چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

مروری بر روش‌های خالص‌سازی سوخت بیودیزل تولید شده از روغن‌های کارکرده

ساناز پناه نژاد[*۱]، سید علی حسینی[۱]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

بیودیزل یک جایگزین اثبات شده برای سوخت دیزل محسوب می‌شود. پس از تولید بیودیزل ، ناخالصی‌هایی مانند صابون و گلیسرین در آن وجود دارد که این ناخالصی‌ها در بیودیزل می‌تواند منجر به سایش موتور و مشکلات نگه‌داری و کاهش عملکرد سوخت شود. به طور کلی سه روش شستشوی تر، خشک و شستشو با تکنولوژی غشایی جهت خالص‌سازی بیودیزل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مقاله به بررسی هریک از روش‌ها و مزایا و معایب سیستم پرداخته می‌شود. استفاده از تکنولوژی‌های قدیمی مانند شستشو با اسید و آب، شستشو به روش ته‌نشینی روش‌هایی ناکارامد، پرهزینه و وقت‌گیر است. در مقابل استفاده از غشا و راکتورهای غشایی سبب کاهش هزینه، عدم ایجاد پساب و درنتیجه تولید سوختی باکیفیت و با خلوص بالاتر می‌گردد. بنابراین روش‌های خالص‌سازی با غشا بعنوان یک راه‌کار جایگزین در نظر گرفته می‌شود.

واژه های کلیدی: بیودیزل، روغن کارکرده، خالص‌سازی بیودیزل، تکنولوژی غشایی، ترانس استریفیکاسیون

مقدمه

بیودیزل یک سوخت زیستی است که از روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی، روغن‌های کارکرده و جلبک‌ها حاصل می‌شود. این سوخت غیرسمی، زیست تخریب‌پذیر با میزان کمتری گوگرد و هیدروکربن است و می‌تواند در موتورهای دیزلی با تغییرات جزئی مورد استفاده قرار گیرد [1]. بیودیزل شامل مخلوطی از مونوآلکیل‌استر و زنجیره‌های طولانی اسیدهای چرب مشتق شده از انواع مختلف روغن‌ها و چربی‌ها است که عمدتاً از طریق ترانس استریفیکاسیون[۱] با الکل در حضور کاتالیزور به دست می‌آید [2]. روغن‌های کارکرده[۲] (WFO) به دلیل کم‌هزینه و در دسترس بودن، ماده اولیه‌ای مناسب در سنتز بیودیزل محسوب می‌شود. علاوه بر این، استفاده از روغن‌های کارکرده رقابت با تقاضای غذا را کاهش می‌دهد. هزینه روغن کارکرده دو تا سه برابر کمتر از روغن‌های گیاهی تصفیه شده است. همچنین هزینه‌های پاکسازی و تصفیه این پسماند نیز کاهش می‌یابد [3]. روغن کارکرده، به‌علت واکنش‌های

[1] Trans Esterification
[2] Waste Frying Oils

نویسنده مسئول : sanazpanahnezhad@gmail.com

شیمیایی که در طی روند پخت غذا انجام می‌شود، علاوه‌بر تری-آسیل‌گلیسرین، ترکیبات دیگری نیز به عنوان محصول جانبی تولید می‌کند. این ترکیبات شامل آب، اسیدهای چرب آزاد[3] (FFA)، ترکیبات قطبی و ترکیبات غیرفرار هستند که عمدتاً تحت‌تاثیر واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری همگن

قرار دارند. فاز اسید چرب آزاد اغلب شامل ناخالصی‌هایی مانند ذرات گلیسرول پراکنده آزاد، آب، صابون، متانول غیرواکنشی و مقدار کمی از کاتالیزور باقی‌مانده و مونو، دی و تری گلیسرید می‌باشد [4]. در تولید بیودیزل از روغن کارکرده، لازم است اشاره شود که برخی از ترکیبات تشکیل شده در طول پروسه پخت و پز، به دلیل قطبی شدن غیرفعال هستند. در نتیجه، درصد متیل استر اسید چرب[4] (FAME) در پایان واکنش پایین‌تر است [5]. علاوه‌براین، ترکیبات قطبی موجود در بیودیزل اثری منفی بر کارایی موتورها و تزریق سوخت و احتراق می‌گذارد. مخلوط محصولات ترانس استریفیکاسیون، بسته به نوع واکنش و نوع کاتالیزور از استرها، گلیسرول، الکل، مونوگلیسرید و دی گلیسریدها تشکیل شده است. سطح خلوص استرها تأثیر زیادی بر کیفیت سوخت زیستی دارد [6].

بهترین نوع بیودیزل ها هم حاوی حداقل مقداری از آلودگی‌ها و ناخالصی‌هاست. برای استفاده به عنوان سوخت حمل و نقل، بیودیزل باید با استانداردهایی مثل ASTM D6751 و EN 14214 مطابقت داشته باشد. استفاده از تکنولوژی جداسازی غشا برای حذف ذرات گلیسرول از متیل‌استراسیدچرب به عنوان روش تصفیه موثر بیودیزل شناخته شده است. افزودن مقادیر کم آب باعث بهبود حذف گلیسرول از متیل‌استراسیدچرب گردیده و محتوای گلیسرول آن به اندازه ۰/۰۱۳ درصد وزنی به میزان کمتر از استاندارد (۰/۰۲۰ درصد وزنی) رسیده است. به‌دلیل تاثیر منفی این ناخالصی‌ها بر خواص و عملکرد بیودیزل، لازم است این ناخالصی‌ها از استر حذف شوند. به عنوان مثال، حضور

کاتالیزور باقی‌مانده در سوخت بیودیزل ممکن است به پمپ انژکتور آسیب رسانده و مشکلات خوردگی در موتور ایجاد کند. حضور سطوح بالای متانول نیز می‌تواند باعث تخریب واشرهای لاستیکی مخزن شود [7]. روشی که اغلب در حذف ناخالصی از بیودیزل استفاده می‌شود، شستشوی مرطوب می‌باشد که یکی از معایب قابل توجه آن تولید حجم زیادی پساب مایع است. به طور متوسط سه لیتر آب در هر لیتر تولید بیودیزل مصرف می‌شود [8]. برای کاهش تولید این پساب‌ها، روش شستشوی خشک که روشی سریع و کم هزینه است، مورد استفاده قرار گرفته است. اخیراً نیز روش تکنولوژی غشایی بر این روش‌ها پیشی گرفته که نیاز به تحقیقات بیشتر برای صنعتی شدن دارد.

۱- انواع ناخالصی‌های موجود در روغن کارکرده و محصولات جانبی تولیدی

۲-۱- صابون

حضور مقادیر زیاد صابون می‌تواند در جدایی فاز متیل‌استراسید-چرب از فاز گلیسرول مشکل ایجاد کند. بنابراین، برای کاهش خطرات احتمالی و تخریب مکانیکی و همچنین بهبود طول عمر موتور، استانداردهایی برای کیفیت بیودیزل باید در نظر گرفته شود [7].

۲-۲- گلیسرین

به طور سنتی، مقدار صابون و گلیسرین از طریق شستشو با آب حذف می‌گردند. این عمل شامل مخلوط کردن آب با بیودیزل، هم زدن ملایم آنها و سپس تخصیص زمان مناسب برای ته‌نشینی است. سپس صابون و گلیسرین انتقال یافته به فاز آبی به راحتی جدا می‌شود. استانداردها محتوای گلیسرین آزاد را در بیودیزل به میزان کمتر از ۰/۰۲٪ وزنی محاسبه می‌کنند. یکی از موانع موجود در مسیر تجاری نمودن و کاربرد سوخت بیودیزل به عنوان جایگزین سوخت پترودیزل قیمت بالای آن می‌باشد. از راهکارهای اقتصادی نمودن تولید سوخت بیودیزل، سود

[3] Free Fatty Acids
[4] Fatty Acid Methyl Esters

حاصل از فروش گلیسرین است که به عنوان یک محصول جانبی تولید می‌شود. به منظور افزایش ارزش اقتصادی گلیسرین خام تولید شده در فرآیند ترانس استریفیکاسیون، لزوم بررسی و تحقیق پیرامون روش های افزایش خلوص گلیسرین امری ضروری می‌باشد [7]. طبق مطالعات انجام شده، استفاده از روش اسیدزنی باعث افزایش درصد خلوص گلیسرین خام می‌شود. روش اسیدزنی با استفاده از دو نوع اسید سولفوریک و اسید فسفریک و فرایند تقطیر در خلا با استفاده از جاذب کربن فعال و استفاده از خاک رنگ‌بر مورد بررسی قرار گرفته است. تقطیر در خلا باعث افزایش میزان خلوص گلیسرین می‌شود و هرچه میزان خلا بیشتر گردد خلوص گلیسرین بالاتر می‌رود. تقطیر در خلا برای نمونه‌ی اسید سولفوریک میزان خلوص را به ۹۷ درصد رساننده است [9].

۲-۳- متانول غیر واکنشی

حضور مقدار زیاد متانول ممکن است به واشر پلاستیکی مخزن تولید بیودیزل آسیب برساند. در فرآیند ترانس‌استریفیکاسیون از لحاظ استوکیومتریک به نسبت مولی ۳:۱ روغن و متانول نیاز می‌باشد، اما در اکثر مواقع به منظور افزایش سرعت واکنش از نسبت مولی ۶:۱ استفاده می‌شود. در حدود ۷۰ درصد این مقدار متانول اضافی در فاز گلیسرین قرار می‌گیرد. در این مرحله، گلیسرین بعد از سانتریفیوژ و جداسازی رسوب‌های حاصل از اسیدزنی ، با انجام عمل تقطیر در خلاء و جداسازی متانول از گلیسرین، به مقدار زیادی خالص می گردد [8].

۲-۴- مونوگلیسیرید

ناخالصی مونوگلیسیرید، بیشتر در ترانس‌استریفیکاسیون اسیدهای چرب دامی اتفاق می‌افتد [8].

۲-۵- کاتالیست باقی‌مانده در بیودیزل

حضور کاتالیزور باقی‌مانده، به پمپ انژکتور آسیب رسانده و مشکلات خوردگی در موتور ایجاد می کند.

۳- روش‌های خالص‌سازی بیودیزل

پاکسازی بیودیزل شامل یک سری از فرآیندهای جداسازی شامل فیلتراسیون، جذب سطحی فیزیکی و تبادل یونی است. فیلتراسیون فرآیندی مکانیکی است که ذرات غیر قابل حل از یک سوسپانسیون ذرات مایع حذف می‌شوند. هنگامی که بیودیزل از روغن کارکرده به دست می‌آید، ترکیبات دیگر مانند ترکیبات قطبی، دیمر، مونو و دی‌آسیل‌گلیسیرول و FFA نیز حضور خواهند داشت. ناخالصی‌های روغن کارکرده، توسط سانتریفیوژ و فیلتراسیون قبل از واکنش تولید بیودیزل حذف می‌گردند.

۳-۱- شستشوی مرطوب

شستشوی مرطوب شامل اضافه کردن یک مقدار ثابت آب و سپس هم‌زدن آرام برای جلوگیری از تشکیل امولسیون است. پردوژویک[5] تصفیه بیودیزل بدست آمده از روغن‌های کارکرده را با استفاده از دو روش شستشو مورد بررسی قرار داد: الف) استفاده از محلول ۵٪ اسید فسفریک و (ب) استفاده از آب مقطر داغ. طبق این مطالعه پس از مرحله خالص‌سازی چگالی، ویسکوزیته سینماتیک، اسیدیته و غلظت ید ثابت مانده است. شستشو با اسید فسفریک عملکرد ۹۲ درصدی استرها را نشان می‌داد، درحالی‌که عملکرد آب مقطر داغ تنها ۸۹ درصد بوده است [10].

۳-۱-۱- شستشو مرطوب با بخار[6]

شستشو با بخار آب، اسپری کردن آب روی سطح بیودیزل است و با این کار آلودگی ها شروع به ته‌نشین شدن می کنند. این عمل بسیار پرتلاطم است بنابراین در حذف ناخالصی‌های راکد و همچنین در حذف متانول از بخار بیودیزل نیز موثر است؛ با این حال، نسبت به روش‌های دیگر آب بیشتری مصرف می‌کند [11].

[5] Predojevic
[6] Mist Washing Biodiesel

۳-۱-۲- شستشو مرطوب با حباب[7]

روش شستشوی حباب در دانشگاه آیداهو (روسیه) توسعه یافته است و بهترین روش شستشوی مرطوب بیودیزل محسوب می‌شود. این پمپ ها فقط چند وات برق مصرف می‌کنند (موتور ممکن است از ۲۵۰ تا ۳۰۰ وات برق مصرف کند). این روش مستلزم اضافه کردن ۱/۳ آب به ۲/۳ بیودیزل و قرار دادن سنگ متخلخل ایجاد کننده حباب[8] در آب است. در این صورت آب به پایین فرو می‌رود و بیودیزل در سطح شناور می‌ماند [12].

۳-۱-۳- شستشو مرطوب با پمپ[9]

در این روش، روغن و آب توسط یک پمپ به ذرات بسیار ریزتر تبدیل می‌شوند که سطح تماس بیشتر بین آب و روغن ایجاد می‌کند و از این طریق صابون تشکیل شده به سرعت از بیودیزل به آب منتقل می‌گردد. از مزایای این روش می‌توان به سریع و کارآمد بودن و استفاده از مقدار آب کمتر نسبت به سایر روش‌های مرطوب اشاره کرد [13].

۳-۲- شستشوی خشک

این فرآیند شامل استفاده از جاذب‌هایی مانند مگنزول[10]، آمبرلیت[11]، پورولیت[12] و کربن فعال است که دارای سایت‌های اسیدی و بازی هستند و ترکیبات قطبی را جذب می‌کنند. در گزارش [14] خالص‌سازی بیودیزل از طریق شستشوی خشک با جاذب‌های طبیعی مختلف (سیب‌زمینی، ذرت، کاج و نشاسته برنج، اکالیپتوس، جاذب تجاری VR۴۵۰) انجام شده است. این فرآیند با افزودن ۵٪ (w / v) جاذب به بیودیزل و مخلوط به مدت ۱، ۲.۵، ۵، ۷.۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه در ۲۵ درجه سانتیگراد و ۱۵۰ دور در دقیقه انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که جاذب‌های طبیعی مستقل از نوع آن‌ها، در حذف آلاینده‌های بیودیزل، موثرند. از مزایای این روش، می‌توان به محدود نبودن زمان، سادگی عملیات و مصرف انرژی کم، بهبود کیفیت بیودیزل و کاهش قابل‌توجه تولید فاضلاب اشاره کرد.

۳-۲-۱- شستشوی خشک با جاذب مگنزول

طی آزمایشات انجام شده، حدود ۵۰ گرم نمونه بیودیزل خالص-شده به یک ارلن مایر ۱۲۵ میلی‌لیتری منتقل و خالص‌سازی تحت حرارت ۶۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته است. غلظت جذب در نمونه ۱٪ وزنی-وزنی و زمان تصفیه ۲۰ دقیقه درنظر گرفته شده است [15]. اگر ابتدا متانول حذف شود، برای انجام این کار مقدار منیزیم سیلیکات بسیار کمتری نیاز است. همچنین، در دمای بالا، مگنزول موثرتر و سریع‌تر در حذف صابون عمل می‌کند. یکی از معایب مگنزول این است که ذرات ساییده شده ریز آن در سوخت باقی می‌ماند. این ذرات ریز می‌توانند فیلترها را مسدود کنند یا به سیستم‌های سوخت آسیب برسانند. از مزایا و کاربردهای مگنزول می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- عدم نیاز به استفاده از آب برای شستشو
- روشی ارزان و با مصرف انرژی کم برای حذف صابون
- عملکرد مناسب برای حذف اسید از بیودیزل
- حذف رنگ و بو از محصول
- گندزدایی و سفیدکنندگی محصول [16] .

۳-۲-۲- شستشوی خشک با خاک اره[13]

در این روش تراشه‌های چوب از بیودیزل اشباع می‌شوند و به طور قابل‌توجهی مقدار صابون و گلیسرین را کاهش می‌دهد. خاک اره به دلیل مساحت سطح بیشتر، نسبت به تراشه چوبی و کود عملکرد بهتری دارد [10].

۳-۲-۳- شستشوی خشک با هوا[14]

[7] bubble washing biodiesel
[8] cheap aquarium air stone
[9] Pump washing biodiesel
[10] Magnesol
[11] Amberlite
[12] Porolite
[13] Drywashing Biodiesel with Sawdust
[14] Air Washing Biodiesel

این روش درواقع همان هوای فوران شده از بخار بیودیزل تصفیه نشده است که متانول را از بیودیزل جدا می‌کند. هوا در لوله استوانه‌ای از جنس PVC[15] پخش و از طریق لوله‌های بزرگی از همان جنس، که در درب کلاهک نصب شده‌اند، خارج می‌شود. زمان لازم برای تشکیل حباب برای هر ۱۰ گالن ۷۵ دقیقه محاسبه شده است. نتیجه این مطالعه نشان داده است که ۱۵۰ تا ۳۰۰ppm صابون در بیودیزل نهایی حذف شده است [17].

۳-۲-۴- شستشوی خشک با رزین‌های مبادله‌کننده یونی

رزین‌های تبادل یونی، رزین‌های ساخته شده با تکنولوژی پیشرفته‌ای هستند که می‌توانند مولکول‌های صابون را روی سطح خود جذب کنند. تولیدکنندگان این رزین‌ها توصیه می‌کنند که در بیودیزل تصفیه نشده مقدار صابون کمتر از ppm ۵۰۰ باشد تا عملکرد خوبی را نشان دهد. حذف صابون با جایگزینی یون فلزی با یک یون هیدروژن انجام می‌گیرد که از رزین عبور کرده و درنهایت از بیودیزل جدا می‌شود [10].

۳-۳-شستشو با تکنولوژی غشایی

غشا یک صفحه نیمه‌تراوا است که به صورت انتخابی سبب جداسازی مواد شده و به‌صورت مایع یا جامد می‌باشند. نتایج نشان داده که محتوای سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و گلیسرین آزاد در بیودیزل نهایی در این روش کمتر از مقادیر بدست آمده از خالص‌سازی بیودیزل به روش شستشو با آب می‌باشد [18]. در گزارش پایان‌نامه [19] به منظور حذف گلیسرین از سوخت زیستی تولیدشده از فرآیند غشایی اولترافیلتراسیون توسط غشای پلی‌وینیلیدین‌فلوراید kDa 100 استفاده شد. در این پژوهش اثر پارامترهای عملیاتی دما، فشار و میزان آب اضافه شده (۰تا۱ درصد وزنی نسبت به دیزل زیستی) با استفاده از طراحی آزمایش به روش CCD مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که غشای پلی‌وینیلیدین‌فلوراید kDa 100 توانایی حذف گلیسرین تا مقدار استاندارد ASTM را دارد.

نتیجه‌گیری

میزان خلوص بیودیزل در عملکرد موتور بسیار موثر می‌باشد. شستشوی مرطوب به منظور خالص‌سازی بیودیزل علاوه بر ایجاد پساب باعث مصرف انرژی زیاد و درنتیجه افزایش هزینه، آلودگی محیطی و کاهش راندمان فرآیند می‌شود. استفاده از روش خشک با مگنزول و رزین تبادل یونی برای حذف متانول اثر کمتری دارند. استفاده از تکنولوژی غشایی جهت خالص‌سازی بیودیزل، سبب کاهش مصرف انرژی، عدم ایجاد پساب و تولید محصول باکیفیت و خلوص بالا می‌گردد. اما به کارگیری این روش مستلزم تحقیقات بیشتر در مقیاس صنعتی می‌باشد(جدول ۱).

[15] Poly vinyl chloride

جدول ۱: مزایا و معایب روش‌های خالص‌سازی بیودیزل‌ها

روش	مزایا	معایب
شستشوی مرطوب.	حذف قابل‌توجه متانول. می‌توان با این روش به میزان خلوص بیودیزل ۹۹٪ رسید.	تشکیل پساب مایع، تشکیل امولسیون و از دست دادن محصول به دلیل تشکیل آن، اثر نداشتن بر گلیسیریدها، نیاز به خشک کردن محصول در پایان عملیات و هزینه بالای خشک کردن، زمان زیاد، ایجاد مشکلات محیط‌زیستی.
شستشوی خشک.	گلیسرین آزاد، صابون و پتاسیم به میزان قابل‌توجهی توسط مگنزول حذف می‌شود و جایگزین خوبی برای شستشوی مرطوب است. صرف زمان کمتر، انرژی کمتر، صرفه‌جویی در هزینه‌ها.	مطالعه درمورد ترکیب شیمیایی رزین‌ها دشوار است و حذف متانول را به خوبی انجام نمی‌دهد.
شستشو با تکنولوژی غشایی.	خلوص و کیفیت خوب، عملکرد خوب، دوست‌دار محیط‌زیست و عدم ایجاد پساب، مصرف کم انرژی، کاهش هزینه‌های جداسازی و خالص‌سازی، بازیابی محصولات باارزش، محتوای گلیسرول کمتر.	غشاهای آلی پایداری کم دارند و در حلال-های آلی نمی‌توان از آن‌ها استفاده کرد.

منابع

[1] Baskar G, Aberna Ebenezer Selvakumari I, Aiswarya R. Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst. Bioresour Technol 2018;250:793–8.

[2] Kirubakaran M, Arul Mozhi Selvan V. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. Renew Sustain Energy Rev 2018;82:390–401.

[3] Talebian-Kiakalaieh A, Amin NAS, Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. Appl Energy 2013;104:683–710.

[4] Atapour M, Kariminia HR, Moslehabadi PM. Optimization of biodiesel production by alkali-catalyzed transesterification of used frying oil. Process Saf Environ Prot 2014;92:179–85.

[5] Predojević ZJ. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. Fuel 2008;87:3522–8.

[6] Jehad Saleh, Marc A. Dub_e, and Andr_e Y. Tremblay. Effect of Soap, Methanol, and Water on Glycerol Particle Size in Biodiesel Purification. Energy Fuels 2010, 24, 6179–6186

[۷] محمدرضا محمدی تاجانی، برات قبادیان، احمد عباس زاده، رامین محمدعلی تهرانی، یوسف ظریف زرگریان طلاساز؛ خالص سازی گلیسیرین خام حاصل از فرآیند تولید سوخت بیودیزل؛ چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران؛۱۳۹۱؛ کد مقاله: ۱۷۱۲۱

[8] Jakub Wall. Dr. Jon van gerpen. Comparison of methods for the purification of biodiesel. 2009

[9] Ayodeji Ayoola, Temitayo Oladimeji, TREATMENTS OF BIODIESEL WASHING WATER, International Journal of Management, Information Technology and Engineering (BEST: IJMITE) ISSN (P): 2348-0513, ISSN (E): 2454-471X, Vol. 4, Issue 3, Mar 2016, 27-34

[10] Nasar alam. Muzzamail hussain. Faisal mushtaq. Muhammad shahid. Department of Chemical Engineering, Faculty of engineering and architecture, balochistan university of information, Tecnology, engineering and management sciences (BUITEMS) airport road, quetta Pakistan, Production of Biodiesel from Waste Cooking oil by Transesterification process using Potassium Hydroxide as Catalyst, 2016

[11] Veli Gokhan Demir1, Hakan Serhad Soyhan2, Biodiesel Production Using Wet and Dry Purification Methods, European Journal of Engineering and Natural Sciences, Volume 2, Issue 1 (2017), pp. 137-143.

[12] Michelle Garcia Gomes, Douglas Queiroz Santos, Luis Carlos de Morais & Daniel Pasquini (2018): Purification of biodiesel by dry washing and the use of starch and cellulose as natural adsorbents: Part II – study of purification times, Biofuels, DOI: 10.1080/17597269.2018.1510721

[13] Faccini CS, Cunha ME, Moraes MSA, Krause LC, Manique MC, Rodrigues MRA, et al. Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents. J Braz Chem Soc 2011;22:558–63.

[14]http://www.soupwizard.com/biodiesel/files/Biodiesel%20Magazine%20Article%20on%20MAGNESOL%20hi-res%200605I203.pdf

[15] Candice Schmitt Faccini,a Michele Espinosa da Cunha,a Maria Silvana Aranda Moraes,a Laiza C. Krause,a Márcia C. Manique,b Maria Regina A. Rodrigues,c Edilson V. Benvenuttia and Elina B. Caramão Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents, 2011,103 – 5053

[۱۶] اکبر گرجی، مبینا گودرزی، مرضیه زینی وند مقدم، آرمان نجفیان، خالص سازی بیودیزل، کنفرانس ملی چشم انداز ۱۴۰۴ و دستاوردهای تکنولوژیک علوم مهندسی، ۱۳۹۴

[۱۷] سیدمجتبی صدرعاملی، برات قبادیان، مهدی انصاری اردلی. تولید بیودیزل از روغن گیاهی برزک و خالص‌سازی آن با استفاده از غشای پلیمری .پایان‌نامه .دولتی - وزارت علوم، تحقیقات، و فناوری - دانشگاه تربیت مدرس - دانشکده مهندسی شیمی. کارشناسی ارشد. ۱۳۹۳.

A Review of Purification methods of Biodiesels Produced from the used oils

Sanaz Panahnezhad[a]*, Seyed Ali Hosseini[a]

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

Abstract:

Biodiesel is an approved replacement for diesel fuels. Biodiesels after production process contain some impurities such as soap and glycerine. These impurities could erode in engine motor and reduce the fuel performance. Generally, three methods are used for biodiesel purification include, wet treatment, dry treatment and membrane technology. In this paper the advantages and disadvantages of these methods are described. The old technologies such as washing with water and acid are time consuming and costly. The membrane reactors need rather cheap and the produced fuel has high quality and purity and is a suitable and alternative method for fuel purification.

Keywords: Biodiesel; used oil; biodiesel purification, membrane technology.

*Corresponding author: sanazpanahnezhad@gmail.com

اندازه‌گیری درصد تخلخل نسبی و اندازه منافذ پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار پلی‌پروپیلن مورداستفاده در مش جراحی به کمک فناوری نانو

مرتضی ابراهیم نژاد[۱*]، مهیار کریمی[۲]

[۱*] دانشگاه فنی حرفه ای مازندران ، دانشکده فنی امام محمد باقر ساری ، دپارتمان شیمی ، ایران ، ساری.

چکیده

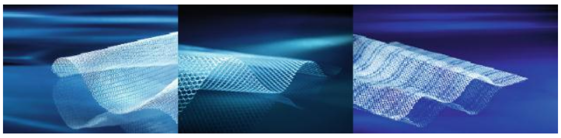
مش جراحی، پارچه‌ای متخلخل است که معمولا با روش بافندگی حلقوی تاری و با استفاده از نخ‌های مونوفیلامنت از جنس‌های مختلف به‌ویژه پلی‌پروپیلن تولید می‌شود. کاربرد این پارچه‌ها در درمان بیماری فتق و افتادگی اندام‌های لگنی مصرف می‌شود. پارچه‌ای که به‌عنوان ایمپلنت داخل بدن قرار می‌گیرد باید دارای ویژگی‌های زیستی و عملکردی پزشکی لازم باشد. از میان خواص ساختاری مش‌های جراحی، اندازه منافذ و درصد تخلخل نسبی مش جراحی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و تأثیر ویژه‌ای بر خواص مش‌های جراحی به‌ویژه احتمال بروز عفونت در بدن بعد از پیوند مش جراحی دارند؛ لذا اندازه‌گیری دقیق اندازه منافذ سطحی و تخلخل نسبی در سطح پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار مورداستفاده در مش جراحی حائز اهمیت بوده و از نظر فرایند بیو شیمی فیزیک باید تحت کنترل و استاندارد سازی شود . در این تحقیق، چهار نوع پارچه حلقوی تاری سوراخ‌دار متداول در تولید مش‌های جراحی با استفاده از مونوفیلامنت پلی‌پروپیلن به کمک فناوری نانو و پرتو های فتو ولتائیک تولیدشده ، و بعد از تثبیت حرارتی، از سطح مش‌ها تصویرهایی تهیه‌شده است. در ادامه به کمک روش پردازش تصویر با استفاده از نرم‌افزار متلب اندازه مساحت و قطر معادل منافذ سطحی و تخلخل نسبی در سطح پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی اندازه‌گیری شده است. بر اساس نتایج حاصل، ازنظر درصد تخلخل نسبی، میانگین مساحت منافذ و میانگین قطر معادل منافذ، پارچه‌ها با طرح بافت شبه مارکوزیت و سندفلای بهترین طرح بافت‌ها می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: مونوفیلامنت پلی‌پروپیلن ، تخلخل، مش جراحی، اندازه منافذ، فناوری نانو

نویسنده مسئول : ebi450@yahoo.com

مقدمه

مش جراحی[1] (شکل ۱)، پارچه‌ای متخلخل است که معمولا به روش حلقوی تاری و با استفاده از نخ‌های مونوفیلامنت ذوب ریسی شده از جنس‌های مختلف به‌ویژه پلی‌پروپیلن تولید می شود که در درمان مواردی مانند فتق[2]، افتادگی اندام‌های لگنی و ... مصرف می‌شود [۱و۲و۳].



شکل ۱: نمونه‌هایی از مش‌های جراحی تجاری [۷].

پارچه‌ای که به‌عنوان ایمپلنت داخل بدن قرار می گیرد باید دارای ویژگی‌های زیستی و عملکردی پزشکی لازم باشد. خواص زیستی شامل بی‌ضرری، قابلیت ضدعفونی، سازگاری زیستی، جذب بیولوژیکی یا بیوفیزیکی است [۴]. تخلخل نقشی کلیدی در برهم‌کنش بین بافت بدن و پروتز پیوند شده در بدن ایفا می‌کند. رشد باکتری‌ها و تکثیر سلولی به مقدار زیادی وابسته به تخلخل و اندازه منافذ می-باشد [۵]. دسته‌بندی مش‌های جراحی بر اساس تخلخل و اندازه منافذ عبارت است از [۶]:

۱- مش ها با تخلخل زیاد[3]: مش‌هایی که اندازه خلل و فرج آن‌ها بیشتر از ۷۵ میکرومتر است.
۲- مش ها با تخلخل کم[4]: مش‌هایی که اندازه خلل و فرج آن‌ها کمتر از ۱۰ میکرومتر است.

مش‌ها با تخلخل زیاد، مش را به بافت بدن متصل کرده و مانع از تجمع باکتری‌ها می‌شود. منافذ بزرگ‌تر امکان نفوذ آسان سلول‌های ایمنی بدن را ایجاد می کند و به‌این‌ترتیب از بروز عفونت جلوگیری می‌نماید [۵].

از میان خواص ساختاری مش های جراحی، اندازه منافذ و درصد تخلخل نسبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و تأثیر ویژه‌ای بر خواص مش‌های جراحی به‌ویژه احتمال بروز عفونت در بدن بعد از پیوند مش جراحی دارند؛ لذا اندازه‌گیری دقیق اندازه منافذ سطحی و تخلخل نسبی از سطح پارچه های حلقوی تاری سوراخ‌دار مورداستفاده در مش جراحی حائز اهمیت است. ازجمله ویژگی‌های مهم یک مش جراحی وقتی داخل بدن قرار می گیرد عبارت است از [۴]:

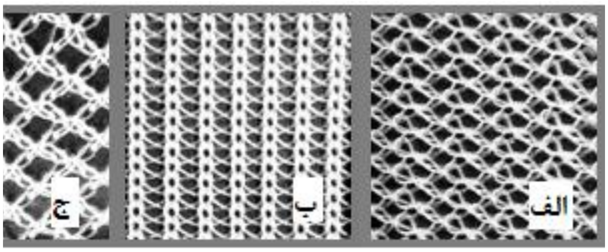
۱. دارای منافذ[5] با اندازه مناسب باشد و این منافذ دارای توزیع مناسبی باشند؛ یعنی دارای تخلخل[6] نسبی کافی باشد.
۲. برای کاهش احتمال بروز عفونت[7] بعد از قرارگیری داخل بدن، فاصله بین فیلامنت‌ها در سه بعد بیشتر از ۱۰ میکرومتر باشد.

بدنه اصلی مقاله

در این تحقیق، چهار نوع پارچه حلقوی تاری سوراخ‌دار (با طرح بافت‌های متفاوت شامل سوراخ سوزنی، تریکو، سندفلای، شبه‌مارکوزیت) متداول در تولید مش‌های جراحی با استفاده از مونوفیلامنت پلی‌پروپیلن تولیدشده و

[1] Surgical mesh
[2] Hernia
[3] Macroporous
[4] Microporous
[5] Pore size
[6] Porosity
[7] Infection

بعد از تثبیت حرارتی، از سطح مش‌ها تصویرهایی تهیه شده است. در ادامه تصاویر مناسبی از پارچه‌ها با شرایط مناسب نورپردازی به شکل نورپردازی پخشی[1] و با استفاده از پس‌زمینه‌ای سیاه‌رنگ که دارای بیشترین تضاد با رنگ مش‌های جراحی موردبررسی می‌باشد، تهیه‌شده است که در شکل ۲ قابل‌مشاهده می‌باشد.



شکل ۲: تصاویر تهیه‌شده از مش‌های جراحی موردبررسی، الف)سوراخ سوزنی، ب)تریکو، ج)سندفلای، د) شبه‌مارکوزیت

در ادامه به کمک روش پردازش تصویر[2] با استفاده از برنامه‌نویسی در نرم‌افزار متلب[3] اندازه مساحت و قطر معادل منافذ سطحی و تخلخل نسبی در سطح پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی اندازه‌گیری شده است. ساختار برنامه مورداستفاده برای اندازه‌گیری تخلخل نسبی و اندازه منافذ به‌طور خلاصه دارای بخش‌های زیر است:

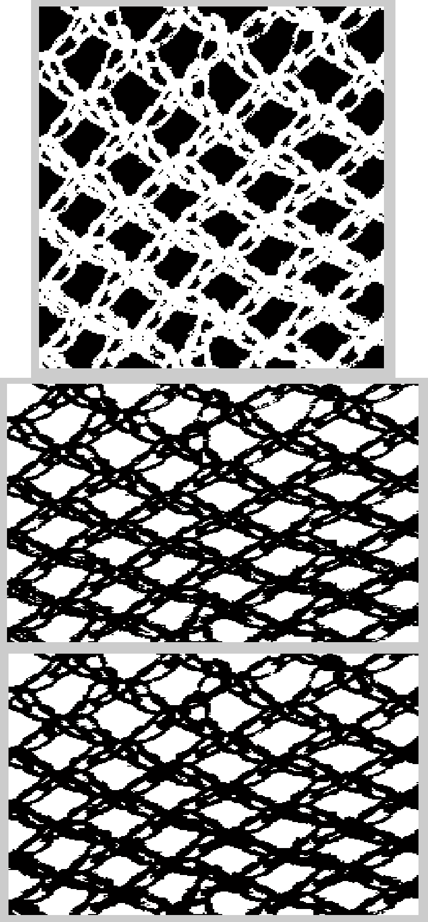
۱. خواندن تصویر موردبررسی با فرمت مناسب توسط نرم‌افزار متلب
۲. انجام عملیات آمایشی و بهسازی تصویر برای از بین بردن نویزهای احتمالی موجود در تمام نقاط تصویر
۳. تبدیل تصویر به تصویر خاکستری برای تعیین یک حد آستانه روشنایی برای تبدیل تصویر به تصویر سیاه‌وسفید (دودویی) به این شکل که نقاطی که روشنایی بیشتری از این مقدار دارند سفید شده و نقاطی که روشنایی کمتری دارند سیاه شوند (شکل ۳-الف).
۴. تبدیل تصویر خاکستری به تصویر دودویی (سیاه‌وسفید) با آستانه روشنایی تعیین‌شده (شکل ۳-ب)
۵. از بین بردن نویزهای موجود در پس‌زمینه تصویر دودویی (شکل ۳-ج)
۶. در این تصویر، منافذ سیاه و نخ‌های تشکیل‌دهنده پارچه، سفید است؛ با کد دستوری مناسب خلل و فرج پارچه سفید و نخ‌های تشکیل‌دهنده پارچه سیاه می‌شود (شکل ۳-د).
۷. از بین بردن نویزهای موجود در قسمت نخ‌های مونوفیلامنت در تصویر حاصل (شکل ۳-ه)
۸. شمارش باید مجموع نقاط سفید (پیکسل‌های سفید) و تعداد کل نقاط تصویر (کل پیکسل‌های تصویر) و محاسبه نسبت تعداد نقاط سفید به مجموع نقاط تصویر برای محاسبه درصد تخلخل نسبی پارچه سوراخ‌دار موردبررسی، لازم به ذکر است که در حالت دودویی نقاط تیره (سیاه) با عدد صفر و نقاط روشن (سفید) با عدد یک مشخص می‌شود.
۹. اندازه‌گیری میانگین مساحت منفذ پارچه سوراخ‌دار موردبررسی برحسب میلی‌متر مربع با انتخاب تصادفی ۵ منفذ از منافذ پارچه و یافتن میانگین مساحت این نقاط و استفاده از ضریب تبدیل مناسب پیکسل به طول (برحسب میلی‌متر)
۱۰. اندازه‌گیری قطر معادل[4] برای منافذ پارچه سوراخ‌دار موردبررسی (منظور از قطر معادل، قطر دایره‌ای هم

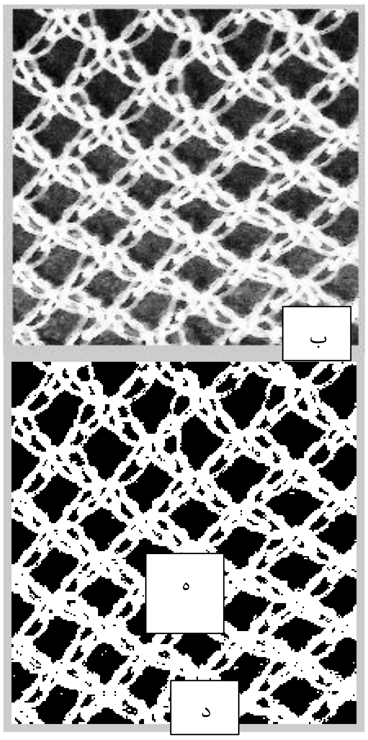
[1] Diffuse Illumination
[2] Image processing
[3] MatLab
[4] Equivalent Diameter

مساحت با مساحت منفذ موردبررسی است که شکل مشخصی ندارد)

نتایج

نتایج انجام مراحل فوق بر روی تصاویر پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی با انجام مراحل مذکور با استفاده از بخش پردازش تصویر موجود در نرم‌افزار متلب انجام‌شده و درصد تخلخل نسبی، اندازه مساحت و قطر معادل منافذ موجود در پارچه حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی به دست می‌آید که نتایج آن در شکل ۳ و جدول ۱ ارائه‌شده است.





