتاسیم، آمونیوم نترات، کربن دی‌سولفید و مونومردی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند.

سنتز نانوذرات گرافن اکساید

برای سنتز گرافن اکساید از روش اصلاح شده هومر استفاده شد^۶

اصلاح و بهبود خواص غشاها پلی سولفونی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است^۴. این مواد علاوه بر بهبود بقیه خواص غشاها باعث

نمونه	مقدار PSf (گرم)	مقدار PEG (گرم)	مقدار حلال NMP (گرم)	درصدوزنی GO-g- (PDADMAC) نسبت به وزن پلیمر
Neat PSf	۲۰	۱۰	۸۰	۰
1 Wt%GO-PDADMAC	۲۰	۱۰	۷۹	۱
3 Wt%GO-PDADMAC	۲۰	۱۰	۷۷	۳
5 Wt%GO-PDADMAC	۲۰	۱۰	۷۵	۵
7 Wt%GO-PDADMAC	۲۰	۱۰	۷۳	۷

نفوذپذیری آب خالص

به منظور بررسی میزان آب دوستی سطح غشاهای نانو کامپوزیتی از تست نفوذپذیری آب خالص استفاده می شود. نفوذپذیری آب خالص برای غشا بر طبق رابطه (۱) محاسبه گردید.^۸

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad \text{رابطه (۱)}$$

L: نفوذپذیری آب خالص ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

V: حجم نفوذی (L)

A: سطح مقطع غشا (m^2)

t: زمان (h)

حذف فلزات سنگین و دفع نمکها

برای انجام آزمایش های دفع نمک، از محلول سه نمک $MgCl_2$ ، Na_2SO_4 و $NaCl$ هر کدام به غلظت ۵۰۰ ppm استفاده شد. و همچنین برای انجام آزمایش های حذف فلزات سنگین از محلول نمک فلزات $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (50 ppm) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (50 ppm) استفاده شد. فشار به کار رفته در تمامی این آزمون ها ۵ بار بود.

نتایج و بحث

سنتز گرافن اکساید-۲- برموپروپیونیل بر مایید

۱۰۰ میلی گرم گرافن اکساید را در ۵ میلی لیتر پیریدین اضافه کرده و با استفاده از دستگاه التراسونیک مخلوط را همگن کرده، سپس ۵ میلی لیتر ۲- برموپروپیونیل بر مایید در دمای صفر درجه سانتی گراد به طور آهسته به مخلوط اضافه گردید و در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت هم زده شد. محصول به دست آمده با کلروفرم چندین بار شستشو و با سانتریفیوژ ماده جامد را جدا کرده و خشک گردید.^۷

سنتز گرافن اکساید- اتیل زانتات به عنوان عامل پلیمریزاسیون زنده رادیکالی

۲ میلی لیتر پیریدین را با ۵ میلی لیتر دی کلرومتان مخلوط کرده و سپس آن را به ظرف حاوی ۱۰۰ میلی گرم گرافن اکساید-۲- برموپروپیونیل بر مایید و ۵۰۰ میلی گرم پتاسیم اتیل زانتات اضافه کرده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد.^۷

سنتز گرافن اکساید- دی آلایل دی متیل آمونیوم کلراید

۱۰۰ میلی گرم گرافن اکساید- اتیل زانتات به عنوان عامل پلیمریزاسیون زنده رادیکالی (RAFT) و ۵ میلی گرم آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل^۱ (AIBN) به عنوان آغازگر و ۱ میلی لیتر مونومردی آلایل دی متیل آمونیوم کلراید را به آن اضافه کرده و دما را به ۹۰ درجه سانتی گراد افزایش داده و به مدت ۴۸ ساعت به هم زده شد.

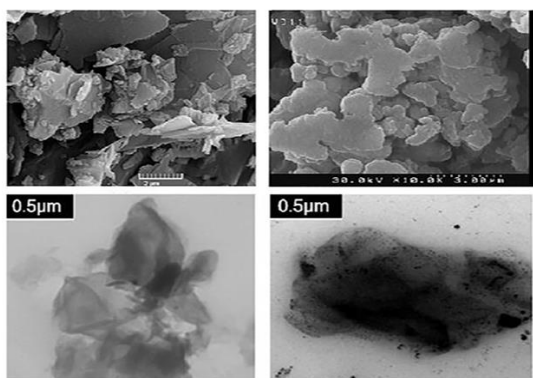
تهیه غشای نانو کامپوزیتی پلی اترسولفون با گرافن اکساید- دی آلایل دی متیل آمونیوم کلراید (GO-PDADMAC) به عنوان ماده افزودنی

درصدهای مختلفی از پرکننده (۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی) نسبت به وزن ماتریس پلیمری انتخاب شده و غشای نانو کامپوزیتی برای هر یک از درصدها تهیه گردید. در جدول ۱ شرایط عمل و ساخت آورده شده است.

جدول ۱- شرایط ساخت نمونه ها

¹ Azobisisobutyronitrile

تصاویر گرافن اکساید با گرافن اکساید عامل‌دار شده با دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید (GO-g-PDADMAC) در شکل ۲ نشان داده شده است. برای گرافن اکساید، مشاهده می‌شود که صفحات از هم فاصله گرفته و در بعضی از نقاط مجزا از هم هستند. در تصویر GO-PDADMAC لایه پلیمر روی سطح گرافن اکساید را می‌توان مشاهده نمود. در تصویر TEM گرافن اکساید-دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید (GO-g-PDADMAC) نقاط تاریک روی صفحه گرافن اکساید که مربوط به نانو ذرات پلیمر دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید مشهود می‌باشد. این نقاط با تصویر SEM در شکل که دارای لایه‌های پوشیده پلیمری، ملاحظه می‌شود مطابقت دارد.^{۱۲} تصویر TEM، ستتر درست و موفقیت‌آمیز نانو ساختار و در نتیجه پیوند شدن پلیمر مورد نظر را روی سطح گرافن اکساید از طریق پلیمریزاسیون زنده رادیکالی با روش RAFT را تائید می‌نماید.



شکل ۱- تصاویر SEM و TEM مربوط به گرافن اکساید و گرافن اکساید پلی‌دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید

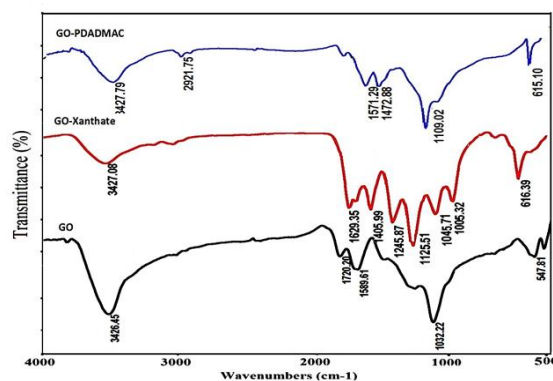
بررسی مورفولوژی غشاها

تصاویر SEM از مقاطع عرضی از آن‌ها در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. تمام غشاها دارای ساختاری نامتقارن هستند که متشکل از یک لایه فشرده فوقانی، یک زیرلایه متخلخل میانی و یک لایه زیرین که کاملاً تغییر شکل یافته و شامل حفرات بزرگ (ماکرومتخلخل) می‌باشند.^{۱۳}

گرافن اکساید به روش هامر، از گرافیت، سنتز شده و برای تایید و اثبات واکنش‌های انجام گرفته، از آنالیزهای FT-IR، TEM و SEM استفاده شد که به ترتیب در زیر مورد بررسی و بحث قرار می‌گیرد.

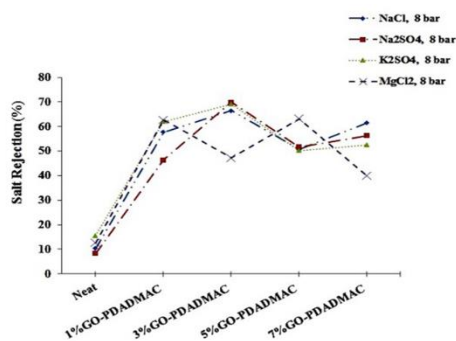
با توجه به شکل ۱، طیف IR مربوط به GO، را نشان می‌دهد. پیک عریضی بالای 3000 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به O-H کششی گروه‌های عاملی سطح و همچنین به علت جذب مولکول‌های آب در لایه‌های GO است. نوار 1720 cm^{-1} مربوط به C=O کششی گروه کربوکسیلی (COOH) است. از این می‌توان نتیجه گرفت که گرافیت به طور موثری به GO، اکسید شده است.

طیف IR در شکل ۱ نشان می‌دهد که نوارهای جذب قوی در ناحیه 1045 cm^{-1} از حالت کشش نامتقارن گروه CS_2 نشات می‌گیرد همچنین جذب در ناحیه 1125 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن پیوندهای C-O-C می‌باشد. پیک واقع در ناحیه 1109 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متقارن C-N است. کاهش شدت باند جذبی در ناحیه 3427 cm^{-1} نشان دهنده‌ی ارتعاش کششی O-H می‌باشد. پیک جذبی در 1571 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی C=C مرتبط دانست. باند کششی مربوط به C=O به صورت یک پله در ناحیه $1730-1700\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود.^{۱۱،۱۰}



شکل ۱- طیف IR مربوط به گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده

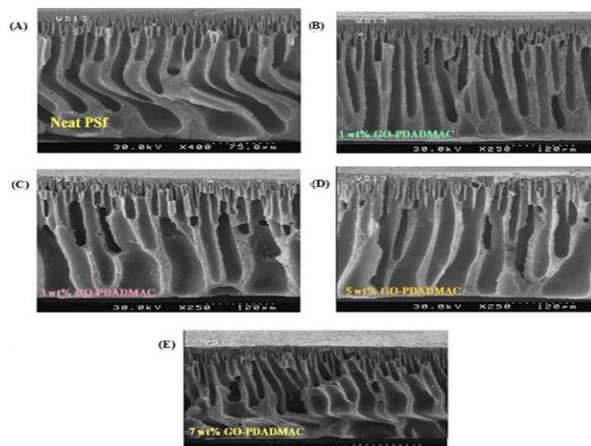
افزایش میزان ماده افزودنی GO-PDADMAC از ۱ تا ۳ درصد دفع نمک‌ها را بهبود داده است اما درصد‌های بالاتر از ماده افزودنی دفع را به صورت آهسته‌ای کاهش می‌دهد. این ممکن است به سبب افزایش تمایل دفع به وسیله گرافن اکساید عامل دار تا ۳ درصد وزنی باشد و در درصد‌های بیشتر، سبب افزایش قطر حفرات غشاها و کاهش میزان بهره‌وری دفع نمک‌ها گردد^۴. همچنین، بیشترین درصد پس زنی، مربوط به نمک Na_2SO_4 و کمترین آن مربوط به نمک MgCl_2 است. بیشترین میزان دفع نمک‌ها مربوط به غشا با ۳ درصد وزنی از ماده افزودنی می‌باشد.



شکل ۴- دفع نمک‌ها با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی

حذف فلزات سنگین با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی

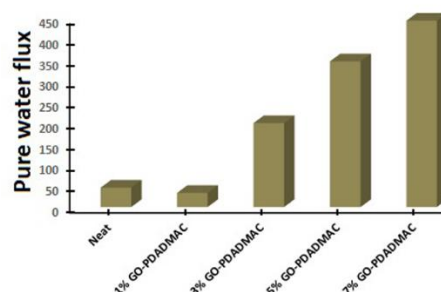
درصد حذف فلزات سنگین برای غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی GO-PDADMAC با درصد‌های مختلف پرکننده ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی، در نمودار ۷ نشان داده شده است. با توجه به نمودار برای یون‌های فلز کادمیم و مس، با افزایش مقدار پرکننده تا ۳ درصد وزنی، میزان حذف افزایش یافته و پس از آن کاهش یافته است. همچنین، در مقدار ۳ درصد وزنی از پرکننده، بیشترین درصد حذف، مربوط به یون فلز کادمیم و کمترین آن مربوط به یون فلز مس است. افزایش میزان GO-PDADMAC از ۱ تا ۳ درصد وزنی سبب بهبود میزان حذف فلزات سنگین می‌شود اما افزایش ماده افزودنی به ۷ درصد میزان حذف را کمی افزایش می‌دهد. دلیل این پدیده می‌تواند از توازن بین اندازه حفرات و تجمع ذرات ماده افزودنی روی سطح غشا ناشی شود.



شکل ۲- تصاویر SEM از الگوی عرضی غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده به ترتیب مربوط به غشای خالص (A)، ۱ درصد وزنی (B)، ۳ درصد وزنی (C)، ۵ درصد وزنی (D)، ۷ درصد وزنی (E)

عملکرد انواع غشاهای تهیه شده با درصد‌های مختلف

مطابق اطلاعات جدول ۱، در بخش (مواد و روش‌ها) غشاهای با درصد‌های پرکننده ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی از GO-PDADMAC نسبت به غلظت ۲۰ درصد درماتریس پلیمری، ساخته شده‌اند. شکل ۵، نیز شارش آب خالص برای این غشاها را نشان می‌دهد. بیشترین میزان شار عبوری مربوط به غشا با ۷ درصد وزنی از ماده افزودنی با غلظت ۲۰ درصد از پلی سولفون که برابر با $443 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ می‌باشد. همچنین با افزایش مقادیر پرکننده، میزان نفوذپذیری آب خالص افزایش یافته که این به دلیل ویژگی آب‌دوستی ماده افزودنی (GO-PDADMAC) و وجود گرافن اکساید که خاصیت آب‌دوستی زیادی دارد، می‌توان توجیح



گردد.

شکل ۳- غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده برای شارش آب خالص دفع نمک‌ها با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی

Hydrophobic Block and Their Self-Assembly in Water. *Macromolecules*, **2009**, 42: 8688-8696.

[4].Zhang, Y.; Guo, Min; et al. Preparation and Properties of Novel Ph-Stable Tfc Membrane Based on Organic-Inorganic Hybrid Composite Materials for Nanofiltration. *J. Membr. Sci*, **2015**, 476: 500-507.

[5]. Song, D.; Xu, Jia; et al. Polysulfone/Sulfonated Polysulfone Alloy Membranes with an Improved Performance in Processing Mariculture Wastewater. *Chem. Engin. J*, **2016**, 304: 882-889.

[6].Hummers J.; William S; Offeman, R. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc*, **1958**, 80: 1339-1339.

[7].Layek, K.; Kuila, A; et al. Amphiphilic Poly (N-Vinyl Pyrrolidone) Grafted Graphene by Reversible Addition and Fragmentation Polymerization and the Reinforcement of Poly (Vinyl Acetate) Films. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1: 10863-10874.

[8].Liu, Y.; Ma, C; et al. Fabrication and Performance Study of a Zwitterionic Polyimide Antifouling Ultrafiltration Membrane. *RSC. Adv*, **2015**, 5: 21316-21325.

[9].Hao, F.; Silvester, Ewen; et al. Spectroscopic Characterization of Ethyl Xanthate Oxidation Products and Analysis by Ion Interaction Chromatography. *Anal. chem*, **2000**, 72: 4836-4845.

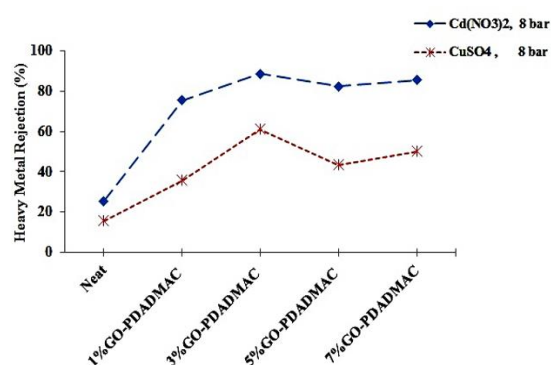
[10].Assem, Y.; Chaffey-Millar, H; et al. Controlled/Living Ring-Closing Cyclopolymerization of Diallyldimethylammonium Chloride Via the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process. *Macromolecules*, **2007**, 40: 3907-3913.

[11].Miao, D.; Li, J; et al. Supersensitive Electrochemical Sensor for the Fast Determination of Rutin in Pharmaceuticals and Biological Samples Based on Poly (Diallyldimethylammonium Chloride)-Functionalized Graphene. *J. Electroanal. Chem*, **2014**, 732: 17-24.

[12].Kiran, S.; Thuyavan, Y; et al. Impact of Graphene Oxide Embedded Polyethersulfone Membranes for the Effective Treatment of Distillery Effluent. *Chem. Eng. J*, **2016**, 286: 528-537.

[13].Xu, J.; Feng, X; et al. Preparation and Characterization of a Novel Polysulfone Uf Membrane Using a Copolymer with Capsaicin-Mimic Moieties for Improved Anti-Fouling Properties. *J. membr. sci*, **2013**, 446: 171-180.

[14].Miao, J.; Zhang, L; et al. A Novel Kind of Thin Film Composite Nanofiltration Membrane with Sulfated Chitosan as the Active Layer Material. *Chem. eng. sci*, **2013**, 87: 152-159.



شکل ۵- عملکرد میزان حذف فلزات سنگین با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی

در کار پژوهشی حاضر به منظور اصلاح غشاهای پلی سولفون از نانو ذرات گرافن اکساید عامل دار شده استفاده گردید. گرافن اکساید با استفاده از روش پلیمریزاسیون زنده رادیکالی، با انتقال برگشت پذیر افزایشی-جدایشی (RAFT)، عامل دار گردیده است. روش RAFT نسبت به سایر روش‌ها، از مزایای مهمی برخوردار است. این مزایا باعث شده که این روش علی‌رغم نوین بودن نسبت به سایر روش‌ها، رشد خوبی در تعداد مقالات مرتبط چاپ شده داشته باشد. از زائتات به عنوان عامل انتقال زنجیر که برای این منظور از ۲-برمو پروپیونیل برماید عامل اتصال بر روی سطح گرافن اکساید استفاده شده است.

سپس در این تحقیق با استفاده از مونومرهای دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید توسط تکنیک "Grafting from" با روش پلیمریزاسیون انتقال برگشت پذیر افزایشی-جدایشی (RAFT)، نانوذرات گرافن اکساید عامل دار شده و آنالیزهای متعددی جهت تأیید موفقیت آمیز موارد سنتز شده، مورد انجام قرار گرفت.

منابع

- [1].Mayadunne, A.; Jeffery, J; et al. Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (Raft Polymerization): Approaches to Star Polymers. *Macromolecules*, **2003**, 36: 1505-1513.
- [2].Moad, G.; Rizzardo, Ezio; et al. Raft Polymerization and Some of Its Applications. *Chem. Asian. J*, **2013**, 8: 1634-1644.
- [3].Boissé, S.; Rieger, Jutta; et al. Synthesis Via Raft of Amphiphilic Block Copolymers with Liquid-Crystalline

تهیه و بررسی عملکرد پوششهای خودترمیم شونده هیبریدی متشکل از نانوکپسول و بازدارنده های خوردگی با استفاده از روش تاگوچی بر روی فلز مس

مهدی محمودیان*، احسان نوزاد، محمود قاسمی

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

چکیده: عملکرد پوششهای خودترمیم شونده هیبریدی اپوکسی و پلی یورتانی پر شده با نانوکپسولهای بارگذاری شده با روغن بزرک و پتاسیم اتیل زانتات و بنزوتتری آزول بر روی فیلمهای مسی مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی های نانوکپسولهای سنتز شده با استفاده از تکنیکهایی مانند FTIR و SEM به ترتیب برای بررسی ساختار شیمیایی و مورفولوژی نانوکپسولها مورد استفاده قرار گرفت. خاصیت ضد خوردگی پوششهای تهیه شده با استفاده از تکنیکهای EIS مورد بررسی قرار گرفت. جهت کاهش تعداد آزمایشهای طراحی شده و همچنین بررسی عملکرد پوششها از روش تاگوچی بهره برده شد.

واژه های کلیدی: نانوکپسول، خودترمیمی، پوشش ضد خوردگی، تاگوچی

مقدمه

معمولا موادی هستند که با اجزاء دیگر واکنش داده و محل خراش را پر و ترمیم می کنند. در کل وجود ماده ای دیگر به عنوان کاتالیست برای تکمیل فرآیند ترمیم باعث ایجاد نقص در فرآیند ترمیم می شود و ممکن است به صورت کامل انجام نپذیرد. اما، برخی روغن های طبیعی هوا خشک به عنوان مواد خود ترمیم استفاده می شوند که نیازی به کاتالیست نداشته و در حضور هوا و مکانیسم های مختلف خشک می شوند و نقص های سیستم های دو و یا چند جزئی را ندارند [۲،۳،۴].

اما برای افزایش کارایی پوشش ها، برخی عوامل ضد خوردگی نیز می توانند مورد استفاده قرار بگیرند. از این رو اخیرا برخی عوامل ضد خوردگی هتروسیکلی مانند بنزوتتری آزول برای فلز مس مورد استفاده قرار گرفته است. ماده ای ضد خوردگی دیگر با سمیت پایینتر در مقایسه با ترکیبات هتروسیکلی برای فلز مس مورد استفاده قرار گرفته است، پتاسیم اتیل زانتات می باشد [۵].

مس و آلیاژهای آن به طور گسترده در ساختمان ها، مواد، مهندسی الکترونیک و معماری مورد استفاده قرار می گیرند. تخریب و از بین رفتن این ساختارها و مواد موجب وارد شدن ضرر اقتصادی فراوانی خواهد شد. خوردگی یکی از مهمترین مسائل می باشد که باعث تخریب ساختارهای فلزی شده و موجب ضرر و زیان اقتصادی و جانی فراوان برای کشورها می شود [۱].

برای حل این مشکل از سال ۱۹۸۰ پوششهای خود ترمیم شونده با الهام گرفتن از سیستمهای بیولوژیکی و محیط اطراف برای افزایش کارایی پوشش و جلوگیری از خوردگی مورد استفاده قرار گرفته اند. این پوششها قابلیت ترمیم ترک ها و خراشهای بسیار ریز در حد میکرو را داشته و طول عمر و امنیت اجزای پلیمری را افزایش می دهند. بدین منظور، روشهای مختلفی وجود دارند و مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از این روشها، استفاده از کپسولهایی در سایز میکرو/نانو بارگذاری شده با مواد مختلف در داخل رنگهای صنعتی است. این مواد بارگذاری شده

۳ تنظیم شد و ۳۰ میلی لیتر روغن بزرک به آرامی تحت هم زدن اضافه شد تا امولوسیون پایدار تشکیل شود. قبل از اضافه شدن مونومر دوم جهت شروع پلیمریزاسیون، برای به دست آوردن کپسولهایی با اندازه کوچکتر، به مدت ۱۲۰ ثانیه و در بازه های زمانی ۲۰ ثانیه از پروب اولتراسونیک جهت شکستن قطرات روغن به ذرات کوچکتر استفاده شد. سپس دور همزن مکانیکی به ۶۰۰ دور بر دقیقه افزایش یافت و ۶ میلی لیتر محلول ۳۷٪ فرمالدهید به آرامی اضافه شد. دمای واکنش به ۵۵ درجه سلیسیوس افزایش یافت و واکنش به مدت ۵ ساعت ادامه یافت. محصول حاصل با سانتریفیوژ از محلول جدا شد و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت محصول حاصل چندین بار بار با زایلن شستشو داده شد تا روغن بزرک محبوس نشده حذف شود. نانو کپسولهای حاصل تحت شرایط خلاء و در دمای ۴۰ درجه سلیسیوس به مدت ۲ روز در خشک شد [۴].

سنتز پتاسیم اتیل زانتات

۲,۵ گرم پتاسیم هیدروکسید در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل شد تا محلول شفاف به دست آید، سپس ۱۰ میلی لیتر کربن دی سولفید تحت هم زدن به محلول اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت واکنش داده شد. محصول زرد رنگ با دی اتیل اتر شسته شد و در دمای ۴۰ درجه سلیسیوس به مدت ۱ روز خشک شد [۸].

استخراج با سوکسوله و اسپکتروسکوپی IR

جداسازی و شناسایی پوسته و هسته ی نانو کپسولهای سنتز شده با سوکسوله انجام شد. ۰,۵ گرم از نانو کپسولها با استفاده از هاون خرد شد و در داخل یک انگشتانه با وزن مشخص قرار گرفت. استخراج روغن بزرک با استفاده از زایلن به عنوان حلال انجام گرفت. پس از ۳ ساعت استخراج در دمای ۱۴۵ درجه سلیسیوس، انگشتانه از سوکسوله خارج شد و در دمای ۴۰ درجه سلیسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای شناسایی پوسته و هسته از IR استفاده شد. برای محاسبه ی مقدار روغن کپسوله شده از رابطه ی ۱ استفاده شد.

$$\text{Weight of linseed oil (\%)} = \frac{W_c + W_{ti}}{W_c} \times 100 \quad (1) \quad \text{رابطه (۱)}$$

برای تهیه پوششهای چند منظوره با قابلیت ترمیم و ضد خوردگی بالا، پوششهای هیبریدی طراحی و ساخته شده اند. Silva و همکارانش از نانو کپسولهای بارگذاری شده با روغن بزرک و مرکاپتوبنزنوتیازول برای ایجاد پوششهای هیبریدی با دو عامل فعال استفاده کرده اند [۶].

در این تحقیق، نانو کپسولهای اوره - فرمالدهیدی با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد و با روغن بزرک بارگذاری شد. پتاسیم اتیل زانتات و بنزوتتری آزول به عنوان عوامل ضد خوردگی در پوششهای اپوکسی و پلی یورتانی مورد استفاده قرار گرفتند. طراحی آزمایش جهت ساخت پوششهای هیبریدی و همچنین ارزیابی عملکرد پوششهای طراحی شده با استفاده از روش تاگوچی انجام شد. تاگوچی روشی آماری است که در زمینه های مختلف و برای کاهش تعداد آزمایش های طراحی شده و نتیجتاً برای صرفه جویی در زمان و کاهش هزینه ها مورد استفاده قرار می گیرد [۷].

بخش تجربی

مواد

اوره، فرمالدهید، آمونیوم کلرید، رزورسینول، سدیم دودسیل سولفات، زایلن، اکتانول، هیدروکلریک اسید، بنزوتتری آزول و آمونیوم کلرید با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. برای سنتز پتاسیم اتیل زانتات، اتانول، کربن دی سولفید و پتاسیم هیدروکسید با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شدند. رنگ اپوکسی و پلی یورتان به همراه سخت کننده ی آنها از شرکت باژاک خریداری شد. نمونه صنعتی از روغن بزرک مورد استفاده قرار گرفت.

فرآیند کپسوله کردن

۵ میلی لیتر از محلول ۵٪ وزنی سدیم دو دسیل سولفات در ۱۳۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق مخلوط شد. تحت شرایط هم زدن توسط همزن مکانیکی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه، ۲,۵ گرم اوره، ۰,۲۵ گرم آمونیوم کلرید و ۰,۲۵ گرم رزورسینول به محلول بالا اضافه شد و تا به دست آمدن محلول شفاف هم زده شد. سپس pH محلول با محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید به

آنالیز میکروسکوپ الکترونی

مطالعه‌ی مورفولوژی سطح، شکل و اندازه نانوکپسولهای سنتز شده و همچنین بررسی کپسولهای شکسته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت.

طراحی آزمایش با استفاده از تاکوچی

برای طراحی آزمایشهای مختلف و همچنین ارزیابی کارایی پوششهای هیبریدی تهیه شده، طراحی ترکیبی ۲-۴ سطحه از تاکوچی مورد استفاده قرار گرفت. فاکتورهای مورد مطالعه عبارتند از: درصد وزنی نانوکپسول، درصد وزنی ماده‌ی ضد خوردگی، نوع ماده‌ی ضد خوردگی و رنگ مورد استفاده. شکل نهایی آزمایش طراحی شده در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱- طرح کلی آزمایش طراحی شده

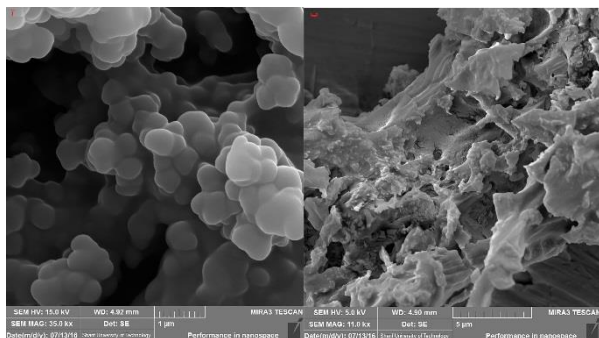
Factors and their levels				
Sample	%wt capsule	%wt anti-corrosion agent	Paint type	Anti-corrosion agent type
Cu1	0	0	Epoxy	KXE
Cu 2	0	3	Epoxy	KXE
Cu 3	0	5	Polyurethane	BTA
Cu 4	0	10	Polyurethane	BTA
Cu 5	3	0	Epoxy	BTA
Cu 6	3	3	Epoxy	BTA
Cu 7	3	5	Polyurethane	KXE
Cu 8	3	10	Polyurethane	KXE
Cu 9	5	0	Polyurethane	KXE
Cu 10	5	3	Polyurethane	KXE
Cu 11	5	5	Epoxy	BTA
Cu 12	5	10	Epoxy	BTA
Cu 13	10	0	Polyurethane	BTA
Cu 14	10	3	Polyurethane	BTA
Cu 15	10	5	Epoxy	KXE
Cu 16	10	10	Epoxy	KXE

تست خوردگی

برای اندازه گیری مقدار مقاومت نمونه ها در برابر خوردگی از روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. در این روش نمونه ها در محلول ۰.۳،۵٪ وزنی آب نمک و در دمای ۲۵ درجه سلیسیوس، با استفاده از الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتینی به عنوان کمکی و فیلم مورد مطالعه به عنوان الکترود کار در بازه‌ی فرکانسی بین ۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز با ولتاژ سینوسی ۱۰ میلی ولت اعمال شده مورد مطالعه قرار گرفتند.

آماده سازی نمونه ها

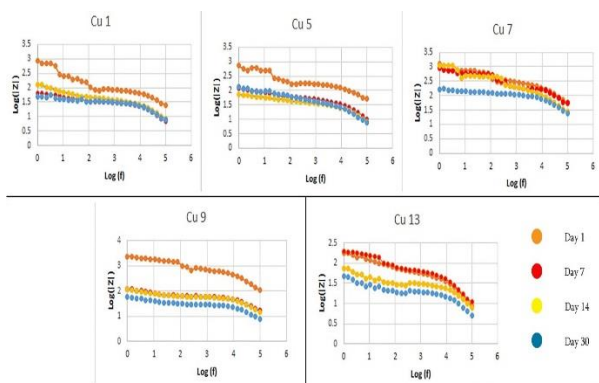
رنگ اپوکسی و سخت کننده‌ی آن با نسبت ۱:۳ و رنگ پلی یورتانی و سخت کننده‌ی آن با نسبت ۱:۴ مخلوط شده و از زایلین به عنوان رقیق کننده استفاده شد. ۱۶ قطعه مسی با اندازه ۱*۱ به شکل مربع تهیه شد و یک طرف فیلمها و ۴ گوشه آن با استفاده از پلی استر پوشش داده شد تا عایق شده و بتوان خوردگی یکنواخت را مورد مطالعه قرار داد. فیلمها بر اساس آزمایش طراحی شده تاکوچی تهیه شدند. بدینصورت که افزودنی ها پس



شکل ۲- (آ) تصویر نانو کپسول (ب) تصویر SEM نانو کپسول خرد شده

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای رسم شده امپدانس برای نمونه های ۱، ۵، ۷، ۹ و ۱۳ در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس مشاهده شد که مقدار نانو کپسول و ماده‌ی ضد خوردگی بر روی مقاومت نمونه بسیار موثر است. یک مقدار بهینه برای مقادیر افزودنی وجود دارد که بهترین پوشش هیبریدی را شکل می‌دهد. به دلیل برخی دلایل مانند کاهش چسبندگی رنگ به سطح، برخی از پوششها مناسب نیستند. بر اساس نتایج به دست آمده، نمونه ۷ بهترین پوشش هیبریدی تهیه شده است. با مقایسه مقدار امپدانس نمونه ۵ با نمونه ۱ در فرکانس ۱ هرتز می‌توان دریافت که پوشش هیبریدی تهیه شده نسبت به نمونه شاهد مقاومت بالاتری دارد. با مقایسه نتایج نمونه ۹ و ۱۳ نشان می‌دهد که افزایش بیش از حد نانو کپسول باعث کاهش شدید مقاومت می‌شود. بر اساس نتایج نمونه های دارای پتاسیم اتیل زانتات به عنوان ماده‌ی ضد خوردگی، مقاومت بالاتری از خود نشان می‌دهند.



شکل ۳- نمودارهای امپدانس رسم شده

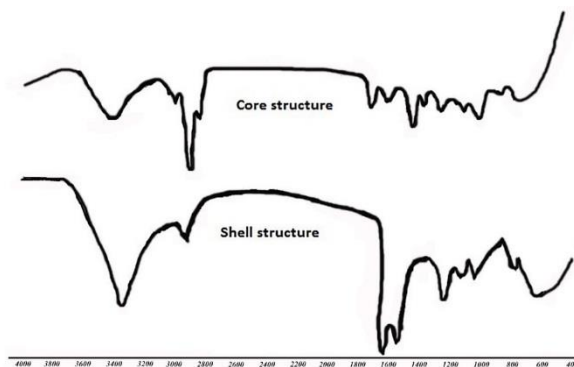
ارزیابی نتایج امپدانس با تاگوجی

آنالیز نتایج امپدانس با مقادیر به دست آمده در فرکانس ۱ هرتز و در حالت سیگنال به نویز بیشتر بهتر انجام شد و نتایج روز ۳۰ در

نتایج و بحث

کپسوله کردن

کپسوله شدن روغن بزرک با موفقیت انجام شد. نتایج FTIR نشان داده شده در شکل ۱ و مقایسه آن با نتایج نشان داده شده در مرجع ۴ کاملاً همخوانی داشته و تشکیل پوسته و هسته را نشان می‌دهد. در پوسته جدا شده کپسولها، پیک های $N-H$, $C=O$, $O-H$, $C-N$, $C-H$ نشان دهنده‌ی پلیمریزاسیون موفق اوره فرمالدهید است. پیک های $O-H$, $C-H$, $C=O$, $C=C$ مربوط به هسته نیز متعلق به روغن بزرک بوده و کپسوله شدن موفق را اثبات می‌کند.



شکل ۱- طیف IR پوسته و هسته نانو کپسول

مقدار روغن بزرک کپسوله شده

مقدار روغن بزرک کپسوله شده محاسبه شده با رابطه ۱، پس از استخراج با سوکسوله ۵۲، ۵۹٪ می‌باشد.

مورفولوژی نانو کپسولهای سنتز شده

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲ نشان داده شده است. نانو کپسولها دارای شکل کروی و پوسته‌ی سخت هستند. شکل کروی کپسولها نشان می‌دهد که روغن بزرک در داخل آن محبوس شده و سطح سخت کپسولها تایید کننده‌ی اتصال کافی کپسول به ماتریس رنگ است. چسبندگی در بین کپسولها مشاهده می‌شود که به دلیل باقی ماندن مقداری روغن بزرک بر روی کپسولها است. اندازه تقریبی کپسولها ما بین ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر می‌باشد. تصویر نانو کپسولهای شکسته شده نیز در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. شکل کروی کپسولها از بین رفته و کاملاً تخریب شده‌اند.

Oil and Its Use in Self-Healing Coatings. *Prog. org. coat*, **2008**, 63: 72-78.

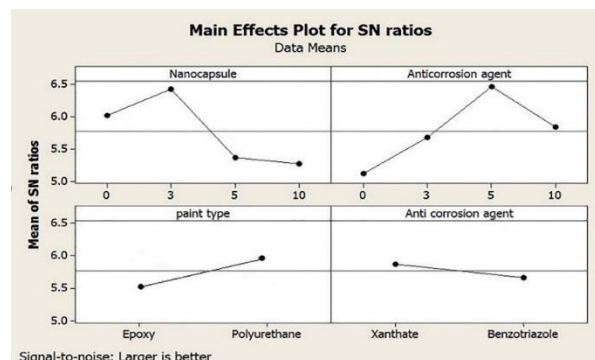
[5] Khan, Parook.; Shanthi, V.; et al. Effect of Benzotriazole on Corrosion Inhibition of Copper under Flow Conditions. *J. Environ. Chem. Eng*, **2015**, 3: 10-19.

[6] Siva, T.; Sathiyarayanan, S. Self Healing Coatings Containing Dual Active Agent Loaded Urea Formaldehyde (Uf) Microcapsules. *Prog. Org. Coat*, **2015**, 82: 57-67.

[7] Yang, W.; Tarng, Y. Design Optimization of Cutting Parameters for Turning Operations Based on the Taguchi Method. *J. mater. proc. tech*, **1998**, 84: 122-129.

[8] Scendo, M. Potassium Ethyl Xanthate as Corrosion Inhibitor for Copper in Acidic Chloride Solutions. *Corr. sci*, **2005**, 47: 1738-1749.

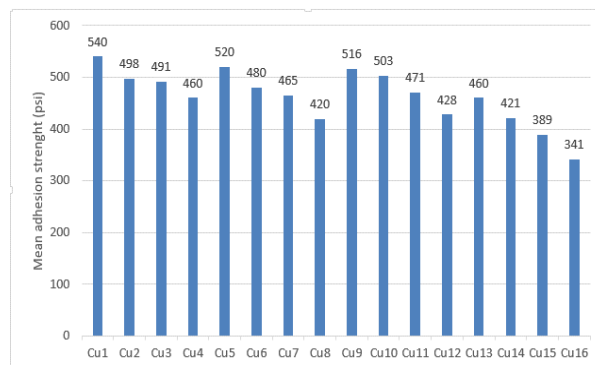
شکل نشان داده شده است. بر این اساس مقدار ۳٪ وزنی نانو کپسول، ۵٪ وزنی مادهی ضد خوردگی، رنگ پلی یورتان و پتاسیم اتیل زانتات بهترین حالت برای تهیه پوشش هیبریدی می باشند.