شکل ۳: نتایج انجام مراحل پردازش تصویر بر روی نمونه تصویری از تصاویر پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی

الف)انجام عملیات بهسازی تصویر برای از بین بردن نویزهای از تصویر، ب)تبدیل تصویر خاکستری به تصویر دودویی، ج)از بین بردن نویزهای موجود در پس‌زمینه تصویر دودویی، د)معکوس کردن نقاط سیاه‌وسفید تصویر، ه) از بین بردن نویزهای موجود در قسمت نخ‌های مونوفیلامنت

با بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری درصد تخلخل نسبی پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی در این تحقیق که در جدول ۱ ارائه‌شده است، مشخص می‌شود که پارچه با طرح بافت شبه‌مارکوزیت بیشترین درصد تخلخل نسبی و پارچه با طرح بافت تریکو دارای کمترین درصد تخلخل نسبی در بین پارچه‌های موردبررسی است. دو طرح بافت دیگر یعنی سندفلای و سوراخ سوزنی ازنظر درصد تخلخل نسبی بین دو طرح بافت فوق قرار می‌گیرند.

ازنظر اندازه میانگین مساحت منافذ، پارچه با طرح بافت سندفلای دارای بیشترین اندازه مساحت و پارچه با طرح بافت تریکو دارای کمترین اندازه میانگین مساحت منفذ در بین پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی است. دو طرح بافت دیگر یعنی شبه‌مارکوزیت و سوراخ سوزنی ازنظر اندازه میانگین مساحت منافذ پارچه به ترتیب بین دو طرح بافت سندفلای و تریکو قرار می‌گیرند. ازنظر اندازه میانگین قطر معادل منافذ، پارچه با طرح بافت سندفلای دارای بیشترین اندازه قطر معادل منافذ و پارچه با طرح بافت تریکو دارای کمترین اندازه قطر معادل منافذ در بین پارچه-های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی است. دو طرح بافت دیگر یعنی شبه‌مارکوزیت و سوراخ سوزنی ازنظر اندازه میانگین قطر معادل منافذ پارچه به ترتیب بین دو طرح بافت سندفلای و تریکو قرار می‌گیرند.

جدول ۱: نتایج اندازه‌گیری درصد تخلخل نسبی، میانگین اندازه مساحت و قطر معادل منافذ مش‌های جراحی موردبررسی

نام طرح بافت	درصد تخلخل نسبی (٪)	میانگین مساحت منافذ (mm^2)	میانگین قطر معادل منافذ (mm)
تریکو	۴۳/۲۴	۱/۵۷	۱/۴۲
سندفلای	۴۷/۳۸	۴/۵۶	۲/۴۱
سوراخ سوزنی	۴۷/۱۸	۳/۶۶	۲/۱۶
شبه‌مارکوزیت	۵۰/۱۷	۴/۱۷	۲/۳۰

نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

با بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری درصد تخلخل نسبی، میانگین مساحت منافذ و میانگین قطر منافذ پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار موردبررسی در این تحقیق و با توجه به این‌که هم اندازه منافذ بزرگ و هم تخلخل نسبی بیشتر مش‌های جراحی مهم می‌باشند و همچنین با دقت به این نکته که مقادیر به‌دست‌آمده برای پارچه‌ها با طرح بافت شبه‌مارکوزیت و سندفلای اختلاف کمی باهم دارند (کمتر از ۱۰ درصد)، لذا پارچه‌های حلقوی تاری سوراخ‌دار با دو طرح بافت شبه-مارکوزیت و سندفلای بهترین طرح بافت‌ها ازنظر درصد تخلخل نسبی، میانگین مساحت منافذ و میانگین قطر منافذ، در میان چهار طرح بافت موردبررسی در این تحقیق می‌باشند.

منابع

[1] Mirjavan, M, Asayesh, A, Asgharian Jeddi, A, 2017. " The effect of fabric structure on the mechanical properties of warp knitted surgical mesh for hernia repair", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 66, February, pp 77-86.
[2] Zhu, LM., Schuster, P., Klinge, U., 2015. “Mesh implants: An overview of crucial mesh parameters”, *Word Journal of Gastrointestinal Surgery*, vol.7, 226–236, 27 Oct.
[3] Prashanth, K., Ayyathurai, R., Gomez, C., 2012. "Evaluation of Current Synthetic Mesh Materials in Pelvic Organ Prolapse Repair"; *Current Urology Reports*, 13, June, pp 240–246.
[4] Gaoming, J., Xuhong, M., Dajun, L., 2005. "Process of Warp Knitting Mesh for Hernia Repair and its Mechanical Properties", *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 13(3), September,PP: 44-46.
[5] Baylón, K. et al, 2017. "Past, Present and Future of Surgical Meshes: A Review", *Membranes*, 7(3), August. doi:10.3390/membranes7030047
[6] Amid, P.K., 1997 "Classification of biomaterials and their related complications in abdominal wall hernia surgery", *Hernia*, 1(1), May, pp. 15–21.
[7] Bartels, V. T., 2011. *Handbook of medical* textiles, 1st Edition, Woodhead Publishing Limited.

Measurement of the relative porosity and pore size of the polypropylene piercing blade cloth used in nanoscale surgical mesh

Morteza Ebrahimnezhad[a], Mahyar Karimi[a]*

[a] *Morteza Ebrahimnezhad, Faculty Member Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Imam Mohammad Bagher Sari, Mazandaran Technical University*

Abstract

Surgical mesh is a porous cloth that is usually produced using blu-ring knitting and using different types of monofilament yarns, especially polypropylene. The use of these fabrics is used to treat hernia and pelvic organ damage. A cloth that is implanted as an implant in the body should have the biological and functional properties of the medicine. Among the structural properties of the surgical meshes, pore size and relative porosity of the surgical mesh are of particular importance and have a special effect on the properties of surgical meshes, especially the probability of infection in the body after the surgical mesh graft; therefore, accurate measurement of the surface porosity and relative porosity at the surface The piercing blotter fabrics used in the surgical mesh are important and should be controlled and standardized in terms of the physico-chemical biochemistry process. In this research, four types of conventional puncture bladed cloths were produced in the manufacture of surgical meshes using polypropylene monofilament with the aid of nano technology and photovoltaic radiation, and after image stabilization, images were provided on the surface of the mesh. In the following, using the method of image processing using MATLAB software, the size of the area and the diameter of the equivalent porosity and relative porosity were measured on the surface of the piercing blade. Based on the results, relative porosity percentage, mean porosity and mean pore diameter, fabric with pseudo-marcosite texture and sandwich texture are the best textures of the textures.

Keywords: polypropylene monofilament, porosity, surgical mesh, pore size, nano technolog

*Corresponding author: ebi450@yahoo.com

جداسازی یون های نیترات از محلول های آبی توسط غشای گرافن اکسید به روش اسمز معکوس

جعفر عظمت

دانشکده علوم پایه،، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده

همواره آلاینده های آب و جداسازی آنها جزء مسائل بسیار مهم در صنعت آب و فاضلاب می باشد و از طرفی با افزایش جمعیت و کاهش منابع آب، تامین آب آشامیدنی از مهمترین دغدغه‌های پیش روی بشر است و باعث می‌گردد تصفیه آب و تهیه آب سالم نیازمند فناوری‌های جدید و کارآمد باشد. در این بین، برخی آلاینده ها مانند یونهای نیترات اثرات بسیار مخربی را در اثر حضور در محلول های آبی از خود نشان می دهند؛ فلذا جداسازی آن امری ضروری است. در این راستا در این مقاله، جداسازی یون های نیترات از محلول آبی توسط غشاء گرافن اکسید عاملدار شده با هیدروژن به روش اسمز معکوس با روش شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام شده است. به منظور جداسازی یون ها از آب، فشار خارجی به سیستم اعمال شد و در اثر آن مولکول های آب از حفره تعبیه شده در غشاء عبور کردند، در حالی که یونهای نیترات قادر به عبور از حفره نبودند. همچنین مشاهده شد که با افزایش شدت فشار اعمالی به سیستم، دبی آب عبوری از حفره گرافن اکسید افزایش یافت.

واژه های کلیدی: *اسمز معکوس، شبیه سازی دینامیک مولکولی، گرافن اکسید عاملدار شده، نیترات*

مقدمه

آب یکی از اساسی‌ترین عناصر زیست است و برخورداری از آب سالم برای نیازهای انسانی از عوامل اساسی و به منزله عامل تمدن شناخته شده است. وجود محدودیت‌های منابع آب، به‌خصوص آب شیرین رودخانه‌ها، لزوم حفظ و حراست بیش از پیش آنها را در برابرآلودگی‌ها ضروری می‌نماید. درسالهای اخیر به سبب ناآگاهی و یا بی‌توجهی بشر، میلیونها تُن از فضولات و سموم در آب حل شده و چنان‌چه این امر مهار نشود، باعث بروز فاجعه در محیط بیولوژیکی خواهد شد [۱].

مواد سمی و عوامل بیماری‌زا و فضولات معلق در آب، همگی نابودکننده حیات می‌باشند. در میان منابع آلاینده آب، صنعت سهم بیشتری را به خود اختصاص داده است، بخش بزرگی از آلاینده‌های آنها گونه‌های شیمیایی هستند. لذا همواره محققان به دنبال یافتن روش‌هایی مؤثر و مقرون به صرفه برای حذف این آلاینده‌ها بوده‌اند.

فرآیندهای جداسازی و تصفیه با استفاده از مواد نانوساختار یکی از مهمترین فرآیندهای بررسی‌شده برای این منظور می‌باشد. یکی از این آلاینده ها نیترات است. در چرخه نیتروژن زمانی که آمونیوم یا آمونیا توسط اکسیداسیون زیستی تبدیل به نیتریت می شوند، زمینه برای به‌وجود آمدن نیترات مهیا می شود؛ یعنی با اکسید شدن نیتریت، نیترات به‌وجود می‌آید. نیترات از طرق طبیعی و صنعتی، آب‌های زیرزمینی را آلوده می‌کند. از جمله منابع طبیعی نیترات می‌توان به بارش‌های اتمسفریک، ذخایر مواد معدنی و همینطور فضولات حیوانات اهلی اشاره

* نویسنده مسئول: j.azamat@cfu.ac.ir (jafar.azamat@yahoo.com)

کرد. مقدار ۱۰ میلی گرم بر لیتر از یون نیترات می‌تواند باعث به‌وجود آمدن مشکلاتی اساسی برای سلامتی انسان شود. اگر نیترات در بدن انسان با آمین ترکیب شود، نیتروآمین به‌وجود می‌آید که ماده‌ای شدیداً سرطان‌زا است. بنابراین آشامیدن آبی که حاوی نیترات است باعث به‌وجود آمدن بیماری‌های خطرناکی برای انسان می شود.

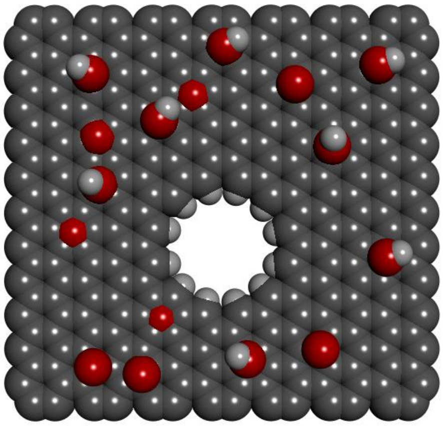
دو نکته‌ی مهمی که در مورد نیترات وجود دارد و حذف آن را از آب مشکل می کند، یکی قابلیت بالای حلالیت این یون است و دیگری پایداری شیمیایی یون نیترات است که بسیار مشکل‌ساز می باشد. در نتیجه باید راههایی را یافت که بتوانیم نیترات را از آب حذف کنیم.

یکی از روش های حذف استفاده از نانوساختارهایی مانند گرافن اکسید می باشد. گرافن اکسید می‌تواند به عنوان غشاء برای تصفیه آب استفاده شود. محققان با استفاده از گرافن اکسید فیلتری ساختند که آب را با سرعت چندین برابر بیشتر از روش‌های رایج تصفیه می کند [۱]. اکسید گرافن بسیار نازکتر از گرافیت است، بنابراین اثر بخشی آن بیشتر است، فلذا مولکول های آب به سادگی از میان گرافن اکسید عبور می‌کنند، درحالی که آلاینده های آب مانند نیترات می توانند درمیان این غشاء به دام می بیفتند.

در کار حاضر، غشای تک‌لایه نانومتخلخل گرافن اکسید به‌منظور جداسازی نیترات از آب استفاده شده است. تمرکز اصلی این تحقیق بر روی بررسی و یافتن توانایی گرافن اکسید در جداسازی نیترات از آب است؛ به‌طوری‌که غشا، در عین جداسازی نیترات از آب، بیشترین نفوذپذیری آب را دارا باشد. البته می بایست برای رسیدن به این هدف، در سطح گرافن اکسید حفره ای با ابعاد مشخص تعبیه کرده و سپس آنرا عاملدار کرد. اساس روش به کار رفته در این تحقیق بر پایه روش اسمز معکوس است. در این روش، گونه‌های یونی حاضر در آب به‌وسیله عبور دادن آب با فشار زیاد از یک غشاء نیمه‌تراوا حذف می‌شوند، یعنی گونه‌های یونی مثل نیترات پشت غشا باقی می‌مانند.

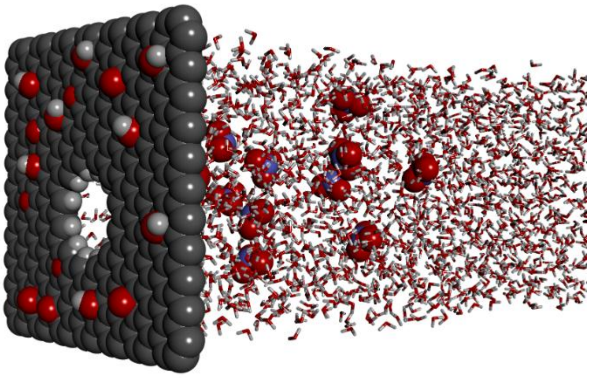
بخش نظری

در ابتدای کار، حفره ای در وسط گرافن اکسید ایجاد شد و سپس با اتم های هیدروژن عاملدار شد و سپس ساختار هندسی آن با استفاده از روش تئوری تابع چگالی و با استفاده از نرم افزار GAMESS [۲] بهینه شد (شکل ۱).



شکل ۱- گرافن اکسید عاملدار شده با هیدروژن

در بخش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از نرم‌افزار NAMD2.12 [۳] جهت انجام شبیه‌سازی‌ها بهره گرفته شد و برای آنالیز داده‌های شبیه‌سازی نرم افزار VMD1.9.3 [۴] مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نهایی سیستم شامل جعبه ای به اندازه ی $Å^3$ ۳۰×۳۰×۲۰۰ است که شامل یون های نیترات و مولکول های آب در یک طرف غشاء و یک صفحه گرافن اکسیدی که در وسط جعبه مورد نظر است، حضور دارند. شمای کلی سیستم در شکل ۲ قابل مشاهده است.



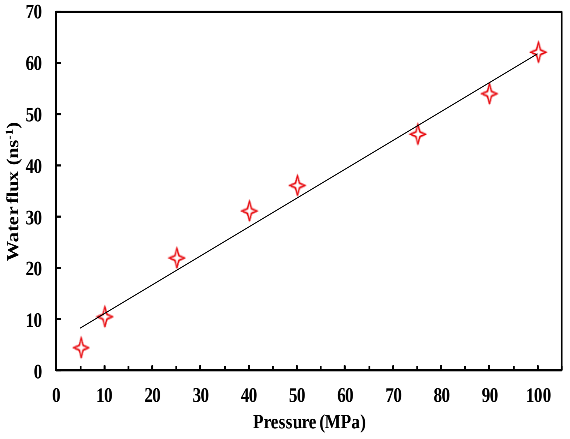
شکل ۲- شمای کلی سیستم شبیه سازی شده

شبیه سازی دینامیک مولکولی برای مدت زمان ۵ نانوثانیه در دمای ۲۹۸ درجه کلوین تحت اعمال فشار خارجی صورت گرفت

[۵-۷]. در طول شبیه سازی از ترموستات Langevin برای کنترل دمای سیستم استفاده شد. برای مطالعه سیستم مورد نظر از شرایط پریودیک در طول شبیه سازی استفاد شد. همچنین از روش PME [۸] برای محاسبه برهمکنش های الکترواستاتیکی استفاده شد. فاصله قطع برای برهمکنش های واندروالسی ۱۲ آنگستروم در نظر گرفته شد.

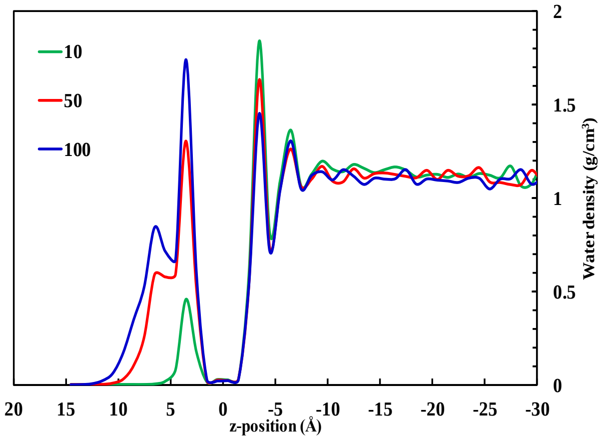
نتایج و بحث

در این مطالعه از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی حذف یون نیترات از آب توسط غشاء نانوساختار گرافن اکسید با حفره عامل‌دارشده استفاده شده است. با کمک داده‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به مطالعه توانایی گرافن اکسید عامل‌دارشده در جلوگیری از عبور یونهای نیترات و در عین حال عبور مولکولهای آب پرداخته شد. به منظور جداسازی یون ها از عامل فشار به عنوان یک نیروی خارجی استفاده شد و مقدار فلاکس آب های خروجی از حفره در طول شبیه سازی تحت اثر فشارهای خارجی مختلف بدست آمد که در شکل ۳ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود با افزایش شدت فشار اعمالی به سیستم، فلاکس آب عبوری از حفره تعبیه شده در مرکز غشاء گرافن اکسید افزایش یافته است و در عین حال به دلیل ممانعت فضایی حفره عاملدار شده، هیچ یون نیتراتی از حفره عبور نمی کند.



شکل۳- فلاکس آب عبوری از طریق حفره گرافن اکسید عاملدار شده تحت فشارهای مختلف

نحوه پراکندگی مولکول های آب در قسمت های مختلف جعبه شبیه سازی تحت فشارهای مختلف برای کل زمان شبیه سازی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، مولکول های آب در هر دو طرف غشاء گرافن اکسید در فاصله ±۳/۵ آنگستروم از آن تجمع یافته اند. دو پیک تیز در نزدیکی غشاء گرافن اکسید نشانگر این موضوع است (گرافن اکسید در مرکز جعبه شبیه سازی در موقعیت z=0 قرار داشت). در ضمن همان طور که در پیک های سمت چپ این شکل مشاهده می شود، در فشار کم، میزان عبور مولکول های آب از حفره کم بوده (نمودار سبز) و با افزایش فشار اعمالی به سیستم، تعداد عبور مولکول های آب به تدریج افزایش می

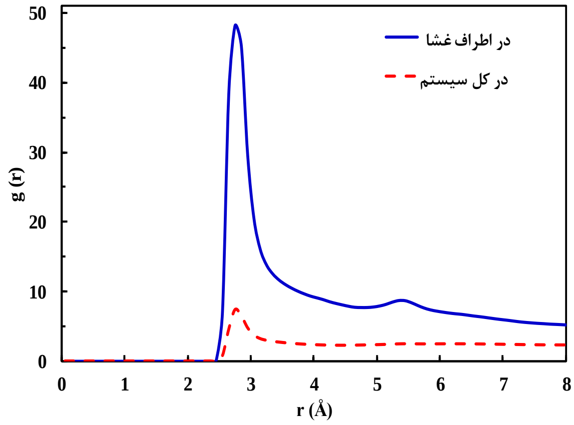


یابد(نمودار آبی)، که متعاقب آن، پیک سمت راست تیزتر می شود.

شکل۴- دانسیته مولکول های آب تحت فشار های مختلف در قسمت های مختلف جعبه شبیه سازی.

پارامتر دیگری که مبین این خاصیت مولکول های آب در سیستم هست، پارامتر تابع توزیع شعاعی است. این تابع بیانگر احتمال یافتن یک مولکول در فاصله ی خاص از یک مولکول مرکزی اختیاری است که با g(r) نمایش داده می شود که r فاصله ی بین مولکولی است. شکل۵ نشان دهنده ی تابع توزیع شعاعی بین مولکول های آب در کل جعبه شبیه سازی (نمودار قرمز) و در ناحیه نزدیک غشاء گرافن اکسید (آبی) است. همانطور که قبلاً اشاره شد، مولکول های آب در ناحیه نزدیک غشاء دارای تجمع غیر طبیعی هستند که به دلیل

برهمکنش های واندروالسی بین مولکول های آب و اتم های غشاء می باشد که در نهایت منجر به عبور آنها از حفره تعبیه



شده در غشا می شود.

شکل۵- تابع توزیع شعاعی مولکول های آب در کل جعبه شبیه سازی(قرمز) و در ناحیه نزدیک غشاء(آبی)

این رفتار مولکول های آب با استفاده از پارامتر تابع توزیع شعاعی نیز قابل مشاهده است، به طوری که در تابع توزیع شعاعی در نواحی نزدیک غشاء، یک پیک تیز قابل رویت می باشد که نشانگر تجمع مولکول های آب در این ناحیه از سیستم است. این پیک در تابع توزیع شعاعی مربوط به کل سیستم، دارای شدت به مراتب کمتری است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، حذف آلاینده نیترات از آب توسط گرافن اکسید عامل‌دارشده تحت اعمال فشار خارجی به سیستم، بررسی و مطالعه شد. طی این فرآیند مولکول‌های آب توانستند از حفره عاملدار تعبیه شده در سطح گرافن اکسید عبور کنند ولی یون‌های نیترات نتوانستند از این حفره عبورکنند که به دلیل برهمکنش دافعه‌ای قوی بین اتمهای موجود در لبه حفره و یون نیترات و نیز اندازه خود یونهای نیترات بود. با توجه به نتایجی که در این پژوهش به‌دست آمد می‌توان گفت که با استفاده از گرافن اکسید عامل‌دارشده می‌توان یون نیترات را از آب حذف کرد.

تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه فرهنگیان به دلیل حمایت‌های انجام گرفته اعلام می‌دارد.

منابع

[1] Wei, N.; Peng, X.; Xu, Z., Understanding Water Permeation in Graphene Oxide Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 5877-5883.
[2] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S., General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347-1363.
[3] Phillips, J. C.; Braun, R.; Wang, W.; Gumbart, J.; Tajkhorshid, E.; Villa, E.; Chipot, C.; Skeel, R. D.; Kale, L.; Schulten, K., Scalable molecular dynamics with NAMD. *J. Comput. Chem.* **2005**, 26, 1781-1802.
[4] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, 14, 33-38.
[5] Azamat, J.; Khataee, A., Improving the performance of heavy metal separation from water using MoS_2 membrane: Molecular dynamics simulation. *Comput. Mater. Sci* **2017**, 137, 201-207.
[6] Hosseini, M.; Azamat, J.; Erfan-Niya, H., Water desalination through fluorine-functionalized nanoporous graphene oxide membranes. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, 223, 277-286.
[7] Azamat, J.; Khataee, A.; Joo, S. W., Molecular dynamics simulation of trihalomethanes separation from water by functionalized nanoporous graphene under induced pressure. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 127, 285-292.
[8] Darden, T.; York, D.; Pedersen, L., Particle mesh ewald: An N·log(N) method for ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 10089-10092.

Separation of nitrate ions from aqueous solutions using graphene oxide membrane by reverse osmosis

Jafar Azamat

Department of Basic Sciences, Farhangian University, Tehran, Iran

Abstract

Water contaminants and their separation are among the most important issues in the water and wastewater industry. On the other hand, with increasing population and reducing water resources, supplying water for drinking is one of the main concerns of humanity and it makes the purification of water require new and efficient technologies. In the meantime, some pollutants such as nitrate ions have a very destructive effect on aqueous solutions; therefore, it is necessary to remove them from water. In this regard, in this research, the separation of nitrate ions from aqueous solution was performed by reverse osmosis with hydrogenated graphene oxide membrane using molecular dynamics simulation method. In order to separate the ions from the water, the external pressure was applied to the system so that water molecules passed through the pore, while the nitrate ions were not able to pass through the pore. It was also observed that with increasing applied pressure, the water flux through graphene oxide pore increased.

Keywords: Reverse osmosis, MD simulation, Functionalized graphene oxide, nitrate ion.

*Corresponding author: j.azamat@cfu.ac.ir (jafar.azamat@yahoo.com)

حذف متیلن بلو توسط کامپوزیت گرافن کوانتوم دات_زئولیت

دکتر معصومه خاتمیان*[۱]، شهرزاد معرفت ایزدی، امین نوروزی

۱- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

چکیده

زئولیت ها گروهی از پلیمرهای معدنی هستند که به صورت طبیعی و سنتزی وجود دارند. زئولیت ها به عنوان مواد میکروپور، می توانند به عنوان کاتالیست و یا بستری برای نشاندن سایر کاتالیست ها استفاده شوند. گرافن کوانتوم دات ها، نانوذرات صفر بعدی هستند که به دلیل خواص جالبی که از خود نشان می دهند، در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در این کار پژوهشی از کامپوزیت زئولیت _گرافن کوانتوم دات به عنوان فوتوکاتالیست برای حذف متیلن بلو از آب استفاده شده است.

واژه های کلیدی: *زئولیت، گرافن کوانتوم دات،فوتوکاتالیست، متیلن بلو.*

مقدمه

رفع آلودگی آب ها در از فاضلاب صنایع مختلف یکی از معضلاتی است که توجه سیاری را به خود جلب نموده است. زئولیت ها یکی از جاذب های مناسب برای رنگ ها هستند. زئولیت ها در دوسته ی طبیعی و سنتزی طبقه بندی می شوند.[1] زئولیت های سنتزی کانال ها و حفرات مرتبط به هم داشته و بستر بسیار مناسبی برای نشاندن سایر کاتالیست ها هستند. اما زئولیت های طبیعی عموما تک حفره ای بوده و کانال های مرتبط به هم ندارند لذا کاربرد کمتری نسبت به زئولیت های سنتزی دارند. گرافن کوانتوم دات ها خواص نوری و الکتریکی جالبی از خود نشان میدهند. این نانوذرات صفر بعدی سمیت کمتری و مساحت سطح بالایی[2] نسبت به سایر نانوذرات دارند که باعث می شود توجه بیشتری را نسبت به خود جلب نمایند. در این پژوهش گرافن کوانتوم دات ها به عنوان فوتوکاتالیست بر روی بستری از زئولیت طبیعی نشانده شده اند و فعالیت آن ها برای حذف متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفته است.

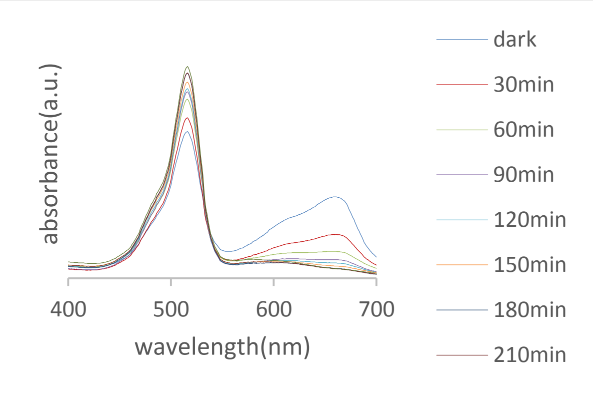
* نویسنده مسئول: Mkhatamian@yahoo.com

بخش تجربی

گرافن کوانتوم دات ها به روش پایین به بالا و تحت امواج مایکروویو تهیه شدند. نانوذرات تهیه شده در اتانول دیسپرس شده و از فیلتر سرنگ عبور داده شدند. محلول اتانول حاوی گرافن کوانتوم دات های دیسپرس شده در آن، بر روی پودر زئولیت شسته شده، ریخته شد و به مدت ۳ ساعت تحت اولتراسوند همزده شد سپس در دمای محیط خشک گردید. پودر حاصل به عنوان کاتالیست برای حذف متیلن بلو استفاده گردید. بدین منظور مقدار ۰.۱ گرم از کامپوزیت تهیه شده درون ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲۰ppm متیلن بلو ریخته شد. ابتدا به مدت نیم ساعت در تاریکی قرار داده شد تا فرایند جذب و واجذب به تعادل برسند. سپس در فواصل ۳۰ دقیقه نمونه برداری شده و پس از سانتریفیوژ کردن، آنالیز توسط تکنیک UV_VIS انجام شد.

نتایج و بحث

تکنیک UV_VIS یکی از تکنیک های اندازه گیری برای ماده هایی است که در ناحیه ی فرابنفش_مرئی جذب دارند. پیک های شاخص متیلن بلو در ناحیه ی ۶۰۰ الی ۷۰۰ نمایان می شود.همان طور که در نمودار(۱) نشان داده شده است، با توجه به بررسی فرایند حذف در فواصل زمانی معین، مشخص گردید که این مقدار از کامپوزیت سنتز شده می تواند پس از گذشت ۹۰ دقیقه متیلن بلو را از محیط حذف نماید.



نمودار(۱)

نتیجه‌گیری

کامپوزیت مورد نظر با موفقیت سنتز گردید و توانست به خوبی باعث حذف متیلن بلو گردد.

منابع

[1] Juan R, Hernández S, Andrés JM, Ruiz C. Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. Fuel. 2007 Aug 1;86(12-13):1811-21.

[2] Bak S, Kim D, Lee H. Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review. Current Applied Physics. 2016 Sep 1;16(9):1192-201..

Degradation of methylene blue with GQD_zeolite composite

Shahrzad marefat Izady, Masoumeh khatamiyan*,amin norouzi
Tabriz university, chemistry faculty

Abstract:

Zeolites are inorganic polymers. They may be obtained from natural deposits or through chemical synthesis. Zeolites as microporous materials, can be used as catalyst or substrate for other catalysts. Graphene quantum dots(GQDs) are 0 dimensional nanoparticles that have been much considered in recent years due to their interesting properties. In this work composite of GQD_zeolite was used as a photo catalyst to remove methylene blue from water.

Keywords: zeolite, GQD, methylene blue, photo catalyst

*Corresponding author: Mkhatamian@yahoo.com

انتخاب مخلوط پایدارکننده مناسب پیشرانه‌های جامد دوپایه با استفاده از داده‌های تعادل فازی جامد – مایع

مهدی نوروزی [۱*]، آرش بقال پور [۱]، علیرضا زارعی [۳]، سید امین محمدیان [۴]
ایران ، تهران ،دانشگاه صنعتی مالک اشتر .

چکیده

در پیشرانه‌های دوپایه به‌علت ناپایداری ذاتی ترکیبات نیترواستر، پیرشدگی اتفاق می افتد. یکی از روش‌های رایج افزایش طول عمر، استفاده از پایدارکننده‌ها است. مخلوط پایدارکننده هرچه دارای نقطه اتکتیک بالاتری باشد، امکان مهاجرت کمتری از داخل بافت پیشرانه به سطح را خواهد داشت. در این تحقیق، نقطه اتکتیک پنج جفت مخلوط پایدارکننده شامل (دی فنیل آمین + اتیل سانترالیت)، (۲-نیترو دی فنیل آمین + متیل سانترالیت)، (دی فنیل آمین + متیل سانترالیت)، (آکاردیت II + متیل سانترالیت)، (۲-نیترو دی فنیل آمین + اتیل سانترالیت به ترتیب برابر ۲۸۹/۳۱، ۳۳۶/۵۲، ۲۹۲/۴۱، ۳۷۱/۱۹و ۳۲۵/۱۵ اندازه گیری شد. به دلیل نقطه اتکتیک بالای مخلوط پایدارکننده (آکاردیت II + متیل سانترالیت)، این مخلوط قابلیت استفاده بیشتری بعنوان پایدارکننده دارد. رفتار فاز مخلوط پایدارکننده‌ها توسط مدل‌های ایده‌آل، ویلسون و یونیکواک مورد برازش قرار گرفت. نتایج مشخص نمود که مدل‌های ایده-آل، ویلسون و یونیکواک دارای حداکثر خطای انحراف استاندارد به ترتیب ۱۱/۹۷، ۵/۶ و ۲/۶۹ درصد می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: *پیشرانه‌های دوپایه، مخلوط پایدارکننده‌ها، رفتار تعادل فازی (جامد – مایع)، مدل‌سازی.*

مقدمه

پیشرانه‌های دوپایه به دلیل داشتن انرژی بالا، حساس بوده و به‌راحتی در اثر تحریکات مختلف مانند حرارت، ضربه، شوک، تخلیه الکترواستاتیک و اصطکاک دچار فرآیندهای آغازش می‌شوند. این مواد در طول انبارداری بسته به شرایط محیطی دستخوش تغییرات مختلف شده و با توجه به کیفیت مواد اولیه، نوع فرمولاسیون، محیط انبارداری و ... با مکانیزم‌های مختلفی از پیرشدگی مواجه می‌شوند. پیرشدگی فرآیندی است که نه‌تنها موجب افت خواص و عملکرد پیشرانه می‌گردد، بلکه امکان بروز انفجارهای خودبه‌خودی را نیز فراهم می‌آورد. علت ناپایداری پیشرانه‌های دوپایه، ریشه در تجزیه نیترات استرها دارد[۱].

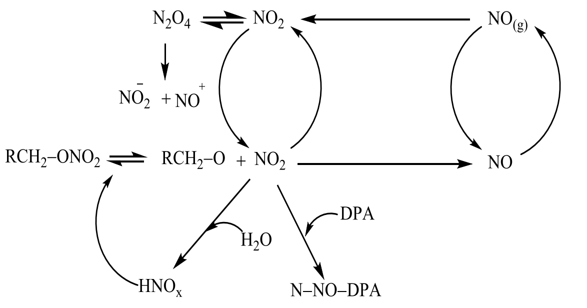
عمدتاً در فرمولاسیون پیشرانه‌های دوپایه، دو ترکیب نیترات استر (نیتروسلولز و نیتروگلیسیرین) مورد استفاده قرار می‌گیرد. گرم کردن نیتروگلیسیرین (مخصوصاً نمونه‌های مرطوب) در دمای ۷۵ درجه سلسیوس باعث وقوع یک تجزیه ظاهری در مدت سه تا چهار روز می‌گردد که با افزایش محصولات اسیدی قابل تشخیص می‌باشد. بعد از شش روز حضور HNO_3 کاملاً قابل تشخیص است. در صورتی که محصولات فرار حاصل از تجزیه اگر با همان سرعتی که ایجاد می‌شوند خارج گردند

نویسنده مسئول: mahdinorouzi58@yahoo.com

(مثلاً با دمیدن هوا) تجزیه نیتروگلیسیرین به‌طور خیلی آهسته صورت می‌گیرد. نیتروگلیسیرین آلوده به اسید که در اثر شستشوی ناکافی می‌تواند به وجود آمده باشد، با تجزیه حرارتی به واکنش تجزیه خود به‌طور اتوکاتالیستی ادامه می‌دهند لذا نیتروگلیسیرین با سرعت بیشتری تجزیه می‌شود[۱].

دلایل عمده تجزیه نیتروسلولز نیز همانند نیتروگلیسیرین در اثر تجزیه گروه‌های نیترات‌استری در زنجیره پلیمری می‌باشد. مرحله اول این تجزیه نیتروگلیسیرین شکستن پیوند $O\text{-}NO_2$ و تولید گروه‌های NO_2 می‌باشد که به دلیل انرژی کمتر این پیوند (۱۵۵ KJ/mol) در مقایسه با انرژی پیوند $C\text{-}ONO_2$ (KJ/mol ۲۳۸) بوده و در نتیجه راحت‌تر شکسته می‌شود و محصول آن دی‌اکسید نیتروژن و یک رادیکال آلکوکسی $RO^{\times}$ می‌باشد. این رادیکال آلکوکسی به دلیل ماهیت رادیکال بودنش بسیار سریع مراحل دیگر واکنش را ادامه می‌دهد که نهایتاً محصولات تجزیه نیتروسلولز یعنی کربن‌اکسیدها، اکسیدهای نیتروژن، متان، فرمالدئید، آب، نیتروژن و ... تولید می‌کند، که البته اکسیدهای نیتروژن مهم‌ترین این محصولات هستند [۲-۴]. در شکل ۱ یک دیاگرام شماتیک از واکنش‌های تجزیه نیتروسلولز ارائه شده است [۳].

تاکنون استراتژی خاصی برای جلوگیری از واکنش های تجزیه نیترات استر ارائه نشده است. در حال حاضر؛ روش‌ها مبتنی بر جذب محصولات NO_x در همان مرحله اولیه آزاد شدن است تا از شروع واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه جلوگیری گردد. این روش‌ها برپایه استفاده از پایدارکننده در فرمولاسیون‌های پیشرانه‌های دوپایه می‌باشند. با توجه به اینکه محصولات حاصل از تجزیه خاصیت اسیدی دارند، به نظر می‌رسد اگر در محیط، عوامل قلیایی وجود داشته باشد می‌توانند باعث خنثی نمودن محصولات تخریب گردد. در ابتدا برخی از مواد قلیایی ازجمله کربنات کلسیم مورد استفاده قرار گرفت. هرچند این مواد اثرات مثبتی داشتند ولی آزمایشات بعدی نشان داد که در صورت وجود مقادیر زیاد نیتروگلیسیرین، وجود کربنات کلسیم موجب هیدرولیز و ناپایداری می‌گردد، بنابراین دستیابی به ترکیبات مناسب‌تر در دستور کار محققان قرار گرفت [۵].



شکل ۱ : شماتیک واکنش‌های تجزیه نیتروسلولز به‌عنوان جزء اصلی پیشرانه‌های دوپایه [۳].

پایدارکننده‌ها ترکیباتی هستند که به مقدار اندک در فرمولاسیون پیشرانه‌ها به کار رفته و باعث پایدار شدن آن‌ها می‌گردد. پایداری یک ماده شیمیایی را می‌توان به‌عنوان توانایی آن ماده جهت عدم تغییر در طی نگهداری طولانی مدت تلقی کرد[۶]. مهمترین دسته‌های پایدارکننده‌ها شامل آمین‌های آروماتیک (دی‌فنیل‌آمین، ۲- دی‌نیترودی‌فنیل آمین، پارا نیترومتیل آنیلین) و مشتقات اوره (مانند آکاردیت – II،آکاردیت –III ، اتیل سنترالیت، متیل سنترالیت) می باشند[۶]. مشخصات ایده‌آل برای یک پایدارکننده شامل سازگاری با اجزاء، غیر فرار، غیرسمی و ... است. تاکنون پایدارکننده‌ای که دارای تمام خواص مطلوب باشد پیدا نشده است.

نقطه اوتکتیک نقطه‌ای است که در آن دمای ذوب مخلوط در پایین‌ترین مقدار می‌باشد و در این نقطه هم‌زمان مخلوط جامد و مایع وجود دارد. زمانی که یک مخلوط در حالت مخلوط جامد و مایع وجود دارد امکان مهاجرت جزء مایع از بافت پیشرانه وجود دارد که این سبب کاهش طول عمر مفید پیشرانه می‌گردد. از این حیث هرچه که یک مخلوط پایدارکننده دارای نقطه ذوب اوتکتیک بالاتری باشد امکان پایداری بیشتری برای پیشرانه فراهم می‌نماید و در طول زمان انبارداری و دیگر مراحل نگهداری دچار مهاجرت نمی‌گردد. هر چه دمای نقطه اوتکتیک

بالاتر باشد مخلوط در دمای محیط انبارداری پایدارتر بوده و گدازش نمی‌یابد [۶].

مطالعات نسبتا کمی درباره رفتار فازی مخلوط پایدارکننده انجام شده است. در این مطالعات از تکنیک آنالیز حرارتی برای تعیین رفتار فازی مخلوط پایدارکننده استفاده شده است که علی رغم دقت بالا، برای بررسی رفتار فاز مخلوط پایدارکننده که نیاز به نمونه‌های زیاد دارد بسیار هزینه‌بر می‌باشد [۷-۱۱].

مدل‌سازی رفتار فاز مخلوط پایدارکننده‌ها

با توجه به اینکه امکان انجام آزمایش برای بررسی رفتار فازی مواد شیمیایی در کل محدوده غلظتی میسر نمی باشد و از طرفی در کاربردهای طراحی نیاز به مدل‌های برازش شده از معادلات برای تعیین رفتار فازی مخلوط‌ها می‌باشد[۱۲]، رفتار مخلوط‌های پایدارکننده توسط معادلات ایده‌آل، ویلسون و یونیکواک مورد بررسی قرار می گیرد. اساس این معادلات بر پایه یکسان بودن فعالیت اجزاء در فازهای مختلف است.

الف) رفتار ایده‌آل

در رفتار ایده‌آل فوگاسیته یک جزء در محلول مایع را می‌توان با استفاده از معادله زیر به کسرمولی ارتباط داد.

$$f_i^l = \gamma_i x i f_i^0 \qquad (۱)$$

$$f_i^L = R_i X_i \qquad (۲)$$

γ_i ضریب فعالیت

f_i^0 فوگاسیته جز i در حالت استاندارد

و برای محلول ایده آل فوگاسیته را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد.

R_i ثابت تناسب و درصورتی‌که معادله (۳) صحیح باشد:

$$R_i = f_i^0 \qquad (۳)$$

محلول از دیدگاه لویس ایده‌آل است؛ و درصورتی‌که معادله (۴) برقرار باشد:

$$R_i = H_i \qquad (۴)$$

محلول از دیدگاه قانون هنری ایده‌آل است و می‌توان خواص محلول‌های واقعی را به کمک توابع افزودنی با خواص محلول‌های ایده‌آل مقایسه کرد [۱۳].

ب) مدل ویلسون

مدل ویلسون اولین معادله ضریب فعالیت است که یک روش ترمودینامیکی برای پیش‌بینی رفتار تعادل فازی اجزا به کار می‌برد [۱۳].

$$\frac{g^E}{RT} = -X_1\ln(X_1 + \Lambda_{12}X_2) - X_2\ln(X_2 + \Lambda_{21}X_1) \qquad (۵)$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(X_1 + \Lambda_{12}X_2) + X_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}X_1 + X_2}\right) \qquad (۶)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(X_2 + \Lambda_{21}X_1) - X_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}X_1 + X_2}\right) \qquad (۷)$$

g^E انرژی آزاد گیبس اضافی

Λ پارامتر تنظیمی برای معادله ویلسون

در معادله اول انرژی فزونی گیبس نسبت به محلول ایده آل از دیدگاه قانون رائولت تعریف می‌شود. معادله ویلسون دو پارامتر قبل تغییر دارد که از طریق معادلات زیر به حجم‌های مولی جزء خالص و اختلافات انرژی مشخصه مرتبط می‌شود[۱۳].

Viحجم مولی جزء خالص i

λ انرژی برهمکنش بین مولکول‌های نشان داده‌شده

ج) **مدل** UNIQUAC

معادله یونیکواک به‌طور قابل‌توجهی از دقت بالا برخوردار بوده و همچنین پیچیده‌تر از معادله حالت‌های دیگر است که می‌تواند برای طیف وسیعی از مخلوط‌ها بکار می‌رود ازجمله آب، الکل‌ها، آمین‌ها، استرها، کتون‌ها، آلدهید، هیدروکربن‌های هالوژن دار و غیره به کار می‌رود [۱۳].

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual} \quad (۱۰)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial} = X_1 \ln\frac{\Phi_1^*}{X_1} + X2\ln\frac{\Phi_2^*}{X_2} + \frac{Z}{2}\left(X_1 q_1 \ln\frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + X_2 q_2 \ln\frac{\theta_2}{\Phi_2^*}\right) \quad (۱۱)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{residual} = -X_1 q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2\tau_{21}) - X_2 q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1\tau_{12}) \quad (۱۲)$$

که هم‌آرایی Z برابر ۱۰ قرار داده‌شده است.

کسر قطعه Φ و کسرهای سطح `θ و θ از روابط زیر به دست می‌آید:

$$\theta'_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_2 + x_2 q'_2} \qquad \theta'_2 = \frac{X_2 q'_2}{X_1 q'_1 + X_2 q'_2} \quad (۱۳)$$

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \qquad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (۱۴)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q'_1}{x_1 q'_2 + x_2 q'_2} \qquad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (۱۵)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{\upsilon_2}{\upsilon_1}\exp\left(\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (۸)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{\upsilon_1}{\upsilon_2}\exp\left(\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (۹)$$

پارامترهای r،q،q` ثابت‌های ساختمان جزء مولکولی بوده به‌اندازه مولکولی و مساحت سطح خارجی آن بستگی دارد. برای هر مخلوط دوتایی، دو پارامتر قابل تنظیم وجود دارد: u12 , u21 که برحسب انرژی‌های مشخصه با روابط زیر تعریف می‌شود[۱۳].

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\alpha_{12}}{T}\right) \quad (۱۶)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\alpha_{21}}{T}\right) \quad (۱۷)$$

$$\ln\gamma_1 = \ln\frac{\Phi_1^*}{x_1} + \frac{Z}{2}q_1\ln\frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_1^*\left(l_1 - \frac{r_1}{r_2}l_2\right) - q'_1\ln(\theta'_1 + \theta'_2\tau_{21}) + \theta'_2 q'_1\left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1\tau_{12}}\right) \quad (۱۸)$$

$$\ln\gamma_2 = \ln\frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{Z}{2}q_2\ln\frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^*\left(l_2 - \frac{r_2}{r_1}l_1\right) - q'_2\ln(\theta'_2 + \theta'_1\tau_{12}) + \theta'_1 q'_2\left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1\tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2\tau_{21}}\right) \quad (۱۹)$$

ΔU تغییرات انرژی درونی

α پارامتر دو جزء

در این تحقیق نمودار تعادل فازی مخلوط پایدارکننده‌ها بر اساس روش نقطه ذوب مستقیم اندازه‌گیری می‌شود و صحت سنجی روش نقطه ذوب مستقیم از طریق نتایج حاصل از رفتار یک مخلوط توسط روش آنالیز حرارتی تعیین می‌گردد. علاوه بر این؛ داده‌های رفتار تعادلی (جامد – مایع) مخلوط پایدارکننده‌ها توسط مدهای ایده‌آل، ویلسون و یونیکواک توسط نرم‌افزار اسپن – هایسیس مورد برازش قرار می‌گیرد [۱۳].

با استفاده از فرمول (۲۰) انحراف استاندارد داده‌های بین روش مستقیم و مدل‌های موضعی به دست می‌آید [۱۴]. در این رابطه T_m، T_{model}، S و n به ترتیب دمای نقطه ذوب، دمای مدل ترکیب های نسبی موضعی، انحراف استاندارد و تعداد آزمایش ها می باشد.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(T_m - T_{model})^2}{n-1}} \qquad (۲۰)$$

۳- بخش تجربی

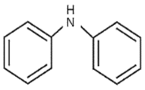
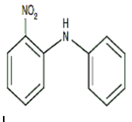
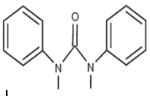
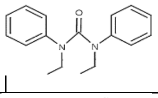
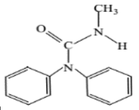
۳-۱-دستگاه‌ها

از یک دستگاه آون مدل YCO300-64، ساخت کشور آلمان برای حرارت دادن برنامه‌ریزی‌شده و رسیدن به مخلوط مایع از پایدارکننده‌ها استفاده شد. این دستگاه قابلیت حرارت دادن نمونه‌ها در محدوده دمایی ۲۵۰ - ۵۰ درجه سلسیوس با دقت ۰/۱± درجه سلسیوس را داراست. تمام اندازه‌گیری‌های وزن سنجی توسط یک دستگاه ترازوی آزمایشگاهی دیجیتال مدل Sartorius GMBH ساخت کشور آلمان با دقت ۰/۰۰۰۱± گرم انجام گرفت. کالیبراسیون دمایی تمام تجهیزات توسط یک دماسنج دقیق مدل HERKA ساخت کشور آلمان انجام گرفت. اندازه‌گیری نقطه ذوب مخلوط‌های دوتایی پایدارکننده ها توسط دستگاه تست نقطه ذوب مدل IA9100 (الکتروترمال، انگلستان) با دقت ۰/۲± انجام شد.

۳-۲- مواد شیمیایی

در این تحقیق از دی فنیل آمین،۲-نیترو دی فنیل آمین، اتیل سانترالیت، متیل سانترالیت و آکاردیتII استفاده شده که همه از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شده‌اند. جهت برآورد تقریبی از خالص بودن مواد شیمیایی، نقطه ذوب مواد توسط دستگاه اندازه نقطه ذوب ثبت و با مقادیر گزارش از این مواد در مستندات مقایسه گردید (جدول۱). نزدیکی مقادیر اندازه‌گیری شده نقطه ذوب با مقادیر گزارش‌شده [۱۵] ، نوع ماده شیمیایی و خالص بودن آن را اثبات می‌نماید. ساختار مولکولی مواد پایدارکننده استفاده شده در این تحقیق نیز در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱): مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق همراه با مقایسه نقطه ذوب اندازه‌گیری و گزارش‌شده

نام مواد پایدارکننده	فرمول	خلوص	نقطه ذوب بر حسب درجه سلسیوس	
			تجربی	گزارش شده
دی‌فنیل آمین		≥٪۹۹	۵۳/۵	۵۵
۲-نیترو دی فنیل آمین		≥٪۹۸	۷۵/۵	۷۷
متیل سانترالیت		≥٪۹۷.۵	۱۲۱	۱۲۲
اتیل سانترالیت		≥٪۹۹	۷۹	۸۱
آکاردیتII		≥٪۹۷	۱۷۱	۱۷۲

۳-۳- روش آزمایش

ده نمونه از هر جفت پایدارکننده با کسر مولی مشخص باهم مخلوط و سپس در داخل لوله‌های شیشه‌ای قرار می‌گیرند. سر لوله‌های شیشه‌ای بسته شده و سپس در آون در دمای پنج درجه سلسیوس بالاتر از دمای نقطه ذوب جزء با نقطه ذوب بالاتر قرار می‌گیرند. سپس نمونه از آون خارج و به مدت پنج دقیقه توسط

دستگاه اولتراسونیک هم زده می‌شوند تا مخلوط مایع همگن از پایدارکننده‌ها ایجاد گردد. در ادامه؛ نمونه‌ها همگن مجدداً در آون قرارگرفته و سریعاً بعد از خروج از آون در نیتروژن مایع قرار می‌گیرد، تا نمونه‌ها جامد یکنواخت به‌سرعت تشکیل شوند. در ادامه؛ نمونه‌های جامد در یک بوته چینی پودر کرده و از نمونه جامد (مخلوط پایدارکننده‌ها) تست نقطه ذوب گرفته شد.

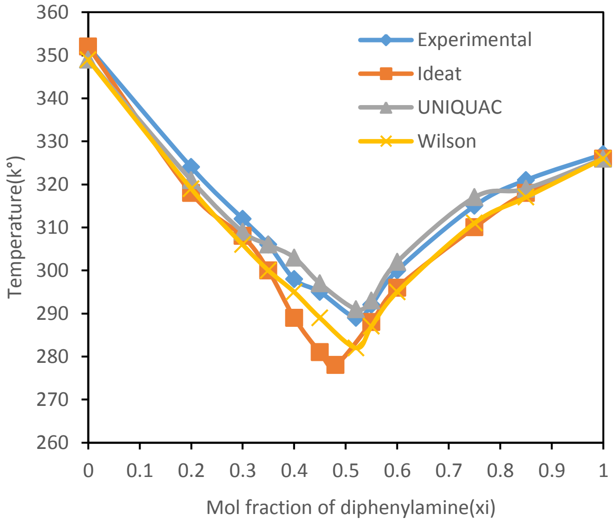
۴– نتایج و بحث

۴–۱– بررسی تعادل فازی مخلوط دی‌فنیل‌آمین - اتیل سانترالیت

نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شامل دی‌فنیل-آمین و اتیل سانترالیت با کسر مولی‌های مختلف مطابق جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۲): مخلوط اول: دی‌فنیل آمین + اتیل سانترالیت

ردیف	دی‌فنیل-آمین (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه
۱	۰/۰۰۰	۳۵۲/۴۵	_
۲	۰/۲۰۰	۳۲۴/۳۲	_
۳	۰/۳۰۰	۳۱۲/۲۹	_
۴	۰/۳۵۰	۳۰۶/۲۶	_
۵	۰/۴۰۰	۳۰۰/۲۱	_
۶	۰/۴۵۰	۲۹۵/۰۳	_
۷	۰/۵۲۰	۲۸۹/۳۱	_
۸	۰/۵۵۰	_	۲۹۲/۵۵
۹	۰/۶۰۰	_	۳۰۰/۶۴
۱۰	۰/۷۵۰	_	۳۱۵/۷۲
۱۱	۰/۸۵۰	_	۳۲۱/۷۶
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۲۷/۸۲



شکل (٤): نمودار تعادل فازی دی‌فنیل‌آمین+اتیل سانترالیت

جدول (۳): انحراف استاندارد مخلوط دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت

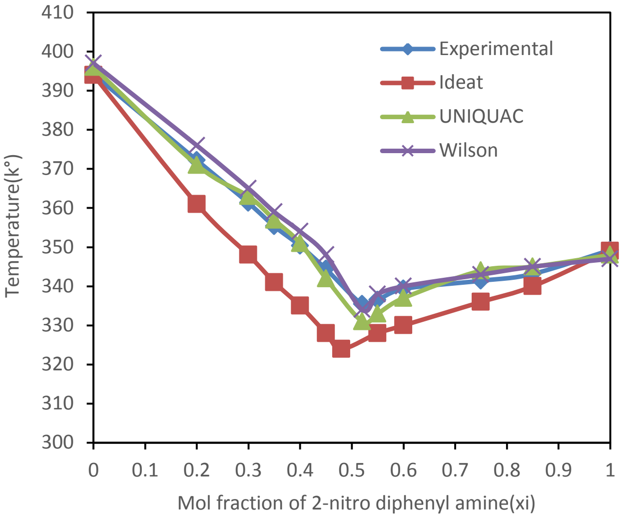
مدل	دمای نقطه اوتکتیک (K)	انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی
مدل ایدآل	۲۷۸	۷/۷۴۹
مدل ویلسون	۲۸۲	۵/۶۰۴
مدل یونیکواک	۲۹۱	۲/۳۹۲

۴–۲– بررسی تعادل فازی مخلوط ۲– نیترو دی‌فنیل‌آمین – متیل سانترالیت

در این قسمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شامل ۲- نیترو دی‌فنیل‌آمین و متیل سانترالیت با کسرمولی‌های مختلف مطابق جدول (۴) ارائه شده است.

جدول(٤): مخلوط دوم : ۲-نیترو دی‌فنیل‌آمین + متیل سانترالیت

ردیف	۲-نیترو دی فنیل آمین (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه اوتکتیک(K)
۱	۰/۰۰۰	۳۹۴/۱۶	_
۲	۰/۲۰۰	۳۷۲/۲۲	_
۳	۰/۳۰۰	۳۶۱/۲۸	_
۴	۰/۳۵۰	۳۶۰/۳۳	_
۵	۰/۴۰۰	۳۵۲/۳۱	_
۶	۰/۴۵۰	۳۴۴/۴۰	_
۷	۰/۵۰۰	۳۳۵/۴۴	_
۸	۰/۵۷۰	۳۳۶/۵۲	_
۹	۰/۶۵۰	_	۳۳۷/۳۳
۱۰	۰/۷۵۰	_	۳۳۹/۴۲
۱۱	۰/۸۵۰	_	۳۴۷/۱۷
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۴۹/۲۷



شکل (۵): نمودار تعادل فازی ۲- نیترو دی‌فنیل آمین+ متیل سانترالیت

جدول (۵): انحراف استاندارد مخلوط ۲–نیترو دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت

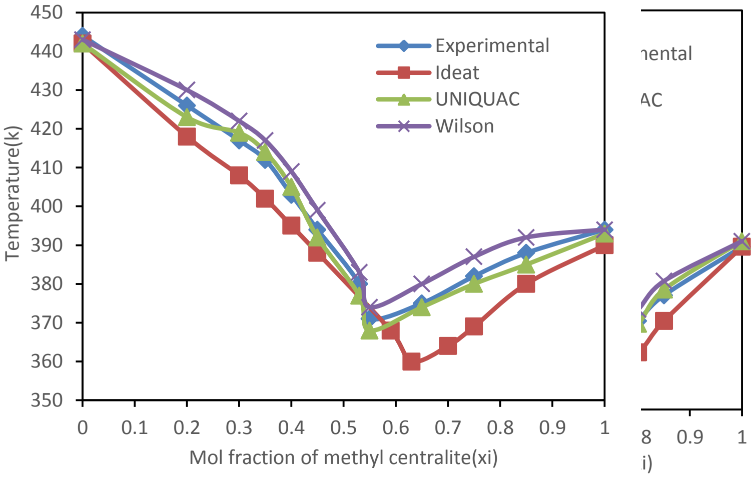
مدل	دمای نقطه اوتکتیک (K)	انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی
مدل ایده‌آل	۳۲۴	۱۱/۰۴۲
مدل ویلسون	۳۳۴	۲/۸۸۸
مدل یونیکواک	۳۳۱	۲/۴۴۹

۴–۳– بررسی تعادل فازی مخلوط دی‌فنیل‌آمین – متیل سانترالیت

در این قسمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شامل دی فنیل آمین و متیل سانترالیت با کسر مولی‌های مختلف مطابق جدول (۶) ارائه شده است.

جدول (۶): مخلوط سوم : دی‌فنیل‌آمین + متیل سانترالیت

ردیف	دی فنیل آمین (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه اوتکتیک(K)
۱	۰/۰۰۰	۳۹۴/۱۲	_
۲	۰/۲۰۰	۳۶۷/۶۲	_
۳	۰/۳۰۰	۳۵۲/۵۱	_
۴	۰/۳۵۰	۳۴۶/۲۰	_
۵	۰/۴۵۰	۳۳۰/۲۳	_
۶	۰/۵۰۰	۳۲۰/۷۱	_
۷	۰/۵۵۰	۳۱۱/۶۸	_
۸	۰/۶۳۰	۳۰۰/۲۱	_
۹	۰/۷۵۰	۲۹۲/۴۱	_
۱۰	۰/۸۰۰	_	۳۰۱/۷۵
۱۱	۰/۸۵۰	_	۳۱۰/۱۹
۱۲	۱/۰۰۰	_	۳۲۷/۱۸



شکل (٦): نمودار تعادل فازی دی‌فنیل آمین+ متیل سانترالیت

جدول (۷): انحراف استاندارد مخلوط دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت

مدل	دمای نقطه اوتکتیک (K)	انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی
مدل ایده آل	۲۷۹	۱۱/۹۳۰
مدل ویلسون	۲۹۷	۴/۳۰۷
مدل یونیکواک	۲۹۵	۱/۷۲۱

۴–۴– بررسی تعادل فازی مخلوط آکاردیت II– متیل سانترالیت

در این قسمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط پایدارکننده‌هایی شامل آکاردیت II و متیل سانترالیت با کسرمولی‌های مختلف مطابق جدول (۸) ارائه شده است.

جدول (۸): مخلوط چهارم: آکاردیت II + متیل سانترالیت

ردیف	متیل سانترالیت (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه اوتکتیک(K)
۱	۰/۰۰۰	۴۴۴/۲۵	_
۲	۰/۲۰۰	۴۲۶/۴۸	_
۳	۰/۳۰۰	۴۱۷/۵۲	_
۴	۰/۳۵۰	۴۱۲/۵۹	_

۵	۰/۴۰۰	۴۰۳/۶۱	ـ
۶	۰/۴۵۰	۳۹۴/۳۱	ـ
۷	۰/۵۰۰	۳۸۰/۷۰	ـ
۸	۰/۵۵۰	۳۷۱/۱۹	ـ
۹	۰/۶۵۰	ـ	۳۷۵/۳۹
۱۰	۰/۷۵۰	ـ	۳۸۲/۱۶
۱۱	۰/۸۵۰	ـ	۳۸۸/۳۱
۱۲	۱/۰۰۰	ـ	۳۹۴/۵۱

شکل(۷): نمودار تعادل فازی آکاردیت II+ متیل سانترالیت

جدول (۹): انحراف استاندارد مخلوط آکاردیت II + متیل سانترالیت

انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی	دمای نقطه اوتکتیک (K)	مدل
۹/۸۵۶	۳۶۰	مدل ایده آل
۴/۰۰۲	۳۷۴	مدل ویلسون
۲/۶۹	۳۶۸	مدل یونیکواک

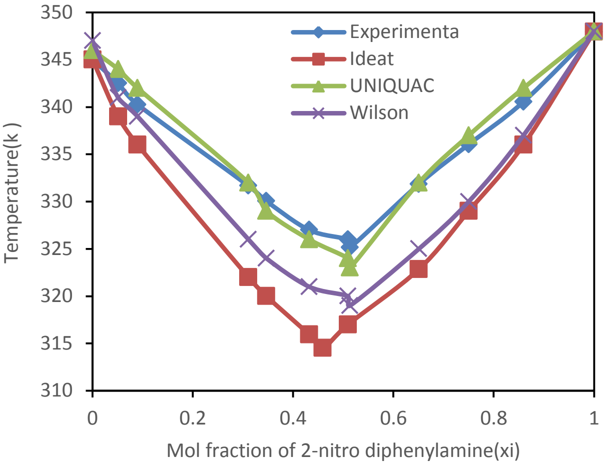
۴-۵- بررسی تعادل فازی مخلوط ۲- نیترو دی‌فنیل- آمین – اتیل سانترالیت

در این قسمت نقطه ذوب ده نمونه از مخلوط دو پایدارکننده شامل ۲- نیترو دی‌فنیل آمین و اتیل سانترالیت با کسرمولی‌های مختلف مطابق جدول (۱۰) ارائه شده است.

جدول (۱۰): مخلوط پنجم: ۲- نیترو دی‌فنیل آمین + اتیل سانترالیت

ردیف	اتیل سانترالیت (Xi)	دمای نقطه ذوب قبل از نقطه اوتکتیک(K)	دمای نقطه ذوب بعد از نقطه
۱	۰/۰۰۰	۳۴۴/۸۵	ـ
۲	۰/۰۵۱۱	۳۴۲/۵۱	ـ
۳	۰/۰۹۰۰	۳۴۰/۲۶	ـ
۴	۰/۳۱۱	۳۳۱/۶۷	ـ
۵	۰/۳۴۶۸	۳۳۰/۰۵	ـ
۶	۰/۴۳۲۰	۳۲۷/۱۲	ـ
۷	۰/۵۰۹۲	۳۲۵/۹۹	ـ
۸	۰/۵۱۳۴	۳۲۵/۱۵	ـ
۹	۰/۶۵۰۷	ـ	۳۳۱/۸۵
۱۰	۰/۷۵۰۱	ـ	۳۳۶/۰۵

۱۱	۰/۸۵۹۲	ـ	۳۴۰/۵۵
۱۲	۱/۰۰۰	ـ	۳۴۷/۹۴



شکل (۸): نمودار تعادل فازی ۲- نیترو دی‌فنیل آمین + اتیل سانترالیت

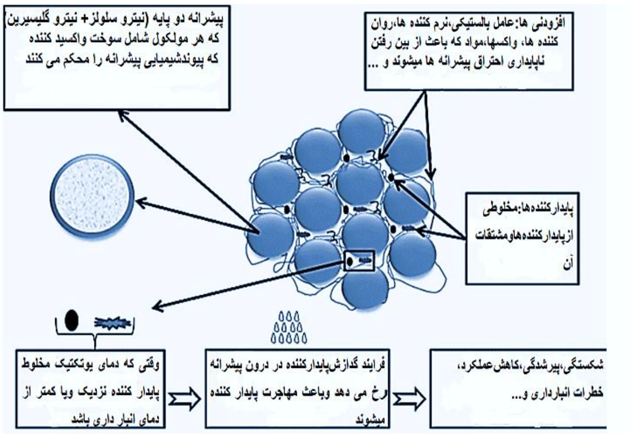
جدول (۱۱): انحراف استاندارد مخلوط ۲- نیترو دی‌فنیل آمین + اتیل سانترالیت

انحراف استاندارد نسبت به اندازه‌گیری تجربی	دمای نقطه اوتکتیک (K)	مدل
۷/۹۷۲	۳۱۴	مدل ایده آل
۲/۱۵۴	۳۱۹	مدل ویلسون
۱/۳۷	۳۲۳	مدل یونیکواک

همان‌طور که از داده‌های تجربی مشاهده می‌شود دمای نقطه اوتکتیک مخلوط (دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت) کمتر از مخلوط (دی‌فنیل آمین + متیل سانترالیت) است. این نتیجه را می توان به این موضوع نسبت داد که در ساختار متیل سانترالیت وجود دو گروه متیل کریستاله شدن بین مولکول‌ها راحت‌تر صورت می گیرد ولی در ترکیب حاوی دو گروه اتیل به دلیل حجیم تر بودن اتیل ها در مقایسه با متیل گروه‌های اتیل مانع کریستالیزه شدن می‌شوند. این موضوع باعث می‌شود که جاذبه بین مولکول‌ها در حالت جامد کمتر شود. و به همین دلیل دمای نقطه اوتکتیک مخلوط دی‌فنیل آمین+ اتیل سانترالیت (شکل ۳). کمتر از دمای نقطه اوتکتیک دی‌فنیل‌آمین متیل سانترالیت است. در مقایسه نقطه اوتکتیک مخلوط ۲- نیترو دی فنیل آمین + اتیل سانترالیت با دی‌فنیل آمین+ اتیل سانترالیت مشاهده می‌شود که

دمای نقطه اوتکتیک مخلوط ۲- نیترو دی‌فنیل آمین+ اتیل سانترالیت شکل (۴) بالاتر از دمای نقطه اوتکتیک مخلوط دی فنیل آمین + اتیل سانترالیت است شکل (۳) و می توانـد بـه ایـن دلیل باشد که در مخلوط اول به علت وجود گروه عاملی نیترو که باعث افزایش پایداری و افزایش رزونانس بیشتر و به طبع آن افزایش دمای نقطه اوتکتیک می‌شود.

در مقایسه نقطه اوتکتیک مخلوط (۲-نیترو دی‌فنیل‌آمین + متیل سانترالیت) با (آکاردیت II + متیل سانترالیت) مشاهده می‌شود که دمای نقطه اوتکتیک مخلوط (آکاردیت II + متیل سانترالیت) (شکل۶) بالاتر از دمای نقطه اوتکتیک (۲- نیترو دی‌فنیل‌آمین + متیل سانترالیت) است که دلیل آن پیوندهای هیدروژنی در ترکیب آکاردیت II می‌باشد که باعث افزایش دمای ذوب و به طبع آن افزایش نقطه اوتکتیک می‌شود. در مقایسه کلی مخلوط پایدارکننده‌ها مشاهده می‌شود که ترکیب دی‌فنیل‌آمین + اتیل سانترالیت دارای کمترین دمای نقطه اوتکتیک و ترکیب متیل سانترالیت + آکاردیت II دارای بیشترین دمای نقطه اوتکتیک می‌باشد. و همچنین زمانی که دمای نقطه اوتکتیک مخلوط دو پایدارکننده نزدیک دمای محیط باشد مثال مخلوط (دی‌فنیل‌آمین+ اتیل سانترالیت)، (دی- فنیل‌آمین متیل سانترالیت)، گداز‌ش پایدارکننده اتفاق می‌افتد و متعاقباً پایدارکننده کاهش خواهد یافت و همچنین مهاجرت پایدارکننده که به‌صورت مایع است اتفاق می‌افتد. و به دنبال آن منجر به از دست رفتن یکپارچگی ساختار مواد پرانرژی، کاهش پایداری دمایی، کاهش خواص شیمیایی و مکانیکی و تغییر در خواص بالستیک شود که می‌تواند منجر به اشتعال خود به خودی یا انفجار ترکیبات پرانرژی شود. و برای دو مخلوط پایدارکننده دیگر که دماهای اوتکتیک بالایی دارند، پدیده گداز‌ش در دماهایی معمولی اتفاق نمی‌افتد (شکل ۹).



شکل (۹): شماتیکی از گداز‌ش مخلوط پایدارکننده‌ها [۱۱]

مخلوط پایدارکننده در زمان انبارداری در پیشرانه مصرف می‌شود و احتمال آن‌که مخلوط پایدارکننده به ترکیب درصد نقطه اوتکتیک برسد زیاد است پس باید دمای انبارداری را پایین‌تر از دمای نقطه اوتکتیک گرفته شود تا گداز‌ش اتفاق نیفتد. ولی اگر از مخلوط پایدارکننده‌ی استفاده شود که دمای نقطه اوتکتیک آن حداقل ۳۰ درجه سلسیوس بالاتر از دمای محیط باشد در این صورت هزینه برای سیستم سرمایش صرف نمی‌شود. بسیاری از مخلوط پایدارکننده‌ها اگرچه اثرات پایداری بهتری دارند ولی به دلیل اینکه در دمایی محیط انبارداری گداز‌ش می‌یابد نمی‌توان در پیشرانه‌های دوپایه مورد استفاده قرار گیرند به همین دلیل در این تحقیق با استفاده از تعادل فازی (جامد – مایع) مخلوط پایدارکننده‌ها به مخلوط پایدارکننده (متیل سانترالیت + آکاردیت II) با حساسیت دمایی بالا رسیده است.

مراجع

[1] Davenas, A. "Solid rocket propulsion technology"; Newnes: Place, 2012.
[2] Lindblom, T. "Reactions in the System Nitro-cellulose/ Diphenylamine with Special Reference to the Formation of a Stabilizing Product Bonded to Nitro-cellulose"; 935,Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2004.
[3] Agrawal, J.P. "High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics"; John Wiley & Sons: Place, 2010.

[4] de Klerk, W.P., "Assessment of stability of propellants and safe lifetimes", Thermochim. Acta 2015, 40, 388-393.
[5] Esmaeelzadeh, R., Arami Shamasbi, R., "Introduction of the Stabilizers in Double-Base Solid Propellants", J Energ. Mater. 2015, 11, 61-76.
[6] Trache, D., Tarchoun, A.F., "Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-the-art review", J. Mater. Sci. 2018, 53, 100-123.
[7] Chelouche, S., Trache, D., Neves, C.M.S.S., Pinho, S.P., Khimeche, K., Benziane, M., "Solid + liquid equilibria and molecular structure studies of binary mixtures for nitrate ester's stabilizers: Measurement and modeling", Thermochim. Acta 2018, 666, 197-207.
[8] Trache, D., Khimeche, K., Dahmani, A., "Study of (solid–liquid) phase equilibria for mixtures of energetic material stabilizers and prediction for their subsequent performance", Int. J. Thermophys. 2013, 34, 226-239.
[9] Mekki, A., Khimeche, K., Dahmani, A., "Measurement and prediction of (solid+ liquid) equilibria of gun powder's and propellant's stabilizers mixtures", J. Chem. Thermodyn. 2010, 42, 1050-1055.
[10] Trache, D., Khimeche, K., Benziane, M., Dahmani, A., "Solid–liquid phase equilibria for binary mixtures of propellant's stabilizers", J. Therm. Anal. Calorim. 2013, 112, 215-222.
[11] Trache, D., Khimeche, K., Benelmir, R., Dahmani, A., "DSC measurement and prediction of phase diagrams for binary mixtures of energetic materials' stabilizers", Thermochim. Acta 2013, 565, 8-16.
[12] Avner, S.H. "Introduction to physical metallurgy"; McGraw-Hill New York: Place, 1974.
[13] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G. "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria"; Pearson Education: Place, 1998.
[14] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S. "Fundamentals of analytical chemistry"; Nelson Education: Place, 2013.
[15] Lindblom, T., "Reactions in stabilizer and between stabilizer and nitrocellulose in propellants", Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials 2002, 27, 197-208

Stabilizer Mixture Choosing For Double Base Solid Propellants Based on (Solid – Liquid) Phase Equilibrium

M. Norouzi*, A. Baghal Pour, A.R. Zarei, S. A. Mohammadian

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Due to inherent instability of Nitroesters in double base propellants, ageing of these kind of propellants occurs. Stabilizer using, is one of the common method in order to increase The higher eutectic point in Stabilizer mixtures leading to lower propellant's lifespan. immigration of them from propellants body to surface. In this research, eutectic point of five pairs of stabilizer mixtures contains (diphenylamine + ethylcentralite), (2-nitrodiphenylamine + methylcentralite), (diphenylamine + methylcentralite), (acardite II + methylcentralite) and (2-nitrodiphenylamine + ethylcentralite) was measured 289.31, 336.52, 294.41, 371.19 and 325.15 K, respectively. Due to higher eutectic melting point of (acardite II + methylcentralite) mixture, this mixture is more favorable as stabilizer mixture. Phase equilibrium of pairs of stabilizer mixtures has been correlated by Ideal, Wilson and UNIQUAC model. Results determined that Ideal, Wilson and UNIQUAC models can be correlated experiential melting point with maximum 11.97, 5.6 and 2.69 % error.