شکل ۴- آنالیز تاگوچی انجام شده از نتایج امیدانس در روز ۳۰

تست چسبندگی

نتایج آزمایش انجام شده در شکل نشان داده شده است. واضح است که با افزایش مقدار مواد افزودنی به رنگ، چسبندگی رنگ به سطح فیلم کاهش یافته است و نتایج به دست آمده از امیدانس را تایید می کنند.



شکل ۵- نتایج تست کشش بر روی ۱۶ نمونه

مراجع

- [1] Antonijevic, M.; Petrovic, M. Copper Corrosion Inhibitors. A Review. *Int. J. Electrochem. Sci*, **2008**, 3: 1-28.
- [2] Kumar, A.; Stephenson, L.; et al. Self-Healing Coatings for Steel. *Prog. org. coat*, **2006**, 55: 244-253.
- [3] Blaiszik, B.; Kramer, S.; et al. Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res*, **2010**, 40: 179-211.
- [4] Suryanarayana, C.; Rao, K.; et al. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Linseed

سنتر و بررسی خواص تریبولوژیکی مایعات یونی بعنوان پکیج ادتیو بدون خاکستر در روغنهای هیدورلیک

شهریار کشاورزی^{۱*}، محمد رضا نعیمی جمال^۲، حسن وفایی^۳، یحیی ایزدمنش^۴

۱- دکتری شیمی آلی، شرکت نفت پارس، مدیر کنترل کیفی و تحقیقات

۲- استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت

۳- مهندسی شیمی، مدیرعامل شرکت نفت پارس

۴- دکتری شیمی تجزیه، کارشناس تحقیقات

چکیده: بدلیل افزایش تقاضای استفاده از روان کننده ها و افزودنی های زیست تخریب ناپذیر نیاز است که افزودنیهای جدیدی طراحی و سنتز شود بنابراین مایعات یونی با خاصیت ضدسایش و آنتی اکسیداسیون بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. مایعات یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم و آنیون های TFSA و FAP در کانون تحقیق در این زمینه هستند، چون این ترکیبات فاقد عناصر روی (Zn) و فسفر (P) که از سوی سازمانهای حفاظت از محیط زیست منع شده است هستند و بعنوان افزودنی روانکار سبز و سازگار با محیط زیست شناخته شده می شوند.

در تحقیق حاضر دو مایع یونی جدید با کاتیون ایمیدازول و آنیون های TFSA و FAP سنتز شده و ساختار مولکولی آن با بررسی طیف های H-NMR و FTIR تایید شده است. سپس این مایعات یونی در فرمولاسیون روغن هیدرولیک بکار رفته و خواص تریبولوژیکی آن از قبیل رفتار ضدسایش، ضد اکسیداسیون، ضد زنگ، جداشدن آب از روغن و آزاد سازی هوا از روغن مورد بررسی قرار گرفت. تمامی خواص تریبولوژیکی روغن حاوی افزودنی های مایعات یونی نسبت به روغن حاوی افزودنی متداول ZDDP خواص مشابه یا بهتر داشتند. خاصیت ضدسایش روغن حاوی مایع یونی به طور قابل ملاحظه ای بهتر از روغن حاوی ZDDP بود.

کلمات کلیدی: روانکار، روانکار سبز، مایعات یونی، ZDDP

مقدمه

و طبیعت شیمیایی کاتیون و آنیون و پراکنده بودن بار الکتریکی روی این نمک ها و نیروی الکترواستاتیکی کم میان آنیون و کاتیون و عدم تقارن باعث میشود تا ساختار کریستالی منظم غیرممکن بوده و همیشه بصورت مایع باشند. از طرفی به خاطر حالت زوج یونی کاتیون/آنیون خاصیت پوشش دهی خوبی روی سطح دارند و در روانکار مرزی نقش بسزایی دارند. بعلت خواص منحصر بفرز زیادی شامل فراریت ناچیز، نقطه اشتعال و پایداری

آغاز قرن ۲۱ مصادف با شروع تحقیقات گسترده در زمینه انرژی پاک و سوخت و روان کننده سبز است. با توجه به کاربرد زیاد روانکارها و ایجاد آلودگی زیست محیطی و منابع روبه اتمام آنها، روانکارها و افزودنی های زیست تخریب ناپذیر مورد توجه است. مایعات یونی ترکیباتی هستند که متشکل از کاتیون های آلی نامتقارن بزرگ و یک آنیون معدنی می باشد. بزرگ بودن مولکول

انجام فرایندهای شیمیایی با توجه به ماهیت ضد آتش گیر بودن و عدم خوردگی تجهیزات و طراحی حساب شده ساختار بوجود آمدن یک پکیج ادتیو شگرف در روانکارهای صنعتی شده است. تحقیقات نشان داده که ساختار کاتیون و گروه آلکیل کاتیون نقش مهمی در افزایش خاصیت تریبولوژیکی دارد.

پایداری حرارتی، ضد اکسیداسیونی، ضد سایش و خواص EP از جمله خواص مهمی است که به طول زنجیر اکیل کاتیون و همچنین آنیون بستگی دارد.

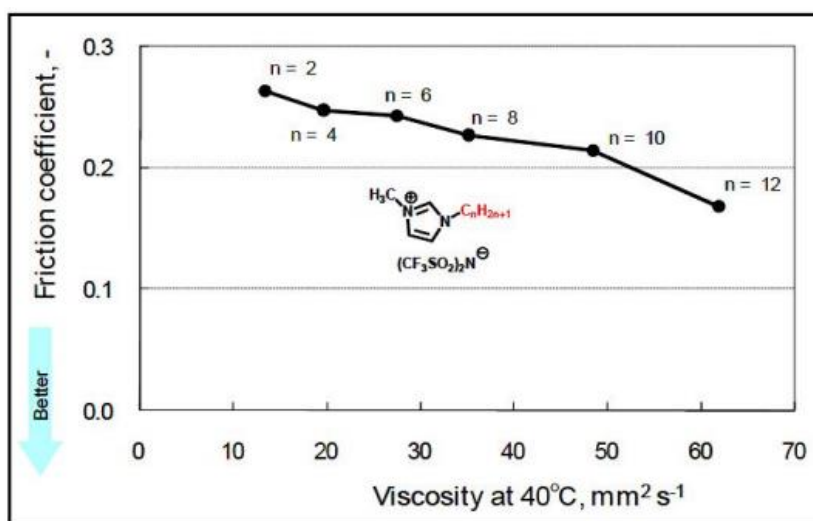
بزرگ بودن طول زنجیر گروه آلکیلی در کاتیون ایمدازولیوم روی ضریب اصطکاک و حلالیت روغن و خواص EP تاثیر مثبتی دارد (شکل ۱).

وارد کردن دو گروه ایمیدازول باعث افزایش ویسکوزیته و کاهش ضریب اصطکاک و پایداری حرارتی میشود.

حرارتی بالا برای محققان علم روانکاری بسیار حایز اهمیت هستند. در صنعت استفاده از روانکارهای که دارای پایداری حرارتی بالا و مقاومت شیمیایی بالا و همچنین طول عمر زیاد هستند بسیار مورد توجه است. مایعات یونی معمولاً بالاتر از ۳۵۰ درجه سانتی گراد تجزیه می شوند حتی در بعضی از آنها تا دمای ۴۵۰ درجه نیز تجزیه ناپذیر هستند.

روغن های هیدرولیک و توربین ایده آل بایستی محدوده دمایی عملیاتی ۴۰۰ تا ۵۰- را داشته باشد. قطبیت بالای مایعات یونی باعث می شود که فیلم نازکی از این روانکار بین سطوح تشکیل شود و مانع از ساییدگی و تخریب ماشین آلات شود.

مایعات یونی سنتز شده در این مقاله بعلاوه فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی خوب، دامنه گسترده حفظ خواص روانکاری، عدم تولید آلاینده های زیست محیطی، به حداقل رساندن خطر



شکل ۱. نقش طول زنجیر گروه آلکیل در کاتیون ایمدازولیوم روی ضریب اصطکاک

BF₄⁻, PF₆⁻ گاهی سبب خوردگی استیل در شرایط مرطوب می گردد اما در مقابل آنیونهای آبگریز خوردگی کمتری و خواص روان کنندگی بهتری از خود نشان می دهند. ژانیون های FAP, TFSA نسبت به بقیه آنیون ها آبگریزتر هستند. جدول ۱ حلالیت مایع یونی در آب بر پایه کاتیون -دسیل ۳- متیل ایمیدازولیوم را نشان می دهد.

آنیون های موجود در ساختار مایعات یونی تاثیر قابل توجهی روی خواص روان کنندگی آنها دارند. آنیونهای آب دوست مانند

ساختار	حلالیت در آب (ppm)
TFSA	۱/۱×۱۰ ^۴
FAP	۲×۱۰ ^۳

تجهیزات: دستگاههای FTIR، NMR و تجهیزات تست خوردگی (ASTM D-130)، تست ASTM D-4 Ball (2596) و تست RUST (ASTM D-665) و تست جداسدن آب از روغن (ASTM D-1401) و تست پایداری اکسیداسیون (ASTM D-943) در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند.

سنتر مایعات یونی پایه کاتیون ایمیدازولیوم

مایعات یونی سنتز شده در این مقاله در طی دو مرحله کلی سنتز شدند: در مرحله اول کاتیون ایمیدازولیوم سنتز شده و به عبارتی دیگر استخلاف دار کردن ایمیدازول صورت گرفت و به نمک یا جفت یون اولیه تبدیل شد و در مرحله دوم با تعویض آنیون ها، آنیون FAP و TFSا سنتز تکمیل می شود. لازم به ذکر است که گاهی هریک از این مراحل برای سنتز ترکیب مورد نظر در چند مرحله انجام می شوند.

الف) طرز سنتز ۱- دسیل ۳- متیل ایمیدازولیوم برمید یک بالن ۵۰ میلی لیتر همراه با یک مگنت درون یک حمام گرم روغن قرار داده و جریان نیتروژن به درون فلاسک برقرار می شود. به بالن یک کنداسور برگشتی وصل شده و گرم می شود. مقدار ۰,۰۶۱ مول معادل ۵,۰۵ گرم از متیل ایمیدازول درون بالن وارد کرده و سپس مقدار 3.5CC از استون نیتریل و مقدار ۰,۰۸ مول معادل ۱۷,۶۸ گرم از ۱- برمودکان اضافه نموده و سپس تا دمای اطاق خنک میشود. سپس مواد فرار را با دستگاه تبخیر کننده دوار تبخیر کرده و باقیمانده که روغن زرد کم رنگ می باشد را مجدداً در ۸,۳۳ سی سی استون نیتریل حل کرده و بصورت قطره قطره به آن ۳۰ سی سی اتیل الکل خشک اضافه میشود و بالن را تا دمای -30 درجه سانتی گراد بمدت دوساعت خنک می شود. در انتها حلالهای اضافی را با روتاری به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۶ درجه سانتی گراد تبخیر کرده و بدین ترتیب مایع یونی با راندمان ۸۵ درصد بدست می آید.

برای اینکه روغن های روان کننده های صنعتی همه خواص لازم را داشته باشند و بتوانند وظایف خود را انجام بدهند احتیاج به یکسری مواد افزودنی دارند که به منظور تامین ویژگی های مناسب به روغن پایه اضافه میشود.

مهمترین و اصلی ترین مواد افزودنی روغن های صنعتی عبارتند از:

- مواد افزودنی ضدسایش: این مواد مانع سایش قطعات فلزی در تماس با یکدیگر میگردد

- مواد افزودنی ضد اکسیداسیون: این مواد رادیکالهایی که در اثر تنشهای حرارتی و مکانیکی در هیدروکربن بوجود می آید بدام می اندازد و مانع از اکسید شدن روغن و در نتیجه تولید اسیدهای آلی میگردد.

- مواد ضد خوردگی و ضد زنگ: مواد هستند که مانع خوردگی یا تاقانها از جنس مس، سرب و آهن می شوند. این مواد از طریق خنثی کردن اسیدهای آلی و جلوگیری از رسیدن رطوبت به سطوح فلزی باعث کاهش زنگ زدگی و خوردگی می شوند.

- بهبود دهنده اصطکاک: این دسته از مواد باعث کاهش اصطکاک درونی سیال و در نتیجه کم شدن اصطکاک، مصرف سوخت نیز کاهش می یابد.

- مواد ضد کف: این مواد بعلت تاثیر روی کشش سطحی روغن و کم کردن آن باعث آزاد شدن هوای حبس شده در روغن می شود که بصورت سلیکونی یا غیرسلیکونی می باشد.

بخش تجربی

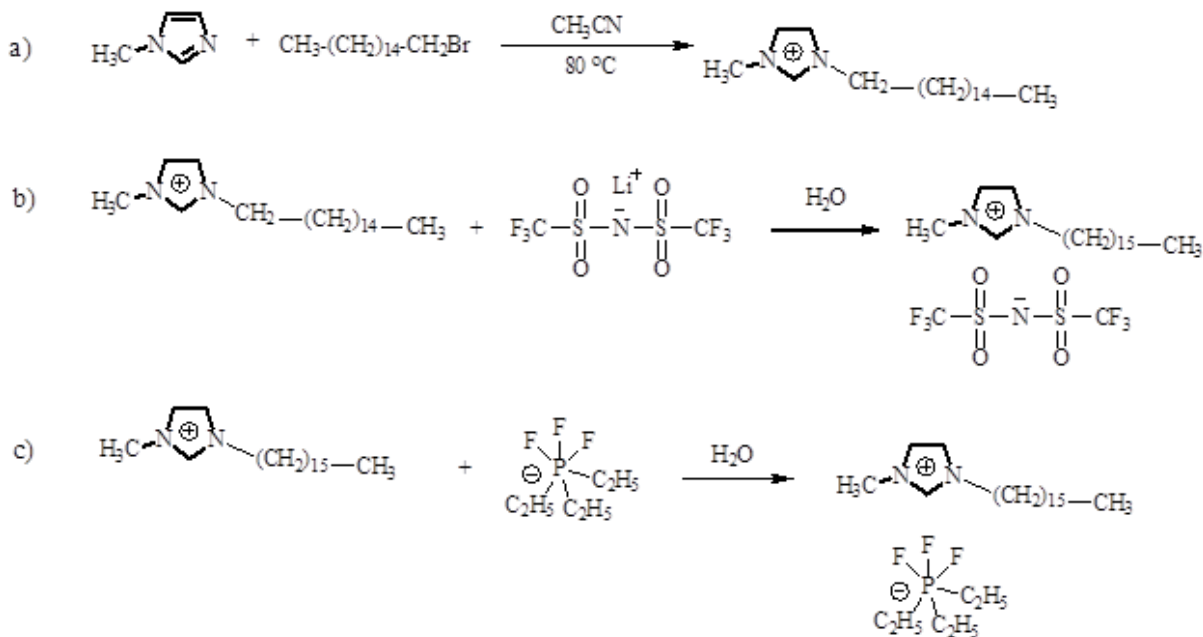
مواد اولیه مصرفی شامل متیل ایمیدازول، برمودکان، برموموگزا دکان، استون نیتریل، اتیل استات، سولفات منیزیم، بیس (تری فلورمتان- سولفونیل آمید)، تری (تترافلور آمید تری فلورفسفات)، گاز ازت، از شرکت سیگما و مرک آلمان خریداری شدند.

متیل ایمیدازول (معادل ۳,۸۶ گرم) را درون یک فلاسک ۵۰ سی سی ریخته ۵,۵۲ گرم (معادل ۰,۰۱۷ مول) از تریس نترافلواتیل تری فلوفسفات را به آن اضافه کرده و مقدار ۷ سی سی آب مقطر به مخلوط واکنش اضافه شده و دردمای محیط به مدت دو ساعت همزده می شود و سپس با دستگاه روتاری در دمای ۸۰ درجه تبخیر می شود. سپس مقدار ۳,۲۵ سی سی دی کلرومتان و ۱,۱۶ گرم سولفات منیزیم اضافه کرده و بعد از راکد ماندن به مدت یک ساعت در دمای ۳۰ درجه به مدت دو ساعت حلال آن تبخیر شده و مایع زرد رنگ بدست می آید.

ساختار مولکولی کلیه ترکیبات سنتز شده در این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است

ب) سنتز مایع یونی ۱- دسیل ۳- متیل ایمیدازولیوم بیس (متری فلورمتان سولفونیل ایمید): مقدار ۰,۰۱۷ مول از ۱-دسیل ۳-متیل ایمیدازول (معادل ۳,۸۶ گرم) را درون یک بالن ۵۰ سی سی وارد نموده و ۵,۵۲ گرم (معادل ۰,۰۱۷ مول) از بیس (تری فلورمتان سولفونیل ایمید) پتاسیم را به همراه ۷ سی سی آب مقطر به مخلوط واکنش وارد کرده و در دمای محیط به مدت دو ساعت همزده می شود. سپس با دستگاه روتاری در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد آب را تبخیر کرده سپس به مدت یک ساعت راکد میماند. آنگاه در دمای ۳۰ درجه به مدت دو ساعت روتاری کرده و محصول نهایی به صورت مایع زرد رنگ ویسکوز بدست می آید.

ج) سنتز مایع یونی ۱- دسیل ۳-متیل ایمیدازولیوم تریس (نترافلورایتیل) تری فلوورفسفات مقدار ۰,۰۱۷ مول از ۱-دسیل ۳-



شکل ۲. مراحل کلی سنتز مایعات یونی پایه کاتیون ایمیدازولیوم

مطالعه مواد سنتز شده مطابق جدول یک برای فرمولاسیون روغن هیدرولیک با استفاده از روغن پایه ISO VG 32 بکار رفتند. جدول ۲ خواص روانکاری اندازه گیری شده روغن پایه و روغن هیدرولیک با استفاده از MIM TFSA، MIM FAP و ZDDP (زینک دی آلکیل دی تیو فسفات) را نشان می دهد.

نتایج و بحث

در این تحقیق مایعات یونی سنتز شده با استفاده از روش های H- FTIR, NMR مورد بررسی قرار گرفته و طیف های ثبت شده تایید کننده سنتز موفق ترکیبات مورد ذکر بودند.

همانطور که مشاهده می شود خواص روانکاری روغن هیدرولیک حاوی مایعات یونی سنتز شده به مراتب بهتر از ادتیو ZZDP و روغن پایه بدون افزودنی است.

نام خاصیت	شماره استاندارد	ISO VG 32 +0.6% c10 MIM TFSA	Base +0.6% c10 MIM FAP	Base +0.6% ZZDP	ISO VG
ویسکوزیته سینماتیک در ۴۰ °C	ASTM D445	33.04	33.42	33.3	33.3
خوردگی مس	ASTM D130	1a	1a	1a	1a
عدد اسیدی	ASTM D664	0.12	0.13	0.25	0.12
قابلیت جدایش از آب	ASTM D2711	40-37-3(6)	40-37-3(7)	40-37-3(10)	40-37-3(6)
درصد آب	ASTM D6304	120	105	120	120
وزن مخصوص در ۱۵ °C	ASTM D4052	0.88	0.96	0.88	0.88
چهار ساچمه	ASTM D2596	200	200	160	200

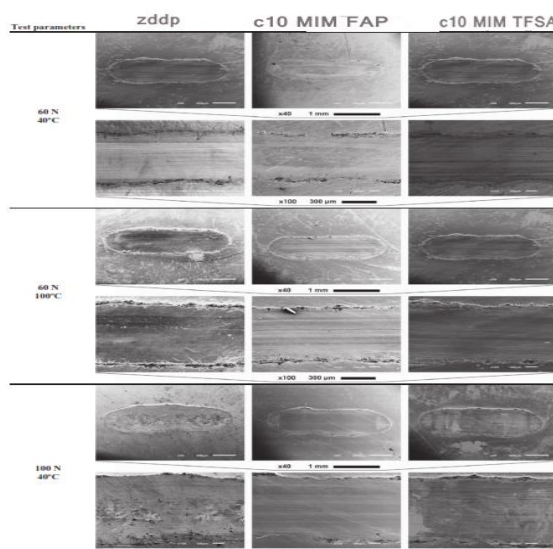
شکل ۳ تصاویر مربوط به سایش سطوح روانکاری شده روغنهای هیدرولیک حاوی افزودنیهای مورد ذکر در جدول ۲ را نشان می دهد که از طرق آنالیز SEM بدست آمده اند می توان مشاهده کرد چگونه افزایش سختی شرایط آزمایش (افزایش در بار، دما) باعث بالاتر رفتن سایش می شود همچنین در بالاترین بزرگنمایی می توان مشاهده کرد که افزودن مایعات یونی سنتز شده به روغن هیدرولیک در مقایسه با ZZDP باعث کاهش شدت سایش می شود.

نتیجه گیری

در این مقاله دو ترکیب مایع یونی به عنوان افزودنی روانکار سنتز شد. ساختار مولکولها با استفاده از تکنیکهای IR و HNMR تایید شدند. سپس مایعات یونی سنتز شده در فرمولاسیون روغن هیدرولیک با استفاده از روغن پایه ISO VG32 بکار برده شدند. خواص روانکاری روغن ها اندازه گیری شده و روغن هیدرولیک های فرموله شده با استفاده از مایعات یونی خواص تریبولوژیک به مراتب بهتری از روغن هیدرولیک فرموله شده با استفاده از افزودنی متداول ZZDP از خود نشان دادند. مایعات یونی علاوه بر اینکه افزودنی های بهتری برای روانکارها هستند به جهت تجزیه پذیری آثار سو محیط زیستی روانکارها را کمتر می کنند.

منابع

- [2] M.-D. Bermúdez, A.-E. Jiménez, J. Sanes, F.-J. Carrión, Ionic liquids as advanced lubricant fluids, *Molecules*, 14 (2009) 2888-2908.
- [3] B. Weyershausen, K. Lehmann, Industrial application of ionic liquids as performance additives, *Green Chemistry*, 7 (2005) 15-19.
- [4] A. Jiménez, M. Bermudez, P. Iglesias, F. Carrión, G. Martínez-Nicolás, 1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts, *Wear*, 260 (2006) 766-782.



شکل ۳. میزان سایش سطوح روانکاری در حضور ادتیوهای مختلف.



دوین سمینار شیمی کاربردی ایران (2IACS)

۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان



Synthesis and study of tribological properties of ionic liquids based package additives in CNG motor oils

Shariyar Keshavarzi^{1,2*}, Mohammed R. Naimi-Jamal², Hassan Vafae¹, Yahya Izadmanesh¹

¹ Research and Development, Pars Oil Company, Tehran-Iran

² Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran-Iran

[Email: keshavarz@parsoilco.com](mailto:keshavarz@parsoilco.com)

Abstract

Due to environmental concerning legislations, demands for biodegradable lubricants and additives are increasing. Oil additives stabilized on ionic liquids are among the trends [1, 2], because in addition of being environmental friendly, ionic liquids impart good tribological behaviors to the lubricants. Imidazolium, Bis(trifluoromethane Sulfonyl) amid (FAP) and Tric (tetrafluoroethye) trifluoromethane (TFSA) stabilized on ionic liquids are of high importance [3, 4], because phosphorous (P) and zinc (Zn) which are environmentally toxic, are absent in these additives.

In this study, the novel oil additives are synthesized by stabilization of Imidazolium, FAP and TFSA on ionic liquids. The chemical structure of the synthesized additives are approved by FT-IR, HNMR and X-ray photoelectron spectroscopy. The tribological properties of these novel additives including anti wear and extreme pressure (EP) properties (ASTM D2596) and oxidation property (ASTM D 2272) are studied and have shown satisfactory results. The synthesized additives are used in the formulation of hydraulic oil and the ash content of the formulation was measured to be less than 0.4 %.

Keyword: Biodegradable lubricants, Ionic liquids, Oil additives, Tribology.

جداسازی امولسیون آب و روغن با استفاده از غشاهای ترافیلتراسیون زمینه مخلوط با چارچوب های آلی - فلزی

فواد غلامی^۱، علی اکبر زینتی زاده^۱، سیروس زین الدینی^{۱*}

۱- مرکز تحقیقاتی آب و فاضلاب، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانو ذرات چارچوب های آلی- فلزی از لیگاندهای آلی -bis(4-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene و هسته فلزی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ سنتز شد و با درصد های مختلف برای افزایش کارایی غشای ترافیلتراسیون پلی اترسولفونی مورد استفاده قرار گرفت. وجود گروه های عاملی آبدوست آمینی و هیدروکسیلی روی سطح نانوذرات و همچنین نسبت سطح به حجم بالای آن باعث افزایش راندمان جداسازی در غشاهای سنتزی شد. نتایج آنالیز عکس های SEM و زاویه تماس نشان دادند که غشاهای اصلاح شده با MOF در مقایسه با غشاهای اصلاح نشده دارای حفره های پهن تر و زاویه تماس کوچکتر می باشند که موجب افزایش فلاکس این غشاها می شود. همچنین مقدار غلظت 0.1 wt. \% MOF بهترین عملکرد را نشان داد.

واژه های کلیدی: غشا، ترافیلتراسیون، چارچوب های آلی-فلزی، امولسیون آب و روغن

* نویسنده مسئول sirus.zeinaddini@gmail.com

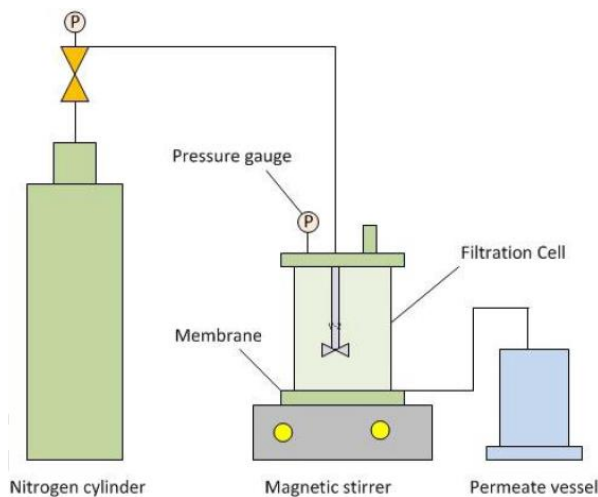
مقدمه

در بسیاری از صنایع از جمله پتروشیمی، مواد غذایی و چرم تولید مقدار زیادی از پساب های چربو تخلیه مستقیم این آب اثرات زیان آوری را در اکوسیستم دریایی و زمینی به وجود می-آورد. در سال های اخیر برای درمان پساب های روغنی از فرآیند های جدایی مکانیکی، انعقاد و شناورسازی با هوای محلول استفاده میشد که معایبی نظیر بهره وری، مشکلات عملیاتی و هزینه های عملیاتی بالا را به همراه دارد^{۱،۲}. تلاش های اخیر دانشمندان باعث جایگزینی فرآیندهای غشایی به جای روش های معمول جداسازی شده است. غشاها به چهار دسته میکروفیلتراسیون، ترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس بر اساس نوع تخلخل تقسیم می شوند. از جمله مزایای مهم

جداسازی غشایی استفاده از انرژی کم، فضای عملیاتی پایین و استفاده نکردن از افزودنی های شیمیایی برای کاهش مواد آلاینده است^۳. مهمترین مشکل فرایند های غشایی گرفتگی آن می باشد که کارهای زیادی از جمله جاسازی مواد آبدوست در پیکره غشا، اصلاح سطحی غشا و رشد مونومرهای آبدوست؛ برای رفع این مشکل انجام شده است که اخیرا این نوع اصلاحات باعث تاثیر موفقیت آمیزی در تصفیه پساب روغنی شده است^۴.

پلیمر رایج پلی اتر سولفون (PES) به دلیل خواص مکانیکی و گرمایی، آبدوستی و غیره به طور گسترده ای در ساخت غشاها مورد استفاده قرار گرفته است. غشای PES به دلیل دارا بودن دو ویژگی مهم (بار سطحی منفی و خاصیت جداسازی مکانیکی) به ترتیب باعث کاهش گرفتگی و جداسازی مکانیکی می شود.

امولسیون آب و روغن با استفاده از ستاپ غشایی (شکل ۱) انتها بسته (Dead-end) در فشار 3 bar مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۱- شماتیک ستاپ غشایی انتها بسته.

معادلات لازم برای محاسبه شار عبوری از غشاها، نسبت فلاکس برگشتی و گرفتگی برگشت پذیر و برگشت ناپذیر توسط محاسبات زیر انجام گردیده است.

$$J_{W,1} = \frac{M}{A \Delta t} \quad (1)$$

در معادله ۱ محاسبه شار عبوری انجام می شود که در اینجا M مقدار آب عبوری از غشاها بر حسب کیلوگرم می باشد و A سطح موثر غشا بر حسب m^2 و Δt مدت زمان شار عبوری از غشا می باشد. (۲)

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

از معادله ۲ برای محاسبه نسبت فلاکس برگشتی استفاده می گردد که در اینجا $J_{W,1}$ میزان فلاکس عبوری آب مقطر از غشاها در مرحله اول می باشد و همچنین $J_{W,2}$ مقدار شار عبوری از غشاها بعد از یک مرحله تست گرفتگی غشا توسط محلول شیر خشک 8000ppm می باشد. با استفاده از معادلات ۳-۵ میزان گرفتگی

پژوهش های اخیر در راستای اصلاح سطح پلیمر برای افزایش بار منفی روی سطح و خاصیت آبدوستی توسط فناوری نانو انجام شده است.^۵

تحقیقات گسترده در حوضه نانو باعث ایجاد چارچوب های آلی - فلزی (MOF) شده است. با این وجود، در این کار از نانوذره TMU-5 به دلیل وجود گروه های عاملی نیتروژن دار و هیدروکسیل دار در ساختمان نانوذره برای افزایش بار سطحی غشا، آبدوستی و افزایش عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفته است.^۶

در این کار غلظت های مختلفی از نانوذره در پیکره غشا جاسازی شده است که عملکرد آن توسط مطالعه فلاکس عبوری و میزان جداسازی امولسیون آب و روغن از هم مورد بررسی قرار میگیرد و آنالیزهای آن توسط SEM و زاویه تماس با غشای اصلاح نشده مقایسه گردید.

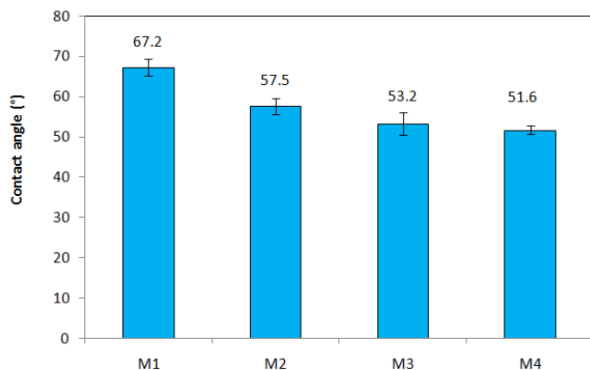
بخش تجربی

مواد

پلیمر پلی اترسولفون با وزن مولکولی 58000 g/mol و حلال دیمتیل استامیداز شرکت BASF تهیه گردید. پلی وینیل پیرولیدون با وزن مولکولی 25000 g/mol، امولسیون 40000 ppm آب و روغن، نانوذرات سنتز شده MOF.

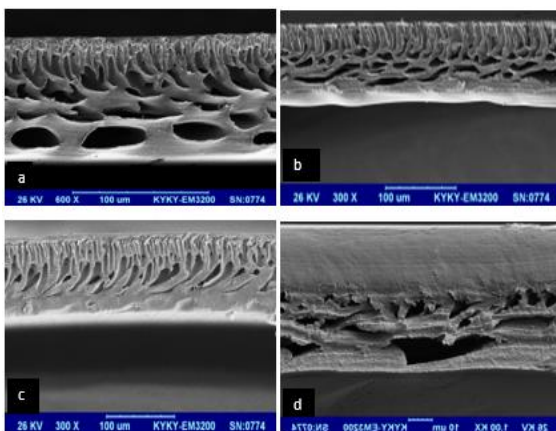
روش ها

ابتدا نانوذرات با درصدهای مختلف با کمک امواج التراسونیک در حلال DMAC پخش شده و بعد از اضافه کردن پلیمر و PVP به محلول، روی استیرر قرار داده تا محلول یکنواختی تهیه شود. سپس با استفاده از فیلم کش، غشاهایی به ضخامت ۱۷۰ میکرومتر روی شیشه کشیده شد و داخل حمام آب غشاها منعقد گردیدند. بعد از تهیه غشاهای کامپوزیتی، شار آب خالص و جداسازی



شکل ۲- آنالیز زاویه تماس غشاهای با درصد مختلف نانوذره (M1 بدون نانوذره M2، ۱٪ M3، ۰.۵٪ M4) .۱

به منظور ارزیابی موفقولوژی غشاهای سنتز شده و تاثیر مواد افزودنی به آن، تصاویر SEM از سطح عرضی غشاها در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر ساختار نامتقارن از غشاها با حفرات انگشتی را نشان می‌دهد. با افزایش نانوذرات تا 0.1 wt.% به محلول قالبی عمل جدایی فاز در حمام انعقاد با سرعت بیشتری انجام شده که باعث ایجاد لایه‌ای زیری متخلخل تر و لایه جداکننده بالایی نازک‌تری می‌شود (شکل ۳-ب). همچنین افزایش بیشتر نانوذرات به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول قالبی، عمل جدایی فاز در حمام انعقاد به تاخیر افتاده که نتیجه آن ضخیم شدن لایه جداکننده بالایی و کاهش تخلخل لایه پایینی می‌شود. این تغییرات باعث کاهش راندمان غشاهای سنتز شده می‌شود (شکل ۳-د و c).



شکل ۳- عکس‌های SEM غشاها با درصد های مختلف نانوذره (M1 بدون نانوذره M2، ۱٪ M3، ۰.۵٪ M4) .۱

برگشت پذیر و برگشت ناپذیر و گرفتگی کل را می‌توان مورد بررسی قرار داد.

(۳)

$$R_t(\%) = \left(1 - \frac{j_p}{j_{w,1}}\right) \times 100$$

(۴)

$$R_r(\%) = \left(\frac{j_{w,2} - j_p}{j_{w,1}}\right) \times 100$$

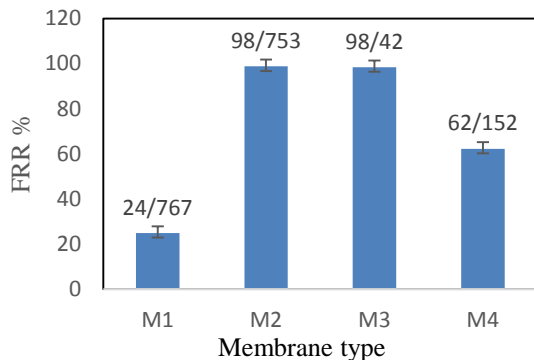
(۵)

$$R_{ir}(\%) = \left(\frac{j_{w,1} - j_{w,2}}{j_{w,1}}\right) \times 100 = R_t - R_r$$

که R_r گرفتگی برگشت پذیر و R_{ir} گرفتگی برگشت ناپذیر و R_t گرفتگی کل را نشان می‌دهد.

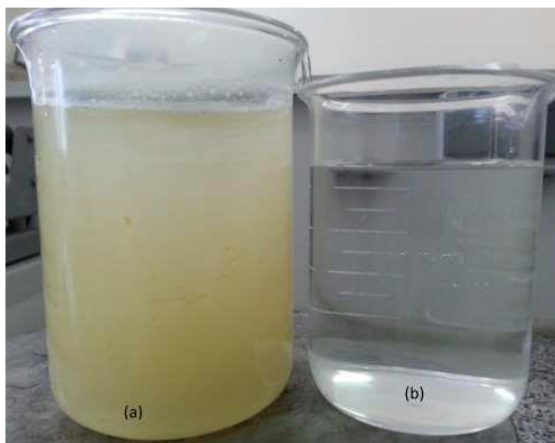
نتایج و بحث

شکل ۲ نمودار اندازه گیری زاویه تماس آب برای غشاهای سنتز شده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت MOF در ماتریکس پلیمر، مقدار زاویه تماس کاهش یافته که نشان از افزایش آبدوستی می‌باشد. این می‌تواند به دلیل وجود گروه های عاملی آبدوست القا شده روی سطح غشا باشد که با ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول های آب، سطح را آبدوست تر کرده و به تبع آن باعث افزایش شار عبوری از غشاها شده است. مقدار شار عبوری از غشاهای سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است که در بخش های دیگر توضیح داده می‌شود.



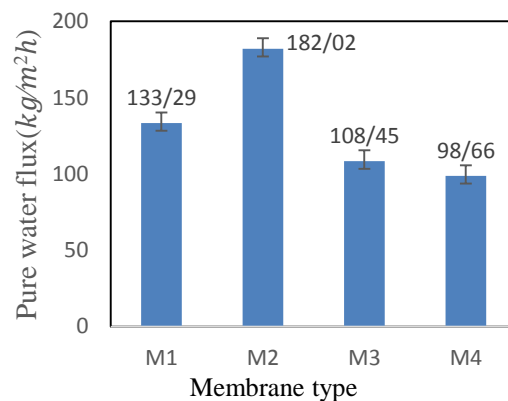
شکل ۵- نتایج بازیابی فلاکس غشاها بعد از فیلتراسیون شیر خشک.