Keywords: double base propellants, mixed stabilizers, (Solid-Liquid) phase equilibrium behavior, modeling.

*Corresponding author: mahdinorouzi58@yahoo.com

حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای رودامین B با نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم

علی مهری‌زاد *

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده: *در تحقیق حاضر، نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم (Nd-doped ZnS) جهت حذف فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای رودامین B (Rh-B) تحت تابش فرابنفش از محلولهای آبی مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای عملیاتی بر روی راندمان حذف با طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ (RSM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف با افزایش مقدار کاتالیزور و زمان تابش دهی افزایش و برعکس با افزایش pH محلول و غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه Rh-B برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر؛ مقدار Nd-doped ZnS برابر۱ میلی گرم بر لیتر؛ pH برابر ۳ و زمان تابش دهی ۷۰ دقیقه)راندمان حذف به ۸۷/۵ درصد رسید.*

واژه های کلیدی: *روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم ، رودامین B ، فوتوکاتالیزور، روش رویه پاسخ.*

مقدمه

پسابهای خروجی از صنایع نساجی و رنگرزی از جمله منابع آلاینده محیط زیست هستند. رنگزای ردامین B که به عنوان مدل آلاینده در این تحقیق انتخاب شده است، از دسته ترکیبات قرمز بازی زانتن است که به وفور در صنایع نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می گیرد که در صورت بلع انسان و حیوانات مضر است و موجب تحریک پوست، چشم ها و دستگاه تنفسی می شود [۱و۲]. روشهای مختلف بیولوژیکی، فیزیکوشیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته برای حذف چنین ترکیبات آلاینده ای مورد استفاده قرار گرفته است [۳-۵]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکالهای هیدروکسیل، روشی قدرتمند و غیرانتخابی در تخریب آلاینده های آلی نظیر مواد رنگزا هستند که قادرند محصولات جانبی حاصل از تخریب آلاینده ها را به ترکیبات معدنی نظیر آب و کربن دی اکسید تبدیل نمایند [۶و۷]. فرآیندهای فوتوکاتالیزوری از متداولترین روشهای اکسیداسیون پیشرفته هستند که عملکرد آنها بر پایه یک نیمه رسانا در نقش کاتالیزور و یک منبع نوری مناسب استوار است. در میان کاتالیزورهای مختلف، روی سولفید (ZnS) به دلیل

* نویسنده مسئول: mehrizad@iaut.ac.ir

اندازه مناسب گاف انرژی و دارا بودن توانائی بالا در جذب نور فرابنفش از جایگاه ویژه ای برخوردر است [۸]. از جمله مشکلات استفاده از چنین نیمه رساناهایی، نوترکیبی الکترون-حفره تولید شده تحت تابش فرابنفش است که در این راستا، روشهای مختلفی چاره اندیشی شده است که از آن جمله می-توان به دوپینگ نیمه رسانا با فلزات لانتانیدی اشاره کرد. در واقع، افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نیمه رسانای دوپه شده با لانتانید را می توان به افزایش میزان جذب ذرات آلاینده بر روی سطح کاتالیزور، جلوگیری از نوترکیبی الکترون-حفره و افزایش حساسیت کاتالیزور در جذب نور نسبت داد [۹]. بازده فرآیندهای فوتوکاتالیزوری به عوامل مختلفی همچون؛ غلظت اولیه آلاینده، مقدار کاتالیزور، pH محلول و مدت و شدت تابش دهی بستگی دارد. در روشهای سنتی، آزمایشات بر مبنای تغیر یک متغیر و ثابت نگه داشتن سایر متغیرها بررسی می شد که فرآیندی هزینه بر و وقت گیر بود. امروزه برای احتراز از این مشکل از طراحی آزمایش بهره برده می شود. روش رویه پاسخ[۱] (RSM) از جمله روشهای طراحی آزمایش است که مبتنی بر روشهای ریاضی و آماری می باشد. این روش برای بررسی اثر پارامترهای ساده و نیز برهمکنش بین آنها سودمند بوده و براحتی با آن می توان به شرایط بهینه دست یافت.

در مطالعه حاضر، حذف فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای رودامین B (Rh-B) تحت تابش فرابنفش توسط نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم (Nd-doped ZnS) با طراحی آزمایش یه روش RSM بررسی شده است.

بخش تجربی

Nd-doped ZnS به روش سونوشیمیایی سنتز و شناسائی شد که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. رنگزای Rh-B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$، λ_{max}= ۳۵۴ nm) از شرکت Acros Organics آمریکا خریداری شد. تمامی آزمایشات بررسی حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای Rh-B با Nd-doped ZnS در راکتور شیشه ای استوانه ای بر روی همزن مغناطیسی (IKA, RH Basic2) با مخلوط کردن مقدار مناسبی از کاتالیزور در ۱۰۰ میلی لیتر رنگزای Rh-B با غلظت و pH معین انجام شد. pH محلول با استفاده از محلولهای HCl و یا NaOH تنظیم شد. ابتدا مخلوط به مدت نیم ساعت در تاریکی همزده شد تا جذب سطحی تعادلی رنگزا بر روی کاتالیزور صورت پذیرد و سپس در معرض تابش دهی با نور فرابنفش A (SYLVANIA،F20W/T12/BL368) قرار داده شد. در فواصل زمانی مناسب، مقدار ۵ میلی لیتر از مخلوط برداشته شده و پس از سانتریفیوژ، جذب محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV mini-1240 Shimadzu) تعیین شد. راندمان حذف رنگزا با رابطه (۱) محاسبه شد:

$$R\ (\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0}\right) \times 100 \qquad (۱)$$

در این رابطه، A_0 و A_t به ترتیب جذب محلول در آغاز و لحظات مختلف فرآیند فوتوکاتالیزوری است.

طراحی آزمایش با طراحی ترکیب مرکزی[۲] RSM و به کمک نرم افزار Design Expert (DX7, Stat-Ease Inc. 2008, MN, USA) انجام شد. پس از انجام آزمایشهای اولیه، تأثیر چهار متغیر عملیاتی بر فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری رنگزا در پنج سطح مختلف مطالعه شد (جدول ۱).

جدول ۱ – محدوده متغییرهای عملیاتی

متغیر	محدوده				
$[Rh\text{-}B]_0$ (mg L^{-1})	10	20	30	40	50
$[Nd:ZnS]_0$ (g L^{-1})	0.4	0.6	0.8	1	1.2
pH	2	4	6	8	10
Time (min)	15	30	45	60	75

تعداد ۳۰ آزمایش بر اساس پیشنهاد نرم افزار انجام شد و یک مدل چند جمله ای درجه دوم به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل و وابسته حاصل شد:

[1] Response surface methodology: RSM

[2] Central Composite Design: CCD

(۲)

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

در معادله (۲)، y متغییر وابسته و β_0 ثابت است. β_i، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب اثرات خطی، متقابل و چندگانه است. x_i و x_j متغیرهای مستقل مورد مطالعه و ε میزان خطای مدل می باشد [۱۰].

نتایج و بحث

آزمایشات طراحی شده با CCD به همراه نتایج تئوری حاصل از معادله درجه دوم (۳) و نتایج تجربی در جدول (۲) آورده شده است.

$$R(\%) = -32.01 - 1.63[Rh\text{-}B] + 56.03[Nd\text{-}doped\ ZnS] - 19.75pH + 5.75Time - 0.56[Rh\text{-}B]*pH - 30.02[Nd\text{-}doped\ ZnS]^2 + 0.18pH^2 \quad (۳)$$

جدول ۲ –آزمایشات طراحی شده با CCD به همراه نتایج تئوری و تجربی

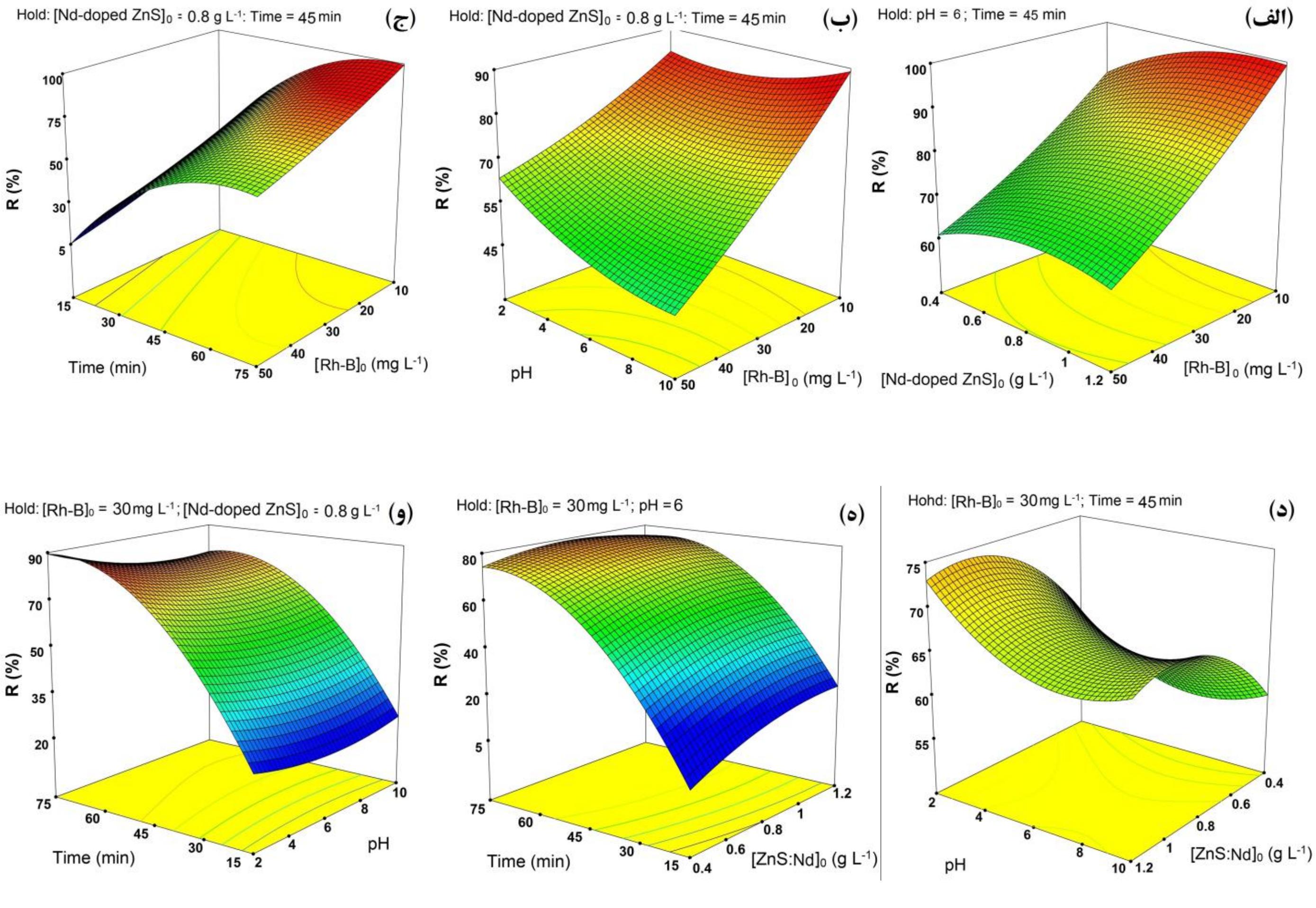
متغیرهای عملیاتی				R (%)	
$[Rh\text{-}B]_0$ ($mg\ L^{-1}$)	$[Nd:ZnS]_0$ ($g\ L^{-1}$)	pH	Time (min)	تجربی	تئوری
40	0.6	8	30	35	33
20	0.2	4	30	44	48
40	0.2	4	30	40	36
50	0.8	6	45	53	50
30	0.8	6	45	61	65
20	1	4	30	57	57
20	0.6	8	30	46	50
30	0.8	6	45	64	65
30	0.4	6	45	59	55
30	0.8	2	45	73	70
10	0.8	6	45	84	83
20	1	8	30	59	56
40	1	4	60	68	71
30	0.8	6	75	77	78
30	0.8	6	45	68	65
30	0.8	6	45	63	65
40	0.6	8	60	61	62
30	0.8	10	45	67	65
30	0.8	6	45	69	64
20	0.6	4	60	80	82
20	0.6	8	60	81	80
40	1	8	30	37	40
30	1.2	6	45	62	65
40	1	4	30	39	43
20	1	8	60	84	86
20	1	4	60	85	84
30	0.8	6	15	21	18
40	0.6	4	60	66	69
30	0.8	6	45	60	65
40	1	8	60	65	63

تحلیل واریانس، جهت ارزیابی صحت و دقت مدل ارائه شده مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس نتایج تحلیل واریانس، مقدار F و p مدل به ترتیب برابر ۷۱/۰۸ و ۰/۰۰۰۱> است که نشان می‌دهد مدل بطور کامل معنی دار است و همانطور که از جدول (۲) مشاهده می شود، رابطه خوبی بین نتایج تجربی و تئوری وجود دارد. نهایتاً، نتایج ارزیابی فرآیند با رسم نمودارهای سه بعدی و یافتن شرایط بهینه دنبال شد.

همانطور که از شکل (۱) مشاهده می شود، راندمان حذف با افزایش مقدار کاتالیزور و زمان تابش دهی افزایش و برعکس با افزایش pH محلول و غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد. نقش مثبت کاتالیزور در افزایش راندمان حذف رنگزا، به افزایش میزان دسترسی مکانهای فعال و در نتیجه افزایش میزان تولید رادیکالهای هیدروکسیل نسبت داده می شود [۱۱]. همچنین افزایش مدت زمان تابش دهی منجر به افزایش میزان جذب سطحی مولکولهای رنگزا بر روی سطح کاتالیزور می شود که به این ترتیب، فرصت حمله گونه های فعال نظیر رادیکالهای هیدروکسیل به مولکولهای هدف (ماده رنگزای Rh-B) افزایش می یابد [۱۲]. از طرف دیگر راندمان حذف با کاهش pH محلول افزایش می یابد که به دلیل آن به pH نقطه ایزوالکتریک سطح Nd-doped ZnS نسبت داده می‌شود که تقریباً برابر با ۶ است. در واقع با افزایش مقدار pH محلول، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح کاتالیزور و ذرات رنگزا منجر به کاهش راندمان حذف می شود. با افزایش غلظت اولیه و در نتیجه افزایش تعداد مولکولهای رنگزا، تعداد محدود و معینی از گونه های اکسید کننده (رادیکالهای هیدروکسیل) قادر به تخریب و حذف حجم انبوهی از ذرات آلاینده رنگزا نیستند [۱۳].

بهینه سازی فرآیند با CCD بر پایه RSM نشان داد که تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه Rh-B برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر؛

مقدار Nd-doped ZnS برابر۱ میلی گرم بر لیتر؛ pH برابر ۳ و زمان تابش دهی ۷۰ دقیقه)راندمان حذف به ۸۷/۵ درصد رسید. انجام آزمایشات تحت شرایط بهینه صحت مدلسازی فرآیند را تائید کرد.



شکل ۱ – اثر متغییرهای عملیاتی بر روی راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای Rh-B توسط Nd-doped ZnS: اثر متقابل (الف) غلظت اولیه رنگزا و مقدار کاتالیزور؛ (ب) غلظت اولیه رنگزا و pH؛ (ج) غلظت اولیه رنگزا و مدت تابش دهی؛ (د) مقدار کاتالیزور و pH؛ (ه) مقدار کاتالیزور و مدت تابش دهی؛ (و) pH و مدت تابش دهی

نتیجه‌گیری

با توجه به تأثیر همزمان پارامترهای فرآیند فوتوکاتالیزوری مانند غلظت اولیه آلاینده، مقدار کاتالیزور، pH محلول و مدت و شدت تابش دهی، روشهای عمومی از تحلیل این فرآیند عاجزند، درنتیجه روشCCD بر پایه RSM در تحلیل فرآیند فوتوکاتالیزوری می تواند بسیار مؤثر بوده و از سویی در روند پاسخ به تحلیلها از کمترین تعداد آزمایشها استفاده نماید. نتایج نشان داد که راندمان حذف با افزایش مقدار کاتالیزور و زمان تابش دهی افزایش و برعکس با افزایش pH محلول و غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه Rh-B برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر؛ مقدار Nd-doped ZnS برابر۱ میلی گرم بر لیتر؛ pH برابر ۳ و زمان تابش دهی ۷۰ دقیقه)راندمان حذف به ۸۷/۵ درصد رسید.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به جهت تأمین تجهیزات آزمایشگاهی در انجام این پژوهش کمال تشکر را دارد.

منابع

[1] Adepu A. K., Anumula R., Narayanan V., Photocatalytic degradation of Rhodamine B over a novel mesoporous titanosilicate/g-C3N4 nanocomposite under direct sunlight irradiation, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2017**, 15: 86–94.

[2] Cheng Z. L., Li Y. X., Liu Z., Novel adsorption materials based on graphene oxide/Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for Rhodamine B, *J. Alloy. Compd.*, **2017**, 708: 255–263.

[3] El-Sheekh M. M., Gharieb M. M., Abou-El-Souod G.W., Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **2009**, 63: 699-704.

[4] Lau Y. Y., Wong Y. S., Teng T. T., Morad N., Rafatullah M., Ong S.A., Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil, *Chem. Eng. J.*, **2014**, 246: 383-390.

[5] Mehrizad A., Gharbani P., Application of central composite design and artificial neural network in modeling of reactive blue 21 dye removal by photo-ozonation process, *Water Sci. Technol.*, **2016**,74: 184-193.

[6] Saharan V. K., Rizwani M. A., Malani A. A., Pandit A.B., Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G, *Ultrason. Sonochem.*, **2013**, 20: 345–353.

[7] Chen S., Wu Y., Li G., Wu J., Meng G., Guo X., Liu Z., A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye, *Appl. Clay Sci.*, **2017**, 136: 103-111.

[8] Yin L., Zhang D., Wang D., Kong X., Huang J., Wang F., Wu Y., Size dependent photocatalytic activity of ZnS nanostructures prepared by a facile precipitation method, *Mater. Sci. Eng. B*, **2016**, 208: 15-21.

[9] Ranjit K. T., Cohen H., Willner I. , Bossmann S., Braun A. M., Lanthanide oxide-doped titanium dioxide: Effective photocatalysts for the degradation of organic pollutants, *J. Mater. Sci.*, 1999, 34: 5273–5280.

[10] Bezerraa M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escaleira L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, **2008**, 76: 965-977.

[11] Ertugay N., Acar F. N., The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst, *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 318: 121–126.

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

[13] Khataee A. R., Karimi A., Arefi-Oskoui S., Soltani R. D. C., Hanifehpour Y., Soltani B., Joo S. W., Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17, *Ultrason. Sonochem.*, **2015**, 22: 371–381.

Photocatalytic removal of Rhodamine B dye by neodymium doped zinc sulfide nanoparticles

Ali Mehrizad*

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

Abstract:

In this study, neodymium doped zinc sulfide (Nd-doped ZnS) nanoparticles was used towards photocatalytic degradation of Rhodamine B (Rh-B) under UV light irradiation. The effect of operational variables on the removal efficiency of dye was evaluated by response surface methodology (RSM). The findings demonstrated that, Rh-B removal efficiency increased with photocatalyst amount and irradiation time, whereas the higher pH and higher initial dye concentration were unfavorable. Under optimum conditions (initial Rh-B concentration= 10 mg L^{-1}, Nd-doped ZnS concentration= 1 g L^{-1}, pH= 3, irradiation time= 70 min), dye removal efficiency reached to up 87.5%.

Keywords: Nd-doped ZnS; Rhodamine B; Photocatalyst; Response surface methodology

*Corresponding author: mehrizad@iaut.ac.ir

مطالعه سینتیکی تأثیر پارامترهای عملیاتی در حذف رنگزای رودامین B با فوتوکاتالیزور ZnS دوپه شده با Nd

علی مهری‌زاد*

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

چکیده: *در مطالعه حاضر، تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزای رودامین B (Rh-B) توسط نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم (Nd-doped ZnS) از دیدگاه سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات سینتیکی به روش رگرسیون غیرخطی و بر پایه مدل لانگمویر-هینشل وود جهت ارزیابی نقش پارامترهای عملیاتی بر فرآیند تخریب انجام شد. بر اساس نتایج حاصل، مشخص شد که حذف فوتوکاتالیزوری Rh-B با Nd-doped ZnS از مدل سینتیکی مرتبه اول ظاهری پیروی می کند .همچنین نتایج نشان داد که سرعت تخریب با افزایش مقدار کاتالیزور، زمان تابش دهی نور فرابنفش و pH محلول افزایش و برعکس با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد.*

واژه های کلیدی: *مدل سینتیکی، رگرسیون غیرخطی،روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم ، رودامین B ، فوتوکاتالیزور.*

مقدمه

حفظ محیط زیست، بخصوص سلامت محیط آبی امری مهم است. برخلاف ده های گذشته که تنها بُعد اقتصادی صنایع در نظر گرفته می شد و توجهی به پیامدهای زیست محیطی آن نمی شد، امروزه الزام به رعایت استانداردهای بین المللی زیست محیطی بسیار شدیدتر شده است. صنایع نساجی و رنگرزی از جمله صنایعی هستند که باید به تصفیه پساب های آن توجه خاصی داشت [۱]. در واقع رنگزاها به دلیل سمی بودن و ساختار شیمیائی شان به عنوان یک گروه از آلاینده های چالش برانگیز در نظر گرفته می شوند و رهایی پسابهای حاوی مواد رنگزا به محیط زیست منجر به آلودگی بصری، پدیده یوتریفیکاسیون و از بین رفتن تعادل در زندگی آبزیان می شود. همچنین تحقیقات متعدد نشان داده اند که حضور ترکیبات رنگزا در آبهای سطحی و زیر زمینی صدمات جبران ناپذیری بر سلامت حیوانات و انسانها دارد [۲و۳]. لذا حذف چنین ترکیباتی از پسابهای خروجی صنایع، بویژه صنایع نساجی و رنگرزی امری اجتناب ناپذیر است. روشهای مختلف بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی از دیرباز برای حذف آلاینده‌های رنگی مورد

* نویسنده مسئول: mehrizad@iaut.ac.ir

استفاده قرار گرفته اند. فرآیندهای بیولوژیکی به دلیل عدم تجزیه پذیری بیولوژیکی اغلب مواد رنگزا، وجود حلقه های آروماتیک و سمیت بسیاری از رنگزاهای آلی برای میکروارگانیسمها کارائی چندانی ندارند. فرآیندهای فیزیکوشیمیایی نیز به دلیل مشکلاتی از قبیل احیای جاذبها، تولید لجن ناشی از فرآیند انعقاد و انتقال ماده رنگزا از فاز مایع به جامد و عدم تخریب ساختار این مواد، در تصفیه فاضلاب صنایع چندان موفق نبوده اند [۶-۴]. در چند دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته توانسته اند به طور چشمگیری بر این مشکلات فایق آیند و خود را به عنوان فرآیندی نوظهور در تصفیه آب و فاضلاب مطرح کنند. این فرآیندها بر اساس تولید رادیکالهای هیدروکسیل به عنوان یک عامل اکسید کننده غیر انتخابی و قوی می باشند که قادر به معدنی سازی آلاینده های مقاوم مانند مواد رنگزا و تبدیل آنها به محصولات جانبی کربن دی اکسید و آب می باشند [۷]. تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده های رنگی از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند که به دلیل سهولت در بهره برداری، سریع بودن واکنش و هزینه نه چندان زیاد آن به شدت مورد توجه قرار گرفته اند که لازمه عملکرد چنین فرآیندهایی، حضور یک منبع تابش با طول موج مناسب و یک نیمه رسانای مناسب می باشد [۸]. بازده فرآیندهای فوتوکاتالیزوری به عوامل مختلفی همچون؛ غلظت اولیه آلاینده، مقدار کاتالیزور، pH محلول و مدت و شدت تابش دهی بستگی دارد که با مطالعات سینتیکی به ارزیابی نقش هر کدام از این پارامترها می توان پرداخت. بررسی منابع علمی مختلف نشان داده است که مدل سینتیکی لانگمویر-هینشل وود متداولترین مدل در مطالعات سینتیک فرآیندهای فوتوکاتالیزوری همگن است [۱۱-۹]. در تحقیق حاضر، نقش پارامترهای عملیاتی در حذف فوتوکاتالیزوری رودامین B (Rh-B) تحت تابش فرابنفش توسط نانوذرات روی سولفید دوپه شده با نئودینیوم (Nd-doped ZnS) از دیدگاه سینتیکی بررسی شده است.

بخش تجربی

رنگزای Rh-B از شرکت Acros Organics آمریکا خریداری شد. Nd-doped ZnS به روش سونوشیمیایی سنتز و شناسائی شد. تخریب فوتوکاتالیزوری Rh-B با Nd-doped ZnS در راکتور شیشه ای تحت تابش نور فرابنفش با تغییر در پارامترهای عملیاتی غلظت اولیه Rh-B (۱۰-۲ mg L^{-1})، مقدار Nd-doped ZnS (۱/۵-۰/۵ g L^{-1})، pH محلول (۱۰-۲) و شدت تابش (۲۰-۲ W m^{-2}) مطالعه شد. نمونه برداری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه انجام شد و پس از سانتریفیوژ، غلظت محلول با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV mini-1240 Shimadzu) در طول موج جذب ماگزیمم ۳۵۴ nm تعیین شد.

نتایج و بحث

مطالعه تأثیر پارامترهای عملیاتی بر میزان تخریب فوتوکاتالیزوری Rh-B توسط Nd-doped ZnS با مدل سینتیکی لانگمویر-هینشل وود انجام شد:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ads} C}{1+K_{ads} C} \qquad (۱)$$

در این رابطه r سرعت واکنش (mg L^{-1} min^{-1})، k_r ثابت سرعت واکنش (mg L^{-1} min^{-1})، K_{ads} ثابت جذب سطحی (L mg^{-1}) و C غلظت رنگزا (mg L^{-1}) در لحظات مختلف می باشد.

با در نظر گرفتن ثابت سرعت ظاهری (k_{ap})، رابطه (۱) را می-توان بصورت یک معادله سینتیک مرتبه اول ظاهری نوشت:

$$-\frac{dC}{dt} = \left(\frac{k_r K_{ads}}{1+K_{ads} C}\right) C \xrightarrow{k_{ap} = \left(\frac{k_r K_{ads}}{1+K_{ads} C}\right)} \qquad (۲)$$
$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap} C \longrightarrow \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{ap} t$$

همانطور که گفته شد، آزمایشات ارزیابی میزان تخریب فوتوکاتالیزوری Rh-B با Nd-doped ZnS با تغییر در پارامترهای عملیاتی غلظت اولیه Rh-B، مقدار Nd-doped ZnS

، pH محلول و شدت تابش انجام شد. آزمایشات طراحی شده در جدول (۱) آورده شده است.

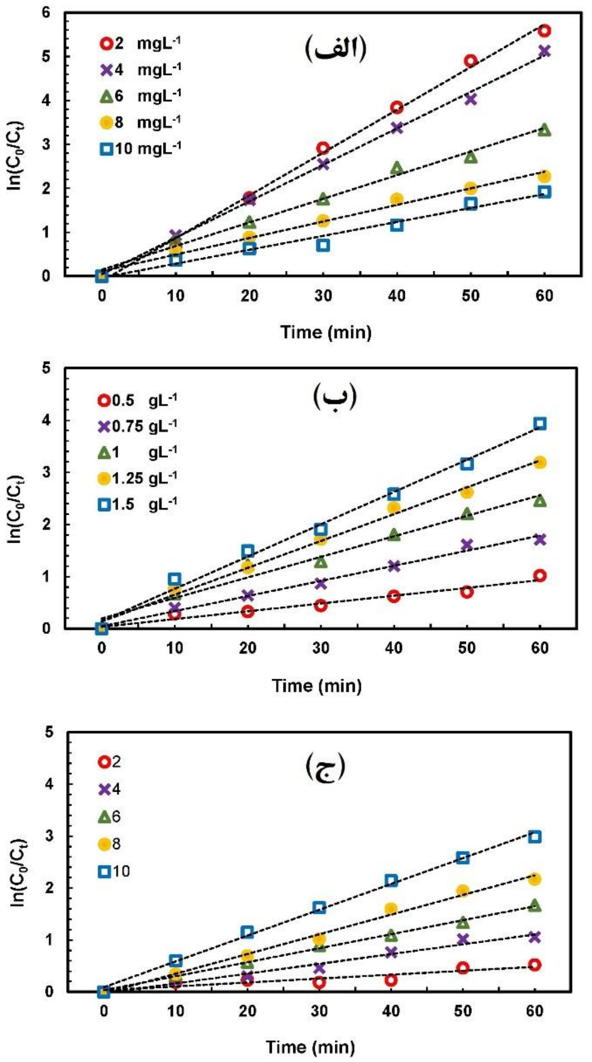
جدول ۱-آزمایشات طراحی شده در مطالعات سینتیکی

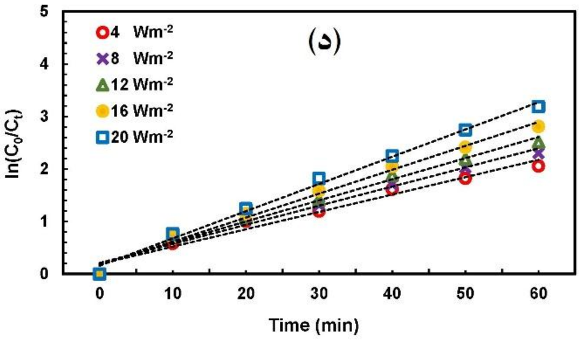
	متغیرهای عملیاتی			
	$[Rh\text{-}B]_0$ ($mg\ L^{-1}$)	$[Nd{:}ZnS]_0$ ($g\ L^{-1}$)	pH	I_0 ($W\ m^{-2}$)
1	2	1	6	12
2	4	1	6	12
3	6	1	6	12
4	8	1	6	12
5	10	1	6	12
6	6	0.5	6	12
7	6	0.75	6	12
8	6	1	6	12
9	6	1.25	6	12
10	6	1.5	6	12
11	6	1	2	12
12	6	1	4	12
13	6	1	6	12
14	6	1	8	12
15	6	1	10	12
16	6	1	6	4
17	6	1	6	8
18	6	1	6	12
19	6	1	6	16
20	6	1	6	20

نمودار تغیرات $\ln(\frac{C_0}{C_t})$ نسبت به زمان برای تمامی آزمایشات طراحی شده در شکل (۱) نشان داده شده است.

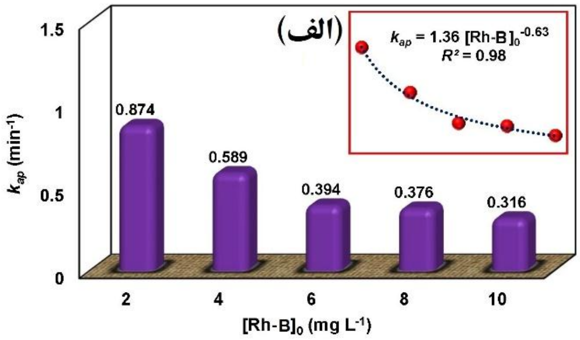
همانطور که از شکل (۱) مشاهده می شود، تمامی نمودارها خطی هستند که حاکی از پیروی فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری از مدل سینتیکی مرتبه اول ظاهری است.

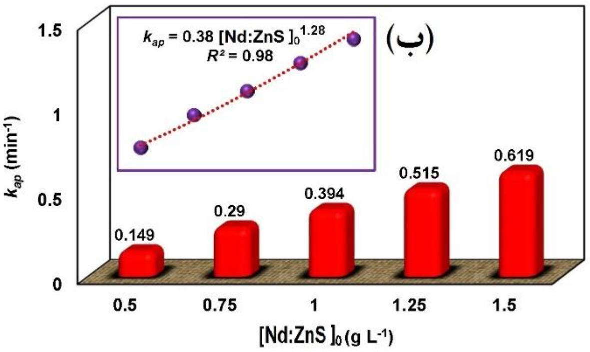
ثابتهای سرعت ظاهری (k_{ap}) محاسبه شده از شیب نمودارهای (۱) به همراه نمودارهای غیرخطی k_{ap} با هریک از پارامترهای عملیاتی در شکل (۲) ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، سرعت تخریب با افزایش غلظت اولیه Rh-B کاهش می‌یابد. در واقع، افزایش غلظت اولیه رنگزا منجر به کاهش نفوذ نور به درون محلول شده و لذا سرعت فرآیند فوتوکاتالیزوری کاهش می یابد [۱۲]. همچنین مطابق شکل (۲) ملاحظه می شود که افزایش مقدار کاتالیزور و شدت تابش نور موجب افزایش سرعت می شود. دلیل اصلی این پدیده مربوط به افزایش تعداد جایگاههای فعال بر روی کاتالیزور و افزایش جذب تعداد فوتونهای پرتو تابش نسبت داد که در نتیجه آن، با افزایش تعداد الکترون-حفره، میزان تخریب افزایش می یابد [۱۳و۱۴].

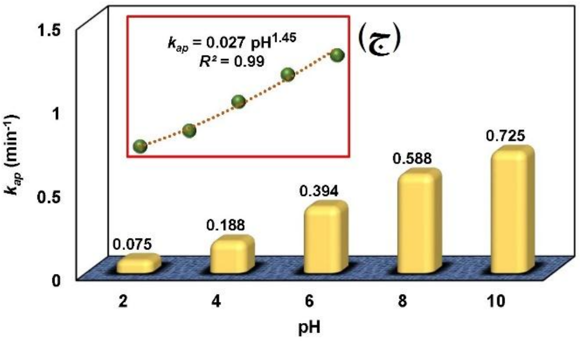


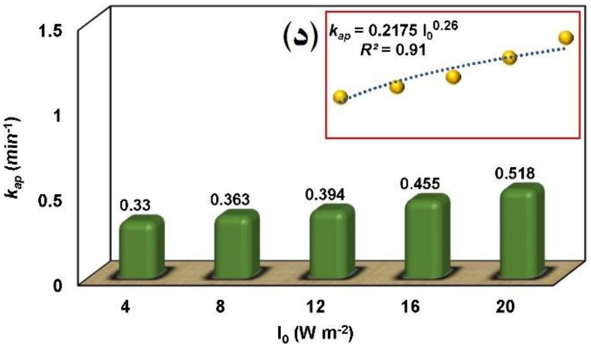


شکل ۱ – نمودار نیمه لگاریتمی تغیرات غلظت نسبت به زمان به ازء مقادیر مختلف (الف) غلظت اولیه رنگزا؛ (ب) مقدار کاتالیزور؛ (ج) pH؛ (د) شدت تابش









شکل ۲– اثر پارامترهای عملیاتی بر روی k_{ap}

افزایش میزان سرعت تخریب در pHهای بالا را نیز می توان به افزایش تعداد رادیکالهای هیدروکسیل در محیطهای قلیائی نسبت داد [۱۵].

نتیجه‌گیری

مطالعه سینتیکی ارزیابی پارامترهای عملیاتی بر روی فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری مواد رنگزا در تحلیل فرآیند فوتوکاتالیزوری می تواند بسیار مؤثر واقع شود. نتایج نشان داد که حذف فوتوکاتالیزوری رنگزای Rh-B با Nd-doped ZnS از مدل سینتیکی مرتبه اول ظاهری پیروی می کند. یافته ها نشان داد که سرعت تخریب با افزایش مقدار کاتالیزور، شدت تابش فرابنفش و pH محلول افزایش و برعکس با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می یابد.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به جهت تأمین تجهیزات آزمایشگاهی در انجام این پژوهش کمال تشکر را دارد.

منابع

[1] Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational

parameters. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, 157: 111-116.
[2] El-Maghraby A., El-Deeb H. A., Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using rice hulls. *Global NEST J.*, **2011**, 13: 90-98.
[3] Fatin S. O., Lim H. N., Tan W. T., Huang N. M., Comparison of photocatalytic activity and cyclic voltammetry of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles toward degradation of methylene blue. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7: 9074–9084.
[4] Dos Santos A. B., Cervantes F. J., Lier J. B., Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98: 2369-2385.
[5] Palma C., Carvajal A., Vasquez C., Contreras E., Wastewater treatment for removal of recalcitrant compounds: A hybrid process for decolorization and biodegradation of dyes. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2011**, 19: 621-625.
[6] Sheng S. N., Han Y., Wang B., Zhao C., Yang F., Zhao M. J., Xie Y. B., Li J. R., A novel porous anionic metal–organic framework with pillared double-layer structure for selective adsorption of dyes. *J. Solid State Chem.*, **2016**, 233: 143-149.
[7] Mehrizad A., Gharbani P., Application of central composite design and artificial neural network in modeling of reactive blue 21 dye removal by photo-ozonation process. *Water Sci. Technol.*, **2016**, 74, 184-193.
[8] Selvarajan S., Suganthi A., Rajarajan M., Arunprasath K., Highly efficient BiVO4/WO3 nanocomposite towards superior photocatalytic performance. *Powder Technol.*, **2017**, 307, 203-212.
[9] Yatmaz H. C., Akyol A., Bayramoglu M., Kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo reactive dye in aqueous ZnO suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 6035-6039.
[10] Behnajady M. A., Modirshahla, N., Nonlinear regression analysis of kinetics of the photocatalytic decolorization of an azo dye in aqueous TiO_2 slurry. *Photoch. Photobio. Sci.*, **2006**, 5: 1078-1081.
[11] Behnajady M. A., Mansoriieh N., Modirshahla N., Shokri M., Influence of operational parameters and kinetics analysis on the photocatalytic reduction of Cr(VI) by immobilized ZnO. *Environ.Technol.*, **2012**, 33: 265-271.
[12] Rajabia H. R., Khani O., Shamsipur M., Vatanpour V., High-performance pure and Fe^{3+}-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 250-251, 370-378.
[13] Shrivastava V. S., Photocatalytic degradation of methylene blue dye and chromium metal from wastewater using nanocrystalline TiO_2 semiconductor. *Arch. Appl. Mech.*, **2012**,4: 1244–1254.
[14] Li W., Guo C., Su B., Xu J., Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2012**,87: 643–650.

Kinetics study of operational parameters on removal of Rhodamine B by Nd doped ZnS photocatalyst

Ali Mehrizad*

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

Abstract*:*

In this research, photocatalytic degradation of Rhodamine B (Rh-B) by neodymium doped zinc sulfide (Nd-doped ZnS) nanoparticles was studied from the kinetics point of view. Non-linear regression analysis was used to evaluation of operational parameters based on the Langmuir–Hinshelwood model. The findings demonstrated that the photocatalysis process obeys the pseudo first-order kinetics model. Based on the results, degradation rate increased with an increase Nd-doped ZnS content, UV light intensity, and pH whereas it decreased by increasing the initial Rh-B concentration.

Keywords: Kinetics model, Non-linear regression, Nd-doped ZnS; Rhodamine B; Photocatalyst.

*Corresponding author: mehrizad@iaut.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

سنتز مشتقات پیریمیدین اون با استفاده از نانو کاتالیست دندریمریک مغناطیسی سوپر اسیدی تحت شرایط بدون حلال

فوزیه ملازهی*[۱]

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد سراوان، سراوان، ایران

چکیده

کاتالیست دندریمریک نانو مغناطیسی بعنوان یک کاتالیست موثرجهت سنتز تک ظرفی مشتقات پیریمیدین اون ها بوسیله تراکم سه جزئی بتا کتو استر، آلدهیدهای آروماتیک و اوره/تیواوره در شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار می گیرد. روش حاضر دارای مزیت هایی مانند : راندمان بالا ، زمان واکنش کوتاه و استفاده مجدد از کاتالیست با جداسازی آسان از واکنش می باشد.

واژه های کلیدی: *کاتالیست نانو مغناطیسی دندریمریک ، مشتقات پیریمیدین اون، بدون حلال، شیمی سبز*

مقدمه

در سال ۱۸۹۳ برای اولین بار یک واکنش چندجزئی توسط پیترو بیگینلی کشف شد [1]. این واکنش شامل سنتز دسته ای مهم از ترکیب های آلی هتروسیکل موسوم به ۳و۴-دی هیدروپیریمیدین -۲(H۱)- اون ها/ ۳و۴-دی هیدروپیریمیدین -۲(H۱)-تیواون ها بود که از تراکم یک آلدهید، اوره/تیواوره و بتاکتواستر در حضور مقادیر کاتالیتیکی از هیدروکلریک اسید در حلال اتانول به دست آمدند[2].

روش های سنتزی مختلفی برای سنتز این ترکیبات هتروسیکلی امروزه وجود دارد. سنتز دی هیدروپیریمیدین ها از تراکم مستقیم متیل استات، آلدهید و اوره/تیواوره با استفاده از کاتالیست هایی مانند: PPh_3، CuO-NPs، Fe@SBIL-BPMO، Fe_2O_3-SO_3H، Fe_3O_4@MCM-41-OB$(OH)_2$، Fe_3O_4@SiO_2@Et-PhSO_3H، Fe_3O_4@SiO_2-imid-PMA و...در شرایط بدون حلال گزارش شده است[3-9]. علیرغم روش های موفقیت آمیز ارائه شده ، متاسفانه خیلی از کاتالیست های بکار رفته در این سنتز یک یا چند محدودیت از قبیل زمان واکنش طولانی، بازده کم محصولات ، عدم سهولت جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش و..... دارند.

ما اکنون می خواهیم گزارش کنیم که نانو کاتالیست دندریمریک مغناطیسی γ-Fe_2O_3@SiO_2-Propyl-NH-AMAM-SO_3H می تواند در سنتز تک ظرفی مشتقات پیریمیدین اون/تیواون کارآمد و سازگار با محیط زیست باشد. هم چنین زمان واکنش کوتاه، عدم استفاده از حلال و راندمان بالای محصول، گزینش پذیری بالا و سهولت جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش و بازیابی مجدد از ویژگی های اصلی این کاتالیست می باشد.

بخش تجربی

تمامی واکنشگرها و مواد شیمیایی به کار رفته از کمپانی مواد شیمیایی مرک آلمان و فلوکای سوئیس تهیه شده اند. نقاط ذوب ترکیبات با استفاده از لوله های موبین در دستگاه تعیین نقطه ذوب BUCHI 510 بدست آمده است. کروماتوگرافی لایه

* نویسنده مسئول: F_Mollazehi@yahoo.com

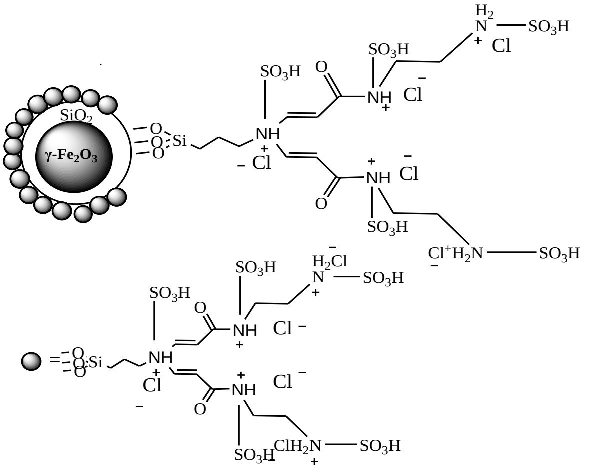
نازک (TLC) با استفاده از ورقه های سیلیکاژل از کمپانی مواد شیمیایی مرک آلمان گرفته شده است.

روش عمومی برای سنتز نانو کاتالیست دندریمریک مغناطیسی سوپر اسیدی

Fe_3O_4 به صورت همرسوبی و با کمک کلرید آهن (II) ۴-آبه و کلرید آهن(III) ۶-آبه سنتز می شود. با قرار دادن در کوره و در دمای بالای ۳۰۰ درجه به γ-Fe_2O_3 اکسید می گردد.برای تهیه پوششی از سیلیکات بر روی γ-Fe_2O_3 ترا اتیل اورتو سیلیکات اضافه می گردد. سپس به نانو کاتالیست مربوطه ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان اضافه شده و در مرحله بعد جهت دندریمرکردن کاتالیست در دو مرحله پیاپی افزایش اتیل پروپیولیت و اتیلن دی آمین صورت می گیرد . در آخر جهت اسیدی نمودن کاتالیست از کلرو سولفونیک استفاده می شود. ساختار شیمیایی نانو کاتالیست مغناطیسی دندریمریک اسیدی در شکل ۱ نشان داده شده است.

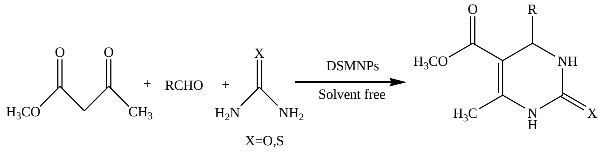
روش عمومی برای سنتز مشتقات پیریمیدین اون/تیواون در حضور نانو کاتالیست دندریمریک مغناطیسی سوپر اسیدی

متیل استات (۱ میلی مول)، آلدئید (۱ میلی مول) و اوره/تیواوره (۱/۲۵ میلی مول) به همراه ۰/۰۵ گرم کاتالیست نانو مغناطیسی در دمای ۵۰درجه سانتیگراد با همزن مغناطیسی هم زده می شود. کامل شدن واکنش با کاغذ TLC دنبال می گردد. رسوبات خام محصول به همراه کاتالیست هتروژن با سرریز کردن جدا می گردد .



شکل ۱-ساختار شیمیایی نانو کاتالیست دندریمریک مغناطیسی اسیدی (DSMNPs)

رسوبات را در اتانول حل نموده و سپس کاتالیست توسط یک آهنربای خارجی جدا می شود. با تبخیر اتانول، رسوبات محصول را در اتانول تبلور مجدد نموده و پس از خشک شدن بازده واکنش محاسبه می گردد (شکل۲).



شکل ۲- سنتز مشتقات ۳و۴-دی هیدروپیریمیدین در حضور نانوکاتالیست دندریمریک اسیدی

نتایج و بحث

در ادامه و به منظور گسترش روش به کار گرفته شده ، سنتز انواع مشتق های پیریمیدین اون /تیواون ها از آلدهیدهای مختلف در شرایط بهینه ، مورد بررسی قرار گرفت . نتایج حاصله در جدول (۱) آمده است :

نتایج مندرج در جدول (۱) نشان می دهد با استفاده از این کاتالیزور انواع مختلف دی هیدروپیریمیدین اون/تیواون ها از واکنش متیل استو استات با آلدهیدهای مختلف و اوره/تیواوره در زمان کوتاه و راندمان مناسب سنتز شده است.

جدول ۱-سنتز مشتق های پیریمیدین اون/تیواون ها با استفاده از نانو کاتالیست مغناطیسی اسیدی در شرایط بدون حلال

ردیف	آلدهید	X	زمان (دقیقه)	راندمان	نقطه ذوب
۱	C_6H_5-CHO	O	۱۰	۹۳	۲۰۱-۲۰۴
۲	4-ClC_6H_4-CHO	O	۸	۹۲	۲۱۰-۲۱۲
۳	4-OCH_3-C_6H_4-CHO	O	۱۲	۸۷	۱۹۰-۱۹۴
۴	4-CH_3-C_6H_4-CHO	O	۱۰	۸۶	۲۱۵-۲۱۷
۵	4-Br-C_6H_4-CHO	O	۱۵	۸۵	۲۲۱-۲۲۴
۶	C_6H_5-CHO	S	۷	۹۰	۲۰۱-۲۰۳
۷	4-ClC_6H_4-CHO	S	۸	۹۰	۲۱۰-۲۱۲
۸	4-Br-C_6H_4-CHO	S	۱۲	۸۶	۲۳۱-۲۳۵
۹	4-NO_2-C_6H_4-CHO	S	۱۳	۸۰	۲۰۸-۲۱۰
۱۰	3-NO_2-C_6H_4-CHO	S	۱۰	۸۵	۲۲۵-۲۲۸

بررسی و مقایسه سنتز ۵-استو-متیل-۴-فنیل-۳و۴دی هیدروپیریمیدین ۲(H۱) اون با کاتالیست های مختلف

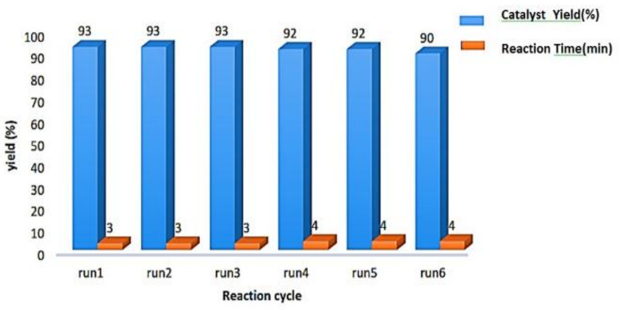
۵استو-متیل-۴-فنیل-۳و۴دی هیدروپیریمیدین۲(H۱) اون (ردیف ۱) با کاتالیست های مختلف سنتز شده است که با توجه به جدول (۲) که شرایط واکنش و راندمان هر سنتز با کاتالیست خاص ذکر شده است ، می توان نتیجه گرفت که سنتز آخر که با کاتالیست دندریمریک صورت گرفته است سنتز بهتری می باشد. راندمان بالا و بالاخص زمان واکنش کوتاه حاکی از آن است که استفاده از این کاتالیست نسبت به سایر کاتالیست ها ارجحیت دارد (جدول ۲)

جدول ۲-سنتز ۵ استو-متیل-٤-فنیل-۳و٤دی هیدروپیریمیدین۲(H۱) اون با کاتالیست های مختلف

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان	بازده
۱	PPh3	بدون حلال/۱۰۰ درجه سانتیگراد	۸ ساعت	۸۰
۲	Yb(OTf)3	بدون حلال/۱۰۰ درجه سانتیگراد	۲۰دقیقه	۹۴
۳	CuO-NPs	اتانول/۱۰۰درجه سانتیگراد	۵۰دقیقه	۹۸
۴	Fe@SBIL-BPMO	بدون حلال/۸۰ درجه سانتیگراد	۶۵ دقیقه	۹۴
۵	Nano-Fe2O3-SO3H	اتانول/رفلاکس	۵ ساعت	۹۱
۶	Fe3O4@SiO2-PhSO3H	بدون حلال/۱۰۰ درجه سانتیگراد	۲ ساعت	۹۰
۷	Fe3O4@SiO2-imid-PMA	بدون حلال/۶۰	۳۰دقیقه	۹۲
۸	Dendrimer nanoparticle	بدون حلال/۵۰ درجه سانتیگراد	۱۰دقیقه	۹۳

بررسی تعداد دفعات بازیافت نانو کاتالیست دندریمریک

سنتز ۵ استو-متیل-۴-فنیل-۳و۴دی هیدروپیریمیدین۲(H۱) اون (ردیف ۱) ۶ بار توسط کاتالیست مربوطه انجام گرفت. در هر بار سنتز بعد از اتمام واکنش توسط یک آهنربای خارجی ، نانو کاتالیست از ظرف واکنش جدا و بعد از خشک شدن ، مجدد برای سنتز بعدی استفاده گردید . در هر بار راندمان محصول و زمان واکنش تعیین گردید. با توجه به نتایج بدست آمده در نمودار زیر مشخص گردید که بعد از ۶ بار استفاده از کاتالیست مزبور ، خاصیت اسیدی آن کاسته نشده است (شکل۳).



شکل۳- تعداد دفعات استفاده مجدد کاتالیست بکار رفته بهمراه راندمان محصول

نتیجه‌گیری

سنتز مشتقات پیریمیدین اون/تیواون در حضور نانو کاتالیست دندریمریک مغناطیسی سوپر اسیدی یکی از روش های سنتزی کارآمد و سبز اینگونه مشتقات می باشد. راندمان بالا و بلاخص زمان کوتاه واکنش ،عدم استفاده از حلال ، انجام واکنش در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و به ویژه جداسازی راحت کاتالیست از مخلوط واکنش شرایط مناسبی برای سنتز فوق فراهم می کند.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از حمایت های مالی و معنوی دانشگاه سیستان و بلوچستان و هم چنین دانشگاه آزاد اسلامی واحد سراوان صمیمانه سپاسگزاری می شود.

منابع

[1] Biginelli, P., Aldehyde-urea derivatives of aceto- and oxaloacetic acids, *Gazz. Chim. Ital.* **1893**,23:360-416

[2] Suresh, S.; Sandhu, J.S., Pat, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective. *Arkivoc*, **2012**, 1: 66-133

[3] Slimi, H.; Moussaoui, Y.; Salem, R.B., Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)Ones/thiones via Biginelli reaction promoted by Bismuth (III) nitrate or PPh3 without solvent, *Arab. J. Chem.* **2016**, 9: 510-514

[4] Kolvari, E.; Koukabi, N.; Armandpour, O., A Simple and efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)ones via Biginelli reaction catalyzed by nanomagnetic supported sulfonic acid , *Tetrahedron*. **2014**, 70: 1383-1386

[5] Ramazani, Z.; Elhamifar, D.; Norouzi, M.; Mirbagheri, R., Magnetic mesoporous MCM-41 supported boric acid: A novel, efficient and ecofriendly nanocomposite, *Composites*. **2019**, 164: 10-17

[6] Prakash, S.; Elavarasan, N.; Venkatesan, A.; Subashini, k.; Sowndharya, M.; Sujatha, V., Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its effective applications in Biginelli reaction, BTB photodegradation and antibacterial activity, *Advanced powder Technology*. **2018**, 29:3315-3326

[7] Elhamifar, D.; Nazari, E., Preparation of Iron-containing Schiff base and Ionic Liquid Bifunctional periodic Mesoporous organosilica and its application in the synthesis of3,4-dihydropyrimidinones, *Chem plus chem*. **2015**, 80: 820-826

[8] Mobaraki, A.; Movassagh, B.; Karimi, B., Hydrophobicity-enhanced magnetic solid sulfonic acid: A simple approach to improve the mass transfer of reaction partners on the surface of the heterogeneous catalyst in water-generating reactions, *Applied catalysis*. **2014**, 472: 123-133

[9] Javidi, J.; Esmaeilpour, M.; Nowroozi Dodeji, F., Immobilization of phosphomolybdic acid nanoparticles on imidazole functionalized Fe_3O_4@SiO_2: a novel and reusable nanocatalyst for one-pot synthesis of Biginelli-type 3,4-dihydro-pyrimidine-2-(1*H*)-ones/thiones under solvent-free conditions, *RSC Advances*. **2015**, 5:308-315

Synthesis of pyrimidinone derivatives using dendrimer acidic magnetic nano catalyst under solvent free conditions

Fouziyeh mollazehi[a]*

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Saravan Branch, Islamic Azad University, Saravan, Iran*

Abstract:

Dendrimer acidic magnetic nano catalyst has been used as an effective catalyst for one-pot, three component condensation of methy acetoacetate, aromatic aldehyde, urea/thiourea for the sunthesis of pyrimidinones under solvent-free conditions. The present methodology offers several advantages such as high yields, short reaction time and a recyclable catalyst with a very easy work-up.

Keywords: MNPs catalyst; Pyrimidinone derivatives; Solvent-free; Green chemistry;

---

*Corresponding author: F_Mollazehi@yahoo.com

استفاده از غشای سرامیکی ورق ورق در تصفیه فاضلاب خانگی انعقاد با فیلتراسیون مستقیم

شهریار سلطانی*

۱- ساختمان علوم پایه، واحد مهاباد، دانشگاه آزاد اسلامی، مهاباد، ایران

چکیده:

فیلتراسیون غشایی مستقیم(DMF) یک فرایند امید بخش در برطرف کردن فاضلاب های شهری تلقی می شود. ما از روش جدید پوسته سرامیکی ورقه ورقه (FSCM) برای زدودن سریع فاضلاب های خانگی استفاده کردیم. قبل از فیلتراسیون FSCM، روش انعقاد یا لخته شدن برای حذف آلاینده ها و کاهش ضخامت غشا مورد استفاده قرار گرفت. فرایند انعقاد_فیلتراسیون FSCM به مقدار قابل توجهی بار آلاینده را کاهش میدهد و همچنین مواد مغذی ارگانیک را تغلیظ می کند تا فرایند بازیابی منابع را تسهیل کند. استفاده از پلی الومینیوم کلرید(PACl) بر اساس فیلتراسیون FSCM تقریبا ۹۰ درصد اکسیژن شیمیایی (COD) مورد نیاز و ۹۹ درصد فسفر موجود در فاضلاب را از بین برد و باعث نگه داشتن کمتر از ۲۵mg/l COD که در فاضلاب موجود بود،شد. فعالیت بلند مدت PACI بر مبنای فیلتراسیون FSCM به مقدار قابل توجهی باعث افزایش شارتا(1.0 m/d ,LMH, or)h- m^2 / ۴۱/۷L شد. غشای آلوده هر سه تا پنج روز از نظر شیمیایی کاملا تمیز میشد و نفوذ پذیری غشا میتوانست تقریبا به طور کامل و به مدت ده دقیقه با استفاده از شستوشوی شیمیایی با محلول اسیدی، قلیایی، کلر و یا روش H_2O_2 کاملا بازیابی شود. فرایند جدید FSCM یک تکنولوژی پیشرفته برای برطرف کردن فاضلاب ها است این فرایند مدیولار و پیاده شد و به سادگی، به مجموعه سیستم های موجود در برطرف کننده ی فاضلاب ها اضافه شد و آنها را ارتقا و تکمیل کرد.

واژگان کلیدی: *فیلتراسیون مستقیم غشاء،انعقاد،غشاء سرامیکی ورق ورق ،فاضلاب خانگی،تصفیه فاضلاب*

۱- مقدمه

فاضلاب شهری حاوی مقادیر زیاد آلاینده های ارگانیک و مواد مغذی است.در کارخانه های لجن فعال برای تصفیه فاضلاب، بخش زیادی از انرژی صرف هوادهی برای اکسیداسیون بیولوژیک جهت تجزیه آلی و حذف مواد مغذی (N و P) می شود. با فرایند تصفیه ثانویه فاضلاب ، پتانسیل بازیابی انرژی و منابع از فاضلاب محدود است. با این حال مواد آلی و سایر مواد مغذی در فاضلاب شهری ممکن است تخریب نشود، اما به عنوان مواد با ارزش و یا منابع انرژی بازیافت شوند. برای این منظور، تصفیه غشاء مستقیم (DMF) فاضلاب شهری به عنوان یک رویکرد ساده و کارآمد برای جداسازی مواد ارگانیک و مغذی از فاضلاب در نظر گرفته می شود تا به هر دو، ضایعات آلاینده و بازیافت منابع انرژی دست یابیم. غشاهای سرامیکی به دلیل تصفیه بهترو شار بالا برای کاربردهای غشا

* نویسنده مسئول: www.shahryar_soltani@yahoo.com

مورد توجه بیشتر قرار گرفتن.رسوب کمتر،مقاومت شیمیایی وحرارتی و مکانیکی بهتراز ویژگی های این غشا است.شار بالا، تمیز کردن آسان، هزینه تعمیر و نگهداری پایین و طول عمر (۲۰ سال در مقایسه با کمتر از ۵ سال برای غشاهای پلیمری) ارزش استفاده از غشای سرامیکی را در آینده بیشتربرجسته می کند.در این مطالعه، غشاهای سرامیکی ورقه ورقه ای (FSCM) استفاده می شود، زیرا پیکربندی غشای سرامیکی می تواند به راحتی در مخازن آب و فاضلاب عمومی نصب و بدون نیاز به اجباردر گردش جریان استفاده شود.انتظار می رود که انعقاد با فیلتراسیون FSCM تا حد زیادی باعث کوتاه کردن مدت زمان و هزینه درمان فاضلاب، تولید فیلتر تمیز برای کاهش میزان بار آلاینده در فرآورده های پساب پایین، و تهیه آلاینده های آلی و مواد مغذی در لجن به منظور تسهیل بهبود پساب شود وبه طور عمده از اکسیداسیون و تخریب آلاینده ها تا جداسازی مواد و بازیافت منابع جلوگیری کند.

۲-بخش تجربی

خصوصیات فاضلاب در جدول ۱ آمده است. هر دو کلرید آهن (FeCl3) و پلی آلومینیم کلرید (PACl) به صورت انعقادی به عنوان کلاژن محلول های پایه FeCl3 و PACl با استفاده از آب یونیزه شده (DI) قبل از آزمایشات تهیه شد.FSCM ، به دست آمده که مورد استفاده قرار گرفته دارای غشاء سرامیکی α-Al_2O_3ساخته شده با اندازه منافذ ۱۰۰nm است و هر ورق غشائی دارای ابعاد۲۵۰ mm × ۸۰mm ×۵ mm با سطح فیلتراسیون ۴m^2/بود.غشاهای جدیددر ۲۴ ساعت قبل ازاستفاده درآب DI قرار گرفتند. هر دو اتاق دوز انعقادی (۵۰mm × ۵۰mm × ۷۵mm، ۱۰۰ml) و مخزن غشاء (۲۰۰mm × ۴۰mm × ۴۳۰mm، ۸/۱L) از پلکسی گلاس ساخته شده است. محلول انعقاد (FeCl3 یا PACl) در یک میزان از پیش تعیین شده به فاضلاب منتقل شد که از طریق محفظه انعقاد در حدود ۲ دقیقه در شرایط مخلوط سریع در ۲۰ ± ۲۰۰ دور در دقیقه مخلوط شد.فاضلاب پس از انعقاد به مخزن غشاء منتقل شد. ماژول غشاء ورق ورق به صورت عمودی در مخزن ثابت شده و پساب فیلترات از طریق پمپ مکش از طریق غشاء خارج شد .میله هوازی زیر پانل غشاء قرار داده شد تا حباب های هوا را در هر دو طرف سطح غشا قرار دهد. هر دو جریان مایع و جریان گاز توسط جریان سنج کنترل شد. یک فرستنده فشار قبل از پمپ مکش برای نظارت بر فشار بیش ازحد غشایی (TMP) نصب شد و مقدار TMP به صورت خودکار در هر دقیقه ثبت شد. جریان هوازدگی ۰.۱ L/min (LPM یا جریان هوا در مقیاس ۰.۰۳cm/s) بود و جریان فلتراسیون در ۱m/d(۴۱.۷ LMH) نگهداری شد. هنگامی که TMP به ۳۵kPa رسید، غشا با روش های فیزیکی یا شیمیایی برای بازیافت نفوذ پذیری آن پاک شد.

۳- نتایج وبحث ها

۳.۱ عملکرد فرایند تصفیه C-FSCM

آزمایش در فیلتراسیون فاضلاب مستقیم با انعقاد شیمیایی در ابتدا و سپس فیلتراسیون مداوم FSCM انجام شد. دوز FeCl3 یا PACl به فاضلاب نافذ متغیر بود و عملکرد فیلتراسیون از لحاظ کارایی حذف آلودگی و میزان دفع غشایی (MFR) سنجیده شد. فیلتراسیون غشایی با یک جریان شبیه سازی به طور کلی 1 m/d (41.7 LMH) و یک جریان هوازگی 0.1 L/min(LMP) (یا یک جریان هوا در مقطع عرضی ۰.۰۳cm/s) است عمل می کند. در عرض ۱ ساعت یا کمتر از فیلتراسیون FSCM، غشاء به طور جدی تخلیه شد و TMP به بیش از ۳۵ kPa افزایش یافت. افزودن کلاژنها به طور قابل توجهی MFR را کاهش داده و دوره فیلتراسیون مؤثر را به طور چشمگیری افزایش داد (شکل ۱). فیلتراسیون مستقیم FSCM به طور کلی موفق به حذف آلاینده ها از فاضلاب های درن ریز و حذف کامل

جامدات معلق شد (SS)، با کدورت منفی کمتراز NTU ۱در تمام موارد). فیلتراسیون PACl-C-FSCM در mg ۱۵AL/L مولد باعث حذف COD بالا تا ۸۹.۷ درصد و حذف TP تا ۹۹.۵ درصد شد. در مقایسه $FeCl_3$منجر به حذف ارگانیک پایین تر از PACl با حذف COD حدود ۷۶/۴٪ در ۲۰mg Fe/L شد.نتایج آزمون نشان داد که حذف تقریبا ۹۰٪ COD و حذف بیش از ۹۹٪ TP با استفاده از PACl مبتنی بر فیلتراسیون FSCM فاضلاب خام به دست می آید. تغییرات معمول TMP در طی فرآیند تصفیه و(kPa / h) MFR مربوطه ، بیان شده به عنوان *MFR* = ∙ *TMP*/ ∙ *t*، برای شرایط مختلف انعقاد در شکل ۱ ارائه شده است.برای هر شرایط انعقاد، تست تصفیه حداقل ۳ بار تکرار شد و داده های TMP (شکل 1a و1b) به صورت میانگین سه تایی با خطاهای کمتر از ۱۰٪ بیان می شود.مقادیر MFR (شکل 1c و 1d) از مقدار میانگین TMP محاسبه شد.اگر چه حذف COD و TP به ترتیب ۶۹.۰٪ و ۶۷.۷٪ (جدول ۱) بود، بدون افزودن انعقاد، ضایعات شدید غشا غیر قابل قبول بود، که نشان دهنده رشد سریع TMP و افزایش سریع MFR در عرض نیم ساعت اول از فیلتراسیون بود.در مقابل، پیش انعقاد با FeCl3 یا PACl به طور قابل توجهی باعث کاهش مشکل غشاء شد. در موارد FeCl3-C-FSCM و PACl-C-FSCM، در چند دقیقه اول فیلتراسیون MFRفاضلاب بالا بود زیرا ممکن است به دلیل انسداد سریع منافذ در سطح غشاء باشد.در تصفیه پیوسته، فسفات ها روی سطح غشا تجمع پیدا کرده و لایه کیک لجن را تشکیل می دهند. در عین حال، حباب های هوا از میله هوازدگی هر دو طرف غشا را پاک میکنند، که می تواند لایه پوشش و لایه کیک را بر روی سطح غشا کنترل کند. بنابراین، افزایش TMP پایین تر منجر به کاهش MFR با زمان تصفیه شد. تغییر MFR به مدت طولانی تر شدن فیلتراسیون مشاهده نشد، که می توان به تعادل احتمالی بین رشد و شستشو لایه کیک نسبت داد. با توجه به فیلتراسیون $FeCl_3$ -C-FSCM، افزایش دوز$FeCl_3$ تا 20 mg Fe/L به میزان قابل توجهی MFR را کاهش داد. MFR اولیه فقط $6.3\ kPa \cdot h^{-1}$ بود، که بعد از ۱ ساعت به $1.8\ kPa \cdot h^{-1}$ کاهش یافت و سپس در سطح پایین باقی ماند (شکل 1c). با توجه به فیلتراسیون PACl-C-FSCM، دوز PACl در15 mg Al/L را به سطح پایین ترMFR از $1\ kPa \cdot h^{-1}$ کاهش داد (شکل 1d). بر اساس تجزیه و تحلیل اندازه ذرات در شکل 2، قبل از انعقاد تخلیه فاضلاب PSD به طور موثر از اندازه کوچکتر به بزرگتر تغییرداد. در مقایسه با وضعیت فاضلاب خام، هر دو انحلال PACl و FeCl3 باعث کاهش میزان ذرات کوچکتر، تولید ذرات بزرگتر معلق میشوند. فیلتراسیون PACl-C-FSCM به نظر می‌رسد از فرایند FeCl3-C-FSCM در مقایسه با MFR کاهش یافته و راندمان حذف آلاینده افزایش یابد. علاوه بر این، ذرات و توده های جمع شده حاصل از انعقاد PACl کمتر منفی با پتانسیل -3.0~-3.5 mV، در حالی که انعقاد FeCl3، بارهای بیشتر منفی بار با پتانسیل -16.8~-17.9 mV در مقایسه با انعقاد PACl، نیروهای بازدارنده نسبتا بالاتر بین ذرات پس از افزودن FeCl3 مانع انباشت ذرات می شوند. به عنوان یک نتیجه، ذرات ریز تر نسبت به سطح غشاء متصل شده و منجر به فرسایش سریع غشا، همانطور که در آزمایش فیلتر تصفیه FeCl3-C-FSCM مشاهده می شود،شدند. باتوجه به کیفیت آب پساب و کنترل غلت رسوب ، ۱۵mg AL/L به عنوان دوز مطلوب برای عملیات طولانی مدت فیلتراسیون PACl-C-FSCM انتخاب شد.