به منظور بررسی عملکرد غشای بهینه، توانایی آن را برای تصفیه امولسیون 40000ppm روغن در آب در فشار عملیاتی 3 bar مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این غشا به دلیل آبدوستی بسیار بالا و موفولوژی مناسب آن توانایی جداسازی بالای 98% این امولسیون را دارد. نمونه امولسیون آب و روغن قبل و بعد از تصفیه در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۶- شکل عمل جداسازی امولسیون آب و روغن. (a) محلول 40000ppm آب و روغن، (b) محلول عبوری از غشا بعد از عمل جداسازی.

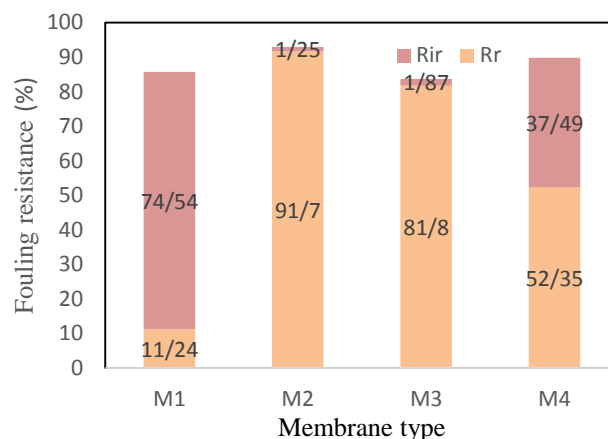
شکل ۴ اثر غلظت‌های مختلف MOF بر فلاکس عبوری را به تصویر می‌کشد. وجود گروه‌های عاملی آبدوست نیتروژنی و هیدروکسیلی باعث افزایش آبدوستی و در نهایت افزایش فلاکس عبوری از غشاهای اصلاح شده گردید. شار عبوری از غشا در غلظت 0.1wt% از MOF دارای بیشترین میزان خود می‌باشد و با افزایش غلظت MOF بیشتر از 0.1wt% به دلیل تجمع نانومواد روی همدیگر و بلوکه کردن منافذ کاهش فلاکس را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۴- شار آب خالص عبوری از غشاها با درصد مختلف نانوذره M1 بدون نانوذره M2، 0.1% (M3)، 0.5% (M4) و 1% (M4).

به منظور ارزیابی خاصیت ضد گرفتگی غشاهای سنتزی نسبت فلاکس برگشتی (FRR) غشاهای سنتزی را بعد از گرفته شدن توسط محلول شیر خشک با غلظت 8000ppm اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که غشای بهینه 0.1 wt.% از MOF دارای بالاترین میزان FRR یا به نوعی بالاترین خاصیت ضد گرفتگی می‌باشد که می‌تواند مربوط به پخش یکنواخت MOF روی سطح غشا باشد. اما در غلظت‌های بالاتر نانوذرات به دلیل تجمع نانوذرات روی همدیگر میزان FRR کاهش پیدا کرد. به منظور تحلیل دقیق‌تر گرفتگی غشاها، محاسبات گرفتگی برگشت پذیر و گرفتگی برگشت ناپذیر در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که گرفتگی برگشت پذیر غشای بهینه (M2) نسبت به غشای اصلاح نشده (M1) بسیار بالاتر و گرفتگی برگشت ناپذیر آن کمتر است که خاصیت ضد گرفتگی این غشا را تایید می‌کند.

- (5) the separation of oil–water emulsion and micropollutants from water. *Separation and Purification Technology* **2015**, *143*, 125.
- (5) Vatanpour, V.; Madaeni, S. S.; Rajabi, L.; Zinadini, S.; Derakhshan, A. A. Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science* **2012**, *401–402*, 132.
- (6) Abbasi, A. R.; Yousefshahi, M.; Azadbakht, A.; Morsali, A.; Masoomi, M. Y. Methyl orange removal from wastewater using [Zn₂(oba)₂(4-bpdh)]·3DMF metal–organic frameworks nanostructures. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2015**, *25* (6), 1582.



شکل ۷- اطلاعات گرفتگی‌های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر و گرفتگی کل.

نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که وجود چارچوب‌های آلی-فلزی آبدوست در در ماتریکس غشاهای پلیمری الترافیلتراسیون در غلظت بهینه 0.1 wt.% زاویه تماس را کاهش داده و به تبع آن شار عبوری و عملکرد غشاها بهبود می‌یابد. همچنین نتایج این عملکرد توسط عکس‌های SEM تایید شد. در پایان عملکرد غشای الترافیلتراسیون بهینه در تصفیه امولسیون آب و روغن مورد ارزیابی قرار گرفت که توانایی غشا را در تصفیه 98% این امولسیون نشان داد.

منابع

- (1) Hong, A.; Fane, A. G.; Burford, R. Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science* **2003**, *222* (1–2), 19.
- (2) Yan, L.; Hong, S.; Li, M. L.; Li, Y. S. Application of the Al₂O₃–PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research. *Separation and Purification Technology* **2009**, *66* (2), 347.
- (3) Zinadini, S.; Zinatizadeh, A. A.; Rahimi, M.; Vatanpour, V.; Zangeneh, H.; Beygzadeh, M. Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Desalination* **2014**, *349*, 145.
- (4) Muppalla, R.; Jewrajka, S. K.; Reddy, A. V. R. Fouling resistant nanofiltration membranes for

Separation of water in oil emulsions using mixed matrix ultrafiltration membrane embedded metal-organic framework

Foad Gholami^a, Ali Akbar Zinatizadeh^a, Sirius Zinadini^{*a}

^a *Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

Abstract:

In this research, nano Metal-Organic frameworks were synthesized from organic ligand 2.5-bis(4-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene and core metal $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and was used to increase the efficiency of polyethersulfone ultrafiltration membranes at various concentration. Presences of amine and hydroxyl hydrophilic functional groups on the MOFs surface and high surface to volume ratio lead to increases in membrane separation efficiency. Then results showed that the modified membranes had the lower contact angle and broad holes related to unmodified ones that caused an increase in membrane permeability. The membrane embedded with 0.1 wt.% of MOF showed the highest performance.

Keywords: Ultrafiltration; Membrane; Metal-Organic frameworks(MOFs); Oil and water emulsions

*Corresponding author: sirus.zeinaddini@gmail.com

سنتر، شناسایی و بررسی خواص الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت سه تایی

ولکان/ پلی پیروول / کبالت اکسید به عنوان ابرخازنها

میرقاسم حسینی^{۱*}، مصطفی خدائی^۲

ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، آزمایشگاه علوم و تکنولوژی الکتروشیمی، تلفن ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱، نمابر: ۰۴۱-۳۳۳۴۰۱۹۱، کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱

چکیده: نانوکامپوزیت آلی-معدنی ولکان/ پلی پیروول/ اکسید کبالت ($VP-Co_3O_4$) توسط پلیمریزاسیون شیمیایی درجا با استفاده از معرف اکسند آمونیوم پراکسی دی سولفات (APS) سنتز شد. شناسایی ساختار و مورفولوژی نانوکامپوزیت با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ روبشی الکترون (SEM) انجام شد. رفتار الکتروشیمیایی پلی پیروول تنها، ترکیب دوتایی ولکان/ پلی پیروول (VP) و ترکیب سه تایی ولکان/ پلی پیروول/ اکسید کبالت با استفاده از تکنیکهای ولتامتری چرخه ای در سرعت روبشهای مختلف (۱۰ تا ۶۰ میلی ولت بر ثانیه)، شارژ- دشارژ گالوانواستیایی و روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم سولفات 1M صورت گرفت. مواد الکترودی سه تایی ($VP-Co_3O_4$) ظرفیت ویژه $350 F.g^{-1}$ را در سرعت روبش $50 mV.s^{-1}$ که نسبت به نانوکامپوزیت دوتایی (VP) و پلی پیروول تنها که به ترتیب دارای ظرفیت ویژه $220 F.g^{-1}$ و $112.5 F.g^{-1}$ هستند نشان می دهد. نانوکامپوزیت سه تایی بعد از ۱۲۰۰ چرخه پایداری نسبتاً خوبی با تضعیف ظرفیت ویژه کمتر از ۱۰ درصد را نشان می دهد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی پیروول، کبالت اکسید، سوپرکپاسیتور

مقدمه

زیادی را به خود جلب کرده اند تا چنین مشکلاتی را حل کنند. در کل، ابرخازن ها می توانند به دو دسته خازنهای جفت لایه الکتریکی (EDLCs) و شبه خازنهای طبقه بندی شوند. در EDLCs از مواد کربنی به عنوان الکتروود که معمولاً دارای دانسیته توان بالایی هستند ولی از ظرفیت پایین رنج می برند. در حالیکه در شبه خازنهای از اکسیدهای فلزی عناصر واسطه و پلیمرهای هادی به عنوان مواد الکترودی استفاده می شود که می توانند ظرفیت بالایی را فراهم کنند. اختلاف EDLCs و شبه خازنهای به واکنشهای رد اکس سطحی برگشت پذیر و سریع برای

مشکلات زیست محیطی و منابع انرژی جهانی محدود، وادار به تحقیقاتی درباره دستگاههای ذخیره انرژی پاکتر می کند. تلاش های زیادی برای توسعه دستگاههای ذخیره انرژی انعطاف پذیر، سبک وزن و دوستدار محیط زیست، جهت رفع نیازهای اضطراری با منابع انرژی تجدیدپذیر و پایدار در صنعت الکترونیک مدرن انجام شده است. ابرخازن ها به خاطر مزیت هایی از جمله دانسیته توان بالا، پایداری چرخه ای زیاد، زمان شارژ کوتاه و ایمنی عملکرد برای کاربردهای موردانتظار توجه

۲- تهیه ولکان/ پلی پیروول

مقدار مشخصی از SDS در آب مقطر حل شد بعد از اینکه ۵۰ میلی گرم ولکان به آن اضافه شد به مدت ۱۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده شد تا ولکان به خوبی داخل محلول پخش شود سپس 0.35 mL پیروول به محلول بالایی افزوده شد و بعد حجم محلول به ۵۰ میلی لیتر رسانده شد و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ملایم محلول هم زده شد بعد از این مدت 1.141 g APS به صورت یکجا به محلول اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در حمام یخ در حال هم زدن قرار داده شد تا پلیمریزاسیون کامل شود. رسوب سیاه رنگ حاصل بعد چندین بار شستشو با آب مقطر در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۳- تهیه ولکان/ پلی پیروول/ کبات اکسید

نانوکامپوزیت سه تایی نیز به صورت بالایی فقط با این تفاوت که در مرحله افزودن ولکان، ۱۰۰ میلی گرم از کبات اکسید (Co_3O_4) که به روش هیدروترمال سنتز شد، اضافه کردیم.

۴- شناسایی

مورفولوژی و آنالیز سطح نانوکامپوزیت با میکروسکوپ روبشی الکترون (SEM, MIRA3FEGSEM, Tescan) شناسایی شد. طیف FT-IR مدل Tensor 27 توسط تکنیک قرص KBr برای تهیه نمونه ها و ثبت طیف FT-IR استفاده شد.

۵- اندازه گیریهای الکتروشیمیایی

برای تهیه الکتروود کار ۸۰ درصد مواد فعال و ۲۰ درصد پلی تترافلورواتیلن (PTFE) در حلال N-متیل-۲ پیرولیدون (NMP) مخلوط شد. مخلوط روی الکتروود گرافیت (1 cm^2) پوشش داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. مقدار مواد فعال بارگیری شده در سطح الکتروود 0.06 mg بود.

اندازه گیریهای الکتروشیمیایی در یک سل طراحی شده سه الکتروودی انجام شد. الکتروود رفرنس کالومل (SCE) و یک ورقه پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود

ذخیره انرژی مربوط می شود [1]. مواد برپایه کبات از جمله اکسیدها و هیدروکسیدهای کبات، به علت آسان بودن فرآیند و هدایت ویژه بالا، مواد الکتروودی شبه خازنی جذابی هستند. خازنهای الکتروشیمیایی با نانو ساختارهای برپایه کبات میتوانند بار را روی سطح الکتروود هم از طریق جفت لایه و هم واکنش شیمیایی ذخیره کنند. حتی بررسی تنها فرآیند فارادایی Co_3O_4 و $\text{Co}(\text{OH})_2$ دارای ظرفیت تئوری خیلی بالایی، بزرگتر از 3000 F.g^{-1} است ولی مقدار ظرفیت گزارش شده به علت محدودیت انتشار یون در داخل فیلم الکتروودی متراکم و انتقال الکترون ضعیف در اثر خواص شبه هادی و عایقی ترکیبات کبات، عمدتاً پایین تر از 1000 F.g^{-1} است [2].

در کار حاضر، ما نانوکامپوزیت سه تایی $\text{VP-Co}_3\text{O}_4$ را به روش پلیمریزاسیون شیمیایی در جا با استفاده از معرف اکسند APS و در حضور سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) که باعث بهبود پخش شونده گی کربن، تثبیت Ppy بر روی سطح ولکان و دوپه کردن Ppy تشکیل شده می شود.

بخش تجربی

پیروول از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد و بعد از خالص سازی به روش تقطیر با فشار کاهش یافته، در فریزر و در دمای -۵ درجه تا زمان استفاده نگه داری شد. دیگر مواد شیمیایی نیز از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد.

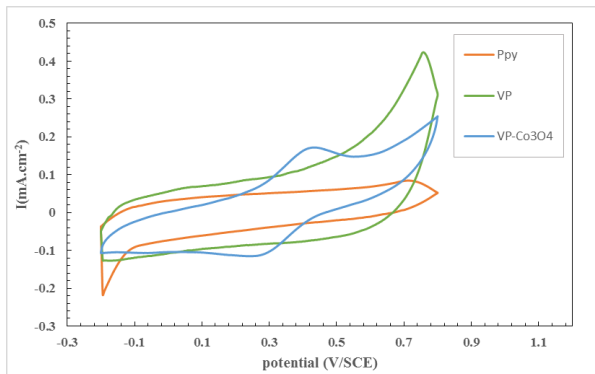
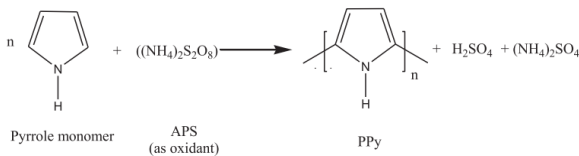
۱- تهیه پلی پیروول

در این کار پلی پیروول توسط روش پلیمریزاسیون شیمیایی اکسایشی با استفاده از آمونیوم پراکسی دی سولفات (APS) به عنوان اکسند سنتز شد و پلیمریزاسیون شیمیایی با افزایش 0.1 M محلول آبی پیروول و 0.1 M APS با نسبت حجمی 1:1 انجام شد. فرآیند به مدت ۳ ساعت در حمام یخ و در دمای صفر تا ۴ درجه برای تکمیل پلیمریزاسیون ادامه یافت. محصول واکنش رسوب سیاه رنگ بود که چندین بار با آب مقطر شستشو شد تا الیگومرهای احتمالی حذف شود و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک شد.

شکل ۲- مربوط به تصاویر VP SEM و VP-Co₃O₄ است. با توجه به تصاویر پوشیده شدن یکنواخت سطح VP توسط نانوذره های اکسید کبالت قابل مشاهده است.

ولتامتری چرخه ای

شکل ۳- منحنی های مربوط به ولتامتری چرخه ای Ppy، VP و VP-Co₃O₄ در الکترولیت 1 M Na₂SO₄ و در محدوده پتانسیل 0.2- تا 0.8 ولت نسبت به SCE در سرعت روبش 50 mV.s⁻¹ اندازه گیری شده است. پیک مشخص در نانوکامپوزیت سه تایی مربوط به واکنش رد اکس Co²⁺/Co³⁺ می باشد. واکنش مربوط به پلیمریزاسیون اکسایشی پیرول به صورت زیر می باشد:

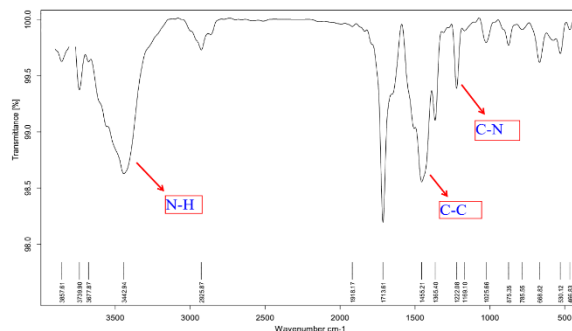


شکل ۳- ولتامتری چرخه ای Ppy، VP و VP-Co₃O₄ در Na₂SO₄ 1M

پایداری چرخه ای نانوکامپوزیت در دانسیته جریان 8 mA.cm⁻² بعد از ۱۲۰۰ چرخه کاهش نسبتاً کمی در ظرفیت ویژه را نشان می دهد (شکل ۴-).

مقابل استفاده شدند. آزمایشهای الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیو گالوانواستات اورینگا فلکس اندازه گیری شد. اندازه گیری های ولتامتری چرخه ای در محلول 1 M Na₂SO₄ در سرعت اسکن های 10 تا 60 میلی ولت بر ثانیه و در محدوده ولتاژ 0.2- تا 0.8 ولت انجام شد. منحنی های شارژ-دشارژ گالوانواستاتی در دانسیته جریانهای 0.6 تا 1.5 mA.cm⁻² استفاده گردید. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده ولتاژ AC با دامنه 10 mV در محدوده فرکانس 100 KHz تا 10 mHz صورت گرفت.

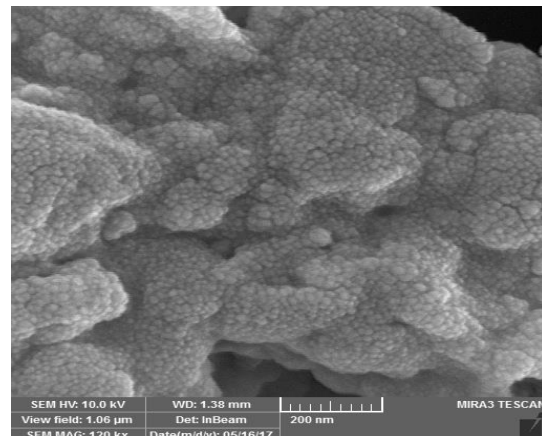
نتایج و بحث



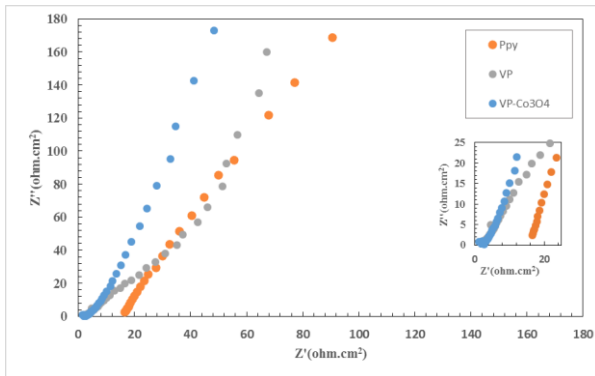
شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت VP-Co₃O₄

شکل ۱- طیف FT-IR نانوکامپوزیت VP-Co₃O₄ نشان می دهد. پیکهای مشخص شده در اعداد موجی 1455, 1169 cm⁻¹ و 3442.9 cm⁻¹ به ترتیب مربوط به پیوند های بین C-N، C-C و N-H می باشد.

مورفولوژی سطح



شکل ۲- تصویر SEM نانوکامپوزیت VP-Co₃O₄



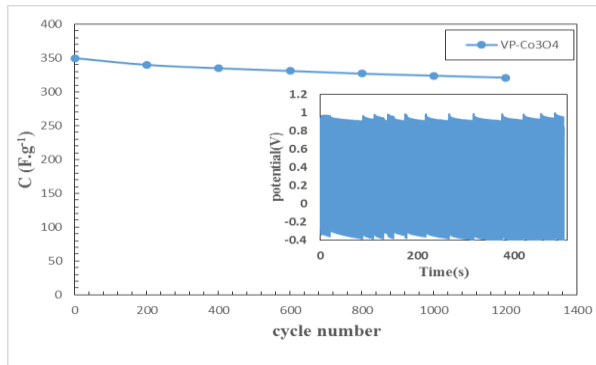
شکل ۶- نمودار EIS سه نمونه مورد نظر در پتانسیل صفر

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از اندازه گیریهای الکتروشیمیایی آشکار می کند که خاصیت ابرخازنی نمونه سه تایی بهتر از نمونه دو تایی و آن هم بهتر نمونه پلی پیرول تنها می باشد که دلیل آن هم افزایش انتقال الکترون و واکنشهای برگشت پذیر و سریع در اثر افزودن پلیمر هادی و اکسید فلزات عناصر واسطه است.

منابع

- [1] R.P. Mahore, S.B. Kondawar, D.K. Burghate and B.H. Meshram. Electrochemical performance of polyaniline/CNT/MnO₂ and polypyrrole/CNT/MnO₂ ternary nanocomposites as electrode materials for supercapacitor. Journal of the Chinese Advanced Materials Society, 2014
- [2] Cheng Zhou, Yangwei Zhang, Yuanyuan Li and Jinping Liu. Construction of High-Capacitance 3D CoO@Polypyrrole Nanowire Array Electrode for Aqueous Asymmetric Supercapacitor. pubs.acs.org/NanoLett
- [3] S.R. Nalage, S.T. Navale, V.B. Patil. Polypyrrole-NiO hybrid nanocomposite: Structural, morphological, optical and electrical transport studies. Measurement 46 (2013) 3268–3275



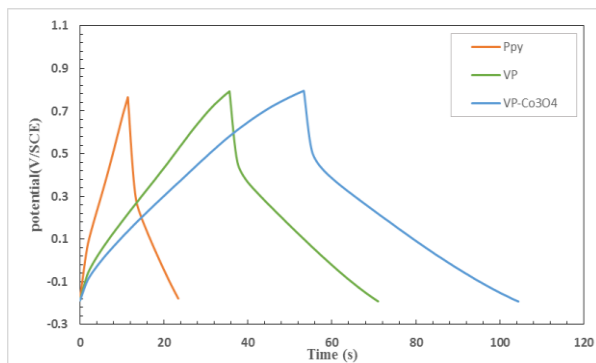
شکل ۴- پایداری چرخه ای نانوکامپوزیت VP-Co₃O₄ بعد از ۱۲۰۰ چرخه

شارژ- دشارژ

منحنی های شارژ- دشارژ نانوکامپوزیت ها در دانسیته جریان 0.6 mA.cm⁻² برای هر سه نمونه گرفته شد که مقدار ظرفیت ویژه بدست آمده برای سه نمونه Ppy، VP و VP-Co₃O₄ از رابطه زیر به ترتیب برابر با 382 F.g⁻¹، 264 F.g⁻¹ و 91 F.g⁻¹ می باشد:

$$Cm = \frac{C}{m} = \frac{I\Delta t}{\Delta Vm}$$

که I دانسیته جریان بر حسب (A.cm⁻²)، Δt زمان دشارژ بر حسب ثانیه، ΔV پتانسیل دشارژ و m جرم مواد فعال روی الکترواست.



شکل ۵- منحنی های شارژ- دشارژ Ppy، VP و VP-Co₃O₄ در دانسیته جریان 0.6 mA.cm⁻²

طیف امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۶- طیف امپدانس الکتروشیمیایی نمونه ها در الکترولیت Na₂SO₄ 1M و در پتانسیل صفر می باشد که نشان دهنده هدایت الکتریکی بهتر نمونه VP-Co₃O₄ نسبت به دو نمونه دیگر است.

Synthesis, Characterization and Electrochemical behavior investigation ternary nanocomposite Vulcan/polypyrrole/ Co₃O₄ as supercapacitors

Mostafa Khodaei^a, Mir Ghasem Hosseini*

^a Iran, Tabriz, University of Tabriz, faculty of chemistry, department of physical chemistry, industrial electrochemistry lab, phone 041-33340191, fax 041-3334019, zip code 5166616471

Abstract:

Ternary organic- inorganic nanocomposite Vulcan/ polypyrrole/ oxide cobalt (VP-Co₃O₄) was synthesized by in situ chemical oxidation polymerization in the presence of ammonium persulfate (APS) as oxidant reagent. The structure and morphology nanocomposite were characterized using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical behavior single polypyrrole, secondary nanocomposite Vulcan/ polypyrrole (VP) and ternary nanocomposite VP-Co₃O₄ was investigated by cyclic voltammetry method at different scan rates (10 to 60 mV.s⁻¹), galvanostatic charge–discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques in 1 mol/L Na₂SO₄. Hybrid nanocomposite VP-Co₃O₄ shows the specific capacitance of 350 F.g⁻¹ at scan rate 50 mV.s⁻¹ while polypyrrole and VP materials electrode at same scan rate have the specific capacitances of 112.5 F.g⁻¹ and 220 F.g⁻¹, respectively. Ternary nanocomposite indicated good stability after 1200 cycles attenuation of less than 10%.

Keywords: nanocomposite; polypyrrole; Cobalt oxide; supercapacitor

*Corresponding author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

بررسی خواص فیتوشیمیایی و شناسایی کمی و کیفی ترکیبات موجود در اسانس گیاه

Ferulago angulate

قدسیه باقرزاده*، روح اله خانی، راضیه شیخی

دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی، gbagherzade@gmail.com

دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی، Rouhollah.Khani@birjand.ac.ir

دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی، raziye.sheykh@yahoo.com

چکیده

خانواده چتریان در بین گیاهان یک گستره بالایی دارند این خانواده شامل ۳۰۰ نوع گونه گیاهی و ۳۰۰۰ گونه معطر که اغلب دارای ترین ها و سسکوئیتترین ها هستند. گیاهان این خانواده یک ساله، دوساله و چندساله می باشند. *Ferulago angulate* گیاهی همیشه سبز متعلق به تیره چتریان است که بیش از ۳۵ گونه در جهان و ۷ گونه در ایران رویش دارد که در زمره گیاهان معطر است. *Ferulago* گیاهی است سبز کمی مایل به تیره، خوش عطر و بو، دارای برگ هایی شبیه گیاه گونه خوراکی ای رازیانه از تیره ی چتریان است ولی این گونه نسبت به رازیانه دارای برگ های کشیده تر و ساقه ای لطیف و تردتر است. این گیاه در مناطق کوهستانی سرسبز و برف گیر زاگرس با آغاز فصل بهار و ذوب شدن برف ها شروع به رویش می کند این گیاه در گذشته به عنوان آرام بخش و مسکن به کار می رفت. گونه گیاه *Ferulago* دارای سابقه ای طولانی استفاده در طب سنتی به عنوان نگه دارنده، چاشنی، آنتی اکسیدان ها، تونیک، آرامش بخش، خواص ضد انگلی همچنین به عنوان طعم دهنده در صنایع غذایی و ادویه جات به کار می رود. در این تحقیق اندام های مختلف گیاه در مراحل رشد متفاوت در بهار سال ۱۳۹۵ از کوه های برف خیز منطقه ایذه استان خوزستان جمع آوری شده و در شرایط آزمایشگاهی خشک و بررسی کمی و کیفیت اسانس انجام گرفت. بدین منظور از روش تقطیر با آب برای تهیه اسانس گیاه و استفاده از دستگاه کروماتوگرافی جرمی (GC/MS) برای آنالیز مواد مؤثره و شناسایی ترکیبات موجود در اسانس استفاده شد. اندازه گیری محتوای فنل و فلاوانول کل در عصاره های متانولی، اتانولی و آبی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری انجام شد

واژه های کلیدی: خواص فیتوشیمیایی، ترکیبات فنلی، ترکیبات فلاوانول، گیاه چویل

مقدمه

غذایی به کار برده می‌شود [3] اثرات ضد میکروبی بر روی باکتری‌های گرم مثبت *Staphylococcus epidermidis*، *Bacillus* و *Staphylococcus aureus* و باکتری‌های گرم منفی *Escherichia coli* و *Salmonella typhi* در عصاره‌های آبی و اتانولی گیاه چویل در شرایط آزمایشگاهی گزارش شد. گونه چویل از زمان‌های قدیم به صورت سنتی برای درمان همروید و کرم‌های روده‌ای و درمان دیابت مصرف می‌شد [4] همچنین گیاه مذکور بهترین ماده برای تولید عطر و کرم است همچنین گیاه دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی است که به واسطه این خاصیت با باند کردن رادیکال‌های آزاد از اکسید شدن چربی و تنش‌های اکسیداتیو در بدن جلوگیری می‌کند. رادیکال‌های آزاد به مولکول‌های حیاتی نظیر پروتئین‌ها، لیپیدها و اسیدهای نوکلئیک آسیب وارد نموده و باعث بروز بیماری‌های زیادی در انسان می‌شود. آنتی‌اکسیدان‌ها با خنثی کردن رادیکال‌های آزاد موجب کاهش اثرات مخرب آن‌ها و پیشگیری از تعدادی از بیماری‌ها می‌شود [5]. عصاره گیاه چویل (*Ferulago angulate*) ترکیبات فنلی و فلاوانولی بالایی دارد و فعالیت آنتی‌اکسیدانی خوبی را نشان می‌دهد که با محتوای فنولی گیاه رابطه مستقیم دارد.

خانواده چتریان در بین گیاهان یک گستره بالایی دارند این خانواده شامل ۳۰۰ نوع گونه گیاهی و ۳۰۰۰ گونه معطر که اغلب دارای ترین‌ها و سسکوئیت‌ترین‌ها هستند. گیاهان این خانواده یک‌ساله، دوساله و چندساله می‌باشند [1]. *Ferulago angulate* یکی از گونه‌های با ارزش و بومی غرب ایران است که بانام فارسی چویل شناخته شده است. این گونه گیاهی در خانواده چتریان و در گروه گیاهان معطر این خانواده است. چویل دارای دو زیرگونه (*Schlecht*) and *subsp angulata subsp carduchorum* است. این گیاه در کشورهای ترکیه، سوریه، لبنان و ایران پراکنش دارد. [2] گیاه چویل در ایران در ارتفاعات شمال شرقی، شمال غربی و اغلب در مناطق کوهستانی زاگرس مرکزی ناحیه ایرانی و تورانی می‌روید. این گیاه در اوایل فصل بهار و آغاز اردیبهشت با شروع آب شدن برف‌ها شروع به رویش می‌کند چویل یک گیاه علفی است، برگ‌های کشیده و باریک دارد که به طول سانتی‌متر ۴۰ عرض ۳۰ سانتی‌متر است. گل‌ها به رنگ زرد و به حالت گل آزین و خوشه‌ای به صورت پر گل بر روی شاخه‌ها شکوفا می‌شوند. *Ferulago angulate* دارای برگ‌های باریک و کشیده است به همین دلیل در کشورهای آسیای به‌عنوان سبزی مورد استفاده خوراکی قرار می‌گیرد. چویل به دلیل داشتن معطر بودن در صنایع عطرسازی و صنایع



شکل ۱- گیاه چویل

بخش تجربی

مواد و وسایل مورد نیاز:

نگهداری شد. نمونه مذکور جهت آنالیز به دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی تزریق شد [6].

اندازه گیری ترکیبات فنلی کل عصاره

برای تعیین ترکیبات فنلی از محلول استاندارد گالیک اسید با غلظت‌های مختلف استفاده شد. ۱/۰ میلی لیتر از استاندارد یا عصاره، ۲/۵ میلی لیتر معرف فولین شیکالتو، ۲ میلی لیتر محلول سدیم کربنات ۱۰ درصد مخلوط شده و در دمای اتاق در تاریکی قرار داده شد. پس از گذشت ۱ ساعت جذب نمونه‌ها در طول موج ۷۶۰ نانومتر قرائت شد. سپس منحنی کالیبراسیون با استفاده از جذب نمونه‌های استاندارد رسم شده و غلظت ترکیبات فنلی در گیاه با استفاده از معادله خط به دست آمد [7].

- ۱- پودر گیاه
- ۲- آب مقطر
- ۳- حلال آلی (دی اتیل اتر یا دی کلرومتان)
- ۴- دستگاه کلونجر
- ۵- سدیم سولفات بدون آب
- ۶- قیف دکانتور
- ۷- دستگاه
- ۸- GC-mass
- ۹- دستگاه اسپکتروفتومتری
- ۱۰- معرف فولین شیکالتو
- ۱۱- معرف روتین
- ۱۲- محلول سدیم کربنات
- ۱۳- گالیک اسید
- ۱۴- کلرید آلومینیوم

روش‌های انجام واکنش

اسانس گیری

برای اندازه گیری ترکیبات فلاوانولی از محلول استاندارد روتین استفاده شد. آلومینیوم کلرید رنگ سنجی روش به فلاونولها اندازه گیری استانداردهای روتین انجام شد. ۱ میلی لیتر از استانداردهای

20 گرم از اندام‌های هوایی تازه گیاه (مراحل مختلف رشد) تهیه و با دستگاه کلونجر به شیوه تقطیر با آب و به مدت ۳-۴ ساعت اسانس گیری شدند. اسانس به دست آمده به وسیله استخراج با حلال دی کلرومتان جداسازی شده و توسط سدیم سولفات آبگیری شد و در دمای ۴ درجه

۴۴۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. با استفاده از جذب محلول های استاندارد منحنی کالیبراسیون رسم شده و بر اساس معادله خط به دست آمده غلظت فلاونول ها در عصاره اندازه گیری شد [8].

تهیه شده و یا عصاره ها به لوله آزمایش منتقل شد و ۲ میلی لیتر $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ سپس ۳ میلی لیتر از محلول سدیم استات ۱۰ درصد به آن افزوده شد. میزان جذب نوری بعد از گذشت ۲/۵ ساعت در

جدول ۱- ترکیب شیمیایی اسانس اندام های هوایی گیاه

ترکیبات	درصد
آلفا پینن	۲۵/۹۵
ساینن	۱۰/۱۴
بورنیل لستات	۱۴/۴۵
سیس-اسیمن	۱۳/۴
سیس- بتا اسیمن	۴۲/۳۴
میرسن	۳/۲۸۳
گاما ترپینن	۱۶/۱۲۳
پارا سیمن	۳/۳۲
بتا پینن	۷/۶۵
کارن	۸/۳۷
لیمونن	۴/۳۴
گرانیل استات	۳/۲۲
آلفا ترپینول	۴/۱۷

تشکیل داده است در جدول زیر تعدادی از ترکیبات شناسایی شده آورده شده است.

❖ در این تحقیق تعداد ۳۳ ترکیب شناسایی شد که ۸۵/۸ درصد اجزا را تشکیل می‌داد که درصد بیشتر آن را مونوترپن ها و درصدی را سسکوئیترپن ها

جدول ۲- میزان فنول در گیاه

عصاره	اندام‌های هوایی	گل	دانه
آبی	۰/۵۸۰	۰/۷۹۵	۰/۴۸۴
اتیل استات	۰/۵۳۱	۰/۲۶۱	۰/۱۸۹
استونی	۰/۴۲۲	۰/۶۲۹	۰/۴۴۸

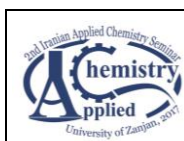
❖ بر اساس نتایج به دست آمده در جدول بیشترین میزان فلاونول مربوط به عصاره آبی و کمترین مقدار آن مربوط به عصاره اتیل استات است.

جدول ۲- میزان فلاونول در گیاه

عصاره	اندام‌های هوایی	گل	دانه
آبی	۰/۴۸۳	۰/۴۹۸	۰/۵۶۸
اتیل استات	۰/۷۴۰	۰/۷۳۱	۰/۶۵۹
استونی	۰/۷۲۱	۰/۲۴۳	۰/۲۶۱

منابع

- [1] Khalighi-Sigaroodi, F.; et al. Phytochemical analysis of *Ferulago Bernardii* Tomk&M .Pimen. DARU-Journal of faculty of Pharmacy. 14: 2006, 214-221
- [2] Khanahmadi, M.; Rezazade, sh.; Shahrezaei, F.; Taran, M. Study on Chemical Composition of Essential oil and Anti-oxidant and Anti-Microbial Properties of *Artemisia haussknechtii*. Journal of Medicinal Plants. 8: 2009, 132-141.
- [3] Rustaiyan, A.; Sedaghat, S.; Larijani, K.; Khossravi, M. & Masoudi, S. Composition of the essential oil of *Ferulago angulata* (schlecht.) Boiss. essential oil research. 14: 2002, 447-448
- [4] Ghzlbash N, Abdullahi M. In vitro inhibition of rootknot nematode, *Meloidogyne javanica* by aqueous extract of *Zataria multiflora* and *Ferulago angulata* and some of their compounds 2003; 2: 51-60.



دومین سمینار علمی کاربردی ایران (2IACS)

۵-۶ شهریور ۱۳۹۶، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان



- [5] Zare F, Valiyari S, Azadmehr A, Hajiaghaee R, Bandehagh A, Baradran B. 2013. Cytotoxic activities of *Ferulago angulata* on human leukemia and lymphoma cells by induction of apoptosis. *J Med Plants Res.* 7:677–682.
- [6] Javidnia K, Miri R, Edraki N, Khoshneviszadeh M, Javidnia A. 2006. Constituents of the volatile oil of *Ferulago angulata* (Schlecht.) Boiss. from Iran. *J Essent oil Res.* 18:548–550. doi:10.1080/10412905.2006.969916.
- [7] Li, Y.; Fabiano, T.; Anne, S.; Chemat, F. Essential Oils as Reagents in Green Chemistry, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability. **2014**.
- [8] Loz'iene, K.; Venskutonis, P. R.; Šipailiene, A.; Labokas, J. Radical scavenging and antibacterial properties of the extracts from different *Thymus pulegioides* L. chemotypes. *Food Chemistry* **2007**, 103, 546–559.