۳.۲ بهره برداری طولانی مدت فرایند تصفیه مستقیم C-FSCM

در این مطالعه، فرایند تصفیه FSCM به طور متناوب انجام می شود،همراه با هوادهی متناوب و شستشوی مکرر برای کاهش MFR هر چرخه طولی ۱۷۳ ثانیه بود که شامل ۱۴۴ ثانیه تصفیه از طریق مکش، (با شارd / ۱.۸m، یا۷۵LMH)

۱۶ ثانیه شستشو فیلتراسیون (با جریان m / d ۵.۴، یا۲۲۵LMH)، و در نهایت ۱۳ ثانیه در حالت خاموش. هوادهی در طول دوره فیلتراسیون استفاده نشد، اما در دوره های شستشو وخاموشی در سطح ۶LPM/. برای تمیز کردن سطح غشاءانجام شد. اگر چه شار غربالگری فوری برای فیلتراسیون به اندازه m/d ۱۸ بود، اما جریان کلی فرآیند FSCM در واقع(41.7LMH) m / d ۱بود که منجر به تلفات در تولید آب در دوره های شستشو و خاموشی شد. هنگامی که TMP به مقادیر بحرانی ۳۵ kPa رسیده بود، غشاء کثیف شده به طور غیر مستقیم شستشو داده شد. غشا تمیز و یا تجدید شده سپس برای عملیات مداوم مورد استفاده قرار گرفت. از ابتدای فیلتراسیون به حدود ۱۰۰ ساعت ، TMP در ۵۰ ساعت اول افزایش ملایم را به حدود ۱۰ kPa نشان داد، اما از ۵۰ ساعت به ۱۰۰ ساعت.با افزایش شدید به ۳۵ kPa روبرو شدیم. در طی دوره های بعدی فیلتراسیون، TMP پیوسته و شدیدتر، با افزایش زمان فیلتراسیون مشاهده شد. شست وشوی مکرر غشا انسداد منافذ که توسط رسوب ایجاد شده کاهش می دهد، در حالی که حباب هوا و تمیزکاری باعث کاهش تجمع رسوب در سطح غشاء می شود. افزایش تند TMPاز ۵۰ تا ۱۰۰ ساعت ممکن است به انباشت مداوم و رشد لایه کیک لجن نسبت داد. محلولهای NaClO، H_2O_2و اسید سیتریک به عنوان عامل تمیزکننده در شستشوی غشا در شار m/d ۴/۵ در مدت ۵ دقیقه به صورت جداگانه مورد آزمایش قرار گرفتند. نفوذ پذیری غشاء ۸۰٪ تا ۹۰٪ بهبود یافت، که با نسبت تراکم TMP غشاء اولیه به TMP غشاء بازسازی شده برای تصفیه آب یونیزه شده تعیین می شود.سپس غشاء تمیز به مدت ۲.۹d تا ۱.۹ استفاده شد. محلول H_2O_2بهتر از محلول های NaClO و اسید سیتریک برای تمیز کردن و بازیافت غشا بود. H_2O_2و NaClO تقریبا ۹۰٪ غشای رسوب زده را بازیافتند. در مقابل، محلول اسید سیتریک تنها ۸۰٪ بازسازی غشا را به انجام داد، اما غشای تجدید پذیر به مدت ۲.۸ d دوام یافت. این ممکن است مربوط به توانایی اسیدسیتریک برای کاهش لایه ی کیک در سطح غشاء باشد. شستشوی شیمیایی مکرر با استفاده از محلول قلیایی و اسیدی برای حذف بیشتر رسوب ها برای تمیز کردن کامل غشاء تست بعدی بود. غشاء رسوب شده برای اولین بار با محلول NaOH به مدت ۵ دقیقه و سپس با محلول HCl به مدت ۵ دقیقه شستشو داده شد. در نتیجه، ظرفیت غشاء ۹۴٪ بهبود یافت و غشای شسته شده می تواند قبل از تمیز کردن برای ۳.۸d استفاده شود. به جای شست و شوی سریع، واحد های غشایی را می توان توسط غوطه ور شدن غشا در محلول های شیمیایی تمیز کرد. به عنوان مثال، به سادگی با قرار دادن غشاء در حمام محلول NaOH به مدت ۲ ساعت و سپس در حمام محلول HCl به مدت ۲ساعت دیگر تقریبا به طور کامل نفوذ پذیری غشا بهبود میابد سپس غشای تجدید شده در فیلتراسیون برای ۴.۴ d استفاده شد. نتایج بهتر تمیز کردن غشا با ترکیبات دیگر مواد شیمیایی، از جمله شستشو با محلول NaClO به مدت ۵ دقیقه، و سپس محلول اسید سیتریک یا محلول HCl به مدت ۵ دقیقه، به دست آمد. ظرفیت فیلتراسیون غشاء می تواند تا ۹۸٪ بهبود یابد و غشاء شسته شده می تواند تا ۵.۲ d با شار بالا 1m/d استفاده شود. شستشو با محلول NaClO منجر به حذف اکثریت رسوب های آلی شد، در حالیکه مواد معدنی غیر آلی و رسوبات آلی باقی مانده در حفره های غشا، با محلول HCl بعدی حذف شدند. بنابراین قبل از شستشوی غشاء های رسوب زده شده توسط NaOH / NaClO به دنبال آن HCl / اسیدسیتریک به عنوان یک استراتژی مؤثر برای تمیز کردن و بازیافت غشا ظاهر شد(با بازدهی غشا ۹۴٪ یا بیشتر). هوادی متناوب از ۶ LPM/ برای ۲۹ ثانیه در هر چرخه (۱۷۳ ثانیه در چرخه) انجام شد و در نتیجه مصرف کل گاز 145 L/Dبود که قابل مقایسه با مقدار 144 L/D برای گزینه هوای مداوم در 1 LPM/ بود. با این حال، این هوای متناوب اما قوی، به طور موثر

برای کنترل غلظت رسوب در طول فرآیند تصفیه کارآمد بود. فرایند تصفیه PACl-C-FSCM با یک عامل غلظت ۱۰ بار در جریان لجن عمل می کند. در طول یک عملیات معمول، ۹۰ درصد از فاضلاب (72 L/d) به عنوان خروجی فیلتراسیون از طریق یک غشای سرامیکی تولید می شود. ده درصد باقی مانده در سر ریز مخزن تغلیظ شد. فیلتراسیون FSCM توانست تقریبا ۱۰۰٪ از SS و TP نفوذ کرده و حدود ۹۰٪ COD را حذف کند. در نتیجه، میزان آلودگی در واحدهای درمان پایین دست، با حدود ۱۰٪ از COD باقی مانده بود. تقریبا ۵۶۸ درصد از NH_4-Nدر جریان فیلتراسیون باقی مانده است و باقی آن ۴۳/۱ درصد به سوسپانسیون سرریز منتقل می شوند. به طور خلاصه، با استفاده از فرآیند تصفیه ساده و سریع PACl-C-FSCM، تقریبا ۹۰ درصد از آلاینده ها و بیش از ۹۹ درصد پتاسیم می توانند از پساب های داخلی حذف شوند و برای بازیافت منابع مؤثرتغلیظ شوند. تفکیک مبتنی بر FSCM اساسا می تواند عملیات تصفیه خانه فاضلاب را با کوتاه کردن فرایند تصفیه، کاهش مصرف انرژی، بهبود بهره وری حذف آلودگی و تسهیل بازیافت منابع بهبود بخشد

۴.جدول

جدول. ۱ خصوصیات فاضلاب خام داخلی و کیفیت فیلتراسیون پس از فیلتراسیون غشای سرامیک با / بدون انعقاد

	[a]RS	b RS-FSCMF	[c]PACl-C-FSCMF (۱۰ mg/L)	[c]PACl-C-FSCMF (۱۵ mg/L)	[d]FeCl۳-C-FSCM (۱۰mg/L)	[d]FeCl۳-C-FSCMF (۲۰ mg/l)
Turbidity(NTU)	۶۶/۷±۱۵	/۷±/۱	/۴۵±/۱	/۱۳±/۰۵	/۶۷۵±/۰۱۶	/۰۷۹±/۰۸۹
UV۲۵۴ (cm⁻¹)	/۱۸۵±/۰۰۲	/۱۶۹±/۰۱۲۴	/۱۲۱±/۰۱۶	/۱۱۱±/۰۲۳	/۱۲۹± /۰۰۵۳	/۰۹۱±/۰۰۴۶
DOC (mg/L)	۲۰/۱۹±۱/۹۵	۱۰/۶۴±۱/۰۶	۷/۰۵۵±/۶۷	۸/۰۶±۱/۲۳	۱۲/۰۸±/۵۷	۹/۰۲±/۹۸
COD (mg O۲/L)	۲۳۳±۳۰	۷۲±۲/۳	۲۰/۸±۶/۳	۲۴±۵/۳	۵۵/۱±۴/۵	۵۶±۲/۱
TP (mg/L)	۴/۲۱±۱/۸۱	۱/۳۶±/۱۳	/۱۱±/۱	/۰۲±/۰۰۴	/۰۴±/۰۰۳	۰
PO۴-P (mg/L)	۱/۵±۱/۶۸	۱/۳۳±/۰۴	/۰۱±/۰۰۲	/۰۱±/۰۰۲	/۰۴±/۰۰۴	۰
NH۴-N (mg/L)	۱/۵±۱/۶۸	۱۷/۸۴±۱/۲۹	۱۶/۰۴±/۹۸	۱۵/۳۵±/۹۷	۱۵/۴۹±/۳۷	۱۴/۹۳±/۹۷

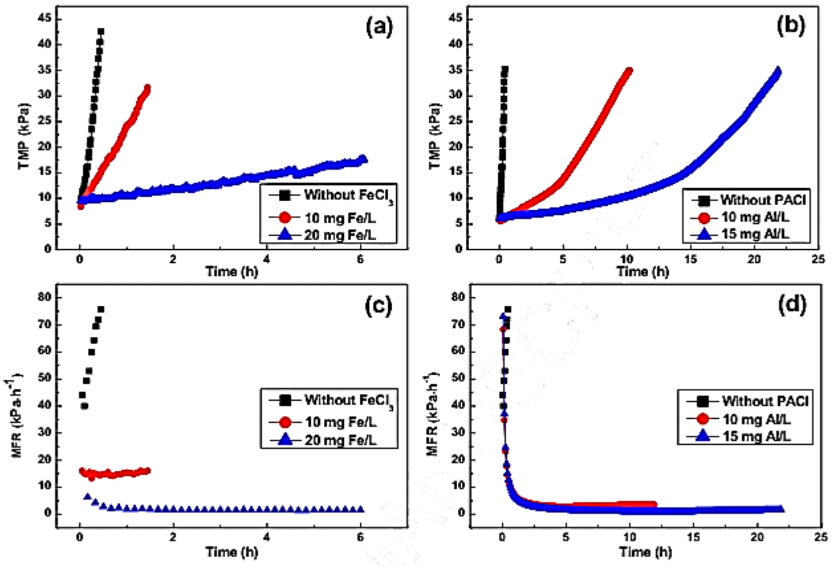
aRS:کیفیت فاضلاب خام بر مبنای اندازه گیری بیش از ۳۰ نمونه و ±نشان دهنده انحراف استاندارد است.

[b]RS-FSCMF: فاضلاب خانگی خالص توسط غشای سرامیکی بدون انعقاد قبلی فیلتر شده است.

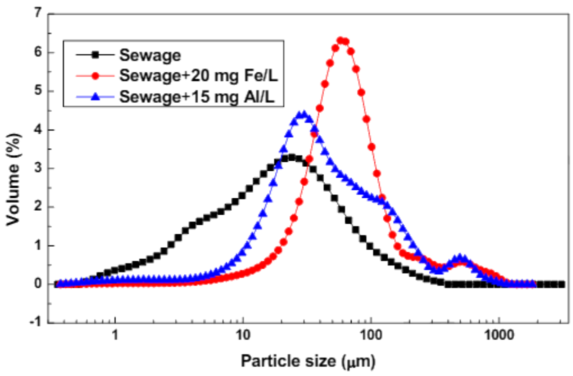
[c]PACl-C-FSCMF: انعقاد بر اساس PACl و سپس فیلتر کردن غشای سرامیکی. دو دوز PACl مورد آزمایش قرار گرفت: ۱۰ میلی گرم / لیتر و ۱۵ میلی گرم / لیتر.

[d]$FeCl_3$-C-FSCMF: انعقادی بر پایه FeCl3 و سپس فیلتر کردن با غشای سرامیکی. دو دوز FeCl3 مورد آزمایش قرار گرفت: ۱۰ میلی گرم بر لیتر و ۲۰ میلی گرم بر لیتر. هر آزمایش تصفیه غشای سرامیکی در سه بار تکرار انجام شد و کیفیت فیلتراکت پس از هر آزمایش تصفیه اندازه گیری شد. مقادیر میانگین در اینجا با ± نشان دهنده انحراف استاندارد است.

۵-شکل ها



شکل ۱: تغییر در فشار بیش از حد غشا (TMP) و میزان رسوب غشایی (MFR) با زمان فیلتراسیون (با /بدون)قبل از انعقادTMP(a)، کلرید فریک (FeCl3) انعقاد، TMP (b)،پلی آلومینیوم کلراید (PACl) انعقاد، (c) MFR، FeCl3 انعقاد ، MFR (d)، PACl انعقاد. جریان=. 41.7)m/d(۱؛ L/m2-h (LMH)) هوادهی = ۰.۱ لیتر در دقیقه



شکل ۲. توزیع اندازه ذرات قبل از انعقاد (فاضلاب خام) و پس از انعقاد (در شرایط دوز انعقادی ۲۰mg Fe / Lبرای مورد FeCl3 و ۱۵mgAL/ L برای مورد PACl). مراجعه اندازه ذرات به قطر معادل متوسط است.

۶-نتیجه گیری

برنامه FSCM برای فیلتر کردن مستقیم و سریع فاضلاب خام داخلی با اهداف حذف اکثر آلاینده ها از پساب فیلتر و تغلیظ مواد آلی و مغذی به لجن جهت بازیابی مجدد ضایعات به منابع مورد استفاده قرار گرفت.فیلتراسیون PAC-C-FSCM مؤثر تر از $FeCl_3$-C-FSCM از لحاظ حذف مواد آلی و فسفر از فاضلاب و کنترل MFR است .انعقاد بر اساس PACl به طور قابل توجهی راندمان حذف آلاینده را بهبود می بخشد، با فیلتراسیون FSCM بعدی حذف کامل ذرات از فاضلاب را بدست میدهد ، همراه با حذف حدود ۹۰٪ COD و ۹۹٪ فسفر.کمتر از۲۵ mg / L CODدر جریان فیلتراسیون باقی می ماند، که به غیر از غلظت نیتروژن، قابل مقایسه با پساب های معمولی ثانویه است.سیستم FSCM مبتنی بر PACl به طور ثابت با شار فیلتراسیون بالا تقریبا.(1 m / d (41.7 LMHبا زمان درمان کوتاه،کمتر از ۴۰ دقیقه عمل میکند.غشاء سرامیکی ناپاک به طور موثر از طریق شستشوی شیمیایی ساده هر

بار۳تاd۵ به مدت تقریبا ۱۰ دقیقه با یک محلول اسیدی، قلیایی، H_2O_2یا کلر محلول تمیز می شود.جداسازی مبتنی بر FSCM به عنوان یک فرآیند پیشرفته که می تواند عملیات تصفیه فاضلاب شهری را تغییر دهدو با پیکربندی FSCM آسان و قابل تنظیم در میزان حذف بالا آلاینده ها و پتانسیل بازیابی پایدار منابع نشان داده شده است.

۷-منابع

[1]Ahn, K.H. and Song, K.G., 2000. Application of microfiltration with a novel fouling control method for reuse of wastewater from a large-scale resort complex.Desalination 129 (3), 207-216.

[2]APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC.

[3]Blöcher, C., Bunse, U., Seβler, B., Chmiel, H. and Dieter Janke, H., 2004. Continuous regeneration of degreasing solutions from electroplating operations using a membrane bioreactor. Desalination 162, 315-326.

[4]Chang, I.S., Clech, P.L., Jefferson, B. and Judd, S., 2002. Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. J. Environ. Eng. 128 (11),1018-1029.

[5]Drews, A., 2010. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures. J. Membr. Sci. 363 (1), 1-28.

[6].Ghadimkhani, A., Zhang, W. and Marhaba, T., 2016. Ceramic membrane defouling(cleaning) by air Nano Bubbles. Chemosphere 146, 379-384.

[7]Guillen-Burrieza, E., Ruiz-Aguirre, A., Zaragoza, G. and Arafat, H.A., 2014. Membrane fouling and cleaning in long term plant-scale membrane distillation operations. J. Membr. Sci. 468, 360-372.

[8]EnMezohegyi, G., Bilad, M.R. and Vankelecom, I.F.J., 2012. Direct sewage up-concentration by submerged aerated and vibrated membranes. Bioresour. Technol.118 (Supplement C), 1-7..

[9]Rahman, M.M. and Al-Malack, M.H., 2006. Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF–MBR) when treating refinery wastewater. Desalination 191 (1),450 16-26.

[10]Ravazzini, A.M., Nieuwenhuijzen, A.F.V. and Graaf, J.H.M.J.v.d., 2005. Direct ultrafiltration of municipal wastewater: comparison between filtration of raw sewage and primary clarifier effluent. Desalination 178 (1–3), 51-62.

[11]Rittmann, B.E. and Mccarty, P.L., 2002. Environmental biotechnology : principles and applications, McGraw-Hill.

[12]Zhang, T., Ding, L., Ren, H. and Xiong, X., 2009. Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology. Water Res. 43(20), 5209-5215

[13]Zouboulis, A., Zamboulis, D. and Szymanska, K., 2014. Hybrid membrane processes for the treatment of surface water and mitigation of membrane fouling. Sep. Purif Technol. 137, 43-52.

Use of ceramic membrane sheet for coagulation sewage with direct filtration

Shahriar soltani*
Master of Applied Chemistry, Basic Sciences Building, Mahabad Unit, Islamic Azad University, Mahabad, Iran

Abstract*:*

Direct membrane filtration (DMF) is considered as a promising technology for municipal wastewater treatment. We utilized an innovative application of flat-sheet ceramic membranes (FSCM) for DMF for the rapid treatment of domestic sewage.Coagulation was applied before FSCM filtration to increase the pollutant removal and to mitigate membrane fouling. This coagulation-FSCM filtration can significantly reduce the pollutant load on the downstream treatment and concentrate organics and nutrients into sludge to facilitate resource recovery. Using polyaluminum chloride(PACl) based FSCM filtration, approximately 90.0% of the chemical oxygen demand(COD) and 99.0% of the phosphorus (P) were removed from the sewage influent and retained in the concentrated sludge, with less than 25.0 mg/L COD left in the effluent. Long-term operation of the PACl-based FSCM filtration stably maintained a high flux of 41.7 L/ m^2 -h (LMH, or 1.0 m/d). The fouled membranes were cleaned chemically every 3 to 5 d, and the membrane permeability could almost be completely recovered using chemical backwash for only 10 min with a diluted acidic, alkaline, chlorine or H2O2 solution. The novel FSCM process will fundamentally advance wastewater treatment technology. It can be readily modularized and installed as simple add-on units to upgrade and retrofit existing wastewater treatment systems.

Keywords*:* Direct membrane filtration; Coagulation; Flat-sheet ceramic membrane , Domestic sewage; Wastewater treatment

*Corresponding author: shahryar_soltani@yahoo.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

سنتزنانو ذرات زیرکونیم دی اکسید و بررسی کارایی آن در حذف ۴–نیتروفنل

فاطمه قنبری*، شهریار سلطانی
ساختمان علوم پایه، واحد مهاباد، دانشگاه آزاد اسلامی، مهاباد، ایران

چکیده

در این کار تحقیقی نانو ذره ZrO_2 با استفاده از زیرکونیوم (IV) ترت - بوتواکسید و استئاریک اسید در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به روش سل – ژل تهیه شد. مورفولوژی ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM بررسی شد و سایز نانو ذرات ۵۰ نانومتر بدست آمد. و خصوصیات ساختاری نانو ذره با استفاده از دستگاه های XRD و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. از این نانو ذره به عنوان جاذب در حذف آلاینده ۴-نیتروفنل استفاده شد. در بررسی فعالیت مقدار جاذب ZrO_2، زمان، pH و غلظت آلاینده مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که نانو ذره تهیه شده در حذف آلاینده از فعالیت بالایی برخوردار است.

واژه های کلیدی: *نانو ذره ، ۴-نیتروفنل ،زیرکونیوم اکسید ، فعالیت کاتالیستی*

۱–مقدمه

فناوری نانو طی مدت کوتاهی که از ظهور آن می گذرد کاربردهای مختلفی در صنایع گوناگون یافته است. باالطبع صنعت آب نیز به عنوان یکی از پایه های اساسی حیات از این مساله مستثنی نبوده و امروزه شاهدیم که در بخش های مختلف آن، از جمله ساخت سدها، حفاظت خطوط لوله انتقال آب، تصفیه آب و پساب ها، شیرین سازی آب و ... کاربرد یافته است.

امروزه در جهان بسیاری از مردم به دلایل بلاهای طبیعی، جنگ و زیرساخت های ضعیف خالص سازی آب، به آبی بهداشتی دسترسی ندارند. بر طبق آمارهای موجود و به نقل از سازمان بهداشت جهانی ، حدود یک میلیارد نفر به منابع آبی سالم و بهداشتی دسترسی نداشته و این میزان چیزی حدود یک ششم جمعیت کره زمین را در بر می گیرد. طی اعداد و ارقام موجود دیگر، روزانه ۵۰۰۰ کودک به علت مبتلا شدن به امراض ناشی از مصرف آب غیر بهداشتی می میرند. امروزه تمام دغدغه و تلاش محققین و دانشمندان این عرصه آن است که با کمک

* نویسنده مسئول: www.Ghanbary83@yahoo.com

روش ها و فناوری های جدید این مشکلات را کاهش دهند که یکی از فناوری های مورد نظر، فناوری نو ظهور نانو است [۱].در قرن حاضر یکی از مسائلی که محیط زیست را تهدید می کند آلاینده هایی هستند که به دست بشر تولید می شوند لذا محققان در پی ابداع روش های موثر و ارزان برای پاک کردن این آلودگی می باشند [۲]. علیرغم اینکه ۲/۳ سطح زمین را آب پوشانده است اما امروزه مسئله بحران آب در جوامع انسانی وجود دارد. با افزایش جمعیت جهان و نیز مصرف آب آشامیدنی بیشتر از یک سو و آ لوده شدن بخش قابل ملاحظه از آب از سوی دیگر، منابع آب قابل شرب با شتاب بیشتری کاهش می یابد. بر اساس پیش بینی سازمان ملل در سال ۲۰۲۵ حدود ۴۸ کشور (یعنی ۳۲ درصد جمعیت جهان) دچار کمبود آب آشامیدنی خواهند شد[۲].دانشمندان و مهندسین آب در حال تحقیق در مورد افزایش کیفیت آب همسو با افزایش مصرف آن با توجه به رعایت مقررات و استانداردهای سخت گیرانه هستند. پیشرفت در علوم مهندسی در مقیاس نانو فرصت های بی سابقه ای برای توسعه فرایندهای قابل قبول تصفیه آب مقرون به صرفه و سازگارتر با محیط زیست فراهم می آورد. برای تصفیه پساب ها از روش های مختلفی می توان استفاده کرد تا بتوان آلاینده ها را از این پساب ها حذف کرد. یکی از مقرون به صرفه ترین و رایج ترین این روش ها، استفاده از جاذب هایی است که می توانند مواد موجود در این پساب ها را به دام اندازند. این جاذب ها انواع مختلفی دارند که با توجه به میزان ظرفیت جذب آنها، راندمان و تاثیرگذاری این آلاینده ها در از بین بردن مواد رنگی می توان آنها را در گروه های مختلفی طبقه بندی کرد[۳-۱۱]. در این بین نانوذرات دی اکسید تیتانیم کاربرد وسیعی در حذف آلاینده های زیست محیطی دارد.هدف اصلی این تحقیق تهیه نانو ذره ZrO_2 به روش سل – ژل و بررسی خواص نانو ذره سنتز شده در حذف ۴-نیتروفنل می باشد.

۲–مواد و روش ها

۲-۱مواد

زیرکونیوم (IV) ترت - بوتواکسید، استئاریک اسید، هیدروکلریدریک اسید، سدیم هیدروکسید و ۴-نیتروفنل از مرک (آلمان) تهیه شد. در طول آزمایش از آب مقطر استفاده شده است.

۲–۲دستگاه ها

از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مشخص نمودن اندازه نانو ذرات، از دستگاه FTIR (Perkin Elmer) و دستگاه XRD برای بررسی خصوصیات ساختاری نانو ذره و از اسپکتروفتومتر دو پرتوی (Perkin Elemer UV/vis 25) برای اندازه گیری جذب نمونه استفاده شد. همچنین pH متر (METTLER TOLEDO) برای اندازه گیری pH مورد استفاده قرار گرفت.

۲–۳سنتز نانو ذره زیرکونیوم اکسید ZrO_2

۲ مول استئاریک اسید را در یک بشر در دمای $73^\circ C$ ذوب کرده و سپس ۱ مول زیرکونیوم (IV) ترت بوتواکسید را به استئاریک اسید ذوب شده اضافه کرده و سپس محلول توسط هم زن مغناطیسی هم زده می شود تا یک محلول همگن به دست آید (نسبت مولی استئاریک اسید به زیرکونیوم (IV) ترت بوتواکسید ۲:۱ است). بعد به ترتیب در دماهای ۴۰۰،۳۰۰،۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت درون آون حرارت داده می شود تا کلیه ناخالصی های مربوط به استئاریک اسید به صورت H_2O, CO, CO_2 خارج شوند. برای انجام کلسیناسیون نمونه را در کوره قرار داده و با سرعت $10\ {}^\circ C/_{min}$ دمای کوره را به ۹۰۰-۸۵۰ درجه سانتی گراد رسانده و به مدت ۵ ساعت در این دما نگه می داریم و بعد از خنک شدن نمونه را خارج می کنیم. در نهایت نانو ذره زیرکونیوم اکسید حاصل می شود.

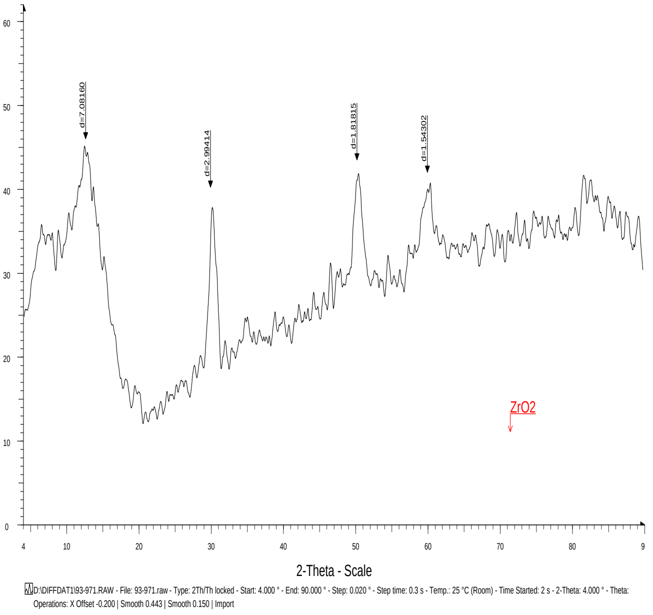
۳–بحث و نتایج

۳-۱طیف XRDجاذب ZrO_2

طیف XRD نمونه سنتز شده خالص نانو ذره ZrO_2 در شکل (۱) نشان داده شده است. زیرکونیوم اکسید به دو فرم کریستالوگرافی اصلی مونو کلینیک و تتراگونال وجود دارد. طیف به دست آمده از نمونه کلسینه شده در ۹۰۰ مطابق طیف فرم تتراگونال می باشد. پس فرم کریستالوگرافی نانو ذره ZrO_2 سنتز شده تتراگونال است. همچنین سایز ذرات پودری کلسینه شده با استفاده از معادله دبای – شرر که در زیر ارایه شده قابل محاسبه است.

$$d = \frac{\lambda k}{\beta \cos\theta}$$

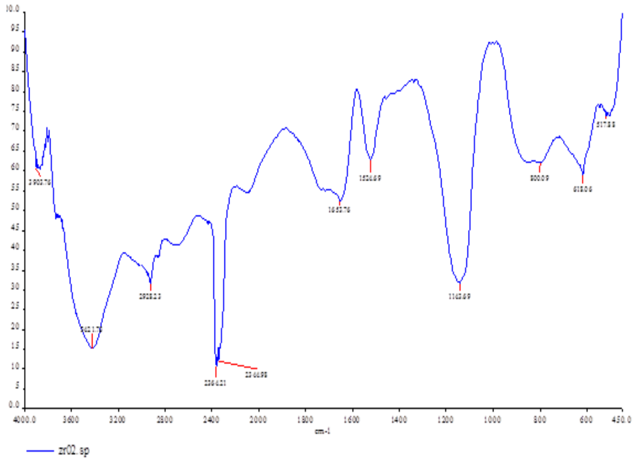
که در این معادله d سایز کریستال ها، λ طول موج اشعه X (که در این آزمایش $0.1506nm$ است)، k ثابت دبای شرر و برابر ۰.۹۸ و β پهنای پیک در نصف ماکزیمم است.



شکل ۱ : نمودار XRD نانو ذره ZrO_2 کلسینه شده در ۹۰۰ درجه سانتی گراد

۳-۲طیف FTIR

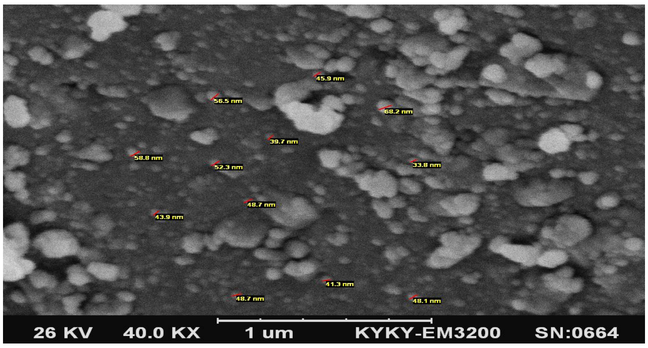
شکل (۲) طیف FTIR نانو ذره سنتز شده خالص ZrO_2 را نشان می دهد که مشخص کننده خصوصیات ساختاری نانو ذره است. دو پیک قرار گرفته در نواحی ۵۱۷.۸۸ و ۶۱۸.۰۶ مربوط به ارتعاشات $Zr-O$ در زیرکونیوم اکسید تتراگونال می باشد.



شکل۲: طیف FTIR نانو ذره ZrO_2

۳-۳مورفولوژی نانو ذره ZrO_2

شکل (۳) تصویر SEM نانو ذره سنتز شده ZrO_2 را نشان می دهد. همان گونه که از شکل پیداست نانو ذرات با شکل کروی در کل نمونه توزیع شده اند. همچنین سایز نانو ذرات حدود $50nm$ تخمین زده می شود.



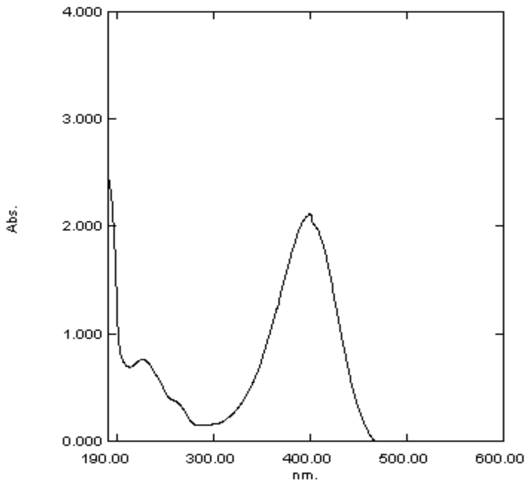
شکل۳: تصویر SEM نانو ذره ZrO_2

۳-۴بررسی حذف ۴-نیتروفنل با استفاده از نانو ذره ZrO_2

۳-۴-۱روش اندازه گیری غلظت ۴-نیتروفنل

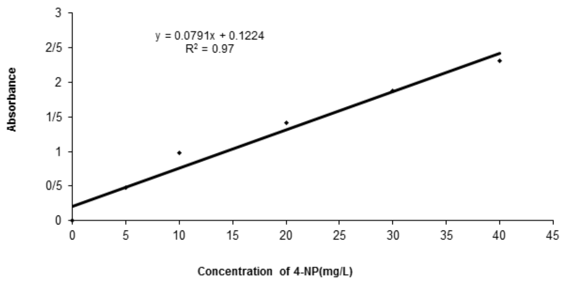
۳-۴-۱-۱ رسم منحنی کالیبراسیون جذب ۴-نیتروفنل در مقابل غلظت های متفاوت آن

برای اندازه گیری غلظت ۴- نیتروفنل از مشخصه های جذبی این ماده در ناحیه ی UV-Vis استفاده می شود. جهت تعیین طول موج ماکزیمم در محدوده ۲۰۰ الی ۷۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر دوشعاعی طیف جذبی رسم گردید. همان طوری که در شکل دیده می شود، طیف جذبی آن یک جذب شدیدی در طول موج ۴۰۰nm نشان می دهد، لذا همین طول موج بری اندازه گیری غلظت ۴- نیتروفنل انتخاب شده است.



شکل ٤ - طیف UV-VIS محلول ٤-نیتروفنل

رسم منحنی کالیبراسیون جهت تعیین غلظت نمونه هایی که توسط جاذب، حذف شده است ضروری می باشد. به همین دلیل ۴-نیتروفنل با غلظت های مختلف تهیه و جذب آنها در طول موج ۴۰۰ نانومتر اندازه گیری و ارائه شده است. (شکل ۵)



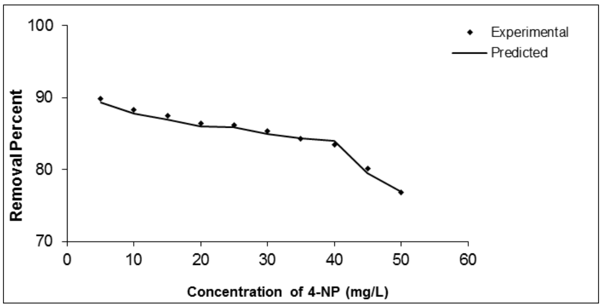
شکل ٥ - منحنی کالیبراسیون ٤-نیتروفنل

برای پیدا کردن درصد حذف ۴-نیتروفنل در مراحل مختلف آزمایش از معادله زیر استفاده می شود:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

۳-۴-۲بررسی اثر غلظت ۴-نیتروفنل در فرایند حذف

شکل (۶) تاثیر غلظت ۴-نیتروفنل را در فرایند حذف نشان می دهد. همان گونه که از شکل پیداست با افزایش غلظت ، درصد حذف افزایش می یابد. بهترین حذف زمانی است که جذب در محدوده ی ۲ باشد. پس حذف بهینه در $10\,ppm$ اتفاق افتاده است.

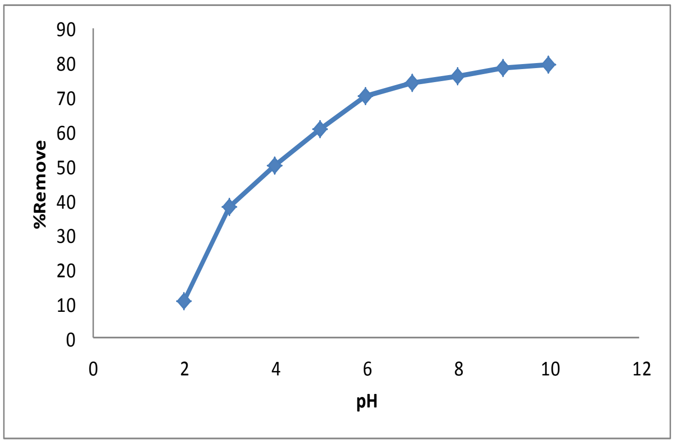


شکل ٦- بررسی اثر غلظت ٤-نیتروفنل

۳-۴-۳بررسی اثر pH در حذف ۴-نیتروفنل

نتایج به دست آمده از آزمایش های مختلف در pH های متفاوت نشان می دهد که با افزایش pH میزان درصد حذف افزایش می یابد. در نهایت در pH=10 درصد حذف به بالاترین مقدار خود رسیده است. نمودار زیر نیز این نتایج را تایید می کند (در محیط اسیدی H^+ اطراف جاذب را احاطه کرده و

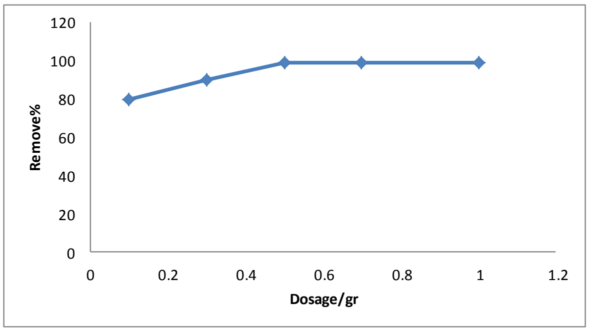
میزان کارایی جاذب را در جذب مالاشیت سبز کاتیونی کاهش می دهد اما در محیط بازی OH^- کارایی جاذب را افزایش می دهد).



شکل۷: نمودار درصد حذف ۴-نیتروفنل بر حسب pH

۳-۴-۴بررسی اثر مقدار نانو ذره سنتز شده در حذف ۴-نیتروفنل

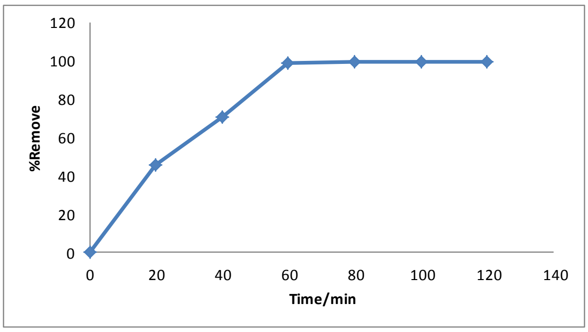
نمودار (۸) درصد حذف بر حسب مقدار جاذب ZrO_2 را نشان می دهد. هماطور که از نمودار پیداست با افزایش دز جاذب، درصد حذف ۴-نیتروفنل نیز افزایش می یابد تا جایی که در مقدار $0.5gr$ به بالاترین مقدار خود می رسد.



شکل۸: نمودار درصد حذف ۴-نیتروفنل بر حسب مقدار جاذب ZrO_2

۳-۴-۵بررسی زمان در حذف ۴-نیتروفنل

در این بررسی نمودار درصد حذف بر حسب زمان رسم می گردد. همانطور که از نمودار پیداست با افزایش زمان درصد حذف نیز افزایش می یابد به طوریکه در دقیقه ۸۰ درصد حذف به بالاترین مقدار خود رسیده است، اما رفته رفته با افزایش زمان درصد حذف سیر یکنواخت را طی می کند



شکل۹: نمودار درصد حذف ٤-نیتروفنل بر حسب زمان

۴-نتیجه گیری

در این کار تحقیقی نانو ذرات ZrO_2 به روش سل – ژل با موفقیت سنتز شد. و توانایی آن در حذف آلاینده رنگی ۴-نیتروفنل قابل توجه بود. و شرایط بهینه برای فعالیت کاتالیستی نانو ذره ZrO_2 در محیط pH=10، غلظت آلاینده $10ppm$، زمان مطلوب ۸۰ دقیقه و مقدار مطلوب جاذب $0.5gr$ می باشد.

۵-مراجع

[1] برنامه پیشگامی ملی نانو تکنولوژی، کمیته مطالعات سیاست نانو تکنولوژی، اسفند ۱۳۸۰.

[2] Ghanbary, F., Jafarian, A., 2011, Preparation and Photocatalytic Properties of Silver Doped Titanium Dioxide Nanoparticles and Using Artificial Neural Network for Modeling of Photocatalytic Activity, Australian Journal of Basic and Applied S ciences, 5(12): 2889-2898.

[3] Baek MH, Ijagbemi CO, O SJ, Kim DS, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, J Hazard Mater, 2010, 15;176(1-3), 820-828.

[4] Prevot, B., Baiocchi, C., Brussino, M., Pramauro, E., Savarino, P., Augugliaro, V., Photocatalytic degradation of acid blue 80 in aqueous solutions containing TiO2 suspensions, Envirin. Sci. Technol, 2001, 35, 971-976.

[5] Muruganaadham, M., Swaminatham, M., Decolorization of Reactive Orange 4 by Fenton and photoFenton oxidation technology, Dyes Pigments, 2004, 63, 315-321.

[6] Wang., S., Acomparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, Dyes Pigments, 2008, 76, 714-720.

[7] Karcher, S., Kornmuller, A., Jekel, M., Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dye, Dyes Pigments, 2001, 51, 111-125.

[8] Buonomenna, M. G., Gordano, A., Golemme, G., Drioli, E., Preparation, Characterization and use of PEEKWC nanofiltration membranes for removal of Azo B dye from aqueous media, React. Funct. Polym., 2009, 69, 259-263.

[9] Rais Ahmad, Rajeev Kumar, Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste, Journal of Environmental Management, 2010, 91, 1032–1038.

[10] Modirshahla N, Behnajady M A, Ghanbary F, 2007. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 73(3): 305–310.

[۱۱] اصلانی- منصور، پرهام- هوشنگ، توللی- حسین، اولین همایش ملی تصفیه آب و پساب های صنعتی، ۱۳۹۱، ماهشهر.