Abstract:

Family Bangs in a range between high plants, including 300 species of plants and 3000 species of this family of terpenes and sesquiterpene are often fragrant. Plants of this family annual, biennial and perennial respectively. *Ferulago angulate* evergreen plant belonging to umbelliferus more than 35 species worldwide and 7 species which grows in Iran is one of the herbs. *Ferulago* plant a few miles to dark green, pleasant aroma, has similar leaves of fennel edible species of umbelliferus but it has leaves of the fennel is tender and delicate legs and tender. This plant is lush and snowy in the mountainous regions of Zagros with the beginning of spring and the melting snow began to grow past this plant was used as a sedative. *Ferulago* plant species has a long history of use in traditional medicine as preservatives, flavors, antioxidants, tonic, relaxing, anti-parasitic properties as well as flavoring and spices used in the food industry. In this study different plant organs in different growth stages of the mountains of snow in the spring of 1395 Izeh rich Khuzestan province collected and dried and the quantity and quality was essential. For this purpose, water distillation plant to produce oil and Jeremy chromatography (GC / MS) analysis to identify the active ingredients and constituents of the essential oil was used. Flavonols total phenolic content of the extracts of methanol, ethanol and water were performed using spectrophotometry.

Keywords: Phytochemical properties; Phenolic compounds; Flavonols compounds; *Ferulago angulate*

*Corresponding author: gbagherzade@gmail.com



تخریب فوتوکاتالیزوری مشتقات نیترو آروماتیک در نور مرئی

فاطمه هدایتی نسب^۱، علیرضا زارعی^۲، هادی رضایی وحیدیان^۳

۱. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران
۲. دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران
۳. دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

چکیده: در این مقاله تخریب آلاینده‌های PNP و TNT به روش فوتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزورهای Fe_3O_4/WO_3 ، WO_3 و Bi_2WO_6 تحت نور مرئی بررسی شده است. کاتالیزورهای مربوطه به روش هیدروترمال سنتز شده و فرایند در یک راکتور سوسپانسیونی مجهز به یک لامپ متال هالید ۴۰۰ W انجام شده است. کاتالیزورهای سنتز شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM و طیفسنجی بازتاب نفوذی DRS شناسایی شده‌اند. پارامترهای موثر بر فرایند مانند pH، دمای واکنش و شدت نور مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که در شرایط $[Catalyst] = 2000 \text{ ppm}$ ، $[PNP] = 20 \text{ ppm}$ ، $T = 25^\circ C$ و $pH = 11/5$ بعد از ۲۴۰ دقیقه، بازده تخریب با استفاده از کاتالیست‌های WO_3 ، Fe_3O_4/WO_3 و Bi_2WO_6 به ترتیب ۴۰٪، ۳۲٪ و ۲۲٪ بدست آمد.

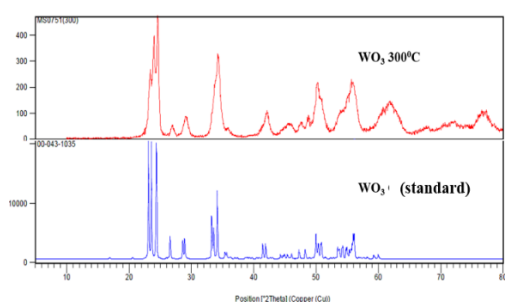
واژه‌های کلیدی: تخریب p-نیتروفنل، فوتوکاتالیزور اکسید تنگستن، سنتز هیدروترمال، نور مرئی.

مقدمه

سال‌های اخیر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOP) برای حذف آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر و سمی از آب آشامیدنی و پساب‌های کارخانجات صنعتی، گسترش زیادی یافته است. اغلب روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید یا استفاده از گونه‌های فعال، نظیر رادیکال هیدروکسیل است که دامنه وسیعی از آلاینده‌ها را به سرعت و به طور غیرانتخابی اکسید می‌کند [۵]. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش فوتوکاتالیزوری ناهمگن به عنوان یک روش کم هزینه بدون نیاز به مصرف مواد شیمیایی توانایی معدنی سازی کامل آلاینده-های آلی در دما و فشار محیط را دارد. در این تحقیق، حذف پارا نیتروفنل و تری نیتروتولون به عنوان آلاینده سخت تجزیه پذیر، با کاتالیست‌های فعال شده در نور مرئی و بدون استفاده از اکسنده کمکی انجام شده است. برای این منظور، از کاتالیزورهای WO_3 ، $Na_{0.01}WO_3$ و $CuWO_4/CuO$ که به روش هیدروترمال سنتز شده‌اند استفاده شده و عملکرد

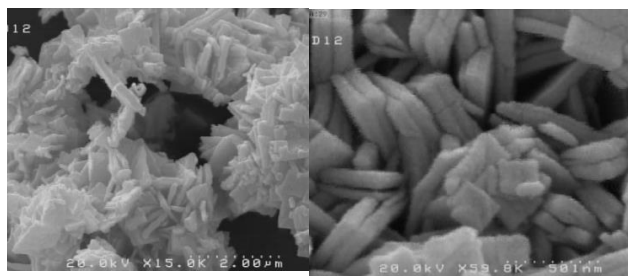
پارانیتروفنل (PNP) و ۲،۴،۶-تری نیترو تولوئن (TNT) از جمله مشتقات نیترو آروماتیک هستند که در دمای محیط حلالیت بالایی در آب دارند، LD_{50} در مورد مواد سمی در آب بیان می‌شود و عبارت است از مقدار ماده سمی که اگر وارد بدن شود در یک مدت زمان مشخص مثلاً ۲۴ تا ۷۲ ساعت بتواند ۵۰ درصد جمعیت موجودات زنده مورد آزمایش را از بین ببرد. با توجه به این شاخص سمیت آلاینده‌های PNP و TNT به ترتیب دارای $LD_{50} = 250 \text{ mg/kg}$ و $LD_{50} = 683 \text{ mg/kg}$ می‌باشند. بنابراین حذف این مواد از محیط آبی و پساب‌های صنعتی در راستای کاهش مخاطرات محیط زیستی لازم و ضروری است و مورد توجه محققین قرار گرفته است. تا کنون روش‌های فیزیکی مانند جذب سطحی توسط کربن فعال مغناطیس شده [۱]، زغال سنگ و خاک رس [۲-۴] برای حذف آن‌ها استفاده شده است. در

بررسی فرار گرفته است. برای بررسی خصوصیات فوتوکاتالیزوری تنگستن تری اکسید از آنالیز (FE-SEM, XRD, DRS) استفاده شده است. برای تعیین فاز و اندازه کریستال‌های نانو ذرات اکسید فلزی از پراش پرتوی ایکس استفاده شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. ذرات کریستالی دارای فاز مونوکلینیک هستند و اندازه آنها از رابطه شرر حدود ۱۶/۶۴ nm محاسبه شد.

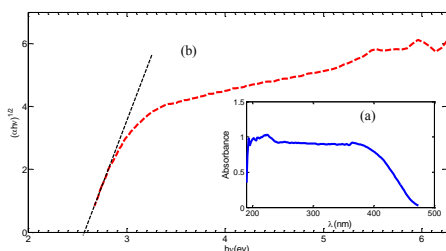


شکل ۱- طیف XRD WO₃ کلکسینه شده در دمای ۳۰۰°C

برای بررسی مورفولوژی و عملکرد فوتوکاتالیستی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف بازتاب نفوذی FE-SEM و DRS استفاده شد. تصاویر مربوطه در شکل (۲) و (۳) نشان داده شده است. انرژی نوار گاف ۲/۵۵ eV و E_g معادل، ۴۷۰ nm محاسبه شد.



شکل ۲- تصویر FE-SEM نانو صفحات WO₃



شکل ۳- طیف بازتاب نفوذی WO₃

فوتوکاتالیزوری آنها در حذف (PNP, TNT) در شرایط بهینه در یک واکنشگاه سوسپانسیونی مجهز به لامپ متال هالید (M-400 H) وات و سیستم گردش آب مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش تجربی

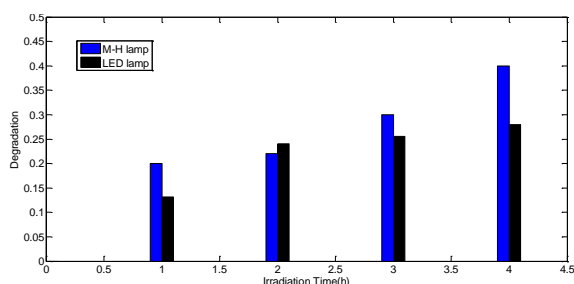
سنتز فوتوکاتالیزورهای مرئی (WO₃, WO₃/Fe₃O₄, Bi₂WO₆)

برای سنتز فوتوکاتالیست‌ها از روش‌های رسوبی و هیدروترمال استفاده شده است. برای تهیه تنگستن تری اکسید ابتدا محلول Na₂WO₄.H₂O ۱۵ mM تهیه شد و ۹۰ ml هیدروکلریک اسید ۶N به محلول سدیم تنگستات اضافه شد تا رسوب تنگستیک اسید تشکیل شود. در نهایت پودر تنگستیک اسید با کلکسینه شدن در دمای ۳۰۰°C به تنگستن تری اکسید (WO₃) تبدیل شد. در این کار از اگزالیک اسید برای کنترل اندازه نانو صفحات استفاده شده است. برای سنتز کامپوزیت مغناطیسی اکسید تنگستن (Fe₃O₄/WO₃) ابتدا نانو ذرات مغناطیسی (Fe₃O₄) به روش رسوبی سنتز شدند. مقدار ۰/۰۷ گرم از نانو ذرات در محلول اتیلن گلیکول/اتانول کاملاً دیسپرس شد و محلول mM ۱ از نمک سدیم تنگستات قطره قطره به آن اضافه گردید. سوسپانسیون به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۰۰°C قرار گرفت و در نهایت رسوب مغناطیسی در دمای ۵۰۰°C در کوره کلکسینه شد. برای سنتز Bi₂WO₆ ابتدا ۰/۴۵۸ گرم از نمک بیسموت نترات پنج‌آبه Bi(NO₃)₃.5H₂O محلول تهیه شد. سپس ۲۰ میلی لیتر محلول ۰ سدیم تنگستات دو-آبه و سدیم بیکربنات NaHCO₃ جهت تنظیم pH به محلول شفاف اضافه شد که بلافاصله رسوب سفید رنگی تشکیل شد. رسوب تشکیل شده به اتوکلاو منتقل شد و در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۲۰ h قرار گرفت. در نهایت در دمای ۵۵۰°C کلکسینه شد.

نتایج و بحث

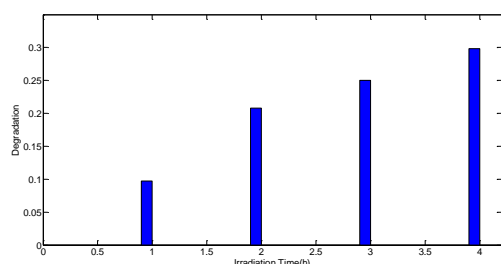
در این بخش به مشخصه یابی هر یک از کاتالیست‌های سنتز شده پرداخته شده است. و اثر پارامترهای موثر بر عملکرد فوتوکاتالیزوری آنها در تخریب PNP تحت نور مرئی مورد

نور لامپ متال هالید ۴۰۰ وات و ۱۸ LED وات در میزان بازده فوتوکاتالیزوری WO_3 در شرایط بهینه PH و دما بعد از مدت زمان ۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است.



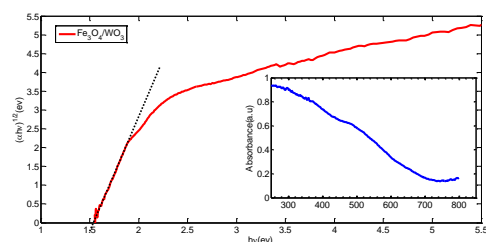
شکل ۶- مقایسه شدت نور در تخریب PNP با استفاده از کاتالیست WO_3

برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی Fe_3O_4/WO_3 و Bi_2WO_6 حذف PNP در شرایط $[catalyst]=2000\text{ ppm}$ ، $[PNP]=20\text{ ppm}$ (مورد آزمایش قرار گرفت $T=25^\circ C$ و $PH=11/5$) با طیف سنجی UV-Vis گزارش شده است. بازده تخریب PNP با استفاده از لامپ متال-هالید، به ترتیب ۳۲٪ و ۲۲٪ بدست آمد که نتایج این بررسی در شکل (۷) و (۸) نشان داده شده است.

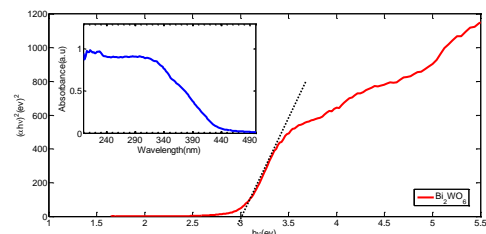


شکل ۷- تخریب PNP در شرایط $[catalyst]=2000\text{ ppm}$ ، $[PNP]=20\text{ ppm}$ (PH= ۱۱/۵ و $T=25^\circ C$) با استفاده از کاتالیست Fe_3O_4/WO_3

در این بخش به بررسی خصوصیات فوتوکاتالیستی تنگستن تری اکسید مغناطیس شده با استفاده از آنالیز DRS و UV-Vis پرداخته شده است. بررسی عملکرد فوتوکاتالیزوری کاتالیست Fe_3O_4/WO_3 در شرایط $(T=25^\circ C, pH=11/5, 2000\text{ ppm})$ انجام شده است. برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی در ناحیه مرئی از طیف DRS کاتالیست های Fe_3O_4/WO_3 و Bi_2WO_6 به ترتیب انرژی نوار گاف ۱/۵ و ۳ eV محاسبه شد. نتایج مربوطه در شکل (۴) و (۵) ارائه شده است.



شکل ۴- طیف بازتاب نفوذی Fe_3O_4/WO_3

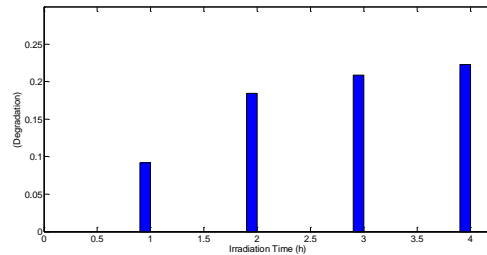


شکل ۵- طیف بازتاب نفوذی Bi_2WO_6

بررسی اثر pH در فعالیت فوتوکاتالیزوری WO_3 در تخریب PNP بررسی شد. با توجه به نتایج برای pH های ۴، ۵/۵، ۷/۵، ۹ و ۱۱/۵ به ترتیب بازده تخریب ۱۴٪، ۲۲٪، ۲۳٪، ۳۰٪ و ۴۲٪ بعد از ۲۴۰ دقیقه تابش با لامپ متال هالید مشاهده شد. در pH بازی یون هیدروکسید به عنوان پیش ماده تولید گونه اکسنده در سطح کاتالیست عمل کرده و در واکنش با حفره رادیکال هیدروکسید تشکیل می شود [۶]. با توجه به بازده تخریب بیشتر در $pH=11/5$ و جلوگیری از افزایش بیشتر pH، این pH به عنوان pH بهینه انتخاب شد. برای بررسی اثر دما، فرآیند مورد نظر در دو دمای $25^\circ C$ و $60^\circ C$ بررسی شد، که نتایج نشان در دمای $25^\circ C$ فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر است [۷]. تاثیر شدت



- [1] Bastami T.R., Entezari M.H., Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 2012, 210: 510-519.
- [2] Alinnor I.J. and Nwachukwu M.A., A study on removal characteristics of para nitrophenol from aqueous solution by fly ash, *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.*, 2011, 2: 32-36
- [3] Nwokem C.O., Gimba C.E, Ndukw G.I. and Abechi S.E., Process optimization for the removal of p-nitrophenol and p-nitroaniline by hexadecyltrimethylammonium-bentonite from single and binary solute systems, *Adv. Appl. Sci. Research.*, 2014, 2: 268-278.
- [4] Nayak P.S., Singh B.K., Sorption studies on clay for the removal of phenol and p-nitrophenol from aqueous solution, *Ind. J. Chem.*, 2007, 46: 620-623.
- [5] Saien J., Soleymani A.R., Degradation and mineralization of direct Blue 71 in a circulating up flow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 144: 506-512.
- [6] Vamvasakis I., Georgaki I., Vernardou D., Kenanakis G., Katsarakis N., Synthesis of WO₃ catalytic powders: evaluation of photocatalytic activity under NUV/visible light irradiation and alkaline reaction pH, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, 76: 120-128.
- [7] Liu B., Monte-carlo modelling of nano-material photocatalysis: bridging photocatalytic activity and microscopic charge kinetics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18:11520-11527.
- [8] Luo X., Deng F., Min L., Luo S., Guo B., Zeng G. and AU C., Facile one-step synthesis of inorganic-framework molecularly imprinted tio₂/wo₃ nanocomposite and its molecular recognitive photocatalytic degradation of target contaminant, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47: 7404-7412.
- [9] Xin Y., Gao M., Wang Y., Ma D., Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO₃/TiO₂ nanotube array photoelectrodes, *J. Chemi. Engin.*, 2014, 242: 162-169.
- [10] Yoona M., Ohb Y., Hongd S., Leea J.S, Boppellaa R., Kimd S.H., Motaa F.M., Kimb S.O., Kim D.H., Synergistically enhanced photocatalytic activity of graphitic carbonnitride and WO₃ nanohybrids mediated by photo-Fenton reaction and H₂O₂, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, 206: 263-270.



شکل ۸- تخریب PNP در شرایط [catalyst]= ۲۰۰۰ ppm ، [PNP]= ۲۰ ppm با استفاده از کاتالیست Bi₂WO₆ (PH= ۱۱/۵ و T= ۲۵ °C ، [PNP]=

تری نیتروتولون TNT در شرایط بهینه بدست آمده به عنوان نماینده‌ای از ترکیبات نیتروآروماتیک بررسی شد. نتایج نشان داد که بازده تخریب TNT با کاتالیزور WO₃ در شرایط (ppm) [catalyst]= ۲۰۰۰ ، [TNT]= ۲۰ ppm ، T= ۲۵ °C و PH= ۱۱/۵ می‌باشد

نتیجه گیری

در این پژوهش، هدف تخریب مشتقات نیتروآروماتیک به عنوان نمونه‌ای از گروه آلاینده‌های صنعتی است. به منظور تخریب این آلاینده‌ها با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیزوری، از کاتالیزورهای سنتز شده بر پایه اکسید تنگستن استفاده شد و کارایی فوتوکاتالیزوری آنها در تخریب PNP با استفاده از نور مرئی بدون اضافه کردن هیچ گونه اکسند کمکی در یک واکنشگاه سوسپانسیونی مورد بررسی قرار گرفت. بازده فرآیند فوتوکاتالیزوری ناهمگن با استفاده از تنگستن تری اکسید WO₃ سنتز شده با استفاده از لامپ متال-هالید ۴۰ وات و LED ۱۸ وات ارزیابی شد که به ترتیب حدود ۴۰ درصد و ۲۸ درصد بازده تخریب در شرایط [catalyst]= ۲۰۰۰ ppm ، [PNP]= ۲۰ ppm ، T= ۲۵ °C و PH= ۱۱/۵ بعد از ۴ ساعت به دست آمد. بر اساس پارامترهای بررسی شده بازده فرآیند تخریب با استفاده از کامپوزیت Fe₃O₄/WO₃ با نور لامپ متال هالید ۳۲٪ مشاهده شد. همچنین بازده تخریب با استفاده از کاتالیست Bi₂WO₆ حدود ۲۲/۳٪ بدست آمد. بازده تخریب TNT در شرایط بهینه با استفاده از کاتالیست WO₃ نیز ۳۰٪ بدست آمد.

منابع



Photocatalytic degradation of nitroaromatic derivatives in visible light

F. Hedayatinasab, A. R. Zarei, Hadi Rezaei-vahidian

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract:

In this paper degradation of the PNP and TNT were performed by the catalysts of $\text{WO}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ / WO_3 and Bi_2WO_6 under visible light. The catalysts were synthesized by hydrothermal method and the process was performed in a suspension reactor equipped with a metal halid lamp (400 W). The synthesized catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and Diffuse reflection spectroscopy (DRS). The effective parameters of pH, reaction temperature, and light intensity have been studied. The results showed that using [Catalyst] =2000 ppm, [PNP] =20 ppm, $T=25^{\circ}\text{C}$, and $\text{pH}=12$ after 240 min, the degradation efficiency for $\text{WO}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ / WO_3 and Bi_2WO_6 obtained about 40%, 32%, and 22.3%, respectively.

Keywords: Para-Nitrophenol Degradation, Tungsten Oxide Photocatalyst, Hydrothermal Synthesis, Visible Light.

*Corresponding author: hrvahidian_1984@yahoo.com

تعادل مایع - مایع سیستم سه تایی آب + فنل + کیومن در دماهای مختلف

جواد صابین، مهدیه راضی اسرمی*

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده: داده‌های تعادل مایع - مایع برای سیستم سه تایی (آب + فنل + کیومن) در دماهای (۲۹۳/۲، ۲۹۸/۲ و ۳۰۸/۲) کلوین و در فشار ۸۱/۵ kPa مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج، حلالیت فنل در کیومن به ویژه در غلظت‌های بالاتر فنل، بیشتر از حلالیت آن در آب است. میزان کارایی استخراج با استفاده از ضریب توزیع و فاکتور جداسازی بررسی شد که ضریب توزیع از ۴/۸۴۰۰ - ۱/۳۱۰۷ و فاکتور جداسازی فنل از ۴۲۱/۶۹ - ۶۳/۷۱ تغییر یافته است. قابلیت اطمینان داده‌های تجربی با معادلات آتمرتویاس و باخمن مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی با استفاده از نرم افزار اسپن پلاس و مدل‌های NRTL و UNIQUAC برازش شد. برای تایید درستی داده‌های تجربی و مقایسه آنها با مقادیر بدست آمده از مدل‌های مذکور، ریشه متوسط مربعات انحراف معیار *rmsd* محاسبه گردید. مقادیر نسبتاً کم *rmsd* حاکی از سازگاری خوب بین داده‌های تجربی و داده‌های برازش شده می‌باشد. همچنین مدل NRTL دارای قابلیت بهتری نسبت معادله UNIQUAC برای برازش داده‌های تجربی است.

واژه های کلیدی: تعادل مایع - مایع، فنل، کیومن، ضریب جداسازی، مدل NRTL، مدل UNIQUAC

مقدمه

فنل تمایل زیادی به حل شدن در آب دارد ولی به علت تشکیل آزنوتروپ، جداسازی آن از آب دشوار است. بدین لحاظ استخراج با حلال یک روش موثر برای بازیابی فنل از آب بشمار می‌رود به ویژه وقتی غلظت فنل بیش از ۱۰۰۰ mg/L باشد. تا کنون حلال‌های زیادی برای استخراج فنل مورد بررسی قرار گرفته است از قبیل متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK)، اتیلن گلیکول [۱] و مایعات یونی [۲].

علاوه بر این داده‌های تعادل مایع - مایع برای سیستم (آب + فنل + حلال) توسط بسیاری از پژوهشگران ارائه و حلال‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است، به عنوان مثال حلال‌های تولوئن یا اتیل بنزن [۳].

فنل یک ترکیب سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا است که از دیدگاه آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در لیست آلاینده‌های دارای اولیت قرار گرفته است. این ترکیب حتی در غلظت‌های بسیار کم ($< 5 \text{ mg/L}$) منجر به مرگ آبزیان می‌شود. علاوه بر سمیت، حضور مقادیر کم فنل در آب منجر به ایجاد بو و طعم نامطبوعی در آن می‌شود. فنل و مشتقات آن توجه زیادی را به خود جلب کرده است زیرا به طور گسترده در فاضلاب صنایع شیمیایی نظیر واحدهای پتروشیمی، پلایشگاه‌های نفت، کارخانه‌های فولاد، صنایع رنگ، چوب و کاغذ، مواد شوینده و دارو تولید می‌شود. بنابراین تصفیه فاضلاب‌های حاوی ترکیبات فنلی قبل از رهاسازی آن‌ها در محیط زیست امری ضروری است.

* نویسنده مسئول: mrazi8590@yahoo.com

میناتوروی مجهز به همزن که در کارهای قبلی ما توضیح داده شد استفاده گردید [۸]. برای توزین دقیق نمونه‌ها از ترازوی اوهاوس (Adventurer, Pro AV264) با دقت 0.0001 g استفاده شد. برای بدست آوردن ارتباط بین ضریب شکست و غلظت محلول، مخلوط‌هایی از (آب + فنل) و (کیومن + فنل) با غلظت معین تهیه و درون سل در حال هم همزدن با دمای معین قرار داده شد سپس ترکیب سوم (کیومن یا آب) با استفاده از میکروسرنگ تیر گردید این کار تا زمانی ادامه پیدا میکرد تا نقطه ابری پایداری تشکیل می‌گردید. سپس محلول به مدت یک ساعت بدون حرکت قرار داده می‌شد تا جداسازی فازها صورت گیرد. پس از آن با استفاده از سرنگ از فازها نمونه برداری و برای اندازه‌گیری ضریب شکست به رفرکتومتر تزریق می‌گردید. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار می‌شد.

وابستگی بین ضریب شکست و کسر وزنی در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است که در آن w_{i1} and w_{i3} مربوط به کسر وزنی ترکیبات (آب = ۱، فنل = ۲ و کیومن = ۳) به ترتیب در فاز آلی و آبی است.

برای تعیین داده‌های تعادل مایع - مایع، محلولهای سه جزئی (آب - فنل - کیومن) در ناحیه دو فاز داخل لوله‌های آزمایش تهیه شدند. محلول‌ها در داخل شیکر (N-BIOTEK 304) مجهز به حمام آب و ترموستات با دمای ثابت با دقت 0.1 K برای چهار ساعت در 175 rpm در حال هم زدن قرار گرفتند. سپس برای ۱۲ ساعت اجازه داده شد تا فازها کاملاً از هم جدا گردند و از هر فاز به دقت نمونه‌گیری و ضریب شکست نمونه‌ها توسط رفرکتومتر در دمای یکسان تعیین شد.

کیومن یک حلال شناخته شده است که توسط لیو (Liu) و همکارانش برای استخراج فنل مورد مطالعه قرار گرفت [۴]. این ترکیب به عنوان حلال ویژگی‌های قابل توجهی دارد که شامل پایداری شیمیایی، فشار بخار کم، دانسیته و ویسکوزیته پایین است. اما تا کنون داده‌های تعادلی برای این سیستم گزارش نشده است.

در این مطالعه داده‌های تعادلی سیستم سه تایی (آب + فنل + کیومن) در دماهای $293/2$ ، $298/2$ و $308/2$ کلوین و در فشار محیط مورد مطالعه قرار گرفت. ضریب توزیع و ضریب جداسازی برای ارزیابی کارایی حلال اندازه‌گیری شد. داده‌های تجربی با معادلات آنتروپیاس و باخمن مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای تایید صحت داده‌های تجربی، مدل‌های NRTL و UNIQUAC به وسیله نرم افزار اسپن پلاس به کار گرفته شدند.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها: فنل و کیومن به ترتیب با درصد خلوص - های بالاتر از 99.5% و 99% محصول شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفت. آب دیونیزه با هدایت یونی کمتر از $0.08 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ توسط دستگاه آب دی یونیزه مونتاژ شده توسط شرکت هستاران طب تامین گردیده است. مشخصات مواد شامل درصد خلوص، دانسیته و ضریب شکست در جدول ۱ آورده شده است.

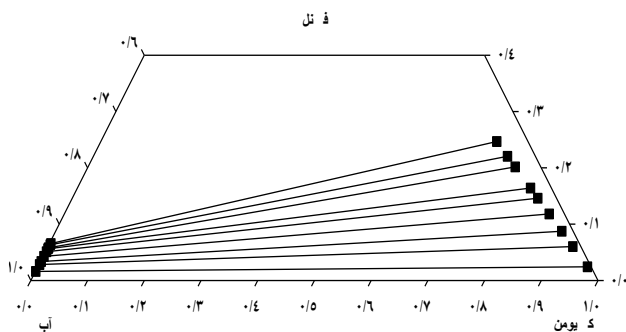
جدول (۱): خواص فیزیکی و خلوص مواد اولیه [۷-۵].

مواد اولیه	درصد خلوص	دانسیته ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ضریب شکست
کیومن	< 0.99	0.85754	0.8574
آب	خالص	0.99704	0.99693
		منابع تجربی	منابع تجربی
		0.85754	0.8574
		0.99704	0.99693

ضریب شکست با استفاده از رفرکتومتر مدل Leica Mark II 10480 (ساخت آمریکا) با دقت 0.00005 اندازه‌گیری شد. دانسیتومتر Anton Paar DMA4500 (ساخت استرالیا) با دقت $0.00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ برای اندازه‌گیری دانسیته مایعات مورد استفاده قرار گرفت.

اندازه‌گیری داده‌های تعادلی: برای اندازه‌گیری غلظت‌های تعادلی به روش تیتراسیون نقطه ابری، از یک سل

بسیار ناچیز است. با توجه به این که مخلوط کیومن + فنل در محدوده وسیعی امتزاج پذیر، مخلوط دوتایی آب + فنل به صورت جزئی امتزاج پذیر و مخلوط آب + کیومن کاملا امتزاج ناپذیر هستند، سیستم سه تایی (آب - فنل - کیومن) همانند سیستم تعادلی مایع - مایع نوع (II) عمل می کند.



شکل (۳): سیستم سه تایی (آب + فنل + کیومن) در فشار $P = 81/5$ kPa و دمای $T = 298/2$ K

با توجه به شکل شیب نمودار تعادلی به خوبی نشان می دهد که در غلظت های بالاتر فنل، امتزاج پذیری فنل در کیومن افزایش می یابد.

برای ارزیابی کارایی کیومن برای استخراج فنل، فاکتور جداسازی بر اساس رابطه (۱) محاسبه شد.

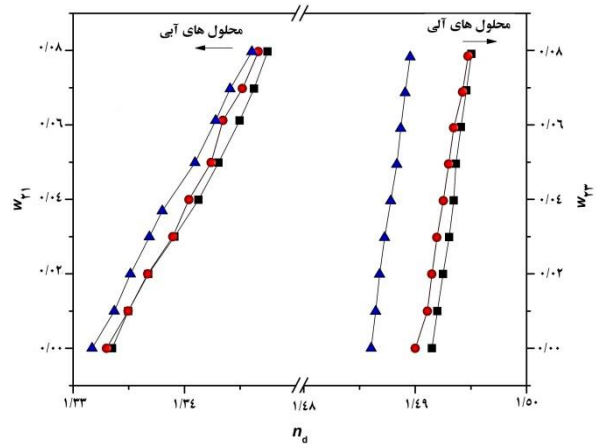
$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (1)$$

که در آن D_1 و D_2 توزیع آب و فنل است که از روابط (۲) و (۳) بدست می آید.

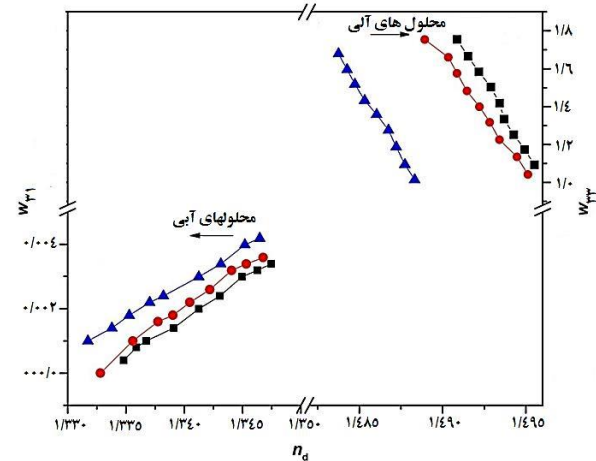
$$D_1 = \frac{w_{13}}{w_{11}} \quad (2)$$

$$D_2 = \frac{w_{23}}{w_{21}} \quad (3)$$

تغییرات D_1 ، D_2 و S بر اساس کسر وزنی فنل به ترتیب در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ضریب توزیع فنل از $4/8400 - 1/3107$ تغییر یافته است. در حالی که فاکتور جداسازی در محدوده $421/69 - 63/71$ قرار گرفت. بر این اساس کیومن حلال خوبی برای استخراج فنل است.



شکل (۱): تغییرات کسر وزنی فنل با ضریب شکست در فاز آب و آلی: $T = 308/2$ K, \blacktriangle ; $T = 298/2$ K, \bullet ; $T = 293/2$ K, \blacksquare :



شکل (۲): تغییرات کسر وزنی کیومن با ضریب شکست در فاز آب و آلی: $T = 308/2$ K, \blacktriangle ; $T = 298/2$ K, \bullet ; $T = 293/2$ K, \blacksquare :

با توجه به ضریب شکست نمونه ها و روابط بین ضریب شکست محلول های ابری شده با غلظت اجزاء در منحنی بینودال در دمای مربوطه، غلظت تمام اجزاء در هر فاز مشخص شد.

نتایج و بحث

نتایج تعادل مایع - مایع: نتایج داده های تعادل مایع - مایع برای سیستم (آب - فنل - کیومن) در سه دمای (۲۹۳/۲، ۲۹۸/۲ و ۳۰۸/۲) کلون اندازه گیری و به صورت دیاگرام متلی در شکل ۳ (به عنوان نمونه) نشان داده شد. نتایج نشان می دهد که حلالیت آب در فاز آلی، با افزایش غلظت فنل افزایش می یابد. علاوه بر این حلالیت کیومن در فاز آبی در محدوده غلظتی مورد مطالعه

آمده است. پارامترها و ضریب همبستگی (R^2) معادلات برای داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۲ آورده شده است.

جدول (۲): پارامترها و ضریب همبستگی معادلات آتمر - تویاس و باخمن

باخمن			آتمر - تویاس			T/K
R^2	B_2	A_2	R^2	B_1	A_1	
۰/۹۹۸۹	۰/۰۸۲۹	۰/۱۰۵۹	۰/۹۹۱۷	۰/۴۵۶۳	۲/۴۰۴۷	۲۹/۲
۰	۱	-	۰	۰	-	۳
۰/۹۹۷۴	۰/۱۴۱۱	۰/۱۱۶۲۹	۰/۹۹۰۲	۰/۵۶۸۷	۲/۰۷۲۶	۲۹/۲
۰	۱	-	۰	۰	-	۸
۰/۹۹۸۲	۰/۰۸۹۷	۰/۱۱۳۷	۰/۹۹۰۱	۰/۴۵۷۲	۲/۳۴۴۰	۳۰/۲
۰	۱	-	۰	۰	-	۸

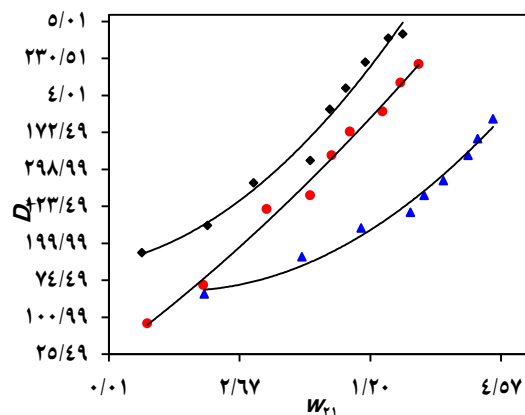
برازش نتایج تعادل مایع - مایع: داده‌های تجربی تعادل

مایع - مایع با استفاده از نرم افزار اسپن پلاس (نسخه ۸,۴) مطابق معادلات NRTL و UNIQUAC برازش و پارامترهای این معادلات تعیین شد. معادله NRTL بر اساس تئوری غلظت‌های موضعی است. مدل UNIQUAC نیز برای ضریب فعالیت هر جزء دارای دو بخش ترکیبی و باقیمانده است.

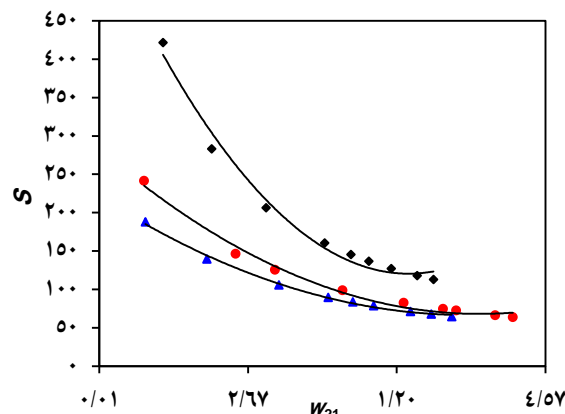
برای تایید درستی داده‌های تجربی و مقایسه آنها با مقادیر بدست آمده از مدل‌های NRTL و UNIQUAC ریشه متوسط مربعات انحراف معیار (rmsd) با استفاده از معادله زیر اندازه‌گیری شد.

$$\text{rmsd} = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_m \sum_n (w_{imn}^{\text{exp}} - w_{imn}^{\text{cal}})^2}{6N}} \quad (14)$$

که در آن w_{imn}^{cal} و w_{imn}^{exp} کسر وزنی تجربی و مدل‌سازی شده و i و m و n به ترتیب برابر تعداد اجزا، فاز و خط بست می‌باشند. مقادیر rmsd نیز در جدول (۳) نشان داده شده است.



شکل (۳): تغییرات ضریب نفوذ فنل نسبت به کسر وزنی در فاز آبی در فشار $P = 81/5$ kPa و: \blacksquare : $T = 293/2$ K, \bullet : $T = 298/2$ K, \blacktriangle : $T = 308/2$ K.