Synthesis of zirconium dioxide particles and its effectiveness in eliminating 4-nitrofenil

Fatemeh Ghanbary*ِ, shahriar soltani
[a] *Address (Department of Chemistry, Mahabad Branch, Islamic Azad University, Mahabad, Islamic Republic of Iran)*

[b] *Address (Department of Chemistry, Mahabad Branch, Islamic Azad University, Mahabad, Islamic Republic of Iran)*

Abstract:

In this work, nanoparticles were prepared using zirconium (IV) trutobutoxide and stearic acid at 900 ° C using a sol-gel method. The particle morphology was studied using a SEM scanning electron microscope (SEM) and a nanoparticle size of 50 nm was obtained. And structural properties of nanoparticles were investigated using XRD and FTIR devices. The nanoparticles were used as adsorbents to remove 4-nitrofenil contaminants. In the study, the amount of adsorbent, time, pH and contaminant concentration were studied and the results showed that the nanoparticles produced in the removal of pollutants are highly active.

Keywords: Nanoparticles, 4-nitrofenols, zirconium oxide, catalytic activity

*Corresponding author: www.Ghanbary83@yahoo.com

بررسی کدورت پساب صنعتی با استفاده از کوپلیمر اصلاح شده انیدرید مالئیک

سیدجعفرموسوی [*۱] محمدحسین نصیر تبریزی [۲]

۱- کرج، شهرستان اشتهاد، تصفیه خانه شهرک صنعتی
۲- گروه شیمی کاربردی؛ واحد اردبیل؛دانشگاه آزاد اسلامی؛اردبیل؛ایران

چکیده

در این کار پژوهشی کوپلیمر انیدریدمالئیک- متیل متاکریلات با نسبت ۱ به ۳ به وسیله پلیمرزاسیون رادیکالی آزاد در حضور آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. سپس گروه‌های انیدریدی انیدریدمالئیک در این کوپلیمر از طریق واکنش حلقه گشایی به وسیله گروه حجیم اتیل ۲- آمینوبنزوات اصلاح گردید. کدورت پسابهای صنعتی با استفاده از این کوپلیمرهای تغییر شکل یافته جدید، مورد بررسی قرار داده شد. این کوپلیمرها، ذرات جامد معلق موجود در پساب را به خود جذب کرده و باعث کاهش کدورت پساب صنعتی گردید. علاوه بر کدورت سایر شاخص‌های آب و فاضلاب، از جمله اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، هدایت الکتریکی (EC)، شوری (sal) و هیدروژن اسیدی (PH) نیز اندازه‌گیری شد.

واژه های کلیدی: *کوپلیمرهای انیدریدمالئیک، اتیل ۲-آمینو بنزوات، پساب صنعتی، کدورت.*

مقدمه

به طور کلی اولین گام در به حداقل رساندن تاثیر فاضلاب صنعتی بر آبهای جاری پذیرنده و تصفیه خانه ها کم کردن حجم فاضلاب‌هاست. کم کردن غلظت مواد موجود در فاضلاب دومین هدف اصلی یک کارخانه صنعتی است. هر کوششی در جهت پیدا کردن وسیله ای برای کاستن وزن کل مواد آلوده کننده در فاضلاب به خوبی از طریق صرفه جویی ناشی از کاستن الزامات تصفیه فاظلاب جبران می گردد. حجم وغلظت فاضلاب‌های صنعتی ممکن است به طریق طبقه بندی و جداسازی فاضلاب‌ها، تغییر فرآیند و مواد مصرفی، تغییر و اصلاح تجهیزات، حفاظت از فاضلاب‌ها، بازیافت فراورده فرعی، استفاده مجدد از فاظلاب، یکنواخت‌سازی متناسب‌سازی [۱]. شناخت از آلاینده‌ها و افزایش روزافزون ترکیبات شیمیایی در محیط‌زیست از یک طرف و توسعه دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری و افزایش دقت روزافزون آن‌ها سبب شده که استانداردهای محیط‌زیستی به خصوص استانداردهای آب آشامیدنی در جهان به طور مرتب تغییر و ارتقاء پیدا کند. در دهه های گذشته نگرانی‌ها در مورد بیماری‌های میکروبی مانند

* نویسنده مسئول: jafarmousavi77@gmail.com

حصبه، وبا و تیفوئید بود، ولی امروزه نگرانی‌ها به سمت بیماری-های صعب لاعلاجو نوظهور تغییر نموده و به همین دلیل پرامترهای شیمیایی در استاندارد ها به طور قابل ملاحظه ای افزایش پیدا کرده است. تدوین چارچوبی برای تامین سلامت آب و به کار بردن طرح‌های جامع برای اطمینان حاصل کردن از سلامت آب شرب و محافظت از سلامت عمومی نیازمند توجه خاصی است. عدم اطمینان از تامین سلامت آب شرب، جامعه را در معرض خطر شیوع بیماری‌ها عفونی قرار می‌دهد[۲].

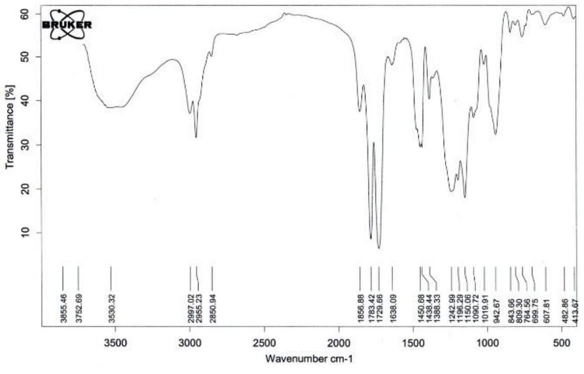
امروزه در ایران، منعقدکننده‌هایی که بیشترین کاربرد را در تصفیه خانه‌های آب دارند، سولفات آلومینیم و کلرید فریک می‌باشند که به تازه‌گی در ایران و برخی از کشورها، ماده‌ای منعقدکننده جدید به نام پلی آلومینیوم کلرید جایگزین گردیده است. بررسی و مقایسه عملکرد ماده منعقد کننده پلی آلومینیم کلرید با کلرید فریک و آلوم، بررسی تاثیر شرایط متغییر دمایی بر عملکرد آن در مقایسه با کلرید فریک و آلوم و همچنین مطالعه عملکرد توام آن با کمک منعقد کننده نشاسته، برای حذف کدورت از آب کدر شبیه سازی شده با کائولین، انجام گرفته است [۳]. این مواد منعقدکننده در تصفیه‌خانه‌های آب شرب به منظور ته‌نشینی ذرات کلوئیدی استفاده می‌شود. این مواد تاثیرات مثبتی در حذف کدورت دارند، اما به دلیل محدودیت‌ها و مشکلاتی مانند خوردگی، تولید محصول جانبی مضر و محدودیت‌های دیگر، اثر نامطلوبی بر روی سلامت انسان و محیط زیست دارند. بنابراین لازم است از مواد شیمیایی کارآمدتر که مشکلات ذکر شده را به حداقل رسانند وباعث ارتقای کیفیت، فرایند شوند، استفاده شود [۴]. از پلیمرهای مورد استفاده در تصفیه‌آب، پلیمر کاتیونی کیتوزان (که پلیمری زیست تجزیه‌پذیر است) به عنوان کمک منعقدکننده همراه پلی آلومینیوم کلراید برای حذف کدورت از آب ورودی به تصفیه‌خانه اهواز به کار گرفته شد[۵].

بخش تجربی

در این کار پژوهشی ابتدا کوپلیمرهای انیدریدمالئیک- متیل متاکریلات با نسبتهای مولی ۱ به ۳ در حضور آغازگر آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) در حلال اتیل استات به مدت یک روز در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد توسط همزن هم زده شد. با اضافه کردن محلول حاصل به اتانول سرد، کوپلیمر اولیه تشکیل گردید. مقداری از کوپلیمر اولیه توسط حلال DMF به مخلوطی از محلول اتیل ۲- امینوبنزوات و سدیم هیدید در دمای ۵- درجه سانتی گراد اضافه گردید و محلول حاصل در HCL .2N و آب مقطر رسوب داده شد. شاخص کدورت،درجه اسیدی یا بازی بودن (PH)، نیاز اکسیژن شیمیایی (COD)، هدایت الکتریکی و درجه شوری پساب صنعتی (مخلوطی از پسابهای آلوده کارخانجات بازیافت کاغذ، رنگرزی پارچه، آرایشی بهداشتی و ...)، قبل و بعد از بکارگیری کوپلیمرهای جدید، مورد سنجش و بررسی قرار داده شد.

نتایج و بحث

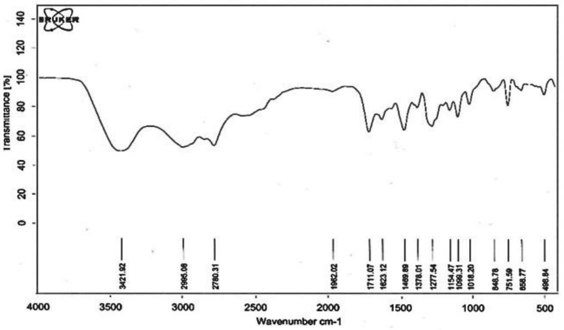
برای اثبات تشکیل کوپلیمر انیدریدمالئیک-متیل متاکریلات طیف FT-IR و HNMR این کوپلیمر بررسی شد. در طیف FT-IR کوپلیمر اولیه (شکل۱) ارتعاش کششی گروه کربونیل انیدریدمالئیک در ۱۷۸۳ و ۱۸۵۶ ظاهر شد،



شکل ۱- طیف IR کوپلیمر انیدریدمالئیک- متیل متاکریلات

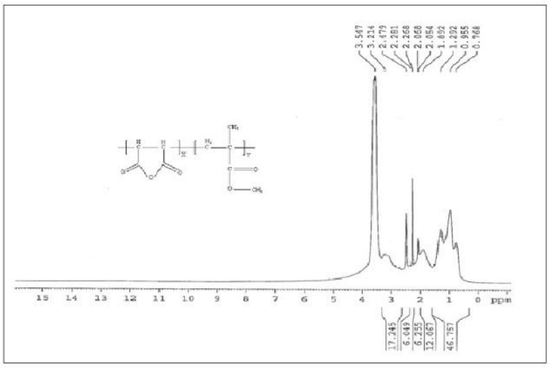
که بعد از اصلاح کوپلیمر با اتیل ۲- آمینو بنزوات نوارهای مربوطه حذف شده، و نوارهای جدیدی در ناحیه ۲۹۹۵ که

مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک می‌باشد و نوار موجود در ناحیه ۱۶۲۳ مربوط به گروه کربونیل استری ۱۴۶۹ مربوط به کربونیل متصل به حلقه آروماتیک می‌باشد و همچنین نوارهای پهن در ناحیه ۳۴۲۱ نشان دهنده واکنش حلقه گشایی در پلیمرهای پایه می‌باشد، ظاهر گردید. (شکل۲)



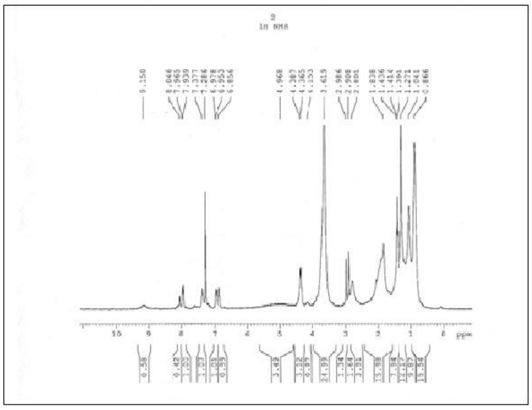
شکل ۲- طیف IR کوپلیمر انیدریدمالئیک- متیل متاکریلات اصلاح شده با اتیل ۲- آمینوبنزوات

در بررسی طیف HNMR کوپلیمر انیدرید مالئیک- متیل متاکریلات پروتون‌های CH3 مربوط به زنجیر اصلی کوپلیمر در ناحیه ۰.۷۶ - ۱.۲۹ و پروتون‌های CH2 زنجیره اصلی در ناحیه ۱.۸۹ الی ۲.۴۷ و پروتون‌های متین گروه انیدیدی در ۳.۵۴ و سه پروتون گروه استری COOCH3 مربوط به متیل متاکریلات در ناحیه ۳.۲۱ ظاهر گردیداند. (شکل۳)



شکل ۳- طیف HNMR کوپلیمر انیدریدمالئیک- متیل متاکریلات

که بعد از اصلاح کوپلیمر انیدیدمالئیک- متیل متاکریلات با اتیل ۲- آمینوبنزوات پیک‌های جدیدی در ناحیه ۷ الی ۸ که مربوط به هیدروژن های حلقه آروماتیک می‌باشد مشاهده گردید. (شکل۴)



شکل ٤- طیف IR کوپلیمر انیدریدمالئیک- متیل متاکریلات اصلاح شده با اتیل ۲- آمینوبنزوات

کدورت و سایر شاخص های آب برای پساب آلوده صنعتی اندازه‌گیری شد. سپس ۲۰۰ میلی‌گرم از کوپلیمر جدید در داخل ۲۰ میلی لیتر پساب آلوده قرار داده شد و نتایج حاصله در جدول ۱ نشان داد که این کو پلیمر اصلاح شده رادیکالی، بدون استفاده از مواد منعقد کننده و افزودنی‌های دیگر مقدار قابل توجهی از مواد معلق موجود در پساب آلوده را جذب سطح کرده و باعث کاهش کدورت گردید. همچنین مقدار اکسیؤن مورد نیاز برای تثبیت مواد شیمیایی(COD)، به اندازه ۳ برابر کاهش یافته است.

جدول ۱ - عنوان هر جدول با قلم بی زر ضخیم، اندازه ۱۰

sample	Variable					
	TDS	pH	COD	Turbidity	volume	Polymer Weight
1	4487	۷.۱۹	4670	over	-	-
2	۴۳۳۶	۷.۹۳	1480	182	20ml	200mg

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کوپلیمرهای اصلاح شده جدیدی بدست آمد که بااندازه‌گیری کدورت پساب صنعتی بعد از بکارگیری پلیمرههای اصلاح شده به این نتیجه رسیدیم که این پلیمرهای تغییر شکل یافته جدید می توانند مقدار قابل توجهی از مواد جامد قابل ته نشینی و محلول را جذب سطحی کنند و از مقدار کدورت پساب بکاهند از بین کوپلیمرهای اصلاح شده کوپلیمرها، کوپلیمر انیدریدمالئیک- متیل متاکریلات اصلاح شده با اتیل ۲- آمینو بنزوات تاثیر موثرتری بر روی کاهش کدورت پساب صنعتی داشت.

تقدیر و تشکر

با سپاس فراوان، از آقای دکتر نصیر تبریزی، انجمن شیمی ایران و دانشگاه ارومیه

منابع

[۱] کتاب فاضلابهای صنعتی (مبانی تصفیه، استفاده مجدد، آزمایشات) انتشارات خانیران

[۲] نشریه علمی ترویجی علوم و مهندسی آب و فاضلاب سال دوم، شماره، تابستان ۱۳۹۶

[3] Singh, A.; Banihashemi, M.R.; Alavi moghaddam, R.; Maknoun, M.; Nikazar., Lab-scale of water turbidity removal using aluminum inorganic polymer, 2008, 82-86

[4] Singh, H.; Momtazpour, A.A.; Azimi, S.; Jorfi,T.; Tabatabaei, A.; Pazira., Application of optimum soium ferrate in zayandehrud river water turbidity removal (normal and high turbidity) using RSM-D-optimal method, journal of water and wastewater. 2017, 1–12

[۵] نشریه علمی ترویجی علوم و مهندسی آب و فاضلاب، شماره ۴، سال ۱۳۹۱

Reviews turbidity industrial wastewater treatment, using modified maleic anhydride copolymers

Mohammad hosein nasirtabrizia, seyed jafar mousavib*
[a] (Deparmant of chemistry ,Ardabil, Islamic Azad University, Ardabil,Iran)

[b] (Karaj, Eshtehard, Refinery, Industrial Town)

Abstract*:*

In this research, maleic anhydride copolymers with methyl methacrylate copolymer a ratio of 1 to 3 was synthesized by free radical polymerization in the presence of Azobic (isobutyronitrile) initiator at 70ºC. Then, anhydride-malic anhydride groups in this copolymer were modified by ring-forming reaction by bulk ethyl-2-aminobenzoate group. The industrial effluent turbidity was studied using these newly deformed copolymers. These copolymers absorbed solid suspended solids in the wastewater and reduced the effluent turbidity of the industrial waste. In addition to other indices turbidity water and sanitation, including chemical oxygen demand (COD), electrical conductivity (EC), salt (sal) and acidic hydrogen (PH) was also measured.

1; maleic anhydride copolymers 2; ethyl-2-aminobenzoate 3; Industrial effluent 4; turbidity.

*Corresponding author: jafarmousavi77@gmail.com

تاثیر پارامترهای انکپسولاسیون بر روی ویسکوزیته و کدورت اسانس کاکوتی

محمود حسین نیا[۱*]، محمد علیزاده خالدآباد[۲]، هادی الماسی[۳]، سجاد پیرسا[۳]

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

در این پژوهش، کارآیی ایزوله پروتئین آب پنیر (WPI) و پکتین به عنوان مواد دیواره در انکپسولاسیون اسانس کاکوتی (Ziziphora clinopodiodes) با روش اولتراسونیکاسیون مورد مقایسه قرار گرفت. در این مطالعه، با استفاده از روش سطح پاسخ، تاثیر توان اولتراسونیکاسیون (۵۰ تا ۱۵۰ وات) و نسبت هسته به دیواره (۱۰ تا ۱۰۰ درصد) روی خواص میکروکپسول‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. در میکروامولسیون های پایدار شده با پکتین و WPI ویسکوزیته با افزایش نسبت هسته به ماده دیواره به طور معنی داری کاهش یافت. روند مشابهی که برای ویسکوزیته بیان شده است، برای کدورت میکروامولسیون ها مشاهده شد. . توان اولتراسوند تاثیر معنی داری روی کدورت امولسیون ها نداشت اما آن با افزایش نسبت هسته به ماده دیواره، افزایش یافت که نشان دهنده این است که تاثیر اسانس بر روی کدورت بیشتر از بیوپلیمرها است.

واژه های کلیدی: *میکروکپسول، روش سطح پاسخ، اولتراسونیکاسیون، بیوپلیمرهای پوششی*

مقدمه

در سالیان اخیر، اسانس ها به عنوان نگهدارنده های طبیعی مورد توجه قرار گرفته اند. عموما بسیاری از ترکیبات فنولیک استخراج شده از قسمتهای مختلف گیاهان مانند برگها، ساقه ها، گلها و ریشه ها ایمن شناخته شده اند (Bakkali et al., 2008). به همین دلیل امروزه اسانس ها دسته های کاربردی

* نویسنده مسئول : S.Mehdipour@ippi.ac.ir

گسترده تری در صنایع غذایی، دارویی، لوازم آرایشی و بهداشتی و غیره می باشند (Burt, 2004).

فرآیند انکپسولاسیون شامل تشکیل یک ساختار چند جزئی در قالب ذرات با مقیاس میکرو یا نانو می شود که از دو ماده تشکیل شده است: ماده هسته و ماده دیواره. تکنیک های زیادی برای انکپسولاسیون وجود دارد که هر کدام از آنها با مزایا و معایبی که دارند باعث تولید ذرات با خصوصیات مختلف می شوند. اولتراسونیکاسیون یکی از تکنیک های کارآمد انکپسولاسیون است. در یک ریزپوشانی اولتراسونیک، امواج اولتراسوند با شدت بالا می تواند ویژگی های ماده را از طریق نیروهای برشی شدید، فشار و دما به علت کاویتاسیون تغییر دهد. مزایای اصلی این روش شامل مصرف انرژی کمتر، اندازه قطرات کوچکتر، شاخص پلی دیسپرسیتی کمتر و کارآیی انکپسولاسیون بالاتر هستند. انتخاب ماده دیواره مناسب برای انجام میکروانکپسولاسیون موفق، ضروری است. طیف وسیعی از بیوپلیمرها و هیدروکلوئیدها به عنوان ماده دیواره برای میکروانکپسولاسیون اسانس ها استفاده شده اند. پروتئین های آب پنیرکه بیشتر به صورت محصول فرعی در صنعت پنیر سازی استفاده می شوند، با موفقیت به عنوان ماده دیواره انتخاب شده اند. اجزای اصلی پروتئین های آب پنیر عبارتند از: β- لاکتو گلوبولین و α- لاکتا آلبومین (Jones and McClements, 2010).

هدف مطالعه حاضر، تهیه میکروکپسول های اسانس کاکوتی از طریق روش اولتراسونیکاسیون است.

مواد و روش ها:

مواد:

برگ های *Z. clinopodiodes* در اواخر خرداد ماه ۱۳۹۶ از مزارع استان آذربایجان غربی برداشت شدند. ایزوله پروتئین آب پنیر (۸۵٪ پروتئین) از شرکت غذایی آرلا (دانمارک) خریداری شد. پکتین متوکسیله شده بالا (با درجه استریفیکاسیون ۶۰٪) و سایر مواد از شرکت سیگما (آلمان) خریداری شد.

استخراج اسانس

برگ های خشک شده *Z. clinopodiodes* و آب با نسبت ۱ به ۵ مخلوط شدند و به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد. راندمان استخراج ۲.۲ ٪ به دست آمد. اسانس استخراج شده در شیشه تاریک استریل در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد.

تهیه پودرهای اسانس کاکوتی انکپسوله شده

سوسپانسیون های حاوی مواد (پکتین و ایزوله پروتئین آب پنیر) روز قبل از انکپسولاسیون تهیه شدند و به منظور اطمینان از اشباعیت کامل مولکول ها از بیوپلیمر ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند. سپس مقادیر بهینه سازی شده اسانس کاکوتی به آرامی درون سوسپانسیون بیوپلیمر به وسیله همزدن مکانیکی با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه در استوانه مدرج (IKA T25 digital Ultra-Turrax, Selangor,Malaysia) با سرعت بالا به منظور دستیابی به نسبت های هسته به ماده دیواره برای پکتین و ایزوله پروتئین آب پنیر اضافه شدند. بعد هموژنایزر اولتراسونیک (UP200Ht, Hielscher, Germany) مجهز به پروب تیتانیوم با ضخامت ۱۴ میلی متر برای میکرو انکپسولاسیون مورد استفاده قرار گرفت.

روش سطح پاسخ (RSM) به منظور بررسی اثرات نسبت هسته به ماده دیواره (X_1) و توان اولتراسوند (X_2) بر روی خواص ریز کپسولهای اسانس کاکوتی همچون ویسکوزیته (Y_1)، کدورت (Y_2) مورد استفاده قرار گرفت. طرح آزمایشی شش گوش برای یافتن رابطه خطی و اثرات متغیرهای وابسته بر روی پاسخ های مورد مطالعه استفاده شد. پارامترهای اندازه گیری شده طبق معادله ۱ مدلسازی شدند.

$$Y=\beta_0 + \sum^{n}_{i=1}\beta_i x_i + \sum^{n}_{i=1}\beta_{ii} x_{ii} + \sum^{n}_{i=1}\sum^{n}_{i>j}\beta_{ij} x_i x_j$$

که Y پاسخ پیش بینی شده، β. ضریب ثابت، β_i ضریب خطی، β_{ii} ضریب مربع و β_{ij} ضریب برهمکنش هستند. به منظور آنالیز نتایج، نرم افزار Design Expert 7.1.1 استفاده شده بود. دو فاکتور (متغیرهای فرآیند) و طرح آزمایشات در جدول۱ نمایش داده شده اند.

جدول ۱- نمونه های به دست آمده از طرح آماری روش سطح پاسخ

نمونه	نسبت هسته به ماده دیواره (درصد) (متغیر ۱)	توان اولتراسوند (وات) (متغیر۲)
۱	۱۰	۱۰۰
۲	۳۳	۵۷
۳	۳۳	۱۴۳
۴	۵۵	۱۰۰
۵	۷۸	۵۷
۶	۷۸	۱۴۳
۷	۱۰۰	۱۰۰
۸	۵۵	۱۰۰
۹	۵۵	۱۰۰
۱۰	۵۵	۱۰۰

اندازه گیری ویسکوزیته:

ویسکوزیته هر یک از نمونه ها در غلظت ۵ درصد وزنی/وزنی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با رئومتر بروکفیلد (LV DV-III Ultra, Brookfield Engineering Laboratories Inc., MA, USA) تحت دور 60 rpm بعد از ۳۰ ثانیه تعیین شدند.

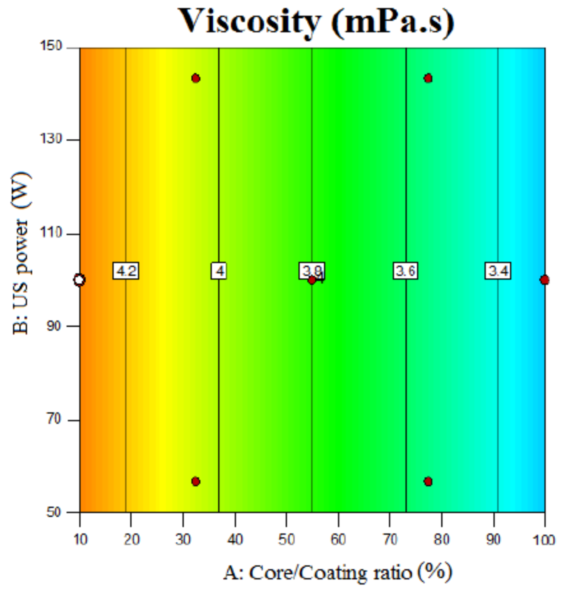
اندازه گیری کدورت:

کدورت سوسپانسیون ها تحت زاویه تفرق نوری ۹۰ درجه و طول موج ۸۶۰ نانومتر با توربیدی متر (HKC, Germany) خوانده شد.

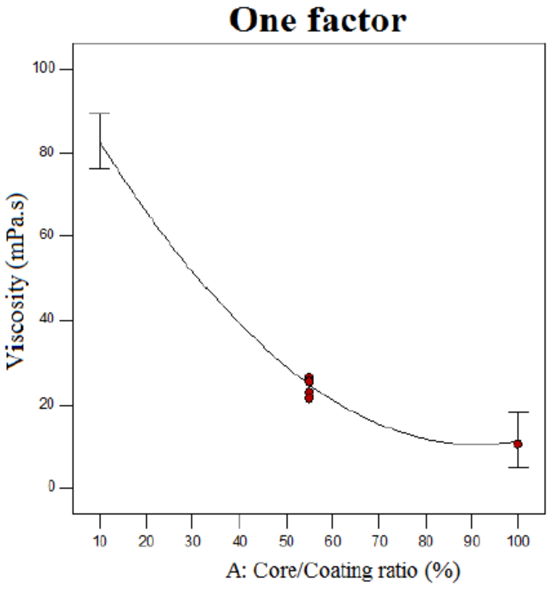
نتایج:

ویسکوزیته :

منحنی های تاثیر توان اولتراسوند و نسبت هسته به ماده دیواره بر روی ویسکوزیته میکروامولسیون های اسانس کاکوتی پایدار شده به وسیله WPI و پکتین در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده اند.



شکل ۱- کانتور پلات تاثیر توان اولتراسوند و نسبت هسته به ماده دیواره بر روی ویسکوزیته میکرو کپسول های پوشیده شده با ایزوله پروتئین آب پنیر



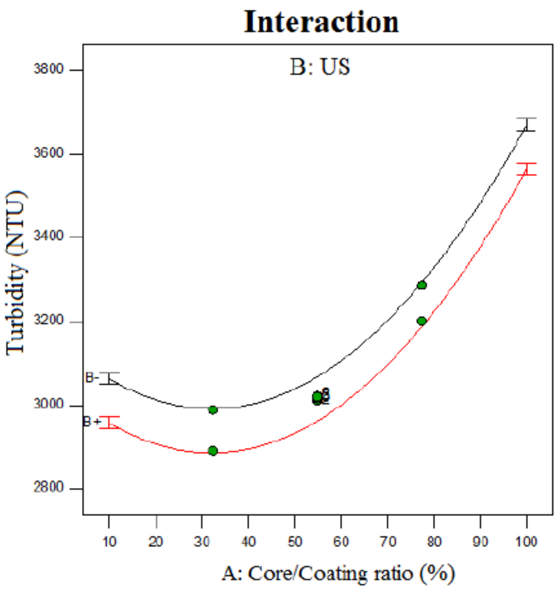
شکل ۲- کانتور پلات تاثیر نسبت هسته به ماده دیواره بر روی میکرو کپسول های پوشیده شده با پکتین

مقادیر ویسکوزیته برای WPI خالص و محلول پکتین در غلظت یکسان میکروکپسول ها (۵ درصد وزنی) به ترتیب برابر با 4.65 mPa.s و 50.1 mPa.s به دست آمد. وزن مولکولی بالا و طبیعت هیدروفیلیک پکتین دلایل این اختلاف هستند. برای هر دوی پکتین و WPI توان اولتراسوند تاثیر معنی داری روی ویسکوزیته امولسیون ها نداشت. این نتیجه نشان می دهد که سونیکاسیون تاثیر معنی داری روی ساختار بیوپلیمرها و میکروکپسول های تهیه شده ندارد. با این حال، همانطور که انتظار می رفت در میکروامولسیون های پایدار شده با پکتین و WPI ویسکوزیته با افزایش نسبت هسته به ماده دیواره به طور معنی داری کاهش یافته است. با افزایش نسبت هسته به ماده دیواره، مقدار بیوپلیمرها در امولسیون ها کاهش یافت و به این ترتیب آب پیوندی کاهش یافت و موجب کاهش ویسکوزیته شد. وزن مولکولی پایین تر ترکیبات شیمیایی اسانس در مقایسه با بیوپلیمرها موجب کاهش ویسکوزیته به وسیله افزایش اسانس در فرمولاسیون میکروکپسول ها شد.

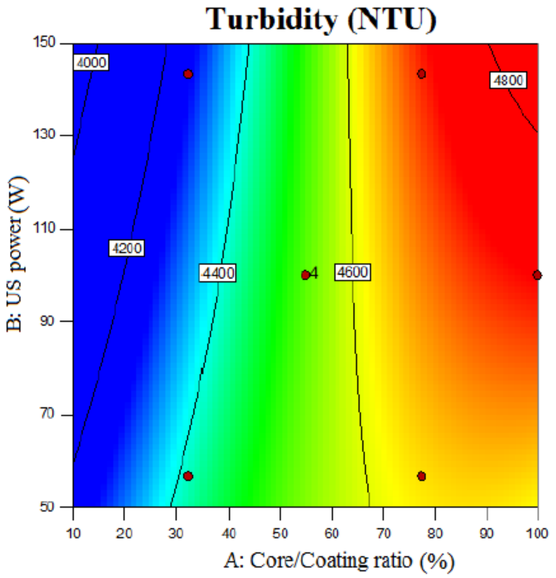
کدورت:

شکل ۳ و ۴، منحنی های تاثیر توان اولتراسوند و نسبت هسته به ماده دیواره را بر روی میکروکپسول های اسانس کاکوتی پایدار شده به وسیله WPI و پکتین را نشان می دهند.

روند مشابهی که برای ویسکوزیته بیان شده است، برای کدورت میکروامولسیون ها مشاهده شد. توان اولتراسوند تاثیر معنی داری روی کدورت امولسیون ها نداشت اما آن با افزایش نسبت هسته به ماده دیواره، افزایش یافت که نشان دهنده این است که تاثیر اسانس بر روی کدورت بیشتر از بیوپلیمرها است. سوسپانسیون های خالص پکتین و WPI شفاف با کمی تیرگی هستند. کدورت محلول های خالص WPI و پکتین به ترتیب برابر با 2341 NTU و 3679 NTU است. افزودن اسانس، کدورت امولسیون ها را افزایش داد. اسانس کاکوتی رنگ زرد داشت و ظاهر میکروامولسیون ها سفید شیری رنگ بوده است. این رنگ سبب ایجاد کدورت شد و با افزایش مقدار محتوی اسانس در میکروامولسیون ها افزایش می یابد. همچنین کارآیی انکپسولاسیون با افزایش نسبت هسته به مواد دیواره کاهش یافت. رهایش اسانس انکپسوله نشده از سطح میکروکپسول ها دلیل دیگری برای افزایش کدورت شمرده می شود.



شکل ۳-کانتور پلات تاثیر توان اولتراسوند و نسبت هسته به ماده دیواره بر روی کدورت میکرو کپسول های پوشیده شده با ایزوله پروتین آب پنیر -B: حد پایین (57W) و +B: حد بالا (143W)



شکل ٤-کانتور پلات تاثیر توان اولتراسوند و نسبت هسته به ماده دیواره بر روی کدورت میکرو کپسول های پوشیده شده با پکتین

مراجع:

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. **2008**. Biological effects of essential oils: a review. Food Chem Toxicol. 46 (2): 446-75.

Burt, S., **2004**. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods: a review. International Journal of Food Microbiology. 93(3): 223-253.

Jones, O. G., & McClements, D. J. (**2010**). Biopolymer nanoparticles from heat-treated electrostatic protein-polysaccharide complexes: Factors affecting particle characteristics. Journal of Food Science, 75, N36–N43.

Effect of encapsulation parameters on viscosity and turbidity of Ziziphora L. clinopodiodes essential oil

Mahmoud Hosseinnia[1*], Mohammad Alizadeh Khaledabad[2], Hadi Almasi[3], Sajad Pirsa[3]
[1*] Department of Food science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University

Abstract:

The performance of whey protein isolate (WPI) and pectin as wall materials in encapsulation of Ziziphora clinopodiodes essential oil by ultrasonication method was compared. In this regard, using the response surface methodology, the influence of ultrasonication power (50-150 W) and core-coating ratio (10-100%) on the properties of microcapsules was evaluated. the viscosity was decreased significantly by increasing of core-coating ratio in the emulsions stabilized by both of WPI and pectin. Similar trends were observed for turbidity of emulsions. US power had no significant effect on turbidity but it was increased by increasing core-coating ratio. It shows that the effect of EO on increasing of turbidity is more than biopolymers.

Keywords: Microencapsulation, Response surface methodology, Ultrasonication, coating biopolymers

Cporresponding author: Mahmoud.hosseinnia72@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بررسی استخراج بتانین از چغندر قرمز با کمک امواج فراصوت و کاربرد آن در مدل‌های غذایی

ساجد امجدی[۱]، محمود حسین نیا[۱]، سجاد پیرسا[۲*]

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

بتانین به عنوان رنگ غذایی دارای خواص تغذیه‌ای و سلامتی بخش قابل توجهی می‌باشد، که به طور عمده در چغندر قرمز یافت می‌شود. بنابراین بهبود بازده استخراج و پایداری این ترکیب زیست فعال مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در مطالعه حاضر از روش استخراج به کمک امواج فراصوت برای استخراج بتانین استفاده گردید. بتانین استخراج شده با روش خشک کردن انجمادی خشک شده و درصد خلوص آن با اسپکتروفتومتری نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین برای ارزیابی پتانسیل کاربرد بتانین استخراج شده در محصولات غذایی، پودر بتانین در دو مقدار ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد به دو مدل غذایی نوشیدنی و پاستیل اضافه گردید. ارزیابی پایداری بتانین و خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن در مدل‌های غذایی در طول مدت نگه‌داری ۱۲ روز نشان داد، که پایداری بتانین و خاصیت آنتی‌اکسیدانی آن در مدل غذایی پاستیل به طور معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) بیشتر از مدل نوشیدنی می‌باشد. همچنین با افزایش درصد پودر بتانین در هر دو مدل غذایی میزان پارامترهای رنگی L^* و b^* کاهش یافت، ولی میزان پارامتر رنگی a^* افزایش یافت. به طورکلی با توجه به نتایج گزارش شده می‌توان گفت که استخراج به کمک امواج فراصوت روشی مناسب برای استخراج بتانین از چغندر قرمز به منظور بهره‌مندی از پتانسیل رنگ‌دهی و تغذیه‌ای این ترکیب زیست‌فعال می‌باشد.