شکل (۴): تغییرات فاکتور جداسازی فنل نسبت به کسر وزنی در فاز آبی در فشار $P = 81/5$ kPa و: \blacktriangle : $T = 308/2$ K, \bullet : $T = 293/2$ K, \blacklozenge : $T = 298/2$ K.

شکل ۵ نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین‌تر از فنل فاکتور جداسازی بالاتری بدست می‌آید و با افزایش دما کارایی استخراج فنل کاهش می‌یابد.

قابلیت اطمینان داده‌های تعادلی با استفاده از معادلات آتمر

- تویاس و باخمن بر اساس رابطه (۴) و (۵) مورد بررسی قرار گرفت.

$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = A_1 + B_1 \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) \quad (4)$$

$$w_{33} = A_2 + B_2 \left(\frac{w_{33}}{w_{11}}\right) \quad (5)$$

که در آنها A_1 , A_2 , B_1 و B_2 اندیس و شیب معادلات آتمر - تویاس و باخمن است که از برازش داده‌های تعادلی بدست

Equilibria in Ternary Systems of Aromatic Hydrocarbons (Toluene or Ethylbenzene)+ Phenols+ Water, *J. Chem. Eng. Data.*, **2010**, 56: 733–740.

[4] Liu J., Xie J., Ren Z., Zhang W., Solvent Extraction of Phenol With Cumene from Wastewater, *Desalin. Water Treat.*, **2013**, 51: 3826–3831.

[5] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2011–2012.

[6] Kumar M., Rattan V., Thermo Physical Properties for Binary Mixture of Dimethylsulfoxide and Isopropylbenzene at Various Temperatures, *J. Thermodyn.*, **2013**, 2013.

[7] Cháfer A., Lladosa E., Montón J. B., de la Torre J., Measurements and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria of 4-Methyl-2-Pentanone+ Ethanol+ Water and 4-Methyl-2-Pentanone+n-Butanol+ Water Ternary Systems between 283.2 and 323.2 K, *Fluid Phase Equilib.*, **2012**, 317: 89–95.

[8] Saïen J., Badieh M. M. S., Norouzi M., Experimental and Theoretical Assessing the Salts Effect on the Equilibrium of Water+ Acetone+ HMIMPF₆ Ionic Liquid System, *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, 168: 199–208.

جدول (۳): ریشه متوسط مربعات انحراف معیار در مدل‌های

UNIQUAC و NRTL

UNIQUAC	NRTL	T/K
rmsd	rmsd	
۰/۰۶۶۲	۰/۰۰۵۰	۲۹۳/۲
۰/۰۲۲۴	۰/۰۰۳۲	۲۹۸/۲
۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۴۹	۳۰۸/۲

نتیجه‌گیری

در این کار تعادل مایع - مایع برای سیستم سه تایی (آب + فنل + کیومن) در دماهای (۲۹۳/۲، ۲۹۸/۲ و ۳۰۸/۲) کلوین و در فشار محیط مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس داده‌های تجربی ضریب توزیع در بازه (۴/۸۴۰۰ - ۱/۳۱۰۷) و فاکتور جداسازی فنل در بازه (۴۲۱/۶۹ - ۶۳/۷۱) قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که حلالیت فنل در کیومن با افزایش غلظت فنل افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش دما کارایی جداسازی فنل کاهش می‌یابد. قابلیت اطمینان داده‌های تجربی با معادلات آتمرتویاس و باخمن سنجیده شد که مقادیر نزدیک به واحد ضریب برازش نشان دهنده‌ی اعتبار نتایج می‌باشد. همچنین مقادیر نسبتاً کم rmsd برای مدل‌های NRTL و UNIQUAC حاکی از سازگاری خوب بین داده‌های تجربی و داده‌های برازش شده می‌باشد. مدل NRTL دارای قابلیت بهتری نسبت معادله UNIQUAC برای برازش داده‌های تجربی حاصل در این تحقیق است.

منابع

[1] Martin A.; Klauck M.; Grenner A.; Meinhardt R.; Martin D.; Schmelzer J. R., Liquid– Liquid (– Liquid) Equilibria in Ternary Systems of Aliphatic Hydrocarbons (Heptane or Octane)+ Phenols+ Water, *J. Chem. Eng. Data.*, **2010**, 56: 741–749.

[2] Lv R.; Li L.; Wang H.; Chen Y., Experimental Determination and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for Methyl Isopropyl Ketone+ Phenol+ Water Mixtures at 298.15, 313.15, and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data.*, **2016**, 61: 2221–2225.

[3] Martin A., Klauck M., Taubert K., Precht A., Meinhardt R., Schmelzer J. R., Liquid– Liquid

Liquid–Liquid Equilibrium of the Ternary System of Water + Phenol + cumene at Several Temperatures

Javad saien, Mahdiah Razi Asrami*

Department of Applied Chemistry, University of Bu-Ali Sina, Hamadan

Abstract: Experimental liquid–liquid equilibrium (LLE) data for the ternary chemical system of {water + phenol + (cumene)} were presented at temperatures of (293.2, 298.2 and 308.2) K and under ambient pressure of 81.5 kPa. Results show that phenol solubility in cumene is significantly higher than in water especially at higher solute concentrations. Phenol distribution coefficient and separation factor were obtained within (1.310 to 4.840) and (63.71 to 421.69), respectively. The consistency of tie line data was sufficiently assessed by the Othmer-Tobias and Bachman equations. Meanwhile, the well-known NRTL and UNIQUAC thermodynamic models were employed to reproduce the experimental data and obtaining the binary interaction parameters. Meanwhile, to indicate the capability of the experimental data to be reproduced by the used models, the root mean square deviation (rmsd) was calculated. The corresponding low rmsd confirm the good agreement between data and the model predicted values.

Keywords: Experimental LLE; Phenol; Cumene; Separation factor; NRTL model, UNIQUAC model

*Corresponding author: mrazi8590@yahoo.com

اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفونی با استفاده از سیلیکا پر کربوکسیلیک اسید پوشش داده شده روی نانوذرات مغناطیسی به منظور تصفیه پساب نساجی

سهراب خورشیدی*^۱، وحید وطن پور^۱

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

مقدمه

در بیشتر کارهای پژوهشی، برای اصلاح غشا روش هایی همچون اصلاحات شیمیایی مانند تابش امواج پلاسما، رشد مونومرهای آب دوست بر روی سطح غشا، مخلوط کردن با پلیمرهای آب دوست تر و ... استفاده شده است که برای کاهش گرفتگی غشا

امروزه تکنولوژی غشایی به طور گسترده به دلیل مزیت های مهم آنها همچون نداشتن تغییرات فاز و یا افزودنی های شیمیایی، سادگی در عملکرد و مصرف انرژی کم مورد کاربرد فراوان

چکیده: در این تحقیق، نانوذره سیلیکا پر کربوکسیلیک اسید پوشش داده شده روی نانوذرات مغناطیسی (SCMNPs-COOOH) ساخته شد و برای بهبود کیفیت غشاهای پلی اتر سولفونی استفاده شد. این نانوذره به دلیل برخورداری از گروه عاملی پر کربوکسیلیک اسید می تواند خواص سطحی غشا را بهبود ببخشد. غشاهایی با غلظت های مختلف از نانوذره ساخته شد و عملکرد غشاهای اصلاح شده با اندازه گیری شار عبوری از غشاها و میزان پس زنی رنگهای مختلف بررسی شد. نتایج آنالیز SEM نشان داد که مورفولوژی غشا تغییر نامطلوبی نداشت و تخلخل غشا کمی افزایش یافت. حضور نانوذرات تا غلظت بهینه (۰/۵ wt%) موجب افزایش شار آب و کاهش میزان گرفتگی (افزایش نسبت بازیابی غشا) شد. اما غلظت های بیشتر موجب کاهش عملکرد غشا به دلیل کاهش تخلخل و مسدود کردن حفرات گردید. عملکرد نانوفیلتراسیون غشاها توانایی بالای آنها برای حذف رنگ از پساب رنگی را نشان داد.

واژه های کلیدی: تصفیه پساب، نانوفیلتراسیون، نانوذرات، ضد گرفتگی

* نویسنده مسئول: vahiddvatanpoor@yahoo.com

به اندازه کافی هنوز موثر نیستند. اخیراً مزایای فناوری نانو در زمینه کاربردهای فناوری غشایی به منظور بهبود تأثیرات افزایشی خود بر روی تصفیه آب و فاضلاب گسترش یافته است و غشاهای زمینه مخلوط (MMM) با استفاده از نانوذرات آبدوست برای کم کردن گرفتگی غشایی گزارش شده اند [3]. برای این منظور با آبدوست کردن سطح غشاها به

قرار گرفته است [1]. پلیمرهایی مثل پلی اتر سولفون (PES)، پلی سولفون، پلی آمید، سلولز استات، کیتوسان و غیره می تواند برای ساخت غشاها مورد استفاده قرار گیرد. در میان این مواد، PES خاصیت آبدوستی کمی بهتر، پایداری شیمیایی و گرمایی و همچنین خواص مکانیکی بهتری نسبت به دیگر مواد پلیمری دارا می باشد [2].

تحت محیط دارای نیتروژن برای مخلوط کردن مواد قرار گرفت. بعد در دمای اتاق سرد شد. سیلیکا نشانده شده بر روی نانوذرات مغناطیسی با استفاده از یک آهنربا از مخلوط واکنش جدا شد و چندین بار با آب دی یونیزه و متانول شسته شد. سپس ۱ g نانوذره بدست آمده در داخل ۵۰ ml تولوئن معلق گردیده و سپس ۱ g سیانو پروپیل تری کلرو سیلان ۶ mmol تحت محیط دارای نیتروژن خشک اضافه شد و برای ۲۴h تحت رفلاکس قرار گرفت و سپس با استفاده از آهنربا جدا شد. بعد با استفاده از اتانول برای حذف مواد اضافی عامل سیلیکا شسته شد و سپس در دمای K ۳۵۳ تحت خلأ خشک شد. با استفاده از هیدرولیز، گروههای نیتریل CMNPs-CN به SCMNPs-COOH تبدیل شد و با استفاده از هیدروژن پراکسید گروه های کربوکسیلیک اسید اکسید شده که منجر به تبدیل SCMNPs-COOH به SCMNPs-COOOH گردید.

غشاهای پلی اترسولفونی با درصدهای متفاوت از نانوذره SCMNPs-COOOH با استفاده از روش جدایش فازی ساخته شد [5]. ابتدا نانوذرات در حلال DMAc پخش شده و پلیمر اضافه گردید تا محلول یکنواخت حاصل گردد. سپس فیلم به ضخامت ۱۵۰ میکرون کشیده شد و در حمام آب غشاها منعقد گردیدند. بعد از تهیه غشاهای کامپوزیتی، شار آب خالص و پس زنی رنگهای مختلف با غلظت ۱۰۰ ppm با استفاده از دستگاه تست غشایی ته بسته (dead-end) با فشار ۳ بار مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ (الف تا ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از غشاهای با غلظت های مختلف از نانوذرات SCMNPs-COOOH را نشان می دهد که ساختار نامتقارن متخلخل که حاصل فرایند جدایش فازی است، در تمام غشاها شکل گرفته است. اضافه کردن نانوذرات SCMNPs-COOOH

افزایش شار آنها کمک کرده اند. هر چه ویژگی آبدوستی غشا بالاتر باشد، شار آب غشا افزایش پیدا می کند.

در این پژوهش، نانوذره سیلیکا پرکربوکسیلیک اسید پوشش داده شده روی نانوذرات مغناطیسی (SCMNPs-COOOH) ساخته شد و برای بهبود کیفیت غشاهای پلی اترسولفونی استفاده شد. این نانوذره به دلیل برخورداری از گروه عاملی پرکربوکسیلیک اسید می تواند خواص سطحی غشا را بهبود ببخشد. در این مطالعه سعی شده است از نانوذره فوق در غلظت های مختلف استفاده شود تا غشاهای نانوفیلتراسیون با میزان آبدوستی بالاتر توسعه داده شود. عملکرد غشاهای اصلاح شده با اندازه گیری شار عبوری از غشاها و میزان پس زنی رنگهای مختلف بررسی شد و نتایج آن با غشاهای اصلاح نشده مقایسه گردید.

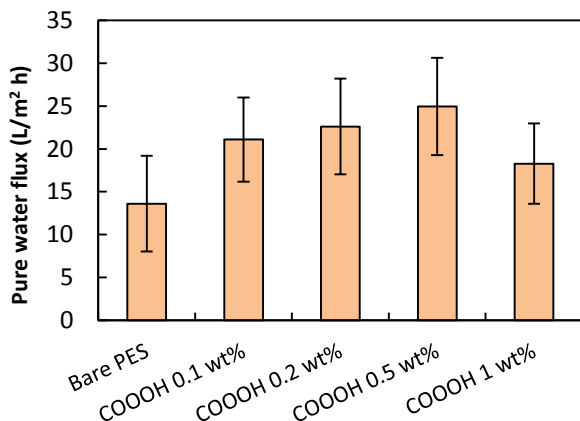
بخش تجربی

مواد

پلیمر پلی اترسولفون و حلال دی متیل استامید از شرکت BASF تهیه گردید. پلی وینیل پیرولیدون با وزن مولکولی ۲۹۰۰۰، کلرید آهن (II) ۴ آبه، کلرید آهن (III) ۶ آبه، سیانو پروپیل تری کلرو سیلان، تترائیل اورتو سیلیکات (TEOS)، آمونیاک ۲۵ درصد وزنی، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد وزنی و اسید سولفوریک ۹۸ درصد وزنی از شرکت مرک خریداری شد.

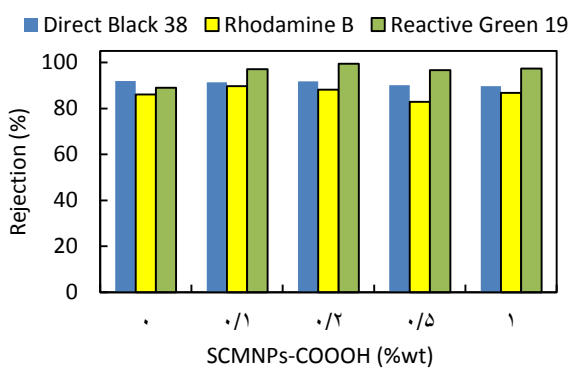
روشها

نانوذرات مغناطیسی به وسیله روش مرسوم هم رسوبی سنتز گردید [4]. نانوذرات Fe_3O_4 با میانگین سایز ۸-۱۰ nm تهیه شدند. ۱ گرم نانوذرات مغناطیسی در داخل یالن ته گرد ۲۵۰ ml به همراه آب دی یونیزه با فرایند التراسیونیک پخش شد و سپس ۸۰ ml از یک محلول آبکی (TEOS) ۱۰ درصد حجمی حجمی اضافه گردید. به وسیله گلیکول استیک اسید pH آن روی ۴/۶ تنظیم شد و بر روی همزن مغناطیسی در دمای $90^{\circ}C$ برای ۲ h



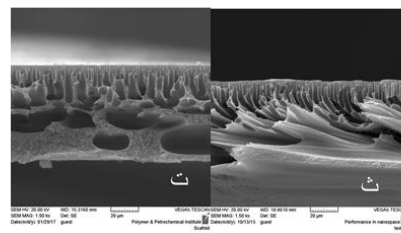
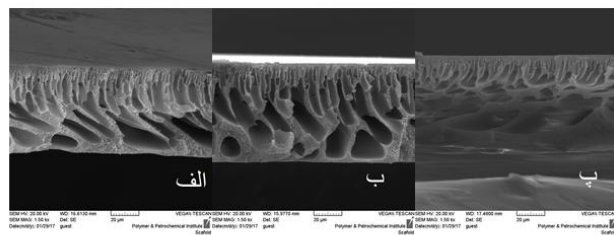
شکل ۲- شار آب خالص عبوری از غشاهای با درصد مختلف نانوذره

تست پس زنی سه رنگ (Direct black 38, Rhodamine B و Reactive green 19) در فشار اعمالی ۳ bar با غلظت رنگ ۱۰۰ mg/l بعد از ۶۰ دقیقه فیلتراسیون اندازه گیری شد که نتایج آنها در شکل ۳ آمده است. همان طور که ملاحظه می گردد پس زنی کل غشاهای برای رنگهای (Direct black و Rhodamine B) 38 بالای ۸۰ درصد می باشد که ناشی از حضور بار منفی نانوذرات در سطح غشا است. اما برای رنگ (Reactive green 19) به جز بار منفی سطح غشا، اندازه ذرات رنگ هم به دلیل بزرگی آن نسبت به حفرات غشا نقش مهمی ایفا کرده است که باعث افزایش پس زنی قابل توجهی برای غشاهای نانوذره دار نسبت به غشاء بدون نانوذره گردیده است.



شکل ۳- میزان پس زنی رنگهای مختلف در تست نانوفیلتراسیون غشاهای

به داخل محلول ریخته گری باعث تشکیل پوسته نازک با سطح لایه خیلی متخلخل در مقایسه با غشاهای پلی اترسولفون بدون نانوذره شده است. اما افزایش بیشتر از ۰/۵ wt% از نانوذرات SCMNPs-COOOH باعث مسدود شدن حفرات سطحی، افزایش ضخامت و ایجاد لایه های سطحی با تخلخل کم شده است.



شکل ۱- عکسهای SEM غشاهای با درصد مختلف نانوذره الف) ۰/۱،

ب) ۰/۲، پ) ۰/۵، ت) ۱ و ث) بدون نانوذره

شکل ۲ اثر غلظت نانوذرات SCMNPs-COOOH را بر شار آب خالص غشاهای را نشان می دهد. نانوذرات SCMNPs-COOOH به دلیل برخورداری از گروه های عاملی پرکربوکسیلیک اسید ناشی از اکسید شدن گروه های کربوکسیلیک اسید، باعث تغییر خواص سطحی و عملکردی غشا می شود. همانطور که مشخص است حضور نانوذرات در داخل محلول غشا باعث افزایش شار عبوری از غشا می گردد. افزایش شار با افزایش غلظت نانوذرات از ۰ تا ۰/۵ wt% در داخل محلول غشا را می توان به آبدوستی هر چه بیشتر سطح غشا اصلاح شده نسبت داد.

Modification of polyethersulfone nanofiltration membrane using silica-percorboxylic acid coated magnetic nanoparticles for treatment of textile wastewater

Sohrab Khorshidi^a, Vahid Vatanpour^{a,*}

^a Applied Chemistry group, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, silica-percorboxylic acid coated magnetic nanoparticles (SCMNPs-COOOH) were synthesized and used for improvement of polyethersulfone membranes. These nanoparticles due to percarboxylic acid functional groups could enhance membrane surface properties. The membranes with different concentrations of the nanoparticle were fabricated and performance of the modified membranes was investigated by measurement of permeation flux and rejection of different dyes. The results of SEM images showed that the membrane morphologies had not undesirable change and porosity of the membranes was little increased. Presence of the nanoparticles upto optimum amount (0.5 wt%) led to increase of water flux and decrease of fouling (increase of flux recovery ratio). However, the higher concentrations reduced membrane performance because of porosity reduction and pore blocking. Nanofiltration performance of the membranes presented high capacity in dye removal from coloric wastewater.

Keywords: Wastewater treatment, Nanofiltration, Nanoparticles, Antifouling

*Corresponding author: vahidvatanpoor@yahoo.com

بررسی اثرات ترکیب آمیزه بر رفتار تورمی محصول حاصل از ولکانش قطعه لاستیکی

محمد علی یاسری نژاد^۱، عبدالعلی نصیری^۱، مهدی شیوا^۲، علی نیک اختر^{۱*}

۱. دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی

۲. دانشگاه صنعتی بیرجند، گروه مهندسی شیمی

چکیده: آزمون تورم روشی ساده برای تعیین نوع و دانسیته اتصالات عرضی است. این رویکرد متداول ترین و مفیدترین روش می باشد. توصیف پلیمر متورم معمولاً توسط معادله فلوری-رنر است. برای نشان دادن اثر نوع پرکننده و الاستومر بر نوع و دانسیته اتصال عرضی، تعدادی آمیزه با فرمولاسیون های مختلف پخت شدند و آزمون تورم بر روی لاستیک پخت شده انجام گرفت. نتایج نشان می دهد الاستومر های کلروپوتیل و RBR، باعث افزایش دانسیته اتصالات عرضی می شوند، همچنین افزایش میزان پرکننده، دانسیته اتصالات عرضی را کاهش می دهد.

واژه های کلیدی: آزمون تورم، معادله فلوری-رنر، دانسیته اتصالات عرضی، فرمولاسیون

مقدمه

تورمی برقرار نمی شود. برای انجام این فرآیند، لازم است فشار اسمزی که حلال بر پلیمر وارد می کند بیشتر از نیروهای باشد که ماکرومولکول های تشکیل دهنده ی پلیمر را در کنار یکدیگر نگاه داشته است. نیروهایی که ماکرومولکول ها را کنار هم نگاه می دارد، از طریق تشکیل اتصال های عرضی افزایش می یابد. در این صورت می توان فرض کرد که پلیمر در حلال حل نخواهد شد، بلکه تا اندازه ای در آن متورم خواهد شد. در حالت کلی با افزایش اتصال های عرضی، میزان تورم کاهش می یابد. میزان تورم بیشتر به ماهیت شیمیایی پلیمر و حلال بستگی دارد.

روش های تجربی مختلف برای تجزیه و تحلیل اتصال عرضی پلیمرهای وجود دارد عبارتند از کروماتوگرافی گازی معکوس، اسمومتری، تجزیه و تحلیل مکانیکی دینامیکی، پراکندگی نوترون و یا اندازه گیری دی الکتریک، با این حال، رایج ترین تکنیک های تعیین دانسیته اتصالات عرضی اندازه گیری های مکانیکی، طیف سنجی NMR و آزمون تورم هستند، امروزه به طور گسترده روش آزمون تورم در علم و فن آوری لاستیک مورد استفاده می باشد.

بخش نظری

ترمودینامیک شبکه پلیمر متورم معمولاً بر اساس مدل فلوری-رنر و یا درست تر، معادله فرنکل-فلوری-رنر می

در سال ۱۸۳۹ چارلز گودیر کشف کرد که از حرارت دادن کائوچو با گوگرد محصولی به دست می آید که به مراتب برتر از کائوچوی اولیه بوده و نسبت به تغییرات دما نیز حساس نمی باشد برای تشکیل اتصال های عرضی، از عوامل ولکانیزاسیون که غالباً شامل گوگرد، پراکسید و برخی اوقات سایر عوامل ویژه ی ولکانیزاسیون یا تشعشع های پر انرژی هستند، استفاده می شود. هرچه اتصال های عرضی بیشتری در الاستومر ایجاد شود، آمیزه های لاستیکی ولکانیزه شده محکم تر و با قابلیت ارتجاعی کمتر می گردد.

در فرایند پخت گوگردی انواع مختلفی از اتصال های-عرضی تشکیل می شود. این اتصال های عرضی می توانند از نوع مونو، دی و پلی سولفیدی باشند. خواص یک الاستومر ولکانیزه شده تا حدود زیادی به نوع و تعداد اتصال های-عرضی آن بستگی دارد. اما نوع و مقدار پرکننده ها و روانسازها و... نیز می تواند حتی بیشتر از دانسیته ی اتصال های عرضی روی خواص آمیزه های الاستومری ولکانیزه شده اثر داشته باشد. الاستومرهای فاقد اتصال عرضی می توانند در حلالهای خاصی که با آن ها سازگاری دارند، متورم شوند تا حدی که استحکام چسبندگی خود را کاملاً از دست داده و بالاخره در حلال حل شوند. در این فرآیند تعادل

یکسان و برابر 0.34 می باشد. V_s حجم مولی حلال، δ_p و δ_s به ترتیب پارامتر حلالیت پلیمر و حلال با واحد $(\text{cm}^3)^{0.5}$ / Cal می باشد. مقادیر پارامتر حلالیت برای اکثر لاستیک ها بر اساس تحقیقات صورت گرفته در دسترس است. به عنوان مثال پارامتر δ_p برای NR, SBR, C Butyl, IBR, BR به ترتیب برابر $1/2, 1/7, 1/1, 1/8, 1/4$ و $(\text{Cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ می باشد. V_{rf} کسر حجمی پلیمر پر شده با پرکننده در حلال مورد استفاده می باشد که از رابطه ی زیر به دست می آید و یک کمیت بدون واحد است:

$$V_{rf} = \quad (A)$$

$[(m_{eq} - F m_{in}) / \rho_p] / [((m_{eq} - F m_{in}) / \rho_p) + (A_s / \rho_s)]$ که در آن m_{eq} وزن نمونه ها پس از تورم، m_{in} وزن اولیه ی نمونه ها، F کسر حجمی پرکننده در پلیمر، ρ_s و A_s به ترتیب دانسیته ی حلال و مقدار حلال جذب شده توسط نمونه ی پلیمری می باشد. مقدار حلال جذب شده پس از تورم از رابطه ی زیر به دست می آید:

$$A_s = m_{eq} - m_{in} \quad (9)$$

مقدار ρ_s ، δ_s و V_s برای حلال تولوئن به ترتیب برابر $0.78 \text{ gr}/\text{cm}^3$ ، $0.19 \text{ cal}/\text{cm}^3$ و $1.06/4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ می باشد. همچنین مقدار کسر حجمی پرکننده از رابطه ی زیر محاسبه می شود و بدون واحد است:

$$(mp / \rho_p) / F = (mf / \rho_f) \quad (10)$$

جدول (۱) ترکیب آمیزه ها بر حسب ۱۰۰ واحد وزنی کائوچو (phr)

مجموع پرکننده	دوده	کربنات کلسیم رسوبی	کد آمیزه
۶۰	۴۰	۲۰	E
۷۰	۴۵	۲۵	G
۸۰	۵۰	۳۰	H

Chlorobutyl = ۵۰, SBR-1712 = ۱۵, NR-20 = ۲۰, RBR-70 = ۱۵, Other = ۱۰, Vultac5 = ۱/۲, MBTS = ۱

مقدار mf , ρ_f , mp و ρ_p به ترتیب وزن پرکننده، دانسیته پرکننده وزن پلیمر و دانسیته پلیمر می باشد. برای سیستم های پلیمری بدون پرکننده، مقدار کسر حجمی پرکننده در رابطه (۱۰) برابر صفر ($F=0$) است [۳]. در تعیین

باشد. آنها فرض کرده اند که، انرژی آزاد سیستم در آزمون تورم حاصل جمع انرژی آزاد اختلاط حلال با پلیمر (ΔG_{mix}) و انرژی آزاد کشسانی الاستومر (ΔG_{elas}) می باشد.

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{mix} + \Delta G_{elas} \quad (1)$$

با دیفرانسیل گیری نسبت به مول های حلال رابطه تغییر در پتانسیل شیمیایی حلال به صورت زیر حاصل می شود:

$$(\Delta \mu_s^{total}/RT) = (\Delta \mu_s^{mix}/RT) + (\Delta \mu_s^{elas}/RT) \quad (2)$$

در زمان تعادل طرف چپ تساوی مساوی صفر بوده لذا تساوی ذیل بدست خواهد آمد:

$$\Delta \mu_s^{mix}/RT = - \Delta \mu_s^{elas}/RT \quad (3)$$

R و T به ترتیب ثابت گاز ایده آل و درجه حرارت می باشند. به طور کلی پذیرفته شده است که بیان فلوری-هاگینز مناسب ترین تعریف برای مخلوط است.

$$\Delta \mu_s^{mix}/RT = \ln(1 - V_{rf}) + V_{rf} + \chi V_{rf}^2 \quad (4)$$

که، χ پارامتر برهمکنش پلیمر و حلال فلوری-هاگینز و V_{rf} کسر حجمی پلیمر در آزمون تورم است.

در اینجا به طور دقیق تر به بررسی این رابطه می پردازیم. در حالت کلی دانسیته ی اتصالات عرضی نمونه های پلیمری با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه می شود، واحد آن mole/cm^3 می باشد [۱]:

$$V = p/2Mc \quad (5)$$

که در آن p ، دانسیته نمونه های پلیمری با واحد gr/cm^3 می باشد. Mc متوسط جرم مولکولی بین اتصالات عرضی در نمونه های پلیمری می باشد و با استفاده از معادله ی زیر محاسبه می گردد و واحد آن gr/mole است [۲]:

$$Mc = (-\rho_p \cdot V_s \cdot v_{rf}^{1/3}) / (\ln(1 - v_{rf}) + v_{rf} + \chi v_{rf}^2) \quad (6)$$

که در آن V_s حجم مولی حلال مورد استفاده با واحد mole/cm^3 ، ρ_p دانسیته پلیمر gr/cm^3 ، χ پارامتر برهمکنش پلیمر حلال یا پارامتر فلوری-رنر که معمولاً بدون واحد است و از رابطه ی زیر محاسبه می شود:

$$\chi = \chi_\beta + (v_s/RT)(\delta_s - \delta_p)^2 \quad (7)$$

از لحاظ ترمودینامیکی ترم اول معادله ی فوق بیانگر آنتروپی و ترم دوم، بیان کننده ی آنتالپی سیستم های پلیمری می باشد. مقدار χ_β معمولاً برای اکثر سیستم های پلیمری

با استفاده از رابطه (۱۴) و نتایج آزمایشات مربوطه می توان سهم هر کدام از اتصالات عرضی گوگردی را محاسبه کرد.

بخش تجربی

آزمون تورم برای نمونه های پلیمری، مطابق با استاندارد ۰۶-ASTM D ۴۷۱ در حلال تولوئن و در درجه حرارت ۲۵ سانتی گراد انجام شد. برای این منظور از نمونه های پلیمری پخت شده با ابعاد مشخص $20 \times 9 \times 1 \text{ mm}$ استفاده شد و وزن اولیه ی (min) آنها ثبت شد. با قرار دادن هر یک از نمونه ها در ۲۰ ml حلال تولوئن، میزان تغییر وزن نمونه ها بر حسب زمان (هر ۲۴ ساعت) اندازه گیری شد. حالت تعادل نمونه ها، ۷۲ ساعت پس از قرار دادن در حلال تولوئن می باشد که در زمانهای بعدی تقریباً تغییری در وزن نمونه ها مشاهده نمی شود. در حالت تعادل نمونه ها مجدداً وزن شده که وزن تعادلی تورم (meq) نامیده می شود. استفاده از روابط ارائه شده برای آزمون تورم، کسر حجمی پلیمر (V_{IF})، متوسط جرم مولکولی بین اتصالات عرضی (MC) و دانسیته ی اتصالات عرضی (V) محاسبه گردید.

برای تعیین نوع اتصالات عرضی ابتدا با استفاده از آزمون تورم که قبلاً شرح داده شد، مقادیر دانسیته ی اتصالات عرضی کلی تعیین شد. سپس نمونه های دیگری با ابعاد $20 \times 9 \times 1 \text{ mm}$ از پلیمر که دانسیته ی اتصالات عرضی کل آن مشخص است، در محلول های پروپان ۲- تیول (C_3H_8S) و پاپیریدین ($C_5H_{11}N$) به مدت ۲ ساعت و همچنین هگزان ۱- تیول مدت ۷۲ ساعت قرار گرفت. با انجام آزمایش در پایان این مدت، نمونه ها متورم شده و اتصالات مورد نظر

خواص آمیزه ها تنها دانسیته ی اتصالات عرضی مهم نیست، بلکه ساختار اتصالات عرضی و نسبت اتصالات مونو، دی و پلی سولفیدی و همچنین دیگر ساختارهای تشکیل شده، تأثیر به سزایی روی خواص شیمیایی و مکانیکی آمیزه ها دارد. واکنش بین تیول آمین و اتصالات عرضی منجر به شکستن و یا حذف اتصالات عرضی خاصی میشود. با تعیین دانسیته ی اتصالات عرضی کل، قبل و بعد از آزمایش می توان غلظت اتصالات شکسته شده را محاسبه کرد. اخیراً روش کار ردیاب های شیمیایی آمیزه های ولکانیزه شده با استفاده از واکنشگرها و زمان واکنش، به طور خاص توسط کمبل و ساویل ارائه شده است. آنها نشان دادند که تماس آمیزه های ولکانیزه شده مانند NR، با پروپان ۲- تیول (C_3H_8S) و پاپیریدین ($M4/0$) ($C_5H_{11}N$) در حلال تولوئن در دمای (۲۵ درجه سانتی گراد) به مدت ۲ ساعت منجر به شکستن اتصالات عرضی پلی سولفیدی می شود، در حالی که قرار دادن نمونه های پلیمری در محلول هگزان ۱- تیول ($M1$) در پاپیریدین به مدت ۷۲ ساعت و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، منجر به شکستن اتصالات عرضی دی و پلی سولفیدی می شود. همچنین قرار دادن نمونه ها در محلول متیل یدید (CH_3I)، منجر به شکستن اتصالات عرضی مونو سولفیدی می شود [۴]. برای تعیین نوع اتصالات عرضی از دانسیته ی اتصالات عرضی کل که شامل دانسیته ی اتصالات مونو، دی و پلی سولفیدی است، استفاده می شود:

$$V_t = V_{\text{mono}} + V_{\text{di}} + V_{\text{poly}} \quad (14)$$

جدول (۳): تأثیر پرکننده و الاستومر بر دانسیته و نوع اتصالات عرضی گوگردی

کد آمیزه	دانسیته ی اتصالات	درصد مونو	درصد دی	درصد پلی
A	۰/۰۰۰۴۹۵۸۷	۸۱/۱	۷/۹	۱۱/۰
B	۰/۰۰۰۴۷۳۷۲	۸۳/۱	۹/۰	۷/۹
D	۰/۰۰۰۴۴۲۱۷	۸۲/۰	۷/۳	۱۰/۷
E	۰/۰۰۰۴۶۸۲۶	۷۹/۵	۸/۷	۱۱/۸
G	۰/۰۰۰۴۳۰۶۲	۸۳/۴	۳/۴	۱۳/۱
H	۰/۰۰۰۴۲۹۱۷	۸۲/۵	۴/۸	۱۲/۷
I	۰/۰۰۰۴۵۵۵۸	۷۸/۷	۷/۱	۱۴/۲

جدول (۲) ترکیب آمیزه ها بر حسب ۱۰۰ واحد وزنی کائوچو (phr)

کد آمیزه	کلروبیوتیل	SBR-1712	NR-20	RBR-70
E	۴۰	۲۰	۲۰	۲۰
G	۲۰	۴۰	۲۰	۲۰
H	۲۰	۲۰	۴۰	۲۰
I	۲۰	۲۰	۲۰	۴۰

N-660=۴۵ ; Carbonate Calcium =۲۵;
Other=۱۰; Vultac5=۱/۲; MBTS=۱

معنی است که تعداد پیوندهای دوگانه کمتری در واکنش پخت شرکت می‌کنند که باعث کاهش دانسیته‌ی اتصالات عرضی با افزایش مقدار پرکننده می‌شود. علاوه بر این حضور پرکننده در بستر لاستیکی باعث می‌شود بخشی از اتصالات عرضی پلیمر- پلیمر به صورت پلیمر- پرکننده درآید، به عبارت دیگر بخشی از پیوندهای دوگانه موجود در لاستیک، برای ایجاد اتصال با سطح دوده در فرآیند پخت گاوگردی مصرف می‌شوند که در نهایت باعث کاهش دانسیته‌ی اتصالات عرضی می‌شوند. نتایج جدول ۳ این ادعا را ثابت می‌کند..

نتیجه گیری

نتایج نشانگر این است که الاستومرهای بیوتیلی باعث افزایش دانسیته اتصالات عرضی و پیوند های دی سولفیدی می شوند، همچنین افزایش میزان پرکننده، دانسیته اتصالات عرضی را کاهش می دهد

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از مسئولین شرکت کویر تایر بخاطر همکاری صمیمانه شان کمال تشکر و امتنان را دارند.

منابع

- [1] Valentín, J.L., Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules*, **2008**. 41(13): p. 4717-4729.
- [2] Flory P.J., principles of polymer chemistry, ithaca new York, cornell university press: **1953**
- [3] Dasan, K.P., Unnikrishnan G., and Purushothaman E., Solvent transport through carbon black filled poly(ethylene-co-vinyl acetate) composites. *eXPRESS Polymer Letters*, **2008**. 2: p. 382-390
- [4] Kiroski, D., The use of thiol-amine chemical probes in network characterisation of NBR vulcanizates. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1997**. 50(10): p. 716-720.

شکسته می شوند. باقرار دادن نمونه ها در محلول پروپان ۲- تیول و پایپریدین در حلال تولونن، اتصالات پلی سولفیدی شکسته شده و قرار دادن نمونه ها در محلول سیکلو هگزیل مرکاپتان اتصالات دی و پلی سولفیدی شکسته می شود سپس نمونه ها از محلول خارج شده و در آون در دمای ۱۰۰-۸۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۵ ساعت قرار گرفت تا محلول به طور کامل از نمونه ها خارج شود. پس از اینکه نمونه ها به حالت اولیه برگشتند، مجدداً با استفاده از آزمون تورم، دانسیته ی اتصالات عرضی نمونه ها تعیین شد و با مقایسه ی دانسیته ی اتصالات عرضی کل ، مقدار دانسیته ی اتصالات عرضی شکسته شده و به عبارتی سهم هر کدام از اتصالات عرضی مونو، دی و پلی سولفیدی تعیین شد.

نتایج و بحث

جدول (۳) اثر نوع کائوچو و پرکننده ها را بر دانسیته و نوع اتصالات عرضی نشان می دهد . آمیزه های حاوی مقادیر بیشتر کائوچوی کلروبیوتیل و RBR (کد E و I) از دانسیته اتصالات عرضی بالاتری برخوردارند. با افزایش کائوچو RBR ، درصد اتصالات عرضی مونو سولفیدی کاهش و درصد اتصالات عرضی دی سولفیدی افزایش یافته است.

درجه و درصد پیوندهای بین بستر لاستیکی و ذرات پرکننده، یک عامل کلیدی در تعیین درجه‌ی تقویت کنندگی یک لاستیک به حساب می‌آید. با افزایش مقدار پرکننده در فرمولاسیون، دانسیته اتصالات عرضی کاهش می‌یابد. بر اساس آزمون تورم با افزایش میزان پرکننده در لاستیک، از میزان تورم تعادلی کاسته می‌شود که علت این امر را می‌توان به اثر سدگری پرکننده در برابر نفوذ مولکول‌ها ارتباط داد. وجود ذرات نفوذناپذیر پرکننده در بستر پلیمری، سبب ایجاد مسیری پر پیچ و خم در برابر نفوذ حلال می‌شوند و همین امر سبب کاهش سرعت نفوذ و همچنین میزان تورم پلیمر می‌شود که در نهایت منجر به کاهش دانسیته‌ی اتصالات عرضی می‌شود [۴]. از دیدگاه دیگر، علت کاهش دانسیته‌ی اتصالات عرضی با افزایش مقدار پرکننده این است که با افزایش مقدار پرکننده، سهم لاستیک در فرمول بندی کاهش و این بدان

The effects of the compound composition on the swelling behavior of the product of the vulcanization of rubber pieces

Mohammad Ali Yaseri Nejad^a, Abdul Ali Nasiri^a, Mahdi Shiva^b, Ali nikakhtar^{a*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Birjand, 97175-615

^b Department of chemical engineering, Birjand university of technology, 9719866981

Abstract:

Feasible swelling test is the most popular and useful approach in determination of the crosslinking type and crosslinking density in polymers used in automobile tires. The description of swollen polymer networks is usually based on Flory-Rehner model. To investigate the effect of filler and elastomer type on crosslinking and crosslinking density, a number of compounds with different formulation were prepared and vulcanized. Then swelling test were performed on the cured compounds. The results show that when chlorobutyl rubber (CIR) and reclaim butyl rubber (RBR) contents are increasing, the crosslinking density is augmenting, but on increasing filler content, the crosslinking density is reducing.

Keywords: Swelling test; Flory-Rehner model; cross-link density; formulation

*Corresponding author: anikakhtar@birjand.ac.ir

آموزش شیمی کاربردی در ایران

نقی سعادتجو

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان.

چکیده: در مقاله حاضر به تاریخچه رشد و گسترش علوم در جهان و قرون مختلف اشاره و به دلایل عقب ماندگی شرق از غرب طی قرون وسطی تا عصر حاضر پرداخته شده است. بعد از قرن های متوالی سکون و رکود علوم و فنون در شرق و بویژه ایران به تحولاتی که توسط اشخاصی مثل امیرکبیر در آستانه انقلاب مشروطیت و تاسیس دارالفنون بوجود آمد اشاره گردیده است. شروع مراودات علمی و فرهنگی و اعزام دانشجویان ایرانی به فرنگ از اواخر دوره قاجار و تسهیل آن در دوران پهلوی اول و تشدید اعزام و رفتن دانشجویان و جوانان ایرانی برای ادامه تحصیل در دهه های چهل و پنجاه شمسی همراه با تشکیل اوپک و بالا رفتن قیمت نفت به سرانجام رسید. در همین راستا تغییر کشورهای مقصد عمدتاً از فرانسه و آلمان به کشورهای انگلیسی زبان مثل آمریکا، انگستان، کانادا و استرالیا برای ادامه تحصیل جوانان و دانشجویان ایرانی تحولات و تغییراتی در سیستم آموزش علوم در کل و در آموزش شیمی بویژه بوجود آورد. در ادامه به وقوع انقلاب اسلامی و تعطیلی دانشگاه ها و مراکز آموزشی و انقلاب فرهنگی و تشکیل ستاد انقلاب فرهنگی سابق (شورای عالی انقلاب فرهنگی فعلی) و یکی از ارکان مهم آن یعنی شورای عالی برنامه ریزی دروس و رشته های دانشگاهی می رسیدیم. نهایتاً در این مسیر به برنامه ریزی های اولیه در اوایل دهه شصت و در ادامه به ایجاد گرایش شیمی کاربردی رشته شیمی برای اولین بار در دانشگاه تبریز و سپس دانشگاه های دیگر پرداخته شده است.

واژه های کلیدی: آموزش شیمی، شیمی کاربردی، اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی، شورای عالی برنامه ریزی.

مقدمه

جزیره هند و بویژه ایران گردید. بالاخره بعد از قرن ها سکوت، رکود، حکومت های ملوک الطوائفی و جنگ های خانمانسوز، بی خبری از جهان خارج حاکمیت فرهنگ ایلاتی جایگزین گفتار نیک، کردار نیک و کردار نیک گردید. و این روند ادامه پیدا کرد تا انقلاب مشروطیت. یکی از فرزندان خلف ایران زمین که در آستانه مشروطیت قدم های تعیین کننده ای برداشت صدراعظم فهیم و شجاع و مدیر ناصرالدین شاه، امیرکبیر بود و از خدمات بارز ایشان تاسیس دارالفنون است که تحول سترگ و بزرگ انتقال مکتب خانه های قدیم و سنتی به مدارس نوین و به

وقوع رنسانس فرهنگی در غرب و به دنبال آن انقلاب های صنعتی و اجتماعی در فرنگ، جابجایی شدیدی در همه موارد بین غرب و شرق بوجود آورد. بدیهی است این روند در مدت کوتاهی بوجود نیامد و قرن ها طول کشید تا این تغییرات اساسی بوجود آید. البته در ایران عوامل داخلی و خارجی تعیین کننده ایی موجب تسریع این تحولات گردید. از جمله حملات تعیین کننده اعراب و مغولان و اتفاقات بعدی موجب عقب ماندگی همه جانبه شرق و کشورهای تعیین کننده ایی مثل چین، مصر شبه

کرده و سپس به شیمی پیوسته بودند و بعضا از معلمان مدارس متوسطه بوده که بعد از ادامه تحصیل در شیمی به موسسات آموزش عالی و دانشگاه ها آمده بودند. طبیعی بود که حاکمیت این شیمیدانان نسل اول و بعضا دوم ردپای خود را در تمام شونات آموزشی شیمی به روش فرانسوی را گذاشته بود. البته این روند در تمام کشورهای دنیا با حدت و شدت متفاوت ادامه داشت تا اینکه مشخصا زبان انگلیسی جایگزین زبان فرانسه در علوم گوناگون از جمله شیمی می گردد. و لذا دانشگاه های کشورهای انگلوساکسون مخصوصا بعد از جنگ جهانی دوم دست بالا را گرفتند بدیهی است نقش ایالات متحده آمریکا در این میان تعیین کننده بوده و است.

اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی و نقش آن در توسعه شیمی کاربردی

هر چند که تاسیس این اتحادیه بسال ۱۹۱۹ بر می گردد. اما به مرور زمان و عملا بعد از سپری شدن سیستم آموزش فرانسوی و جایگزین آن با سیستم انگلوساکسونی به جایگاه اول و بویژه در نامگذاری ترکیبات شیمیایی ارتقا پیدا کرد. در کنار فعالیت های مختلف این اتحادیه اهمیت دادن به شیمی کاربردی و رشته های گوناگون و گستره وسیع آن است. مبارزه برای بجا انداختن سیستم جدید با قدیم مخصوصا در نامگذاری های ترکیبات شیمیایی (مثل متانول بجای متیلک اسید) در ایران خود داستان جداگانه ایی دارد که خود حدیث مثنوی صد من خواهد بود. چه خون دل هایی که اساتید جوان و به روز شده در برابر اساتید قدیمی خوردند و اما به احترام آنان دم فرو بستند.

ایجاد و آموزش شیمی کاربردی در کشور

کشمکش و جدال فکری و علمی در دهه پنجاه شمسی بین دو نسل شیمیدانان ادامه داشت و بعد از انقلاب و بازگشایی دانشگاه ها نیز کم و بیش تداوم یافت. تا اوایل دهه شصت و تاسیس ستاد انقلاب فرهنگی و شورایی عالی برنامه ریزی.

اولین جلسات کمیته برنامه ریزی شیمی کاربردی کشور بسال ۶۴-۱۳۶۳ در دانشگاه تبریز با همکاری انجمن شیمی و مهندسی شیمی وقت (انجمن شیمی ایران فعلی) بر گذار گردید و برنامه ریزی گرایش شیمی کاربردی رشته شیمی شروع گردید.

روز آن زمان است. به هر حال اولین اقدامات شجاعانه برای آموزش مدرن در کشور با ایجاد دارالفنون شروع گردید. انقلاب مشروطه با تمام نواقصی و شکست هایی که داشت درهای تعامل و ارتباط با دنیای خارج مخصوصا جهان پیشرفته را باز کرد. از جمله این ارتباطات، مراودات علمی و فرهنگی با دنیای پیشرفته ایی که پشتوانه رنسانس فرهنگی و انقلابات موفق اجتماعی مثل انقلاب کبیر فرانسه و صنعتی انگلستان را پشت سرش داشته است.

روند آموزش علم در کشور

تاسیس دارالفنون با پشتوانه انقلاب مشروطیت منجر به تاسیس دانشگاه تهران و دانشگاه های دیگر گردید. این روند با ارسال دانشجویان به کشورهای بزرگ و پیشرفته زمان خود مثل روسیه تزاری، فرانسه و آلمان و.... گردید. اولین سری از دانشجویان که بصورت سیستماتیک به این کشورها و عمدتا به فرانسه (فرنگ) اعزام گردیدند. لذا با برگشت این فارغ التحصیلان به کشور آموزش علوم مدرن و جدید از جمله شیمی آغاز گردید و بدین وسیله قدم های اولیه و اساسی برای تغییر کیمیاگری به شیمی مدرن آغاز گردید. با ناریخچه ایی که ذکرش رفت تحول کیمیاگری با تاخیر دو سه قرن از اواخر قرن نوزدهم در کشور شروع گردید. آنچه که طبیعی بود حاکمیت و سردمداری برگشته های عمدتا از فرانسه ورد پای آنها در علوم مدرن از جمله در شیمی در مراکز آموزشی و پژوهشی و دانشگاه ها و ... بود که به نوعی تا دهه چهل و پنجاه شمسی در کشور ادامه داشت.

روند آموزش شیمی در کشور

با شروع صنعتی شدن کشور و اظمهلال دوران فودالی و بویژه بعد از کودتای ۲۸ مرداد و مشخصا تاسیس اوپک و صعود یکباره قیمت نفت، ارتباطات همه جانبه کشور بویژه روابط علمی و اعزام میلیون ها دانشجو به خارج مخصوصا کشورهای غرب و مخصوصا کشورهای انگلوساکسون توسعه شدیدی پیدا کرد و مشخصا در دو دهه چهل و پنجاه شمسی شدت فراوان و سرعت زیادی گرفت.

اساتید اولیه علوم تجربی و شیمی تا دهه پنجاه اغلب فارغ التحصیلان فرانسه بودند و عمدتا در گرایش داروسازی تحصیل

شیمی معدنی، شیمی فیزیک و شیمی کاربردی به صورت عمیق تری با بخشی از علم شیمی آشنا می گردند تا در آینده بتوانند مرزهای دانش شیمی را گسترش دهند.

هدف از وجود رشته شیمی در دانشگاه

هدف از این دوره تربیت کارشناسانی است که در زمینه های آموزش در دبیرستان، تربیت کمک پژوهشگر، آماده کردن دانشجویان برای ورود به دوره های کارشناسی ارشد و دکتری به منظور تامین کادر آموزشی، پژوهشی مورد نیاز دانشگاه ها و موسسات تحقیقاتی، کارشناسان مورد نیاز صنایع شیمیایی و بی نیازی از کارشناسان خارجی بتوانند از عهده برآیند. دوره دارای دو گرایش: شیمی کاربردی، شیمی محض است داوطلب باید در دروس شیمی، فیزیک و ریاضی دبیرستان قوی بوده، علاقه، انگیزه و روحیه کاوشگری لازم را دارا باشد. دروس به صورت عمومی، پایه، الزامی (مشترک بین دو گرایش) و اختصاصی ارائه می شود. بعضی دروس الزامی عبارت است از: شیمی آلی، شیمی تجزیه، شیمی فیزیک، شیمی معدنی، معادلات دیفرانسیل. علاوه بر این دروس ۳۲ واحد درسی در هر گرایش وجود دارد. در شاخه شیمی کاربردی و شیمی محض ۲۰ واحد از این ۳۲ واحد انتخابی است. اما دو گرایش محض و کاربردی چه تفاوتی با یکدیگر دارند؟ در گرایش محض مبنای کار علم شیمی است و دانشجو درباره چهار گرایش اصلی علم شیمی که عبارتند از: شیمی آلی، معدنی، تجزیه و شیمی فیزیک دروسی را مطالعه می کند. اما در شیمی کاربردی، دانشجو یکسری از دروس مربوط به مهندسی شیمی مثل اصول صنایع شیمیایی و تصفیه آب و فاضلاب را نیز می گذراند. تفاوت این دو گرایش در نحوه نگرش آنها به علم شیمی است چون شیمی کاربردی نگرشی کاربردی به علم شیمی دارد و می خواهد از آموخته های شیمی در صنعت استفاده کند و به همین دلیل فارغ التحصیلان این گرایش با مفاهیمی که در صنایع شیمی مطرح است آشنایی بیشتری داشته و بهتر جذب بازار کار می شوند اما هدف شیمی محض پرورش دانشجویانی است که کارهای تحقیقاتی انجام بدهند و با تحصیل در دوره فوق لیسانس و دکتری به حل مسائل و ناشناخته های علمی شیمی بپردازند. از همین رو درس های نظری گرایش شیمی محض بیشتر

در همین جا باید به نقش مهم و سازنده همکار عزیز و گرامی مرحوم پروفسور نظام الدین دانشور اشاره کرد که برای اولین بار در کشور ایجاد شیمی کاربردی در دانشگاه تبریز به وقوع پیوست و اینک دانشگاه تبریز بعنوان قطب اصلی و مهم رشته شیمی و گرایش شیمی کاربردی کشور محسوب می گردد.

برنامه ریزی برای آموزش شیمی کاربردی

شیمی مطالعه ساختار، خواص، ترکیبات و تغییر شکل مواد است. این علم به عناصر شیمیایی و ترکیبات شیمیایی که شامل اتم ها، مولکول ها و برهم کنش میان آنهاست. ارتباط دارد، این علم قدمتی طولانی دارد و همیشه در زندگی انسان ها مورد توجه بوده است رشته شیمی در سطح کارشناسی به بررسی و مطالعه اجمالی ترکیب، ساختار و ویژگی های ماده و همچنین کنترل آزمایشگاهی فرآیندهای شیمیایی می پردازد. در واقع رشته شیمی دارای دو بخش علم شیمی یا شیمی محض و شیمی کاربردی و صنایع شیمی است که علم شیمی به عنوان یکی از علوم پایه زیربنای علوم مختلفی همچون بیولوژی، بیوتکنولوژی، پزشکی، دندانپزشکی، داروسازی و رشته های متعدد مهندسی است. اما صنایع شیمیایی عبارت است از صنایعی که در آنها فرایندهای شیمیایی انجام می گیرد؛ یعنی اقسام مواد اولیه تبدیل به محصولات جدید می گردد که خواص این محصولات تا حدودی با مواد اولیه متفاوت است شیمی کاربردی نگرشی کاربردی به علم شیمی دارد و می خواهد از آموخته های شیمی در صنعت استفاده کند و به همین دلیل فارغ التحصیلان این گرایش با مفاهیمی که در صنایع شیمی مطرح است آشنایی بیشتری داشته و بهتر جذب بازار کار می شوند در ادامه برای آشنایی بیشتر متقاضیان انتخاب رشته کنکور و نیز افرادی که در بازار کار و استخدام به دنبال آینده شغلی بهتری هستند، اطلاعات بیشتری شامل: برنامه درسی (سرفصل) و تعداد واحد ها، دانشگاه های دارای رشته شیمی کاربردی، معرفی رشته های ارشد و دکتری شیمی (به منظور ادامه تحصیل در مقاطع بالاتر آموزش عالی) و معرفی فرصت شغلی و بازار کار این رشته ارائه می شود.

در سطح کارشناسی ارشد و دکتری نیز دانشجویان در گرایش های تخصصی این رشته که عبارتند از: شیمی آلی، شیمی تجزیه،

۲	۱ درس از دروس انقلاب اسلامی
۲	۱ درس از دروس آشنایی با منابع اسلامی
۲	۱ درس از دروس تاریخ و تمدن اسلامی
۳	ادبیات فارسی
۳	زبان عمومی
۱	تربیت بدنی ۱
۱	تربیت بدنی ۲
۲۰	جمع بندی

از دروس کاربردی آن است. هرچند که شیمی محض بیشتر به تئوری های عمیق تر شیمی می پردازد و شیمی کاربردی با ارائه یک سری واحدهای کاربردی، ارتباط نزدیک تری با صنعت دارد، اما این دو گرایش در سطح لیسانس فرق زیادی با یکدیگر ندارند و اگر کسی مایل باشد از هر دو گرایش اطلاع داشته باشد، می تواند در دروس اختیاری، بعضی از واحدهای اختصاصی گرایش دیگر را انتخاب کند. شیمی کاربردی حد فاصل بین شیمی محض و رشته های مهندسی شیمی است که فارغ التحصیلان می توانند در صنایع مختلف شیمیایی مانند چرم، رنگ، پلیمر، صنایع داروسازی و ... مشغول به کار شوند و طبیعی است هر چه علم پیشرفته تر باشد نیاز به این دانشجویان و فارغ التحصیلان بیشتر است. این گرایش در مقایسه با شیمی محض گرایش جدیدتری بوده و در مقطع لیسانس در تعداد واحد های کمی با شیمی محض متفاوت است به طوری که دانشجویان هر دو رشته به صورت مشترک در امتحان کارشناسی ارشد شرکت می کنند و تنها دفترچه دیگری برای درس های اختصاصی شیمی کاربردی در نظر گرفته شده است. این دروس شامل اصول محاسبات شیمی، شیمی صنعتی ۱ و ۲، خوردگی و تصفیه آب است. در مقطع فوق لیسانس شیمی کاربردی به صورت تخصصی تر تدریس می گردد.

جدول ۲- پایه شیمی کاربردی

تعداد واحد	نام درس
۸	ریاضی عمومی ۱ و ۲
۲	آزمایشگاه فیزیک پایه ۱ و ۲

جدول ۱- دروس عمومی شیمی کاربردی

تعداد واحد	نام درس
۴	۲ درس از مبانی نظری اسلام
۲	۱ درس از دروس اخلاق اسلامی

۲	آزمایشگاه شیمی تجزیه ۲
۳	شیمی تجزیه دستگاهی
۲	آزمایشگاه شیمی تجزیه دستگاهی
۳	شیمی فیزیک ۱
۳	طیف سنجی مولکولی
۳	شیمی معدنی ۱
۱	آزمایشگاه شیمی معدنی ۱
۴	شیمی معدنی ۲
۱	آزمایشگاه شیمی معدنی ۲
۲	زبان تخصصی شیمی
۲	کاربرد طیف سنجی در شیمی آلی
۳	مبانی شیمی کوانتومی
۴	مبانی کامپیوتر و برنامه نویسی
۱	روش استفاده از متون علمی شیمی
۵۹	جمع

جدول ۴- دروس الزامی اختصاصی شیمی کاربردی

تعداد واحد	نام درس
۱	کارگاه یا شیشه گری
۳	اصول محاسبات شیمی صنعتی

۲	آزمایشگاه شیمی عمومی ۲ا
۸	فیزیک پایه ۲ا
۶	شیمی عمومی ۲ا

جدول ۳- دروس الزامی مشترک شیمی کاربردی

تعداد واحد	نام درس
۳	معادلات دیفرانسیل
۳	شیمی آلی ۱
۱	آزمایشگاه شیمی آلی ۱
۱	آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱
۳	شیمی فیزیک ۲
۱	آزمایشگاه شیمی فیزیک ۲
۳	شیمی آلی ۲
۱	آزمایشگاه شیمی آلی ۲
۳	شیمی آلی ۳
۳	شیمی تجزیه ۱

ادامه جدول ۳- دروس الزامی مشترک شیمی کاربردی

تعداد واحد	نام درس
۱	آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱
۲	شیمی تجزیه ۲

۳	شیمی و تکنولوژی نفت
۱	آزمایشگاه خوردگی فلزات
۴	مبانی شیمی پلیمر
۲	کاربرد الکترونیک در شیمی
۳	تمرین پژوهش

۲	شیمی صنعتی ۲
۳	اصول تصفیه آب و پساب های صنعتی
	کارآموزی تابستانی، گزارش نویسی و سمینار
۱	گرافیک و نقشه خوانی
۳	شیمی صنعتی ۱
۲	آزمایشگاه شیمی صنعتی
۲	خوردگی فلزات

جدول ۶- دانشگاه هایی که در رشته شیمی کاربردی پذیرش دارند (بر اساس دفترچه کنکور ۹۳)

نام دانشگاه	نام دانشگاه
دانشگاه یاسوج	دانشگاه ارومیه
دانشگاه فردوسی	دانشگاه تبریز
مجتمع آموزش عالی گناباد	دانشگاه دامغان
دانشگاه تهران	دانشگاه زنجان
دانشگاه رازی کرمانشاه	دانشگاه شهید باهنر کرمان
دانشگاه سمنان	دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
دانشگاه شهید چمران اهواز	دانشگاه گلستان
دانشگاه قم	دانشگاه محقق اردبیلی

ادامه جدول ۶- دانشگاه هایی که در رشته شیمی کاربردی پذیرش دارند (بر اساس دفترچه کنکور ۹۳)

نام دانشگاه	نام دانشگاه
دانشگاه بوعلی سینا	دانشگاه گیلان

جدول ۵- دروس اختیاری شیمی کاربردی

نام درس	تعداد واحد
الکتروشیمی صنعتی	۳
شیمی صنایع معدنی	۳
شیمی و تکنولوژی مواد غذایی	۳
شیمی و تکنولوژی چرم	۳
شیمی و تکنولوژی پلیمر	۲
مبانی شیمی کوانتومی	۳

ادامه جدول ۵- دروس اختیاری شیمی کاربردی

نام درس	تعداد واحد
شیمی محیط زیست	۲
شیمی و تکنولوژی رنگ	۳

دانشگاه اراک	دانشگاه رازی کرمانشاه	دانشگاه خوارزمی	دانشگاه مراغه
دانشگاه یزد	دانشگاه سمنان	دانشگاه زابل	دانشگاه اراک
دانشگاه الزهرا	دانشگاه شهید چمران اهواز	دانشگاه سیستان و بلوچستان	دانشگاه یزد
دانشگاه بوعلی سینا	دانشگاه قم	دانشگاه صنعتی اصفهان	دانشگاه الزهرا
دانشگاه خوارزمی	دانشگاه گیلان	دانشگاه شهید مدنی	دانشگاه کاشان
دانشگاه ملایر	دانشگاه زابل	دانشگاه بیرجند	دانشگاه مازندران
دانشگاه کوثر بجنورد	دانشگاه سیستان و بلوچستان	دانشگاه شهید بهشتی	دانشگاه ملایر
دانشگاه بیرجند	دانشگاه کردستان		
مجمع آموزش عالی فاطمیه نهاوند	دانشگاه کاشان		
	دانشگاه مازندران		

جدول ۷- دانشگاه هایی که در رشته شیمی کاربردی پذیرش دارند (بر اساس دفترچه کنکور ۹۴)

نام دانشگاه	نام دانشگاه
دانشگاه گلستان	دانشگاه ارومیه
دانشگاه محقق اردبیلی	دانشگاه تبریز
دانشگاه یاسوج	دانشگاه دامغان
دانشگاه فردوسی	دانشگاه زنجان
مجمع آموزش عالی گناباد	دانشگاه شهید باهنر کرمان
دانشگاه اصفهان	دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی

جدول ۸- دانشگاه هایی که در رشته شیمی کاربردی پذیرش دارند (بر اساس دفترچه کنکور ۹۵) (غیر از دانشگاه پیام نور، موسسات غیرانتفاعی و دانشگاه آزاد)

نام دانشگاه	نام دانشگاه
دانشگاه دامغان	دانشگاه ارومیه
دانشگاه زنجان	دانشگاه تبریز

ادامه جدول ۷- دانشگاه هایی که در رشته شیمی کاربردی پذیرش دارند (بر اساس دفترچه کنکور ۹۴)

نام دانشگاه	نام دانشگاه
دانشگاه مراغه	دانشگاه تهران

ادامه جدول ۸- دانشگاه هایی که در رشته شیمی کاربردی پذیرش دارند (بر اساس دفترچه کنکور ۹۵) (غیر از دانشگاه پیام نور، موسسات غیرانتفاعی و دانشگاه آزاد)

نام دانشگاه	نام دانشگاه

نام دانشگاه	نام دانشگاه	دانشگاه سمنان	دانشگاه شهید باهنر کرمان
دانشگاه مازندران	دانشگاه زابل	دانشگاه شهید چمران اهواز	دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی
دانشگاه ملایر	دانشگاه سیستان و بلوچستان	دانشگاه قم	دانشگاه گلستان
دانشگاه ولیعصر	دانشگاه کردستان	دانشگاه گیلان	دانشگاه محقق اردبیلی
دانشگاه صنعتی ارومیه	مجتمع آموزش عالی فاطمیه نهاوند	دانشگاه مراغه	دانشگاه یاسوج
دانشگاه خاتم الانبیا	دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی	دانشگاه اراک	دانشگاه فردوسی
دانشگاه بیرجند	دانشگاه کاشان	دانشگاه یزد	مجتمع آموزش عالی گناباد
		دانشگاه الزهرا	دانشگاه جیرفت
		دانشگاه حکیم سبزواری	دانشگاه شهید بهشتی
		دانشگاه شهید مدنی	دانشگاه صنعتی اصفهان
		دانشگاه جندی شاپور	دانشگاه صنعتی شریف
		دانشگاه لرستان	دانشگاه اصفهان
		دانشگاه بوعلی سینا	دانشگاه تهران
		دانشگاه خوارزمی	دانشگاه رازی کرمانشاه

ادامه جدول ۸- دانشگاه هایی که در رشته شیمی کاربردی پذیرش دارند (بر اساس دفترچه کنکور ۹۵) (غیر از دانشگاه پیام نور، موسسات غیرانتفاعی و دانشگاه آزاد)

سنتز و بررسی خواص نانوکامپوزیتهای پلی آمیدی جدید با استفاده از هیدروکسیدهای لایه ای مضاعف (LDH) سه تایی اصلاح شده با مشتقات آزو

نعمت الله بساکی^۱، علی کاکانژادی فرد^{۱*}، میثم شعبانیان^۲، خلیل فقیهی^۳

- ۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران
- ۲- گروه شیمی و مهندسی شیمی، موسسه تحقیقاتی استاندارد، کرج، ایران
- ۳- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

چکیده:

ابتدا دی نیترو N,N -بیس (۴-نیتروفنیل) آکریدین-۹-آمین، با استفاده از ۱ مول ۴-آمینو آکریدین و ۲ مول ۴-فلوئورو نیتروبنزن در حضور سزیم فلوراید در حلال دی متیل سولفوکسید سنتز شد سپس دی آمین از احیای دی نیترو توسط پالادیوم چارکل و هیدرازین حاصل گردید. پلی آمید با استفاده از دی آمین و آزلیک اسید سنتز شد. نانوذرات سه تایی هیدروکسیدهای لایه ای مضاعف سه تایی (LDH) با استفاده از فلزات آلومینیوم، روی و منیزیم ساخته شده و با مشتقات آزویی اصلاح گردید. سپس نانوکامپوزیتهای ۳٪ و ۶٪ تهیه شدند. ساختار و خواص تمامی نانوکامپوزیت ها از طریق طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیس هسته ای (^1H-NMR)، ویسکوزیته درونی، تست حلالیت، تست UV-Vis و XRD مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی آمید، هیدروکسیدهای لایه ای مضاعف

مقدمه

اصلی استفاده از آنها در صنایع خودروسازی، ساخت مدارهای الکترونیکی، قطعات هواپیما، سفینه های فضایی، لباس های ضد گلوله، فیلم های پایدار گرمایی، تهیه پلاستیک های مهندسی، چسب، فوم ها، روکش تانک ها و موشک ها و مصالح ساختمانی است. اخیراً از پلی آمیدهای آروماتیک در ساخت مواد با خاصیت ضد آتش گیری نیز استفاده شده است. اضافه شدن نانو ذرات به پلی آمید ها در سالهای اخیر باعث بهبود خواص یاد

نیاز روز افزون به پلیمرهای مقاوم در برابر حرارت، ضربات مکانیکی، مقاوم به خوردگی و باعث استفاده از پلی آمیدهای آروماتیک به عنوان یکی از پرکاربردترین پلیمرهای صنعتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مقاوم بودن در برابر حرارت بالا، سبک بودن و ویژگی های منحصر بفرد این ترکیبات دلیل

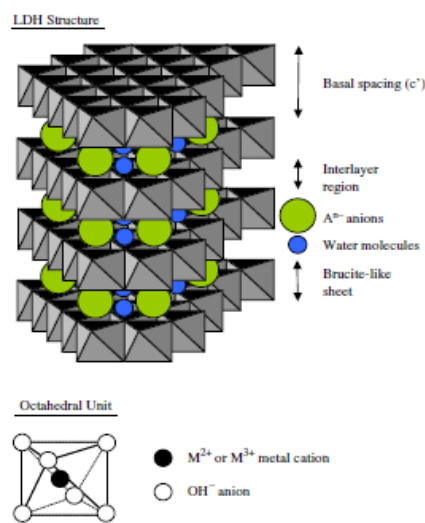
استفاده گسترده از LDH ها به عنوان پرکننده در نانو کامپوزیت های پلیمری در حال افزایش است. در سالهای اخیر کاربرد LDH ها در افزایش خواص ضد آتش در پلیمرها زیاد شده است که دلیل آن وجود آب در ساختار بین لایه ای این ترکیبات، غیر سمی بودن و ساختار لایه ای آنهاست. (۵) ترکیبات طبیعی کلی مانند مورمولینت و ... دارای پایداری گرمایی بالایی هستند و باعث کاهش اشتعال پذیری و افزایش مقاومت گرمایی در پلیمر می گردند اما در مقایسه با LDH از مزیت کمتری برخوردارند زیرا در دمای بالا دارای تجزیه گرمایی هستند. مزیت دوم LDH ها سمیت بسیار پایین تر دود حاصل از سوختن این ترکیبات است (۶).

جهت قرار دادن پلیمر در فضای بین لایه ای LDH لازم است که فاصله بین لایه های آنها افزایش یابد تا پلیمر بهتر بتواند در بین لایه ها قرار گیرد. گروههای آنیونی متفاوتی از قبیل: نمک اسیدهای چرب (۷)، سولفونها (۸)، فسفاتها (۹) و ... می توانند LDH را اصلاح کرده و فاصله بین لایه ها را جهت پخش بهتر پلیمر افزایش دهند. استفاده از آنیونهای دارای گروههای رنگی آزو علاوه بر افزایش مقاومت حرارتی و بهبود خواص ضد آتش (۱۰) باعث افزایش میزان ذخیره سازی و سرعت انتقال داده ها در سیستمهای الکترونیکی (۱۱) می گردد.

بررسی اثر نانوذرات LDH بر روی پلیمرهایی از قبیل: پلی پروپیلن (۱۲)، پلی متیل متا آکریلات (۱۳)، پلی وینیل الکل (۱۴) و ... گزارش شده است اما در خصوص پلی آمیدها تحقیقات زیادی انجام نشده است. اگر چه بیشتر کارهای صورت گرفته بر روی هیدروکسیدهای لایه ای مضاعف دو تایی انجام شده است.

در این مقاله سعی شده است تا با جمع آوری عواملی مانند حضور گروههای آزوپی و استفاده از LDH های سه تایی و ... در سنتز پلی آمیدهای جدید خواص حرارتی و مکانیکی پلی آمیدها

شده در این ترکیبات گردیده و کارایی آنها را افزایش داده است. بنابراین هدف ما در این کار تهیه پلی آمیدهای جدید با خصوصیات بالا به عنوان ماتریکس پلیمری و استفاده از نانو ذرات هیدروکسیدهای لایه ای مضاعف (LDH) به عنوان پرکننده در سنتز نانو کامپوزیت ها می باشد. قرار دادن گروههای آزو در ساختار پلیمر و اصلاح کننده LDH و همچنین بکارگیری از هیدروکسیدهای لایه ای مضاعف سه تایی از مزیت های این کار تحقیقاتی است. هیدروکسیدهای لایه ای مضاعف (LDH)s ترکیباتی میزبان- میهمان شامل هیدروکسید فلزات دارای بار مثبت در لایه ها و آنیونها و ملکولهای آب در فضای بین لایه ای هستند. فرمول عمومی آنها به صورت $[M^{2+}_x M^{3+}_{1-x} (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O$ می باشد که M^{2+} و M^{3+} فلزات ۲ و ۳ ظرفیتی و A^{n-} آنیونها هستند (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار کلی LDH

کاربرد گسترده این ترکیبات به عنوان کاتالیست (۱)، پزشکی (۲)، حذف آنیونهای سمی در صنعت (۳)، نانو کامپوزیت های پلیمری (۴) و ... اهمیت این ترکیبات را افزایش داده است. به دلیل تطبیق پذیری بهتر در کامپوزیتها، دانسیته بار خوب و برهمکنش چندتایی با ماتریکس در مقایسه با کلی طبیعی،

۲-۲- ساخت N,N-بیس(۴-نیتروفنیل)آکریدین-۹-آمین (۱)

در یک بالن ته گرد ۰.۵ سی سی، مقدار ۰.۰۵ مول (۶.۸۱ گرم) ۹-آمینوآکریدین، ۰.۱ مول (۱۴.۱۱ گرم) ۴-فلوئورو نیتروبنزن، ۰.۱ مول (۱۵.۲۰ گرم) و ۱۰۰ سی سی دی متیل سولفوکسید خشک (DMSO) ریخته و برای ۱۸ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد رفلاکس می کنیم. پس از سرد شدن مخلوط را در یک بشر ریخته و به نسبت ۲:۳ آب و اتانول به آن اضافه می کنیم. رسوبات بدست آمده را صاف کرده و خشک می کنیم. راندمان واکنش ۸۲٪ و نقطه ذوب آن محصول زرد رنگ $30.2-30.4^{\circ}\text{C}$ است. داده های FT-IR ترکیب دی آمین به صورت زیر است.

FTIR (KBr): 3065(C-H stretch), 1579, 1340 (NO₂ stretch), 1599, 1494 (arom C=C), cm⁻¹.

۲-۳- سنتز N¹-(آکریدین-۹-یل)-N¹-آمین (۲)

در یک بالن ۱۰۰ سی سی، مقدار ۰.۵ گرم از نمونه، ۰.۰۷۵ گرم از Pd/C (۱۰٪)، ۴ سی سی هیدرازین و ۷۵ سی سی اتانول به آن اضافه شد. محلول به مدت ۵ ساعت رفلاکس شده و سپس به صورت داغ داغ صاف شده است تا Pd/C (پالادیوم چارکل) خارج شود.

پس از آن محلول را حرارت داده تا تغلیظ شود و در یخچال قرار گرفته تا رسوبات آن تشکیل شود. رسوب تشکیل شده که به رنگ ارغوانی است، دی آمین، می باشد. راندمان واکنش ۸۵٪ و نقطه ذوب محصول $328-330^{\circ}\text{C}$ می باشد.

داده های FT-IR و H-NMR ترکیب دی نیترو به شکل زیر است.

FTIR (KBr): 3394 (N-H stretch), 3036 (C-H stretch), 756. cm⁻¹.

را افزایش داده و باعث کاهش اشتعال پذیری و توسعه کاربردهای آنها گردد.

بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی:

مواد مصرفی از شرکت های شیمیایی Aldrich, Merck و Fluka خریداری شدند

۲-۲- دستگاه ها و تجهیزات:

طیف های مغناطیسی هسته ای ¹H-NMR و ¹³C-NMR با میدان مغناطیسی ۳۰۰MHz توسط دستگاه Bruker AV در حلال (DMSO-d₆) ثبت گردید.

طیف های جذب مادون قرمز توسط دستگاه Galaxy series FT-IR 5000 ثبت شده است. طیف های جامدات از طریق قرص KBr گرفته شده است.

گرانروی درونی^۱ به وسیله دستور کارهای استاندارد و با ویسکومتر استاندارد Technico Merk اندازه گیری شده است. نقاط ذوب توسط دستگاه Digital Melting Point Apparatus اندازه گیری شده است. تجزیه حرارتی وزن سنجی^۲ (TGA) و مشتق حرارتی^۳ (DTG) پلیمرها تحت اتمسفر نیترژن توسط دستگاه PERKIN ELMER ساخت کشور آمریکا در پژوهشکده پوشش پتروشیمی اراک ثبت گردید.

بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس^۴ (XRD) نانوکامپوزیت ها، توسط دستگاه 3064 Pert Pw X" در دانشگاه اراک انجام شد. برای خشک کردن پلیمرها و حرارت دادن نانوکامپوزیت های تهیه شده در فشار کاهش یافته از دستگاه آون خلأ مدل Memert 400 استفاده شد.

^۱. Derivatives of Thermal Gravimetric

^۴. X-Ray Diffraction

^۱. Inherent Viscosity

^۲. Thermal Gravimetric Analyzer

جهت سنتز LDH اصلاح شده با ترکیبات دی آزو، همین روش به کار برده شد با این تفاوت که به ۱۰۰ سی سی آب مقطر، مقدار ۶,۷۲ گرم ۴-((هیدروکسی فنیل)دی آزینیل)بنزن سولفونات (SHDBS) اضافه شد (LDH-SHDBS).

۶-۲- ساخت نانو کامپوزیت

حال زنجیره های پلیمری تشکیل شده و در بین ذرات نانو (LDH) قرار گرفتند. نسبتهای ۳٪ و ۶٪ جهت ساخت نانو کامپوزیتها انتخاب شدند لذا به ترتیب مقدر ۰,۰۰۳ و ۰,۰۰۶ گرم از نانوذره اصلاح شده را در دو بالن ۵۰ سی سی ریخته و پس از اضافه کردن ۵ سی سی DMF در حمام التراسونیک دیسپرس کنید مقدار ۱ گرم پلیمر در ۵ سی سی DMF حل کنید و به بالن اضافه کنید. به طور متوالی نمونه ها را نیم ساعت هم بزنید و نیم ساعت دیسپرس کنید این کار را چندین بار انجام دهید. سپس مخلوط واکنش ۲۴ ساعت دیگر هم زده شد. پس از گذشت این زمان، مخلوط واکنش که به رنگ قهوه ای تیره بود، درون ظرف پتری دیش ریخته و درون آون خلأ، تحت فشار کاهش یافته ۲۰۰ میلی بار و با برنامه دمایی ۲ ساعت در ۸۰°C، ۲ ساعت در ۱۱۰°C، ۲ ساعت در ۱۷۰°C و ۲ ساعت در ۲۰۰°C حرارت داده شد و نانو کامپوزیت پلی آمید/LDH به صورت فیلم شکننده و به رنگ قهوه ای تهیه شد.

نتایج و بحث

ترکیب دی نیترو ۱ از واکنش بین ۹-آمینوآکریدین و ۴-فلوئورو نیتروبنزن در حضور سزیم فلوراید و حلال دی متیل سولفو کسید خشک تهیه شد. سپس از احیای دی نیترو در حضور پالادیم چارکل و هیدرازین دی آمین ۲ سنتز گردید (شکل ۲).

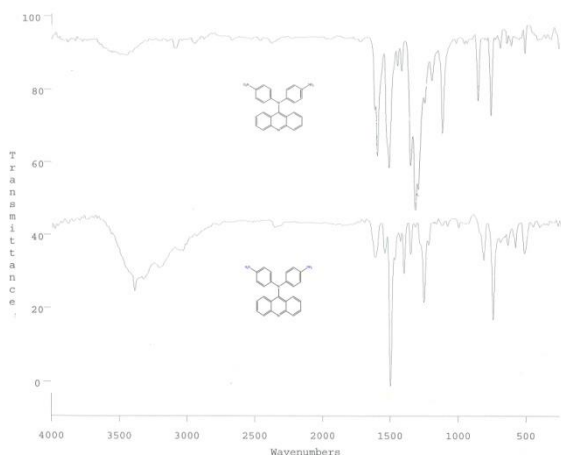
$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS): 4.8 (s, 4H), 6.4 (d, 4H), 6.6 (d, 4H), 7.4 (t, 2H), 7.7 (t, 2H), 8.0 (d, 2H) and 8.1 (d, 2H) ppm.

۴-۲- سنتز پلی آمید

مقدار ۰/۶۴ میلی مول آزلیک اسید و ۰,۶۴ میلی مول N^1 - (آکریدین-۹-یل)- N^1 - (۴-آمینوفنیل)بنزن-۱-۴-دی آمین را در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته و به محتویات بالن ۰/۱ گرم (۰/۹ میلی مول) کلرور کلسیم، ۰/۸ میلی لیتر تری فنیل فسفیت، ۱/۵ میلی لیتر N -متیل-۲-پیرولیدون (NMP) و ۳ قطره پیریدین اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۰ رفلاکس گردید. بعد از سرد شدن مخلوط، آن را درون بشر حاوی ۲۵ میلی لیتر متانول ریخته و کمی به هم می زنیم. در ادامه پلیمر تهیه شده را چندین مرتبه با متانول داغ شسته و رسوب توسط آون خلأ خشک شد.

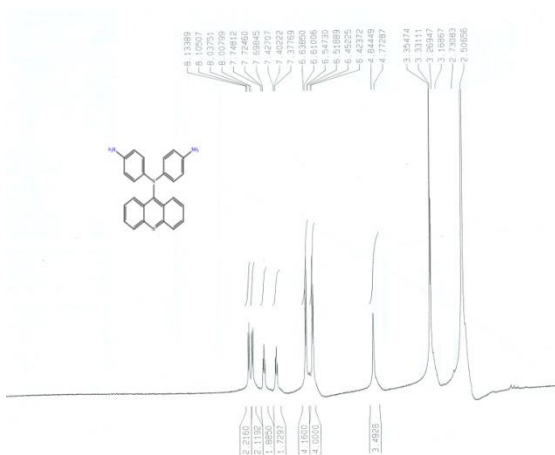
۵-۲- سنتز نانوذرات LDH:

تهیه هیدروکسید لایه ای مضاعف سه تایی به روش هم رسوبی مطابق روش زیر تهیه گردید. در یک بشر ۱۰۰ سی سی مقدار ۲,۵۶ گرم نیترات منیزیم ۶ آبه، ۸,۹۲ گرم نیترات روی ۶ آبه و ۷,۵۰ گرم نیترات آلومینیوم ۹ آبه در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. در ظرفی دیگر حدود ۱۰۰ سی سی از NaOH، ۰,۷ مولار ساخته شد. در یک بالن سه دهانه ۵۰۰ سی سی، مقدار ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته و pH متر را درون بالن قرار گرفت و همراه با هم زدن، محلول حرارت داده شد تا دما به حدود 50°C برسد. باید pH بین ۱۰/۵ - ۱۰ تنظیم شود. با اضافه کردن قطره قطره محلول فلزات، pH شروع به پایین آمدن می کند. جهت تنظیم pH همزمان NaOH هم قطره قطره اضافه گردید. سپس نیم ساعت هم زده شده و بعد از آن چرخش قطع شد و به مدت ۲۴ ساعت سیستم در همان دما قرار گرفت. آنگاه محتویات را صاف کرده و با آب مقطر چندین مرتبه تا شسته شدن و جدا شدن کامل NaOH شسته شد و رسوبات حاصله در آون خلأ خشک گردید (LDH- NO_3).



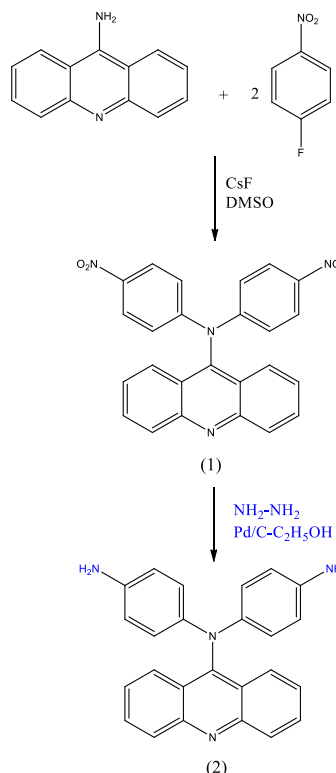
شکل ۳- طیف IR ترکیبات دی نیترو و دی آمین

در طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب دی آمین ۲ در ناحیه ppm ۶/۸۴-۸/۱۳ پیک های مربوط به هیدروژن های آروماتیک را نشان می دهد. پیک ظاهر شده در ۴/۸ ppm مربوط به هیدروژن های گروه آمین می باشد. (شکل ۴).



شکل ۴- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیبات دی نیترو و دی آمین

پلی آمید جدید از واکنش یک مول آزلیک اسید و یک مول دی آمین ۲ در حضور تری فنیل فسفیت، پیریدین، N-متیل-۲-پیرولیدون و کلرید کلسیم توسط عمل رفلکس تهیه شدند. پلیمر حاصل از طریق این روش، باراندامان ۹۵ درصد و به رنگ خاکی سنتز شدند (شکل ۵).

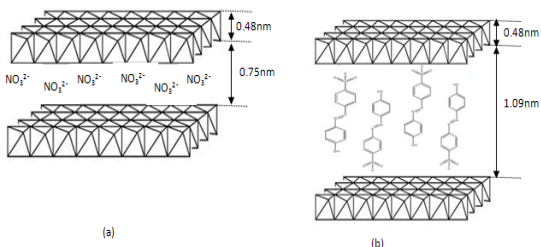


شکل ۲- تهیه دی آمین

طیف مادون قرمز ترکیب ۱ جذب های قوی در ناحیه 1406 cm^{-1} و 1579 cm^{-1} را نشان می دهد، که مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه NO_2 در ترکیب می باشد. پیک های ظاهر شده در ناحیه 1494 cm^{-1} و 1599 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند دو گانه کربن-کربن حلقه بنزن می باشد. هیدروژن های آروماتیک در ناحیه ۳۰۶۵ ظاهر می گردند. همچنین نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی C-N در ناحیه 1302 cm^{-1} مشاهده می شوند.

در طیف مادون قرمز دی آمین پیک های قوی در ناحیه 3394 cm^{-1} و 3331 cm^{-1} می باشد که نشان دهنده گروه آمینو در این ترکیب است. همچنین حذف پیک های مربوط به نیترو و ظهور پیک های مربوط به گروه آمینی، تبدیل ترکیب دی نیترو به ترکیب دی آمین را نشان می دهد. پیک های سایر گروه های عاملی ظاهر شده در طیف دی نیترو در طیف دی آمین موجود می باشد (شکل ۳).

فاصله بین لایه های نانوذرات از طیف سنجی پراش پرتو ایکس XRD استفاده شد. پراش پرتو ایکس در ناحیه $2\theta = 2-60^\circ$ نشان داده شده است. در نمودار مربوط به LDH اصلاح نشده، یک پیک در ناحیه $2\theta = 11.7^\circ$ ، ($d = 0.75 \text{ nm}$) دیده می شود. در صورتی که در نمودار مربوط به LDH اصلاح شده پیک مربوطه در ناحیه $2\theta = 8.06^\circ$ ، ($d = 1.09 \text{ nm}$) ظاهر شده و نشان دهنده افزایش فاصله لایه های LDH است تا زمینه پلیمری بتواند در بین لایه های LDH قرار گیرد. همانطور که انتظار داشتیم اصلاح لایه های LDH سبب افزایش فضای بین لایه ها شده است که از طریق جا به جا شدن پیک به سمت مقدار کمتر 2θ کاملاً آشکار است (شکل ۷).

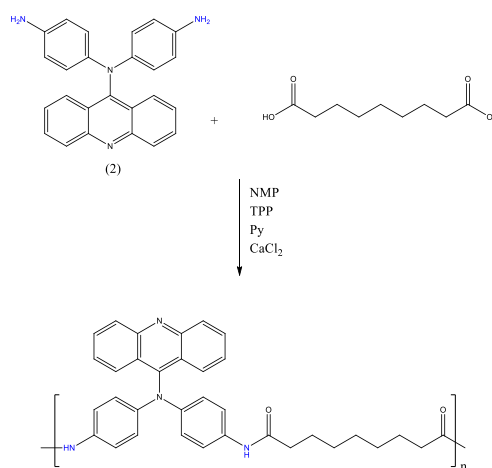


شکل ۷- طیف XRD مربوط به LDH-NO3 (a) و LDH (b) (SHDBS)

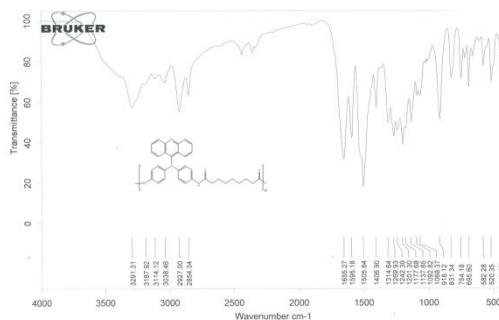
نانوکامپوزیت پلی آمید با درصدهای ۳ و ۶ درصد LDH به روش محلول تهیه شد ابتدا پلی آمید در DMF حل شد سپس ذرات LDH کاملاً پخش شده (از طریق ۲۴ ساعت هم خوردن در محیط و ۳۰ دقیقه هم خوردن در حمام آلتراسونیک) به آن اضافه شد و ۲۴ ساعت در جو نیتروژن هم زده شد تا لایه های LDH جای بگیرد. در ادامه محلول طی برنامه دمایی در آن حلال درج شده تا حلال آن تبخیر گردد و نانوکامپوزیت آماده گردد. حضور آنیون با گروه آزو در فضای بین لایه های LDH باعث

ایجاد خاصیت فوتوکرومیک در نانوکامپوزیتها می گردد لذا بررسی خواص فوتوکرومیک نمونه هایی با غلظت ۰.۵ gr/dl در حلال DMF تهیه شد. طیف UV-Vis نمونه ها نشان می دهد که نانوکامپوزیتهای ۶ و ۳ درصد نسبت به خود پلیمر رنگی تر

طیف مادون قرمز پلی آمید دارای پیک های متوسط در ناحیه 3291 cm^{-1} که نشانگر حضور گروه NH آمیدی در ساختار آنها است. ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه کربونیل آمیدی در ناحیه 1655 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین پیک ظاهر شده در محدوده 1269 cm^{-1} به دلیل حضور پیوند C-N در ساختار این ترکیبات است (شکل ۶).



شکل ۵- سنتز پلیمر



شکل ۶- طیف IR پلیمر

برای تهیه نانوکامپوزیت پلی آمید ابتدا لازم است نانوذرات LDH تهیه گردند همانطور که در بخش تجربی توضیح داده شد نانوذره حاوی سه عنصر آلومینیوم، روی و منیزیم و آنیون نترات قرار گرفته در بین لایه های LDH-NO3 و همچنین نانوذره دارای آنیون ۴- (هیدروکسی فیل)دی آزینیل(بتزن سولفونات-LDH) (SHDBS) به عنوان نانوذره اصلاح شده جهت استفاده در ساخت نانوکامپوزیت سنتز شدند. جهت شناسایی و همچنین اندازه گیری

[6]. Wang, D. Y.; Das, A.; Leuteritz, A.; Mahaling, R. N.; Jehnichen, D.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. *RSC Adv.* **2012**, 2, 3927–3933.

[7]. Nhlapo, N.; Motumi, T.; Landman, E.; Verryn, S. M. C.; Focke, W. W. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 1033–1043.

[8]. Iyi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8085–8095.

[9]. Woo, M. A.; Kim, T. W.; Paek, M. J.; Ha, H. W.; Choy, J. H.; Hwang, S. J. *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 171–176.

[10]. Kang, N. J.; Wang, D. Y.; Kutlu, B.; Zhao, P. C.; Leuteritz, A.; Wagenknecht, U.; and Heinrich, G. *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 8991–8997.

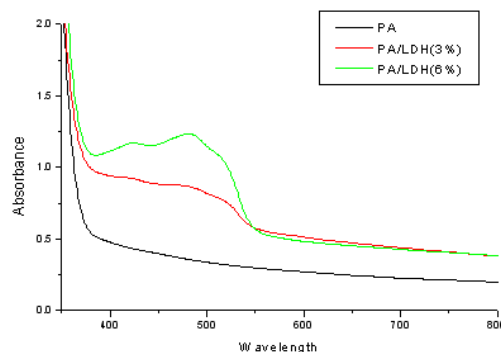
[11]. Hvilsted, S.; Sanchez, C.; and Alcala, R. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 6641–6648.

[12]. D. Y. Wang, A. Leuteritz, B. Kutlu, M. A. d. Landwehr, D. Jehnichen, U. Wagenknecht and G. Heinrich, *J. Alloys Compd.*, **2011**, 509, 3497–3501

[13]. C. Nyambo, P. Songtipya, E. Manias, M. M. Jimenez-Gasco and C. A. Wilkie, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 4827–4838.

[14]. S. Huang, X. Cen, H. Peng, S. Guo, W. Wang and T. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 15225–15230.

بوده و در محدوده ۳۵۰–۵۵۰ nm دارای جذب نور می باشد) شکل ۸.



نتیجه گیری

پلی آمیدها ترکیباتی با مقاومت حرارتی بالا هستند که کاربرد آنها در صنعت زیاد است. ساخت نانوکامپوزیت های این دسته از پلیمرها با استفاده از ترکیبات LDH که با گروههای آزو اصلاح شده باشند نه تنها باعث افزایش این مقاومت حرارتی شده بلکه خاصیت فوتوکرومیک نیز در آنها ایجاد می کند که کاربرد پلیمر را در ساخت حافظه های نوری، سوئیچ های نوری و سنسورها افزایش می دهد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های معاونت پژوهشی دانشگاه لرستان تشکر می نمایند.

منابع

- [1]. F. Li,; X. Duan; *Strut. Bond.* **2006**, 119, 193.
- [2]. C. Del Hoyo; *Appl. Clay. Sci.* **2007**, 36, 103.
- [3]. K-H. Goha; T-T. Lima; Z. Dong.; *Water Research.* **2008**, 42, 1343–1368
- [4]. M. Shabaniyan; N. Basaki; H. A. Khonakdar; S. H. Jafari; K. Hedayati; U. Wagenknecht; *Appl. Clay. Sci.* **2014**, 90, 101–108
- [5] C. Coluccini, Y. Sporer, A. Leuteritz, I. Kuehnert and D. Y. Wang, *Nanomater. Energy*, **2014**, 3, 177–191.

Synthesis and characterization of new biobased polyamide/azo-LDH Nanocomposites

Nematollah Basaki^a, **Ali Kakanejadifard***^a, **Meisam Shabani**^b, **Khalil Faghihi**^c

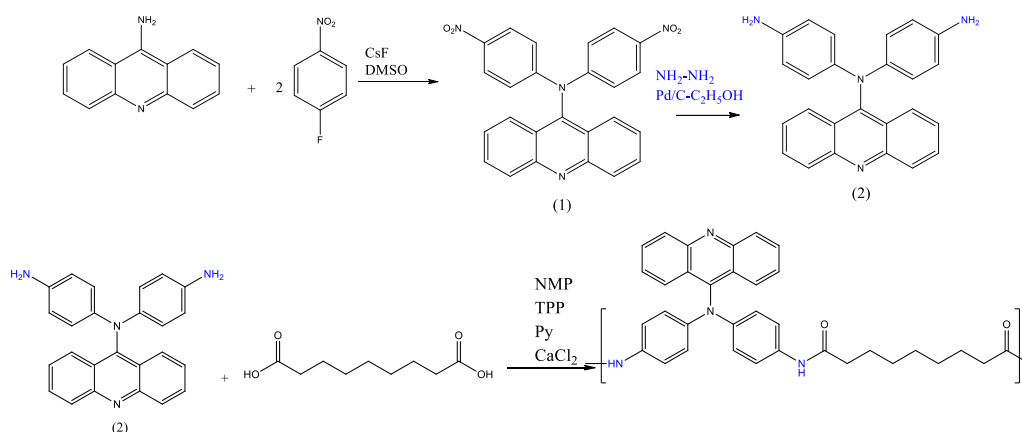
^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Lurestan University, Khoramabad, Iran

^b Faculty of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute (SRI), Karaj, P.O. Box, Iran

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, Arak University, Arak, Iran

New polyamide/LDH nanocomposites (PA/LDH) contain azo group were successfully prepared via solution intercalation technique from new semi-crystalline polyamide (PA) and modified layered double hydroxide (LDH), under ambient condition in a solution of N,N-dimethylformamide (DMF). The synthesized PA by direct polycondensation reaction from an azelic acid and diamine. The monomer and polyamide was characterized with nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and FT-IR.

The azo modified LDH was produced by one-step method and used to improve properties of PA. The 3% and 6% of nanocomposites were synthesized and photochromic propertice of PA and nanocomposites were determinated by UV-Vis spectrophotometer.



Keywords: polyamide; LDH; azo

*Corresponding author: ali.kakanejadifard@gmail.com

مطالعه تئوری فاز گازی مکانیسم واکنش متیلن‌ایمین با نیتروکسیل

رضا زارعی پور^{۱*}، مرتضی واحد پور^۱، حامد درودگری^۱

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان P.O. Box 45371-38791 زنجان، ایران.

چکیده: مکانیسم واکنش متیلن‌ایمین (H_2CNH) با نیتروکسیل در فاز گازی (شرایط اتمسفری) در سطح انرژی پتانسیل (PES) یکتایی مطالعه شد. دو روش محاسباتی MP2 و CCSD(T) که ماهیت هر دو از نوع آغازین می باشد با مجموعه پایه $6-311++g(d,p)$ استفاده شده است. از دو محصول بدست آمده محصول $P2(H_2O + HNCNH)$ پایدارتر از محصول $P1(^1HON + H_2CN)$ است. مسیر تولید هر یک از محصولات مشخص شد. توابع ترمودینامیکی برای محصولات $P1$ ، $P2$ و $^3P1(^3HON + H_2CN)$ در سطح انرژی یکتایی و سه تایی بدست آمدند. انرژی آزاد گیبس و آنتالپی واکنش بدست آمده نشان می دهد، تولید محصول $P1$ غیر خودبه خودی و گرماگیر بوده و $P2$ خودبه خودی و گرمازا است.

واژه های کلیدی: متیلن‌ایمین، شرایط اتمسفری، نیتروکسیل و سطح انرژی پتانسیل

محاسبات ساختار الکترونی

مقدمه

تمامی محاسبات با برنامه گوسین 09 انجام شد [۸]. بهینه شدن همه ساختارها با استفاده از روش MP2 با مجموعه پایه $6-311++g(d,p)$ صورت گرفت [۹]. همچنین محاسبه فرکانس تمامی گونه های درگیر در واکنش برای تأیید ماهیت گونه های بدست آمده (کمپلکس، حدواسط یا حالت گذار) در همان سطح محاسباتی انجام شد. در مواد اولیه، محصولات، کمپلکس های مواد اولیه و محصولات و همچنین حدواسطها، همه فرکانس های بدست آمده مثبت بوده و تمامی حالت گذارها دارای یک فرکانس منفی می باشند. همچنین از خروجی محاسبه فرکانس مواد اولیه و محصولات، توابع ترمودینامیکی بدست آمد. محاسبات سطح بالای CCSD(T) با مجموعه پایه 6-311++g(d,p) (بر روی ساختارهای بهینه بدست آمده از

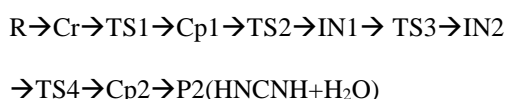
متیلن‌ایمین (متانیمین یا فرمالدیمین) یکی از مهمترین مولکولها در شیمی پریبیوتیک می باشد، چرا که منبعی برای تولید ساده ترین آمینواسید گلاستین از طریق واکنش با HCN (و سپس آب) و یا با فرمیک اسید است [۱]. مطابق با این پیشنهاد، ساده ترین آمینواسید می تواند بدون نیاز به موجود زنده و از طریق ساده ترین مولکولها تولید شود [۲]. متیلن‌ایمین در جو تیتان از واکنش نیتروژن با متان تولید می گردد [۳] و همچنین از طریق فرآیندهای ساده؛ شامل واکنش مابین رادیکال NH با رادیکال CH_3 یا گونه های یونی این مواد تشکیل می شود [۴ و ۲]. متیلن‌ایمین در اثر تجزیه نور به مواد $H_2CN + H$ یا $HCN/HNC + H_2$ تبدیل می شود [۵]. متیلن‌ایمین به دلیل داشتن پیوند دوگانه $C=N$ و واکنش دهنده مناسبی است که با گونه های اتمی، رادیکالی و یا یونی در اتمسفر تیتان واکنش می دهد [۶ و ۷].

وانرژی نسبی کمپلکس محصول Cp1 به ترتیب ۵۰/۹۷ و ۳۹/۹۷- کیلو کالری بر مول (در سطح CCSD(T)) است. کمپلکس محصول پرانرژی Cp1 بدون عبور از هیچ گونه سد انرژی به محصول ناپایدار $^1P1(H_2CNH+1HON)$ تبدیل می شود. در محصول یکتایی 1P1 گونه 1HON با آسایش اسپین از حالت پایه یکتایی به حالت پایه سه تایی، محصول پایدارتر 3P1 را به وجود می آورد. تبدیل $^1P1 \rightarrow ^3P1$ با آزاد شدن ۱۹/۶۷ کیلو کالری بر مول انرژی در سطح محاسباتی CCSD(T) همراه است.

جدول ۱- انرژی کل (بر حسب هارتزی) و انرژی نسبی (بر حسب کیلو کالری بر مول) همه ساختارهای بهینه شده

گونه	انرژی MP2		انرژی CCSD(T)	
	کل	نسبی	کل	نسبی
R	-۲۲۴/۵۲۷۸	۰/۰۰	-۲۲۴/۶۳۸۶	۰/۰۰
Cr	-۲۲۴/۵۳۴۲	-۴/۰۴	-۲۲۴/۶۴۶۹	-۵/۱۹
CP1	-۲۲۴/۴۵۴۲	۴۶/۱۸	-۲۲۴/۵۷۴۹	۳۹/۹۷
CP2	-۲۲۴/۶۴۸۳	-۷۵/۶۳	-۲۲۴/۷۴۸۶	۶۹/۰۲
IN1	-۲۲۴/۵۸۲۱	-۳۴/۰۸	-۲۲۴/۶۹۶۲	-۳۶/۱۳
IN2	-۲۲۴/۵۰۱۵	۱۶/۵۱	-۲۲۴/۶۱۶۸	۱۳/۷۲
TS1	-۲۲۴/۴۵۳۸	۴۶/۴۲	-۲۲۴/۵۶۵۷	۴۵/۷۸
TS2	-۲۲۴/۴۴۰۰	۵۵/۱۳	-۲۲۴/۵۵۹۱	۴۹/۹۳
TS3	-۲۲۴/۴۸۹۸	۲۳/۸۳	-۲۲۴/۶۰۰۷	۲۳/۸۰
TS4	-۲۲۴/۵۰۲۱	۱۶/۱۳	-۲۲۴/۶۱۶۴	۱۳/۹۳
P1	-۲۲۴/۴۵۰۳	۴۸/۶۲	-۲۲۴/۵۶۹۸	۴۳/۱۹
3P1	-۲۲۴/۴۸۴۶	۲۷/۰۹	-۲۲۴/۶۰۱۲	۲۳/۵۱
P2	-۲۲۴/۶۴۲۹	۷۲/۲۴	-۲۲۴/۷۴۰۴	-۶۳/۸۶

برای محصول P2 نیز یک مسیر در سطح انرژی پتانسیل (PES) یکتایی بصورت زیر وجود دارد:



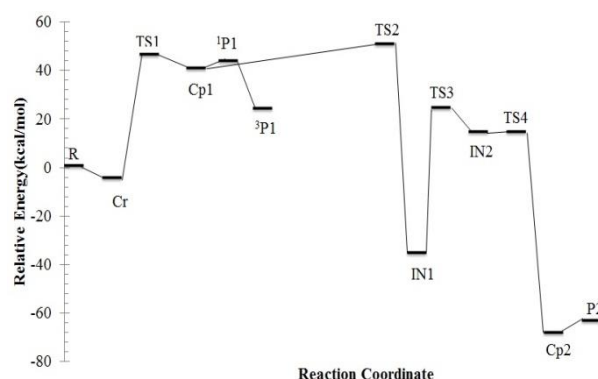
کمپلکس محصول CP1 با عبور از حالت گذار TS2 با سد انرژی ۹/۹۷ کیلو کالری بر مول (در سطح CCSD(T)) به حد واسط IN1 تبدیل می شود. در مرحله بعد حد واسط IN1 با فائق آمدن بر حالت- گذار TS3 با سد انرژی ۱۰/۰۷ کیلو کالری بر

روش MP2) برای بدست آوردن انرژی های دقیق تر انجام شد [۱۰].

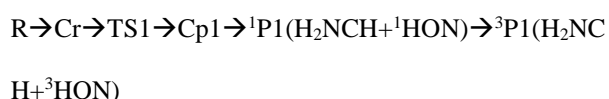
نتایج و بحث

در شکل ۱ سطح انرژی پتانسیل (PES) حالت پایه یکتایی در سطح محاسباتی CCSD(T)/ 6-311++g(d,p) و در شکل ۲ پارامترهای مربوط به ساختارهای بهینه شده تمامی گونه ها در سطح محاسباتی MP2/6-311++g(d,p) نشان داده شده است. انرژی کل و انرژی نسبی همه ساختارها در جدول ۱ آورده شده است.

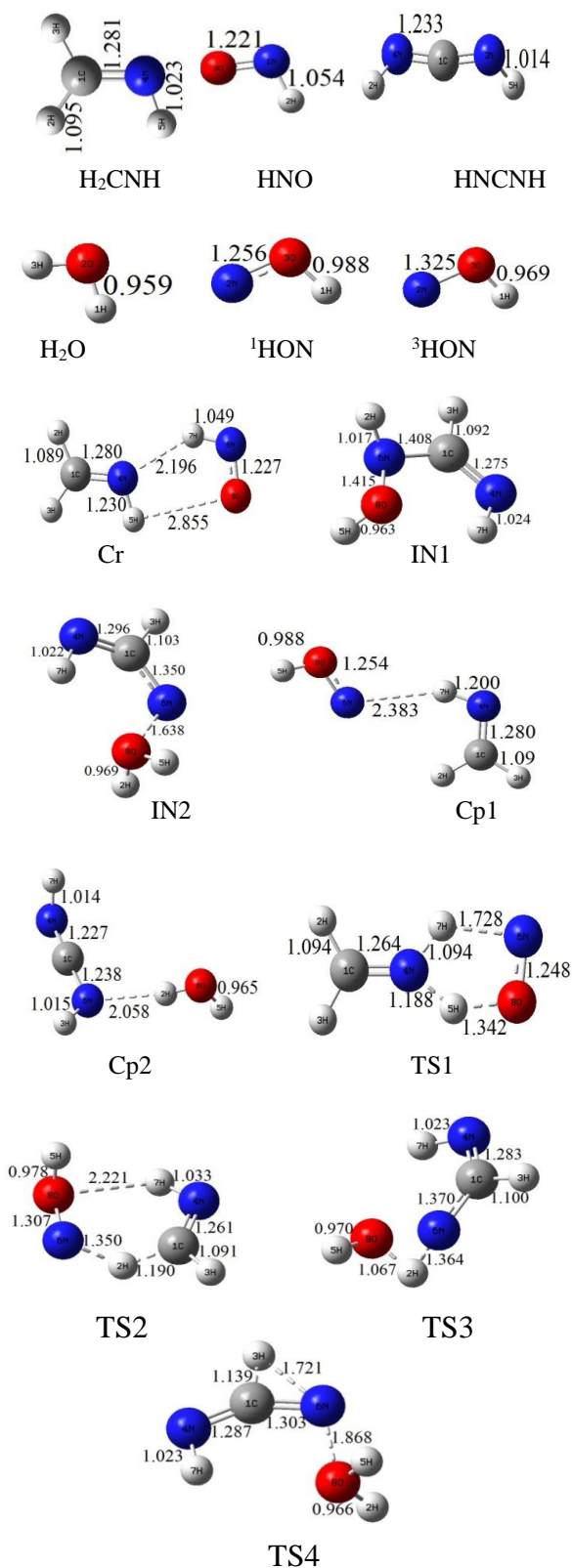
شکل ۱- سطح انرژی پتانسیل (PES) حالت پایه یکتایی در سطح محاسباتی CCSD(T)/ 6-311++g(d,p).



برای محصول P1 در سطح انرژی پتانسیل یکتایی یک مسیر بصورت زیر آمده است:



در مرحله اول از تجمع دو ماده اولیه پیش واکنش Cr تولید شد. انرژی نسبی این پیش واکنش ۵/۱۹- کیلو کالری بر مول در سطح CCSD(T) و ۴/۰۴- کیلو کالری بر مول در سطح MP2 است. پیش واکنش Cr از طریق حالت گذار TS1 به کمپلکس محصول پرانرژی Cp1 تبدیل می شود. سد انرژی حالت گذار TS1



شکل ۲- ساختارهای بهینه شده تمامی گونه‌های درگیر در واکنش در سطح محاسباتی MP2/6-311++g(d,p).

مول(در سطح CCSD(T)) به حدواسط IN2 تبدیل شده و در مرحله آخر حدواسط IN2 با غلبه بر حالت گذار TS4 با سد انرژی ۰/۲ کیلوکالری بر مول(در سطح CCSD(T)) به کمپلکس محصول CP2 تبدیل می‌شود. در خروجی کانال کمپلکس محصول CP2 بدون هیچ مانعی محصول P2 را آزاد می‌کند.

مختصه ذاتی واکنش (IRC) در سطح محاسباتی-MP2/6-311++g(d,p) عبور از حالت گذارها و همچنین اتصال حالت-گذارها به حدواسطها و کمپلکس‌های بدست آمده (بطور کلی مسیر بدست آمده) را تأیید می‌کند. از نقطه نظر هندسی، حالت-گذار TS1 با تقارن C1 و با فرکانس موهومی 1217 i cm^{-1} شامل انتقال هیدروژن از اتم ۶N به اتم ۴N و از اتم ۴N به اتم ۸O بصورت همزمان است. در این فرآیند HNO به HON تبدیل می‌شود و H_2CNH نقش کاتالیزور را دارد. در حالت-گذار TS2 (تقارن C1)، هیدروژن از اتم ۱C به اتم ۶N مهاجرت می‌کند. حالت گذار TS2 فرکانس موهومی 811 i cm^{-1} را در مسیر واکنش دارد. حالت گذار TS3 نیز شامل انتقال هیدروژن از اتم ۶N به اتم ۸O با فرکانس موهومی 1419 i cm^{-1} است. در حالت گذار TS6 هیدروژن ۳H از اتم ۱C به اتم ۶N منتقل شده و فرکانس انتقال برابر است با 517 cm^{-1} .

پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که تولید محصول P1 گرماگیر و غیر خودبه خودی بوده و تولید محصول P2 گرماده و خودبه خودی است.

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای محصولات بدست-آمده (بر حسب کیلوکالری بر مول) در سطح محاسباتی MP2/ 6-311++g(d,p).

Reaction	ΔE^0	ΔH^0	ΔG^0	$T\Delta S^0$
$R \rightarrow ^1P1$	۴۸/۶۳	۴۸/۶۳	۴۸/۶۵	-۰/۰۲
$R \rightarrow ^3P1$	۲۷/۱۱	۲۷/۱۱	۲۶/۴۰	۰/۷۱
$R \rightarrow P2$	-۷۱/۸۹	-۷۱/۸۹	۷۰/۹۰	-۱/۰۰

[7]Imanaka H, Smith MA. Formation of nitrogenated organic aerosols in the Titan upper atmosphere. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2010 107:12423-8.

[8]Møller C, Plesset MS. Note on an approximation treatment for many-electron systems. Physical Review. 1934 Oct 1;46(7):618.

[9] Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani et al. "09, Revision D. 01, Gaussian." *Inc., Wallingford, CT* (2009).

[10]Stanton JF. Why CCSD (T) works: a different perspective. Chemical Physics Letters. 1997 281:130-4.

نتیجه گیری

در این تحقیق جزئیات مکانیسم واکنش متیلنایمین با نیتروکسیل در فاز گازی با روش‌های MP2 و CCSD(T) بدست آمد. برپایه مکانیسم پیشنهاد شده گونه H_2NCH در مرحله اول نقش کاتالیزور عمل می‌کند. گونه ناپایدار HON^1 از طریق آسایش اسپین به گونه پایدار HON^3 تبدیل می‌شود. محصول P1 به عنوان محصول سینتیکی و محصول P2 به عنوان محصول ترمودینامیکی است. ورود و خروج کانال واکنشها با تشکیل کمپلکس همراه است.

منابع

[1]Balucani N. Elementary reactions and their role in gas-phase prebiotic chemistry. International journal of molecular sciences. 2009 10:2304-35.

[2]Vuitton V, Yelle RV, Anicich VG. The nitrogen chemistry of Titan's upper atmosphere revealed. The Astrophysical Journal Letters. 2006 647:L175.

[3]Dutuit O, Carrasco N, Thissen R, Vuitton V, Alcaraz C, Pernot P, Balucani N, Casavecchia P, Canosa A, Le Picard S, Loison JC. Critical Review of N, N+, N+ 2, N++, and N++ 2 Main Production Processes and Reactions of Relevance to Titan's Atmosphere. The Astrophysical Journal Supplement Series. 2013 204:20.

[4]Lavvas PP, Coustenis A, Vardavas IM. Coupling photochemistry with haze formation in Titan's atmosphere, Part II: Results and validation with Cassini/Huygens data. Planetary and Space Science. 2008 56:67-99.

[5]Larson C, Ji Y, Samartzis P, Wodtke AM, Lee SH, Lin JJ, Chaudhuri C, Ching TT. Collision-free photochemistry of methylazide: Observation of unimolecular decomposition of singlet methylnitrene. The Journal of chemical physics. 2006 125:133302.

[6]Israël G, Szopa C, Raulin F, Cabane M, Niemann HB, Atreya SK, Bauer SJ, Brun JF, Chassefière E, Coll P, Condé E. Astrochemistry: Complex organic matter in Titan's aerosols?(Reply). Nature. 2006 444:E6.

Theoretical study on the gas phase reaction mechanism of Methylenimine with nitroxyl

Reza Zareipour^{a*}, Morteza Vahedpour^a and Hamed Douroudgari^a

^aDepartment of chemistry, University of Zanjan, P.O. Box 45371-38791, Zanjan, Iran

Abstract:

The reaction of Methylenimine (H_2CNH) and nitroxyl in atmospheric conditions has been studied computationally on the singlet potential energy surface (PES). Two approaches MP2 and CCSD(T) are applied which have same nature in connection with 6-311++g(d,p) basis set. From two resultant products the P2 ($\text{H}_2\text{O} + \text{HNCNH}$) adduct is stable than P1 ($\text{HON} + \text{H}_2\text{CNH}$) adduct. The production path for each adduct is indicated. Thermodynamic parameters for adducts, $^1\text{P1}$, $^3\text{P1}$ ($^3\text{HON} + \text{H}_2\text{CNH}$) and P2 at singlet and triplet PESs are obtained. Gibbs free energy and enthalpy of reactions indicate that the production of p1 adducts is nonspontaneous and endothermic. In contrast, the production of p2 adducts is spontaneous and exothermic reaction.

Keywords: Methylenimine; atmospheric condition; nitroxyl; potential energy surface

*Corresponding author: zareipour@znu.ac.ir

مطالعه‌ی جذب سطحی مواد آلی رنگزا با استفاده از ترکیب مغناطیسی

ZnO/CuFe₂O₄

لیلا قلم چی¹، سهیل عابر^{1*}، پروین صفرپور¹

1- آزمایشگاه پژوهشی حفاظت محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

چکیده:

در کار تحقیقاتی حاضر، نانو ذرات ZnO/CuFe₂O₄ توسط روش هم‌رسوبی سنتز شده و مشخصات ساختاری آن با استفاده از آنالیزهای XRD و FESEM، BET مورد بررسی قرار گرفت. سپس، تأثیر حضور نانو ذرات سنتز شده بر میزان حذف دو ماده‌ی آلی رنگزای قرمز اسیدی 14 و نارنجی اسیدی 7 مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های ایزوترم جذب تعادلی شامل ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد حضور 0/05 g از ZnO/CuFe₂O₄ موجب حذف 75 درصدی از 50 میلی لیتر محلول با غلظت 20 میلی گرم بر لیتر از رنگزای قرمز اسیدی 14 و حذف 81 درصدی از رنگزای نارنجی اسیدی 7 طی مدت زمان 180 دقیقه گردید. مطالعات ایزوترمی نشان داد که جذب سطحی ماده‌های آلی رنگزا بر روی ZnO/CuFe₂O₄ به خوبی از مدل ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، جذب سطحی، مواد آلی رنگزا

مقدمه

با توجه به محدود بودن منابع آب و گسترش روز افزون واحد-های صنعتی و افزایش تولید فاضلاب‌های صنعتی، آلوده شدن منابع آب یکی از معضلات اجتماعی و اقتصادی محسوب می‌گردد. صنایع متعددی باعث تولید فاضلاب و پساب می‌شوند که یکی از مهمترین آن آنها صنعت نساجی می‌باشد. صنایع نساجی و رنگرزی از بزرگترین مصرف‌کنندگان آب هستند، در این صنایع به علت تنوع روش‌های تولید پساب‌های مختلفی که از نظر کیفی و کمی تفاوت زیادی با یکدیگر دارند تولید می‌شوند. رنگ‌های اسیدی از جمله رنگ قرمز اسیدی 14 و نارنجی

اسیدی 7 از جمله مهمترین رنگ‌هایی هستند که در صنعت نساجی بکار می‌روند.

رنگزاهای یکی از بزرگترین گروه ترکیبات آلی را تشکیل می‌دهند که آلودگی زیست محیطی را افزایش می‌دهند. ورود این پساب‌های رنگی به محیط زیست می‌تواند منشاء محصولات جانبی خطرناک باشند که به وسیله واکنش‌هایی مانند اکسیداسیون، هیدرولیز و یا واکنش‌های شیمیایی در فاز پساب تولید می‌گردند. بنابراین رنگبری پساب‌های رنگزاهای اهمیت زیادی برخوردار است. برای حذف رنگزاهای معمولاً از روش‌های

$ZnO/CuFe_2O_4$ تهیه شد و به منظور بررسی خاصیت جذب سطحی از دو ماده‌ی آلی رنگزای قرمز اسیدی 14 و نارنجی اسیدی 7 استفاده شد. در نهایت مطالعات ایزوترمی و سینتیکی جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت.

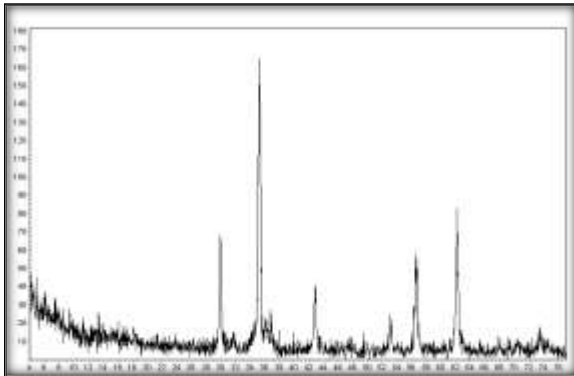
بخش تجربی مواد و دستگاه‌ها:

نیترات آهن (III) نه آبه، نیترات مس (II) چهار آبه، هیدروکسید سدیم، استات روی، آمونیاک (شرکت مرک آلمان) و اتانول (شرکت مجلی)، رنگ های اسید اوانژ 7، و اسید رد 14 (شرکت الوان ثابت همدان) تهیه شدند. دستگاه اسپکتروفتومتری دو پرتویی (مدل T80+ شرکت PG کشور UK) به منظور اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها و تعیین غلظت باقی‌مانده آلاینده‌ها پس از زمان مورد نظر استفاده شد. دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه (5XD شرکت Nicolet کشور US)، دستگاه پراش اشعه X (مدل D8 Advance شرکت Bruker کشور US)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل S-4800 شرکت Hitach کشور US) و BET (CHEMBET مدل 3000 شرکت Quantachrom کشور USA) به منظور تایید و شناسایی ویژگی‌های نانو ذره سنتز شده استفاده گردید.

روش سنتز فریت مس به روش هم رسوبی:

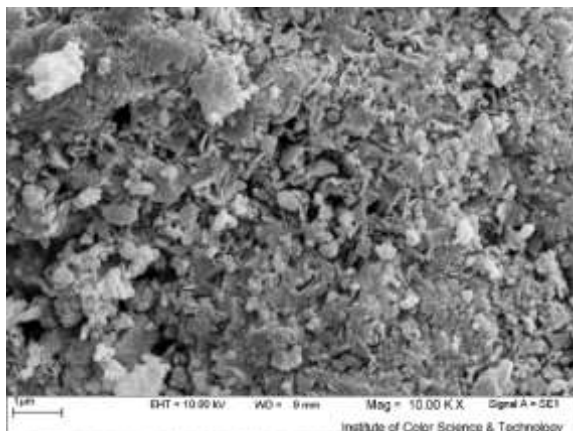
محلول‌های نیترات آهن و نیترات مس را با نسبت مولی 1:2 تهیه شد و به مدت 15 دقیقه در التراسونیک 100 وات قرار داده شد. در مرحله بعد قطره قطره محلول سود با غلظت 2 میلی مولار اضافه شد. pH محلول با اضافه کردن سود در مقدار 12 تنظیم شد. در این مرحله رنگ قهوه‌ای تیره مشاهده شد. رسوب حاصل چندین مرتبه با محلول اتانول و آب مقطر شسته شد و در دمای 80-90 درجه سانتی‌گراد به مدت 6 ساعت خشک شد. نانو ذرات مغناطیسی حاصل پس از خشک شدن با هاون چینی ساییده شد.

مختلفی مانند جذب سطحی روی جاذب‌های مختلف، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، انعقاد به وسیله ترکیبات شیمیایی، تبادل یون به وسیله رزین‌های جاذب سنتزی و نظایر آنها استفاده می‌گردد. فرایند جذب سطحی به دلیل ساده و مقرون به صرفه بودن کاربرد بیشتری دارد. در فرآیند جذب سطحی هدف اصلی انتقال آلاینده از ماتریکس مایع به داخل یک ماتریکس جامد و حذف کامل آلاینده است [1]. نانو مواد نیز به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای نظیر مساحت سطح ویژه بالا به عنوان جاذب مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانو ذرات مغناطیسی به دلیل خصوصیتی همچون سطح بالا و جداسازی آسان تحت میدانهای مغناطیسی میتواند جاذب مناسبی برای آلاینده‌های آب باشد. در این میان، فریت‌ها مواد مغناطیسی مهمی هستند که به طور گسترده در ساخت بسیاری از دستگاه‌های الکترومغناطیسی از قبیل القاگرها، مبدل‌ها و جذب کننده‌های امواج الکترومغناطیسی کاربرد دارند. فرمول کلی فریت‌های مکعبی $MeFe_2O_4$ است که M یک یا چند یون دو ظرفیتی است. ویژگی مغناطیسی نانو ذرات به اندازه، شکل، میزان بلورینگی و پوشش اطراف نانو ذرات وابسته است. فریت مس عموماً به شکل اسپینل معکوس متبلور می‌شود بطوری که کاتیون‌های Fe^{3+} در مواضع چهاروجهی قرار گرفته و فضاهای هشت وجهی با نسبت 1:1 از کاتیون‌های Fe^{3+} و Cu^{2+} پر می‌شوند [2]. ماده مذکور در صورت کاهش ابعاد ذرات در مقیاس نانو، رفتار سوپرپارامغناطیس از خود نشان می‌دهد. با توجه به خصوصیات ذکر شده روش سنتز مختلف باعث ایجاد تغییراتی در ساختار، مورفولوژی، اندازه ذرات و رفتار فیزیکی آنها می‌شود. روش‌های متداول سنتز این نانو ذرات، روش سل-ژل، هم‌رسوبی شیمیایی، تولید در مایسل روغن، هیدروترمال و سل-ژل خوداحتراقی اشاره کرد [3]. در این مطالعه ابتدا نانوکامپوزیت



شکل 1- طیف XRD مربوط به نانو کامپوزیت ZnO/CuFe₂O₄

مورفولوژی نانو کامپوزیت ZnO/CuFe₂O₄ سنتز شده با استفاده از آنالیز FESEM مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل 2 مشاهده می شود نانو ذرات اکسید روی دارای ساختار دیسکی شکل می باشند همچنین نانو ذرات دانه ای شکل مربوط به نانو ذرات فریت روی می باشند [3]. از طرفی کامپوزیت حاصل دارای ساختار تقریباً یکدست و یکنواخت می باشد.



شکل 2- تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت ZnO/CuFe₂O₄

همانطور که شکل 3 الف) نشان می دهد نانو ذرات ZnO/CuFe₂O₄ توانایی بالایی در حذف غلظت های مختلف از رنگزای قرمز اسیدی 14 دارد. همانطور که مشاهده می شود پس از مدت زمان 60 دقیقه فرآیند جذب سطحی ماده ای آلی رنگزای تقریباً به حالت تعادل می رسد. مطابق نتایج آنالیز BET سطح ویژه ای این کامپوزیت 127 متر مربع بر گرم بدست آمد. از طرفی نقطه ایزوالکتریک آن در pH برابر 5/9 حاصل شد.

به منظور تهیه کامپوزیت ZnO/CuFe₂O₄ ابتدا مقدار مشخصی از نانو ذرات فریت مس را وزن کرده و در 20 میلی لیتر آب مقطر دیسپرس می کنیم در مرحله ی بعد 0/001 مول از نمک استات روی را وزن کرده و در محلول سوسپانسه شده ی قبل اضافه می کنیم. به محلول در حال هم خوردن قطره قطره محلول 0/5 مولار از سود را به سیستم اضافه می کنیم. رسوب قهوه ای روشن نشان دهنده ی سنتز ZnO/CuFe₂O₄ می باشد.

روش انجام آزمایش جذب سطحی:

محلول 10 میلی گرم بر لیتر از هر یک از رنگ های مربوطه تهیه شد. طیف اسپکتروفوتومتری 200-800 نانومتر رسم شد. پس از تعیین طول موج ماکزیمم، منحنی کالیبراسیون هر کدام از رنگ ها تهیه شدند. به منظور انجام آزمایش جذب سطحی 0/05 گرم از نانو کامپوزیت ZnO/CuFe₂O₄ توزین شد و به 50 میلی لیتر از محلول های رنگی با غلظت های 20، 30، 40 و 50 میلی گرم در لیتر اضافه شد. میزان حذف رنگ در طول آزمایش با محاسبه ی کسر تبدیل رنگ (X) بر اساس رابطه ی (1) محاسبه شد.

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

نتایج و بحث

ساختار ZnO/CuFe₂O₄ سنتز شده با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت و طیف XRD حاصل در شکل 1 نشان داده شده است. سنتز صحیح نانو ذرات CuFe₂O₄ مطابق با طیف مرجع به شماره ی (JCPDS no: 1326-85) تایید شد. حضور پیک در 2θ برابر 35/54°، 30/17°، 53/59°، 43/2°، 57/13° و به ترتیب مربوط به صفحات (220)، (311)، (400)، (511) نشان می دهد که CuFe₂O₄ مورد نظر طور کریستالی سنتز شده است. همچنین سنتز ZnO در اثر حضور پیک در 2θ برابر 62/86°، 56/65° به ترتیب مربوط به صفحات (110)، (103) مورد تایید است.

ها دارد. این موضوع بیانگر این است که جذب رنگ های مورد مطالعه بصورت چند لایه بوده است.

جدول 1- اطلاعات مربوط به مطالعات ایزوترم های مختلف در فرآیند جذب سطحی $ZnO/CuFe_2O_4$ (الف) نارنجی اسیدی 7 (ب) قرمز اسیدی 14

مقادیر (الف، ب)	پارامترها	مدل ایزوترم	نام ایزوترم
۷۸/۸۴، ۸۹/۹۲	R^2	$\frac{C_1}{q_e} = \frac{1}{K_1 q_{max}} - \frac{C_2}{q_{max}}$	لانگمویر
۲/۹۸، ۱۸/۸۶ ۰/۷۲، ۱/۸۷ ۹۸/۳۷، ۸۵/۷۳	$K_p (L.g^{-1})$ $0_p, 1 < n < 10$ R^2	$Lnq_e = LnK_p + \frac{1}{n} LnC_e$	فروندلیچ
۰/۴۴، ۰/۸۸ ۸۶/۴۴، ۳۰/۶۷ ۹۸/۴۷، ۸۵/۳۵	$\Delta (L.g^{-1})$ $\Delta = \frac{RT}{\Delta} \ln \frac{q_e}{q_{max}}$ R^2	$q_e = BL/C_e + BL/C_e^2$	تمکین
۲۶۹/۰۲، ۱۰۸/۱۷ ۹۸/۵۵، ۹۰/۵	$q_m (mg.g^{-1})$ R^2	$Ln(q_e - q_m) = -\frac{2303}{T} \ln(1 + \frac{1}{C_e})$	دوبینین-رادوشکویچ

نتیجه گیری

نانو کامپوزیت مغناطیسی $ZnO/CuFe_2O_4$ به روش همرسوبی سنتز شد. نتایج جذب سطحی دو ماده آلی رنگزا نشان داد این ترکیب توانایی جذب سطحی رنگ های قرمز اسیدی 14 و نارنجی اسیدی 7 را دارد. مطالعات مدل های ایزوترمی نشان داد که با توجه ضریب همبستگی مدل ها، ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ همخوانی بیشتری نسبت به سایر ایزوترم های مود مطالعه دارد.

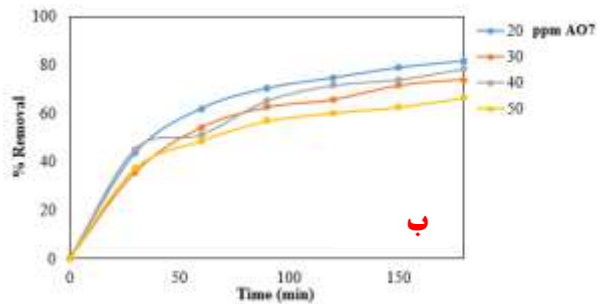
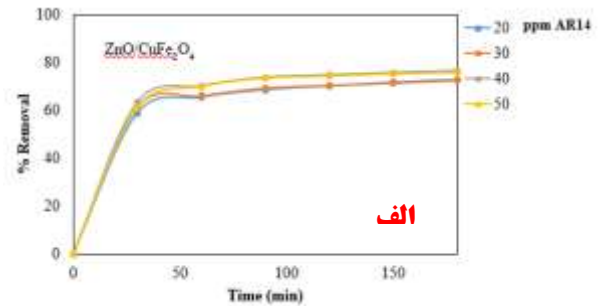
تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت های مادی و معنوی اعلام می کنند.

منابع

- [1] Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., & Ang, H. M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, 209: 172-184 (2014).
- [2] Ali K., Bahadur A., Jabbar A., Iqbal S., Ahmad I., & Bashir, M. I., Synthesis, structural, dielectric and magnetic properties of $CuFe_2O_4/MnO_2$ nanocomposites, *J. Magn. Mater.*, 434: 30-36 (2017).
- [3] Karimi M., Hassanzadeh-Tabrizi S. A., & Saffar-Teluri A., In situ reverse co-precipitation synthesis and magnetic properties of $CuO/CuFe_2O_4$ nanocomposite. *J. Sol. Sci., Tech.*, 1-8 (2017).

براساس نتایج بدست آمده، در pH های زیر این مقدار سطح نانو ذرات دارای بار مثبت می باشد و در نتیجه جاذب مناسبی برای رنگ های اسیدی محسوب می شود. همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت رنگزا تغییرات جزئی در مقدار جذب سطحی ماده ی رنگزا مشاهده می شود. شکل 3 (ب) تغییرات میزان جذب سطحی و درصد حذف نارنجی اسیدی 7 را نسبت به زمان در غلظت های مختلف از ماده ی آلی رنگزا نشان می دهد. مقدار حذف در غلظت ها بالا کاهش می یابد که نشان دهنده اشباع شدن سایت های فعال $ZnO/CuFe_2O_4$ در فرآیند جذب سطحی می باشد.



شکل 3- نمودار بررسی تاثیر تغییرات غلظت دو ماده آلی رنگزا طی فرآیند جذب سطحی: (الف) قرمز اسیدی 14 (ب) نارنجی اسیدی 7 جدول شماره 1 نتیجه مطالعات ایزوترم های مختلف جذب سطحی $ZnO/CuFe_2O_4$ را حین رنگزدایی دو رنگزای مختلف نشان می دهد. درخصوص بررسی ایزوترمی همانطور که در جدول 1 مشاهده می شود در مقدار 0/05 گرم از جاذب در 50 میلی لیتر از غلظت های مختلف رنگزا ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ با ضریب همبستگی بالاتری نسبت به سایر ایزوترم-



Investigation of adsorption of organic dye material using ZnO/CuFe₂O₄ magnetic compound

Leila Ghalamchi^a, Soheil Aber^{a*}, parvin safarpour^a

^aResearch Laboratory of Environmental Protection, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

In the present research, ZnO/CuFe₂O₄ nano particles were synthesized using co-precipitation method and its characteristics were investigated using XRD, FESEM and BET analyses. Then, the effect of synthesized nanoparticles presence on the removal of acid red 14 and acid orang 7 were investigated. The adsorption equilibrium models such as Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich were studied. The results showed that the presence of 0.05 g of ZnO/CuFe₂O₄ nano particles adsorbed 75 percent of 50 mL solution with concentration of 20 ppm of acid red 14 and 81 percent of acid orange 7 during 180 minute. The isotherm study showed that the adsorption of the organic dye materials on ZnO/CuFe₂O₄ nano particles fitted well the Dubinin–Radushkevich isotherm.

Keywords: Magnetic nanoparticles; Adsorption; Organic dye material

*Corresponding author: s_aber@tabrizu.ac.ir

بررسی رسانایی پراکنه نانوکامپوزیت ژلاتین-نانولوله‌های کربنی در حین ژل شدن

هدی نصیرا^۱، نادر طاهری فزونی^۲

۱- دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی پلیمر

۲- دانشگاه شیکاگو

چکیده: تأثیر غلظت نانولوله‌های کربنی و ماده سطح فعال بر رسانایی پراکنه نانوکامپوزیت ژلاتین-نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) در حین ژل شدن در دمای ۱۵°C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر آن بود که با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی رسانایی پراکنه نانوکامپوزیت ژلاتین-MWCNT افزایش می‌یافت، درحالی‌که در نمونه‌های بدون ژلاتین، تجمع آندی مانع از افزایش رسانایی می‌شد. به نظر می‌رسد این افزایش رسانایی به دلیل عملکرد زنجیرهای ژلاتین باشد، که به کمک SDS بر سطح نانولوله‌ها جذب شده و آن‌ها را به‌خوبی در درون بستر ژلاتین پخش می‌کند و مانع از تجمع آندی نانولوله‌ها می‌گردد. سازوکار افزایش رسانایی تنها به افزایش تعداد تماس‌های بین نانولوله‌ها مربوط نمی‌شود چون حضور SDS و ژلاتین به شکل فزاینده‌ای مانع از برهمکنش مستقیم آن‌ها می‌گردد. به نظر می‌رسد افزایش تعداد یون‌های همراه SDS با افزایش درصد MWCNT نقش اصلی را در افزایش رسانایی بازی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: ژلاتین، نانولوله‌های کربنی، رسانایی سنجی، عامل سطح فعال

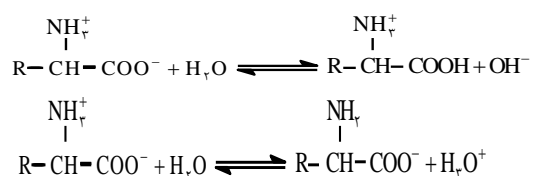
مقدمه

به دلیل انجام این واکنش بعضی زنجیرها دارای بار خالص منفی و بعضی دیگر دارای بار خالص مثبت می‌شوند و غلظت یون‌های OH^- و H_3O^+ افزایش می‌یابد. سازوکارهای رایج رسانایی عبارتند از:

۱- حرکت یون‌های OH^- و H_3O^+ در محلول.

۲- جهش یون وقتی که زنجیرها به هم نزدیک می‌شوند یون‌ها

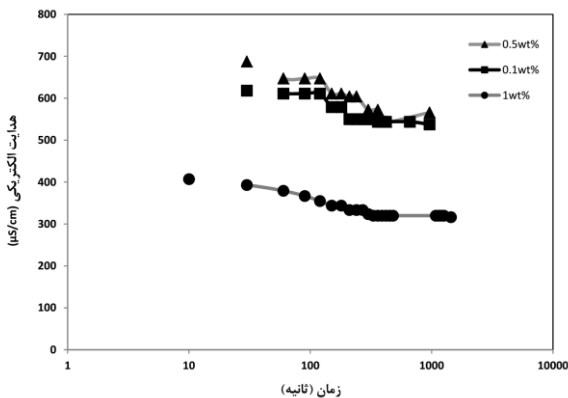
محلول ژلاتین در حین سرمایش دچار تغییر شکل فیزیکی شده و تشکیل شبکه سه‌بعدی می‌دهد. آمینواسیدها در آب وارد واکنش زیر می‌شوند:



آزمون‌ها تحت شرایط مختلف از نظر تغییر غلظت نانولوله و SDS در دمای 15°C انجام شد. نتایج به دست آمده به صورت مقاومت و رسانایی برحسب زمان بود.

نتایج و بحث

جهت بررسی رسانایی نمونه‌های MWCNT-SDS رسانایی نمونه‌های C_xS_y ($\text{C}_{0.1}\text{S}_{0.4}$ ، $\text{C}_{0.5}\text{S}_2$ و $\text{C}_{1.5}\text{S}_4$) مورد مطالعه قرار گرفت که در آن x غلظت نانولوله و y نشان‌دهنده غلظت SDS است. نسبت SDS به نانولوله در تمام نمونه‌ها برابر ۴ حفظ شد. شکل ۱ تغییرات رسانایی نمونه‌ها را برحسب زمان نشان می‌دهد.



شکل ۱- رسانایی محلول‌های MWCNT-SDS با تغییر غلظت MWCNT و $\text{SDS}/\text{CN} = 4$ ، $\text{pH} = 5$ ، $f = 1\text{kHz}$ ، $T = 15^{\circ}\text{C}$

روند تغییرات رسانایی به صورت $\text{C}_{0.1}\text{S}_{0.4} < \text{C}_{0.5}\text{S}_2 < \text{C}_{1.5}\text{S}_4$ است. جهت توضیح این پدیده لازم است که ۳ سازوکار محتمل انتقال الکترون در محلول بیان شود.

۱- نانولوله‌های چند دیواره (MWCNT) به صورت تصادفی حرکت می‌کنند تا تشکیل نقاط اشتراک بدهند و الکترون‌ها بین MWCNT‌ها می‌توانند با غلبه بر سه انرژی آن نقاط منتقل شوند.

۲- MWCNT‌ها به سمت آند حرکت می‌کنند تا الکترون به دست بیاورند.

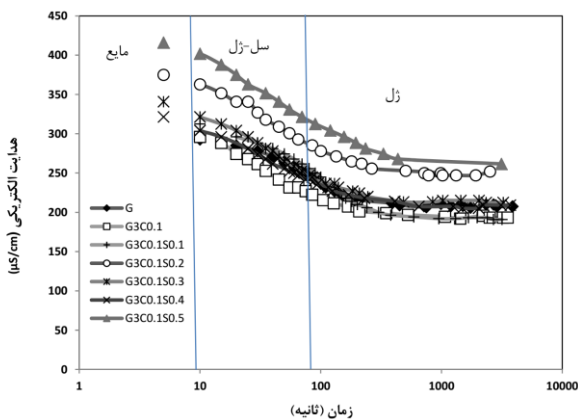
از یک زنجیر به زنجیر دیگر می‌جهند [۲۱].

۳- نوسان قسمت‌های باردار زنجیرهای پروتئین. نوسان بخش‌های زنجیرها در فرکانس بالا رسانایی را افزایش می‌دهد. با افزایش دما، رسانایی افزایش یافته و در نقطه سل - ژل افزایش ناگهانی در رسانایی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد در دمای بالاتر یون-های H_3O^+ و OH^- سریع‌تر حرکت می‌کنند و در حالت سل راحت‌تر از ژل جابجا می‌گردند. در واقع با کاهش دما مولکول‌ها انرژی کافی مقاومت در برابر نیروهای تشکیل دهنده مارپیچ سه-تایی را ندارند و رسانایی کاهش می‌یابد. توزیع نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت پلیمر جامد جهت بهبود رسانایی آن در گزارش‌های متعددی مورد مطالعه قرار گرفته است و تئوری فراگیری (Percolation) جهت بررسی موفقیت نتایج به کار رفته است [۳ و ۴]. رفتار رسانایی پراکنه نانولوله‌های کربنی به صورت محدودتری مورد مطالعه قرار گرفته است [۵]. رفتار نانولوله‌ها در محیط آبی به علت کاوش زیست‌مولکول‌ها در آب و فعال‌کننده‌های سطح شامل غشاءهای بیولوژیکی و کارایی‌شان به عنوان زیست‌حسگر از اهمیت بسزایی برخوردار است.

بخش تجربی

محلول ژلاتین (مرک، نوع B، بوم ۱۲۰) در آب بدون یون در دمای 40°C با پراکنه نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) به قطر ۸-۱۵ nm و طول $50\ \mu\text{m}$ و خلوص بالای ۹۵٪ مخلوط گردید. پراکنه یکنواخت MWCNT به کمک عامل سطح فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (مرک، SDS) توسط فراصوت دهی به دست آمد. رسانایی محلول ژلاتین و نانو کامپوزیت ژلاتین - MWCNT توسط دستگاه رسانایی سنج ساخته شده در مرکز تحقیقات الکتروشیمی دانشگاه تهران، در فرکانس $f = 1\text{kHz}$ و با استفاده از سلول دو الکتروود پلاتینی به مساحت سطح 1cm^2 و فاصله 1cm از هم انجام گرفت. جهت کنترل دقیق دما و ایجاد محیطی بدون تنش‌های جانبی، سلول داخل یک محفظه دوجداره با قابلیت پایش دما قرار گرفت. این

در محلول SDS حذف شده است اما ژلاتین خود به صورت مواد سطح فعال عمل کرده و باعث جدایی MWCNT در بستر ژلاتین می‌گردد و رسانایی آن به علت یون‌های OH^- و H_3O^+ حاصل از مولکول‌های ژلاتین می‌باشد. ولی در ناحیه سل - ژل رسانایی آن کمتر از ژلاتین خالص است که می‌تواند به علت عدم شرکت MWCNT در تشکیل شبکه سه بعدی و ایجاد نقص در ساختار آن باشد که جهش یونی دچار اختلال می‌گردد. این روند کاهش در ناحیه سوم نیز پیدا است. با افزایش درصد SDS از ۰/۱ به ۰/۵ وزنی انتظار می‌رود که روند ۰/۵٪ < ۰/۴٪ < ۰/۳٪ < ۰/۲٪ < ۰/۱٪ را نشان دهد، یعنی افزایش رسانایی از ۰/۱ تا ۰/۵٪. به علت افزایش درصد SDS این ترتیب تقریباً تا حدی رعایت شده است. اما به نظر می‌رسد که نمونه‌های ۰/۲ و ۰/۴ درصد وزنی دچار جابجایی در روند شده‌اند به صورتیکه روند مشاهده شده ۰/۵٪ < ۰/۲٪ < ۰/۳٪ < ۰/۴٪ = ۰/۱٪ می‌باشد.



شکل ۲- رسانایی محلول‌های نانوکامپوزیت ژلاتین - MWCNT
 بر حسب زمان با غلظت‌های متفاوت SDS، $f=1\text{kHz}$ ، $T=15^\circ\text{C}$ ، $\text{pH}=5/4$

با توجه به بررسی تغییرات رسانایی نمونه‌های MWCNT- SDS به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت MWCNT در کامپوزیت نیز همان رفتار مشاهده خواهد شد. نتایج حاصل از نمونه‌های محلول کامپوزیت ژلاتین - MWCNT در درصدهای مختلف از MWCNT در شکل ۳ ترسیم شده است. در تمامی

۳- رسانایی توسط خصوصیات حلالی که به صورت کامل عایق نیست کنترل می‌شود.

از آنجا که حلال مورد استفاده در این مطالعه آب دیونیزه می‌باشد که رسانایی آن $2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ در 25°C است، مورد سوم حذف می‌گردد. اگر پدیده اول اتفاق می‌افتاد بایستی با افزایش غلظت نانولوله‌ها، تعداد نقاط تقاطع و اشتراک افزایش یافته و رسانایی افزایش می‌یافت. بنابراین، به نظر می‌رسد نانولوله‌های عامل دار شده رسانایی را کاهش می‌دهند، زیرا پیوندهای مزدوج سیستم نانولوله را شکسته و نهایتاً نانولوله‌ها همانند نمک آنیونی رفتار می‌کنند.

بدین ترتیب سازوکار دوم در نمونه‌ها وقوع می‌افتد که در ۰/۱٪ وزنی به علت غلظت کم و پخش شدن آن در کل نمونه پدیده تجمع آندی بسیار نادر است و رسانایی کل محلول با حضور نمک‌های آنیونی افزایش می‌یابد. در ۰/۵٪ وزنی به علت افزایش غلظت SDS همراه MWCNT رسانایی افزایش می‌یابد. اما در ۱٪ وزنی رسانایی کاهش می‌یابد که این پدیده به علت تجمع آندی یون‌های SO_4^{2-} در اطراف آند است که در غلظت بیشتر خود را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در قسمت‌های قبل ذکر گردید جهت پراکنش بهینه نانولوله‌های کربنی از SDS استفاده گردید که با توجه به نتایج آزمون‌ها این نتیجه حاصل شد که نسبت ۱:۴ بهترین می‌باشد. حال جهت بررسی رفتار رسانایی نانوکامپوزیت ژلاتین - MWCNT در نسبت‌های متفاوت از SDS نسبت به CNT رسانایی آن مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ نمودار تغییرات رسانایی بر حسب زمان نمونه‌های مختلف را در طی سرمایش در 15°C نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌ها غلظت MWCNT ۰/۱٪ وزنی می‌باشد. در نمونه‌ی بدون SDS انتظار داریم که اثرات SDS که باعث تجمع آندی گشته حذف شود. در حالت سل نمودار آن منطبق بر نمودار ژلاتین خاص است در صورتی که انتظار داشتیم رسانایی با وجود MWCNT و از طریق ایجاد نقاط تقاطع افزایش یابد. این مطالب نشان دهنده این است که هر چند

رسانایی سنجی نمونه‌های ژلاتین- MWCNT بدون حضور SDS نیز نشان دهنده رفتار فعال کنندگی سطح نانولوله‌های کربنی است که به علت خاصیت عایق بودن آن مانع از افزایش رسانایی می‌شود.

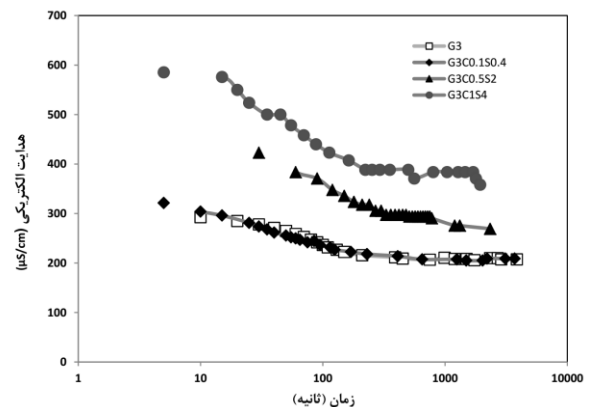
تقدیر و تشکر

با سپاس از مرکز تحقیقات الکتروشیمی دانشگاه تهران و ستاد نانو که در انجام این کار ما را یاری رساندند.

منابع

- [1] M.Djabourov, J.Lebond, P.Papon, Gelation of aqueous gelatin solutions. I. Structural investigation, *J. Phys. France.*, 1988, **49**: 319-332.
- [2] R.Schrieber, H.Garies, gelatin handbook, *WILEY-VCH*, Germany. 2007
- [3] Lekawa-Raus A, Patmore J, Kurzepa L, Bulmer J, Koziol K, Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring, *Adv. Func. Mater.*, 2014, 1;24(24):3661-82
- [4] Jang SH, Yin H, Effective electrical conductivity of carbon nanotube-polymer composites: a simplified model and its validation. *Materials Research Express*. 2015, 19;2(4):045602.
- [5] Glory J, Bonetti M, Helezen M, Mayne-L'Hermite M, Reynaud C. Thermal and electrical conductivities of water-based nanofluids prepared with long multiwalled carbon nanotubes. *J. applied physics*. 2008., 103(9):094309.

نمونه‌ها غلظت ژلاتین ۳٪ وزنی و نسبت SDS به CNT ۱:۴ می‌باشد. مشاهده می‌شود که با افزایش درصد MWCNT رسانایی افزایش می‌یابد، در حالیکه در نمونه‌های بدون ژلاتین تجمع آندی مانع از افزایش رسانایی می‌شد. به نظر می‌رسد این افزایش رسانایی به دلیل عملکرد زنجیرهای ژلاتین است، که از طریق SDS به MWCNT ها جذب شده و آن‌ها را به خوبی در درون بستر ژلاتین پخش می‌کنند، که نانولوله‌ها نمی‌توانند به راحتی به سمت آند حرکت کرده و باعث تجمع آندی گردند. این افزایش رسانایی در نتیجه ایجاد نقاط اشتراک بین نانولوله‌ها نیست چون حضور SDS و ژلاتین مانع از برهمکنش کووالانسی آن‌ها می‌گردند. بلکه به علت افزایش تعداد یون‌ها SDS به نسبت افزایش درصد MWCNT است.



شکل ۳- رسانایی بر حسب زمان نمونه‌های نانو کامپوزیت‌های ژلاتین- MWCNT با تغییر غلظت نانولوله، $f=1 \text{ kHz}$ ، $\text{pH}=5/4$ ، $T=15^\circ\text{C}$

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از رسانایی سنجی نشان می‌دهد با افزایش غلظت نانولوله‌ها، نانولوله‌های عامل دار شده رسانایی را کاهش می‌دهند زیرا پیوندهای مزدوج سیستم نانولوله را شکسته و نهایتاً نانولوله‌ها همانند نمک آنیونی رفتار می‌کنند و مانع از تشکیل نقاط تقاطع و اشتراک بین نانولوله‌ها می‌شوند.

Electrical conductivities of Gelatin-MWCNT dispersion in gelation process

Hoda Nassira^{a*}, Nader Taheri Qazvini^b

^a *University of Zanjan*

^b *Chicago University*

Abstract:

Here, we have investigated the conductivity of the gelatin-multiwall carbon nanotubes (MWCNT) dispersion during gelation process as a function of nanotubes and surfactant concentration at 15°C. The results showed that the concentration of MWCNT directly influences the conductivity of the nanocomposite dispersion. This increase in conductivity is attributed to the synergistic effect of gelatin and SDS in uniform dispersion of nanotubes without anodic aggregation. The anodic aggregation was observed in samples without gelatin. The increase in conductivity with MWCNT content is not necessarily related to the improved contacts between nanotubes as SDS and gelatin prevent the direct interaction of MWCNTs. It seems that at a given SDS/MWCNT ratio, the number of SDS counter ions increases with MWCNT concentration and this controls the conductivity of the dispersions during gelation.

Keywords: Gelatin; MWCNT; Conductivity; Surfactant

*Corresponding author: nassira@znu.ac.ir