واژه های کلیدی: *بتانین، پاستیل، چغندر قرمز، خاصیت آنتی‌اکسیدانی، نوشیدنی.*

مقدمه

بتالائین‌ها به عنوان رنگدانه‌های طبیعی عمدتاً در چغندر قرمز و چند گونه گیاهی دیگر مثل گل تاج خروس، گل رز و گلابی هندی وجود دارند. بتالائین‌ها ترکیبات رنگین نیتروژن‌دار محلول در آب هستند که شامل دو گروه رنگی بتاسیانین‌های قرمز و بتاگزانتین‌های زرد رنگ می‌باشند [۱]. بتانین قسمت عمده بتالائین‌ها (۹۵-۷۵٪) را تشکیل می‌دهد، که توسط اتحادیه اروپا به عنوان یک رنگ غذایی تحت عنوان E162 معرفی شده است. همچنین سازمان غذا و دارو ایالات متحده (FDA) این رنگدانه را برای مصرف در محصولات لبنی مانند ماست، بستنی و برخی دیگر از محصولات غذایی مثل آب‌نبات، پاستیل، دسرهای ژلاتینی، پودرهای آماده نوشیدنی، سس و فرآورده‌های گوشتی پیشنهاد داده است [۲]. بتانین شامل گروه‌های فنلی و آمینی حلقوی بوده و دارای فعالیت بالای مهار رادیکال‌های آزاد می‌باشد. بتانین در غلظت‌های پایین مانع پراکسیداسیون لیپیدها و کاهش فعالیت آنزیم‌های کبد شده و دارای خواص ضد سرطانی، ضد التهابی نیز می‌باشد [۳]. همچنین این ترکیب

* نویسنده مسئول: pirsa7@gmail.com

زیست‌فعال با تحریک انسولین بعد از مصرف مواد غذایی باعث کاهش قابل توجهی از قند خون می‌شوند. با وجود این ویژگی‌ها، پایداری بتانین به شدت تحت تأثیر فاکتورهایی مانند فعالیت آبی، نور، آنزیم، pH، درجه حرارت، یون‌های فلزی و اکسیژن قرار دارد. بنابراین پایداری پایین این ترکیب چالش بزرگی برای استخراج، فرآوری و نگه‌داری آن می‌باشد [۴].

روش معمول استخراج ترکیبات زیست فعال از منابع گیاهی روش استخراج جامد-مایع با حلال‌های آلی و حرارت می‌باشد. معایب عمده این روش زمان فرآیند طولانی، تخریب ترکیبات زیست فعال در طول فرآیند و کاربرد حلال‌های آلی سمی می‌باشد. این معایب باعث ابداع روش‌های نوین سبز برای استخراج ترکیبات زیست فعال شده است [۵]. استخراج به کمک امواج فراصوت به عنوان روشی نوین بر اساس مکانیسم کاویتاسیون باعث افزایش کارآیی استخراج می‌شود [۶]. مطالعات متعددی از روش استخراج به کمک امواج فراصوت برای استخراج بتالائین‌ها و ترکیبات فنلی از منابع گیاهی مثل پوست کینوآ رنگی [۵]، تفاله چغندر [۷] و چغندر قرمز [۶] استفاده کرده‌اند. با این حال افزایش کارآیی استخراج بتانین از چغندر قرمز با کمک امواج فراصوت و رویکرد کاربرد آن در مدل‌های غذایی مورد توجه بیشتر مطالعات قرار نگرفته است. بنابراین هدف از این مطالعه استخراج بتانین از چغندر قرمز با کمک امواج فراصوت و بررسی کاربرد آن در دو مدل غذایی پاستیل و نوشیدنی می‌باشد.

بخش تجربی

مواد اولیه

بتانین، DPPH، فولین سیوکالتو (Sigma، ایالات متحده آمریکا)، الکل (Merck، آلمان) تهیه گردید. چغندر قرمز مورد استفاده در بهمن ماه ۱۳۹۷ از بازار محلی سطح شهر تبریز خریداری شد.

استخراج عصاره چغندر قرمز

چغندر قرمز بعد از شستشو و پوست‌گیری به صورت خلال در آمده، در محل تاریک و در دمای اتاق به مدت یک هفته تا رسیدن به وزن ثابت خشک گردید و سپس با آسیاب به صورت پودر درآمد. برای استخراج عصاره، پودر چغندر قرمز تهیه شده به نسبت ۱ به ۱۰ با آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی (مدل Heidolph، ساخت کشور آلمان) مخلوط گردیده و سپس به مدت ۲۰ دقیقه بدون اعمال حرارت در حمام اولتراسونیک (مدل Parsonic 30s، ساخت کشور ایران) با فرکانس ۲۸ کیلوهرتز قرار گرفت. عصاره بتانینی بدست آمده با کاغذ صافی واتمن و پمپ خلأ (مدل Milipore، ساخت کشور فرانسه) صاف گردیده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه با ۷۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ (مدل PIT320، ساخت کشور ایران) شد [۵ و ۶]. در مرحله‌ی آخر عصاره‌ی تهیه شده با خشک‌کن انجمادی خشک گردیده و پودر بتانین حاصل شد.

تعیین درصد خلوص بتانین استخراج شده

برای اطمینان از بالا بودن درصد خلوص بتانین استخراج شده از چغندر قرمز و محاسبه‌ی دقیق میزان بتانین آن، ابتدا منحنی استاندارد بتانین رسم شد. برای این منظور ۲۰ میلی‌گرم بتانین خالص در ۵ میلی‌لیتر آب حل شد و غلظت‌های مختلفی از آن تهیه شد (۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰ میکروگرم/ میلی‌لیتر). سپس جذب هر کدام از آن‌ها توسط دستگاه اسپکتوفتومتر نور مرئی (مدل Ultrospec 2000، ساخت کشور انگلیس) در طول موج ۵۳۸ نانومتر (حداکثر جذب بتانین) خوانده شده و منحنی استاندارد بتانین رسم گردید. و با جاگذاری مقادیر جذب غلظت معین پودر بتانین تهیه شده در معادله‌ی منحنی استاندارد بتانین، میزان بتانین محاسبه گردیده و به صورت درصد خلوص پودر بتانین تهیه شده گزارش شد [۲].

تولید مدل‌های غذایی

جهت تولید پاستیل، ابتدا شکر در آب مقطر تحت اعمال حرارت حل شده و سپس شربت گلوگز نیز به آن اضافه گردید. ژلاتین حل شده به روش بن ماری به محلول شکر و گلوکز اضافه شده و تا غلیظ شدن محلول تحت اعمال حرارت قرار

گرفت. بعد از افزودن اسید سیتریک و اسانس آلبالو مخلوط تهیه شده بدون اعمال حرارت روی همزن مغناطیسی جهت کاهش دما قرار گرفت. سپس با رسیدن دمای مخلوط به کمتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد پودرهای بتانین استخراج شده در دو مقدار ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی/ وزنی نیز به میزان به آن اضافه گردید (G0.25 و G0.5)، سپس مخلوط نهایی درون قالب‌هایی ریخته شده و قالب‌ها به مدت ۲ ساعت درون یخچال با دمای ۴ درجه سانتی‌گراد جهت بستن ژل قرار گرفتند. سپس ژل حاصل از درون حفره‌های قالب خارج گردیده و نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد درون آون خشک شدند. جهت تهیه‌ی مدل نوشیدنی نیز ۱۰ گرم شکر، ۹ گرم سیتریک اسید و ۰/۳ اسید اسکوربیک را با آب مقطر به حجم ۱ لیتر رسانده و با محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال، pH فرمولاسیون در ۳/۴ تنظیم شد. در آخر پودرهای تهیه شده در دو مقدار ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی/ وزنی به آن اضافه گردید(B0.25 و B0.5) [۸].

بررسی میزان بتانین در مدل‌های غذایی

به منظور بررسی پایداری بتانین در مدل‌های غذایی در طول مدت نگه‌داری، میزان جذب بتانین توسط اسپکتوفتومتر نور مرئی در طول موج ۵۳۸ نانومتر (حداکثر جذب بتانین) در طول مدت نگه‌داری (۱، ۴، ۸ و ۱۲ روز) مورد ارزیابی قرار گرفته و با قرار دادن این مقادیر در منحنی استاندارد بتانین رسم شده، میزان بتانین بر حسب میلی‌گرم به دست آمد که به صورت در صد پایداری در طول مدت نگه‌داری گزارش گردید.

بررسی میزان خاصیت آنتی‌اکسیدانی در مدل‌های غذایی

ظرفیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌های غذایی در طول مدت نگه‌داری (۱، ۴، ۸ و ۱۲ روز) تحت شرایط استاندارد بر اساس روش DPPH گزارش شده در مطالعات قبلی تعیین گردید. پایداری خاصیت آنتی‌اکسیدانی بصورت درصد گزارش گردید [۲ و ۸].

بررسی پارامترهای رنگی در مدل‌های غذایی

پارامترهای رنگی (L*، a* و b*) در مدل‌های غذایی با روش پردازش تصویر و بهره‌گیری از کارت‌های استاندارد رنگی مورد بررسی قرار گرفت [۲].

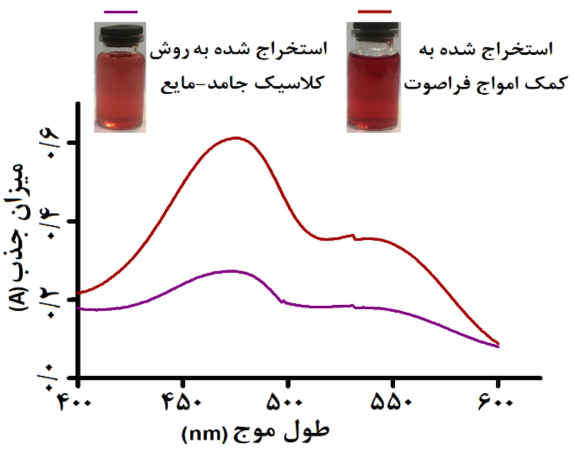
تجزیه و تحلیل آماری

تمامی آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS در سطح احتمال ۹۵٪ (P < ۰/۰۵) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

نتایج و بحث

تعیین درصد خلوص بتانین استخراج شده

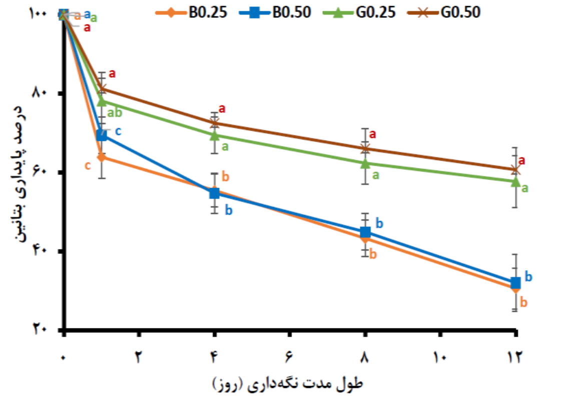
تصویر اسکن نمونه‌های عصاره پودر شده با اسپکتروفتومتر UV-Vis در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین با جاگذاری میزان جذب غلظت ۴۰۰۰ میکروگرم/ میلی‌لیتر پودر بتانین استخراج شده به کمک امواج فراصوت در معادله منحنی استاندارد بتانین، میزان بتانین پودر تهیه شده ۲۵۳۶/۳۳ ± ۲۱۳/۳ میکروگرم/ میلی‌لیتر به دست آمد، که به این ترتیب میزان درصد خلوص پودر بتانین تهیه شده نیز ۶۳/۴۰ ± ۵/۳۳ درصد بود. که این نتایج نشان دهنده‌ی درصد خلوص بالای بتانین استخراج شده و مناسب بودن روش استخراج و خشک کردن بتانین می‌باشد.



شکل ۱- تصویر اسکن نمونه‌های عصاره پودر شده با اسپکتروفتومتر UV-Vis.

بررسی میزان بتانین در مدل‌های غذایی

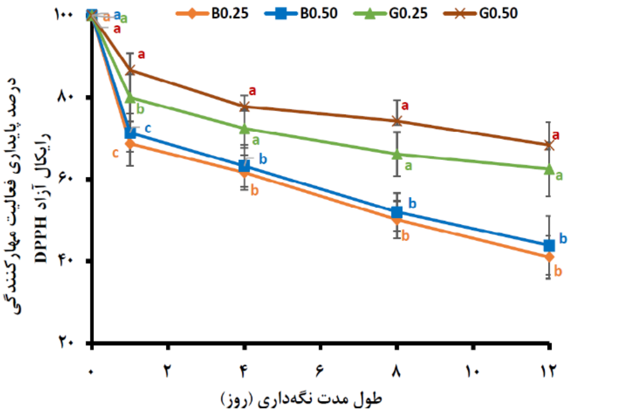
نتایج حاصل از ارزیابی پایداری بتانین در دو مدل غذایی نوشیدنی و پاستیل در شکل ۲ ارائه شده است. پایداری بتانین در طول مدت نگه‌داری به عواملی از جمله pH، دما، فعالیت آبی و نوع ماتریکس غذایی بستگی دارد [۴]. نتایج حاصل نشان داد که پایداری بتانین در همه‌ی نمونه‌ها روند کاهشی دارد. با این حال پایداری بتانین در مدل پاستیل به طور معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) بیشتر از مقدار آن در مدل نوشیدنی بود. دلیل این امر می‌تواند به اثرات نوع ماتریکس غذایی و میزان فعالیت آبی (فعالیت آبی نوشیدنی و پاستیل به ترتیب ۰/۰۳ ± ۰/۹۷ و ۰/۰۲ ± ۰/۶۷) مربوط باشد. همچنین با افزایش غلظت پودر بتانین در مدل‌ها میزان پایداری بتانین در طول مدت نگه‌داری نیز افزایش یافت. مشاهدات مشابهی در مورد پایداری بتاگزانین عصاره افزوده شده به مدل‌های غذایی نوشیدنی و پاستیل گزارش شده است [۸].



شکل ۲- نتایج پایداری بتانین در مدل‌های غذایی در طول مدت نگه‌داری ۱۲ روز با محاسبه‌ی میانگین و انحراف معیار و سه تکرار (حروف متفاوت نشان‌دهنده‌ی وجود اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۵ درصد آزمون دانکن).

بررسی میزان خاصیت آنتی‌اکسیدانی در مدل‌های غذایی

نتایج حاصل از بررسی پایداری فعالیت مهار کنندگی رادیکال آزاد مدل‌های غذایی که به مدت۱۲ روز نگه‌داری شده‌اند در شکل ۳ قابل مشاهده است. با توجه به نتایج میزان فعالیت آنای‌اکسیدانی در هر دو مدل غذایی در طول مدت نگه‌داری کاهش یافت. ولی میزان این کاهش در نمونه‌های پاستیل به طور معنی داری ($p < ۰/۰۵$) کمتر از مقدار آن در نمونه‌های نوشیدنی بود. با توجه به این که خاصیت آنتی‌اکسیدانی نمونه‌های غذایی مربوط به پودر بتانین افزوده شده به آن‌ها می‌باشد، بنابراین این نتایج تایید کننده و در راستای نتایج حاصل از ارزیابی پایداری بتانین می‌باشد. به طوری که ماتریکس پاستیل به دلیل فعالیت آبی پایین و دارا بودن پروتئین‌هایی با قابلیت پیوند با بتانین باعث افزایش پایداری خاصیت آنتی‌اکسیدانی این ترکیب زیست‌فعال گردید [۲ و ۸].



شکل ۳- نتایج پایداری خاصیت آنتی‌اکسیدانی در مدل‌های غذایی در طول مدت نگه‌داری ۱۲ روز با محاسبه‌ی میانگین و انحراف معیار و سه تکرار (حروف متفاوت نشان‌دهنده‌ی وجود اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۵ درصد آزمون دانکن).

بررسی پارامترهای رنگی در مدل‌های غذایی

خصوصیات رنگی محصولات غذایی تاثیر مهمی بر مقبولیت و مشتری پسندی آن محصولات دارد. جدول ۱ نتایج حاصل از ارزیابی پارامترهای رنگی مدل‌های غذایی را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل، دو پارامتر رنگی L^* و b^* در هر دو مدل غذایی نوشیدنی و پاستیل با افزایش غلظت پودر بتانین استخراج شده به طور معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) کاهش یافت. با این حال مقادیر پارامتر a^* در هر دو مدل غذایی نوشیدنی و پاستی با افزایش درصد پودر افزوده شده روند افزایشی نشان داد.

جدول ۱ – پارامترهای رنگی مدل‌های غذایی با محاسبه‌ی میانگین و انحراف معیار و سه تکرار (حروف متفاوت نشان‌دهنده‌ی وجود اختلاف معنی‌دار در سطح اطمینان ۵ درصد آزمون دانکن).

نمونه‌ها	پارامترهای رنگی		
	L*	a*	b*
B0.25	۳۱/۶۴ ± ۳/۷۹ [a]	۳۵/۴۵ ± ۴/۶۲ [b]	۱۲/۹۴ ± ۰/۶۹ [a]
B0.50	۲۲/۴۴ ± ۲/۰۰ [b]	۴۰/۴۷ ± ۳/۵۰ [a]	۴/۹۱ ± ۰/۶۷ [b]
G0.25	۳۴/۰۲ ± ۳/۲۷ [a]	۳۷/۵۷ ± ۳/۰۸ [ab]	۱۱/۵۹ ± ۱/۲۴ [a]
G0.50	۲۴/۴۰ ± ۲/۸۳ [b]	۴۲/۱۲ ± ۳/۴۶ [a]	۵/۵۱ ± ۱/۲۹ [b]

دلیل این نتایج را می‌توان به افزایش محتوای بتانین نسبت داد که باعث ظهور بیشتر رنگ قرمز در مدل‌های غذایی می‌گردد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل نشان داد که استخراج به کمک امواج فراصوت روشی مناسب برای استخراج بتانین از چغندر قرمز می‌باشد. که بتانین استخراج شده با این روش برای کاربرد در محصولات غذایی به منظور رنگ‌دهی و یا تقویت تغذیه‌ای آن‌ها مناسب می‌باشد. همچنین با توجه نتایج پاستیل و محصولات غذایی مشابه پاستیل برای کاربرد بتانین مناسب‌تر از نوشیدنی‌ها و محصولات غذایی مایع می‌باشند. بنابراین با توجه به حجم بالای تولید چغندر قرمز در سطح کشور و جهان این روش استخراج زمینه‌ی قابل توجهی را برای بهره‌مندی از پتانسیل رنگ‌دهی و تغذیه‌ای ترکیب زیست فعال بتانین فراهم می‌کند.

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های گروه صنایع غذایی دانشگاه ارومیه در جهت تحقق این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

[1] Chhikara, N.; Kushwaha, K.; Sharma, P.; Gat, Y.; Panghal, A., Bioactive compounds of beetroot and utilization in food processing industry: A critical review, *Food Chemistry*. **2019**, 272: 192–200

[2] Amjadi, S.; Ghorbani, M.; Hamishehkar, H.; Roufegarinejad, L., Improvement in the stability of betanin by liposomal nanocarriers: Its application in gummy candy as a food model, Food Chemistry. **2018**, 256; 156–162

[3] Amjadi, S.; Ghorbani, M.; Hamishehkar, H.; Roufegarinejad, L., Improvement in the stability of betanin by liposomal nanocarriers: Its application in gummy candy as a food model, Food Chemistry, **2018**, 256; 156–162

[4] Khan, M. I., Plant Betalains: Safety, Antioxidant Activity, Clinical Efficacy, and Bioavailability, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. **2016***,* 15(2); 316-330

[5] Laqui-vilca, C.; Aguilar-tuesta, S.; Mamani-navarro, W.; Montaño-bustamante, J.; Condezo-hoyos, L, Industrial Crops & Products Ultrasound-assisted optimal extraction and thermal stability of betalains from colored quinoa (Chenopodium quinoa Willd) hulls, *Industrial Crops & Products*. **2018**, 111: 606–614

[6] Righi, H.; Camila, S.; Bolanho, B. C, Ultrasonic-assisted extraction of betalains from red beet (Beta vulgaris L .), *Journal of Food Process Engineering*. **2018**, 41, 1–6

[7] Kushwaha, R.; Kumar, V.; Vyas, G.; & Kaur, J, Optimization of Different Variable for Eco-friendly Extraction of Betalains and Phytochemicals from Beetroot Pomace, *Waste and Biomass Valorization*. **2017**, 9, 1485–1494

[8] Rodríguez-Sánchez, J. A.; Cruz y Victoria, M. T.; Barragán-Huerta, B. E, Betaxanthins and antioxidant capacity in Stenocereus pruinosus: Stability and use in food. *Food Research International*. **2017**, 91, 63–71

Extraction of betanin from red beet with ultrasound assisted extraction and its application in the food models

Sajed Amjadi[a], Mahmoud Hosseinnia[a], Sajad Pirsa[b]*

[a] *Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

Betanin is a red food pigment with nutritional and health beneficial effects that commonly found in red beet. Thus, the improving of extraction efficiency and stability of this bioactive compound has gained the attention of researchers. In the present study, ultrasound assisted extraction was used for extraction of betanin. The extracted betanin was dried with freeze drying and the lyophilized betanin was characterized with using UV–Vis spectrophotometer. To assess the efficiency of the extracted betanin for application in the food products, different concentrations (0.25 and 0.5 %) of the betanin powder was added in the gammy candy and beverage models. The analyses the stability of betanin and antioxidant activity in the food models during 12-day storage showed that the stability of betanin and antioxidant activity in the gummy candy samples significantly ($P < 0.05$) were higher than their values in the beverage samples. Additionally, the values of L* and b* color parameters in the food models were decreased with increasing the betanin concentration, but the a* values were increased. In conclusion, the ultrasound assisted extraction is a suitable method to extraction of betanin from red beet for benefit its coloring and nutritional potential.

Keywords: Betanin; Gummy candy; red beet; Antioxidant activity; Beverage.

*Corresponding author: pirsa7@gmail.com

سنتز ماده اولیه دارویی لووفلوکساسین تحت امواج مایکروویو

مجید مکبر اصفهانی[*1]، مرضیه اکبرزاده[2]

۱- ایران ، گنبد کاووس، دانشگاه گنبد کاووس، دانشکده علوم پایه ،دپارتمان شیمی
۲- ایران ،مشهد ، دانشگاه فردوسی مشهد ، دانشکده علوم پایه ، دپارتمان شیمی

چکیده

داروی لووفلوکساسین یکی از داروهای آنتی بیوتیک از نسل سوم فلوئوروکینولونها می باشد که بر باکتری های گرم مثبت و گرم منفی تاثیر گذار است و جهت مقابله با عفونت های پوستی، دستگاه ادراری و عفونت های چشمی بکار می رود. روشهای ارائه شده برای سنتز این دارو بسیار وقت گیر و نیاز به شرایط حرارتی شدید در طی مدت زمان طولانی دارد. جهت رفع مشکلات سنتز این دارو، روشی ساده با هزینه کم ارائه شد. در این روش از واکنش کیو اسید با N-متیل پیپیرازین تحت امواج مایکروویو، واکنش جایگزینی هسته دوستی انجام شده وترکیب لووفلوکساسین با کیفیت دارویی بدست آمد. آنالیز HPLC و FT-IR از محصول به دست آمده سنتز آنرا تایید و خلوص آنرا ۹۹.۵۳٪ اعلام کرد.

واژه های کلیدی: *لووفلوکساسین، مایکروویو، فلوئوروکینولونها، گرم مثبت و گرم منفی .*

مقدمه

لووفلوکساسین یک عامل ضد باکتریایی خوراکی بر پایه ساختار فلوئوروکینولون ها می باشد و در واقع ایزومر فعال نوری S (-) اوفلوکساسین است. لووفلوکساسین به عنوان عامل ضد باکتریایی در برابر باکتری های گرم مثبت و گرم منفی به شمار می رود.[1] این دارو نسل سوم داروهای ضد باکتریایی فلوئوروکینولونی می باشد. اولین کینولون معرفی شده به عنوان عامل ضد باکتریایی نالیدیکسیک اسید بود. پس از آن ساختار های فلوئوروکینولون ها بهبود پیدا کرد و مشتقات جدیدی از این داروها ازقبیل سیپروفلوکساسین، اوفلوکساسین و انوکساسین معرفی شدند[2]. بعضی از این داروها به عنوان عوامل ضد سرطان و ضد HIV معرفی شده اند[3]. داروی لووفلوکساسین جهت عفونت های دستگاه ادراری، عفونت های پوستی و عفونت های چشمی تجویز می شود. مکانیسم اثر این دارو مشابه بقیه فلوئوروکینولونها بوده و با جلوگیری از تکثیر DNA باکتری از طریق برهمکنش با توپوایزومراز نوع ۲ باعث مرگ آنها می‌شود[4و5] و محدوده وسیعی از باکتری های گرم منفی هوازی و بعضی از باکتری های گرم مثبت را از بین می برد[6]. میزان فعالیت ضد باکتریایی این ترکیب حدود ۵۰٪ بیشتر از اوفلوکساسین می باشد.

نویسنده مسئول: m_mokaber@gonbad.ac.ir

لووفلوکساسین به سرعت از مسیر گوارش جذب می‌شود و نیمه عمر دفعی آن بین ۶ تا ۸ ساعت است و عمدتاً از طریق ادرار دفع می گردد.

این عامل ضد باکتریایی تحت شرایط رفلاکس طولانی مدت و در دماهای بالا در آزمایشگاه سنتز می شود. تولید این دارو در صنعت نیاز به حلال های سمی و گران قیمت دارد. میزان انرژی مصرفی برای تولید این دارو نیز به علت رفلاکس طولانی مدت زیاد می باشد.

سنتز ترکیبات آلی تحت امواج مایکروویو مطابق با اصول شیمی سبز است و به دلیل مدت زمان کوتاه انجام واکنش و عدم مصرف حلالهای خاص و انجام فرایندهای ساده در سنتز های تحت مایکروویو، مورد علاقه بسیاری از دانشمندان و محققان قرار گرفته است. این روش سنتز معمولا به علت عدم استفاده از حلال دارای راندمان های بالا و آلودگی کم و دوست دار محیط زیست می باشد[7].

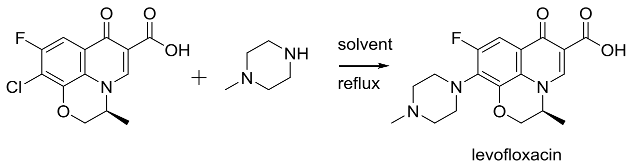
در این کار سنتز ماده اولیه دارویی لووفلوکساسین تحت امواج مایکروویو انجام شده و مزایای شامل فرایند ساخت این ترکیب دارویی مورد بررسی قرار می گیرد. شود و بررسی گردید که با تغییر در روش سنتز این ماده چه مزایایی شامل فرایند ساخت آن می شود.

بخش تجربی

برای این کار سنتز ماده اولیه لووفلوکساسین تحت شرایط حرارتی در رفلاکس با حلال های مختلف انجام شد که نتایج مربوط به آن را در جدول ۱ مشاهده می کنید. جهت انجام این واکنش از ماده اولیه کیو اسید مربوطه و N–متیل پیپرازین به عنوان واکنشگر و همزمان به عنوان باز استفاده شد.

جدول ۱ – سنتز لووفلوکساسین در شرایط حرارتی

Entry	Solvent	Time, h	Temp., °C	Yield, %
1	Methanol	48	65	**36**
2	Ethanol	48	78	**52**
3	Butanol	20	116	**75**
4	Toluene	36	108	**48**
5	DMSO	5	105	**78**
6	H_2O	48	97	**23**



شکل ۱: سنتز لووفلوکساسین از ماده اولیه کیو اسید در شرایط حرارتی

با توجه به نتایج به دست آمده در جدول شماره ۱ مشاهده می شود که برای رسیدن به راندمان های منطقی نیاز به حلال های با سمیت بالاتر و قیمت بیشتر است و زمان انجام واکنش بسیار طولانی می باشد. همچنین حذف حلال واکنش در پایان واکنش دارای مراحل دشوار است و نیاز به انرژی زیادی دارد.

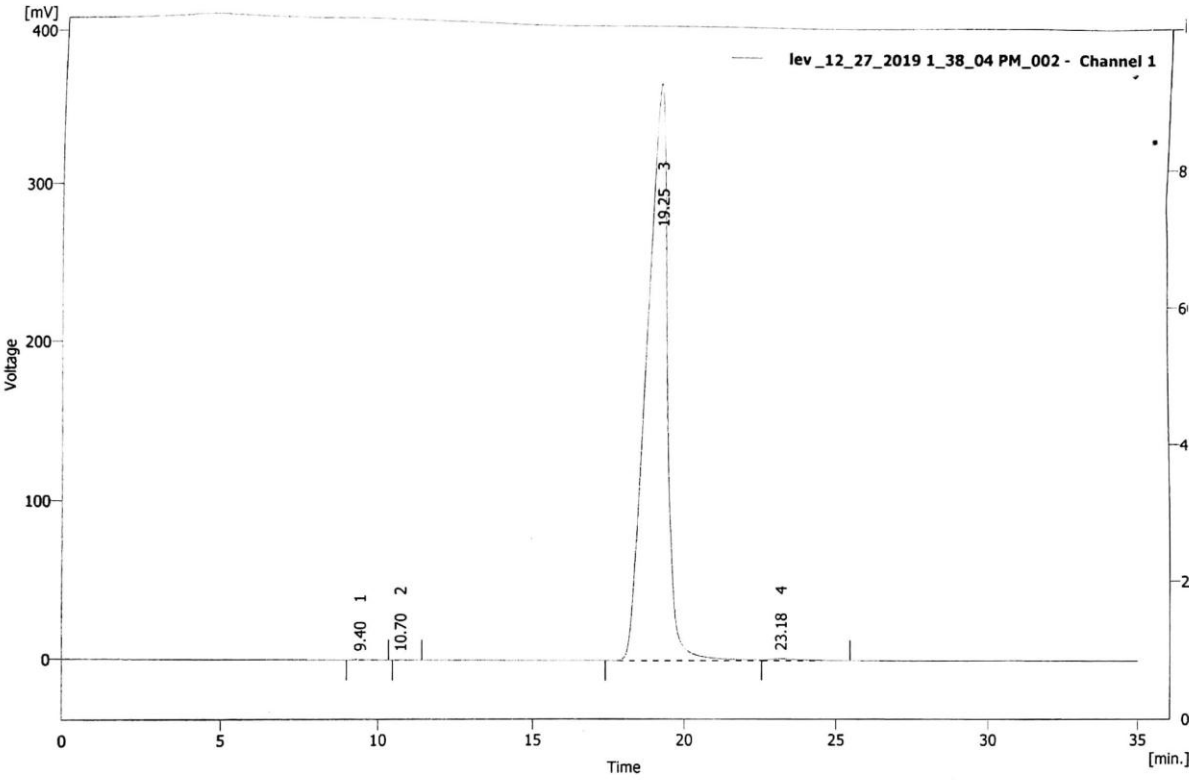
نتایج و بحث

با توجه به مشکلات موجود در روش سنتز در شرایط حرارتی، سنتز این ترکیب توسط امواج مایکروویو انجام شد.

مواد استفاده شده در این کار با گرید صنعتی از شرکت تولید مواد اولیه داروپخش تهیه گردید. از دستگاه مایکروویو آزمایشگاهی با نام MicroSYNTH جهت انجام سنتز های تحت مایکروویو و جهت آنالیز نمونه از دستگاه HPLC شرکت Agilent و دستگاه FT-IR شرکت Bruker استفاده شد.

برای سنتز لووفلوکساسین تحت شرایط مایکروویو، از ماده اولیه کیو اسید لووفلوکساسین و N–متیل پیپرازین به عنوان واکنشگر و همزمان به عنوان باز و حلال واکنش استفاده شد. واکنش در راکتور مایکروویو و در شرایط ۱۳۰ درجه سانتی گراد، ۷۰۰ وات انجام شد.

پس از ۳۰ دقیقه از انجام واکنش، محصول به دست آمده توسط مخلوط آب و متانول ۷۰٪ رقیق شد. محلول ایجاد شده تا دمای رفلاکس حرارت دید و توسط ۳٪ کربن فعال به مدت ۳۰ دقیقه رنگبری شد.



Result Table (Uncal - lev_12_27_2019 1_38_04 PM_002 - Channel 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	9.400	9.390	0.249	0.0530	0.067	0.60	
2	10.700	3.486	0.146	0.0197	0.039	0.35	
3	19.250	17630.014	371.696	99.4434	99.535	0.73	
4	23.183	85.812	1.344	0.4840	0.360	0.92	
	Total	17728.701	373.434	100.0000	100.000		

شکل ۲: کروماتوگرام HPLC لووفلوکساسین سنتز شده به روش مایکروویو

فیلتریت باقی مانده تا دمای زیر ۲۰ درجه سانتی گراد سرد شده و رسوب بدست آمده فیلتر شد و با مقدار کمی محلول آب متانل شسته شد و در آون خشک گردید.

محصول به دست آمده از این روش به رنگ زرد روشن با راندمان ۸۱٪ و نقطه ذوب ۲۲۱-۲۲۳ درجه سانتی گراد می باشد.
نتایج حاصل از کروماتوگرام محصول به دست آمده (شکل ۲) نشان می دهد که این محصول دارای خلوص ۹۹.۵۳٪ است و کیفیت آن از لحاظ دارویی مورد تایید می باشد.

نتیجه‌گیری

ما در این کار تلاش کردیم شرایطی را جهت سنتز ماده اولیه دارویی لووفلوکساسین ارائه دهیم که نسبت به روشهای معمول تهیه آن دارای راندمان بیشتر، شرایط تهیه راحت تر و سریعتر، با مصرف کمتر حلال های سمی و گران قیمت و روشی مقرون به صرفه تر با همان کیفیت مورد تایید دارویی به دست آوریم. این امر به کمک سنتز دارو در امواج مایکروویو حاصل شد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه گنبد کاووس و شرکت تولید مواد اولیه داروپخش بخاطر همراهی ما در انجام این پروژه کمال تشکر را داریم.

2003, *59*, 3761.

منابع

[1] Naeem A.; Badshah S. L.; Muska M.; Ahmad N.; Khan K. *Molecules* **2016**, *21*(4), 268.
[2] Tu, S.; Jia, R.; Jiang, B.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Yao, C.; Ji, S. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 381.
[3] Sharma, K.; Singh, R.; Fahmi, N.; Singh, R. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2010**, *75*, 422.
[4] Varma, R. S. *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73*, 193.
[5] Sun J.; Shi Z.; Liu S.; Kang Y.; Hu G.; Huangfu C.; Deng J.; Liu B. *Cancer Cell International* **2013** *13* 67.
[6] Mavandadi, F.; Pilotti, Å. *Drug Discovery Today*, **2006**, *11*, 165.
[7] Raghukumar, V.; Thirumalai, D.; Ramakrishnan, V.; Karunakara, V.; Ramamurthy, P. *Tetrahedron*,

Microwave-assisted synthesis of Levofloxacin

Majid Mokaber-Esfahani*[a], Marzieh Akbarzadeh[b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Gonbad Kavous University, Gonbad Kavous, Iran.*
[b] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, 91775-1436 Mashhad, Iran.*

Abstract:

Levofloxacin, an oral fluoroquinolone antibacterial agent, is one of the 3rd generation of fluoroquinolone antibiotics and the optical S-(-) isomer of ofloxacin. Levofloxacin is active against most aerobic gram-positive and gram-negative organisms. It is used to treat infections such as: respiratory tract infections, urinary tract infections, prostatitis, endocarditis and eye infections. Presented methods for synthesis of levofloxacin are time consuming and also needs high amount of energy. The work-up process is very complicated. In order to solve these problems, we proposed a fast method for synthesis of levofloxacin. We use microwave irradiation for preparation of this compound from levofloxacin Q-acid and N-methyl piperazine. Results indicated microwave condition as a green approach in comparison with reflux condition leads to higher yields and very short reaction time. The crude product needs a simple purification process. The purity of the purified product was 99.53%. FT-IR and HPLC analysis were used to characterize the synthesized product.

Keywords: Levofloxacin; Microwave-assisted; fluoroquinolone; gram positive; gram negative

*Corresponding author: m_mokaber@gonbad.ac.ir

سنتز و بررسی خواص آنتی باکتریال لووفلوکساسین استات

مجید مکبر اصفهانی[*۱]، مرضیه اکبرزاده[۲]

۱- ایران، گنبد کاووس، دانشگاه گنبد کاووس ،دانشکده علوم پایه ،دپارتمان شیمی.
۲- ایران ، مشهد ،دانشگاه فردوسی مشهد ، دانشکده علوم پایه ،دپارتمان شیمی.

چکیده

فلوئوروکینولون ها خانواده ترکیبات آنتی باکتریالی میباشند که بر باکتری های گرم مثبت و گرم منفی تاثیر گذار هستند. فلوئوروکینولون ها دارای ۴ نسل متفاوت هستند که از مشتقات جدید آنها میتوان به لووفلوکساسین اشاره کرد. داروی لووفلوکساسین یکی از داروهای آنتی بیوتیک از نسل سوم فلوئوروکینولونها می باشد که جهت مقابله با عفونت های پوستی، دستگاه ادراری و عفونت های چشمی بکار می رود. جهت انحلال هر چه بهتر این دارو در محیط های آبی مشتق جدیدی از این دارو ارائه و سنتز شد. نمک استات لووفلوکساسین بعنوان یک داروی مشتق شده از لووفلوکساسین پس از سنتز و ایجاد ملح بعنوان یک عامل آنتی باکتریال مورد آزمایش قرار گرفت و تاثیر مثبتی بر از بین بردن باکتری های گرم مثبت و گرم منفی از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: *لووفلوکساسین، فلوئوروکینولونها، ملح استات، گرم مثبت و گرم منفی .*

مقدمه

لووفلوکساسین نسل سوم داروهای ضد باکتریایی بر پایه مشتقات فلوئوروکینولون ها می باشد. این دارو در واقع ایزومر فعال نوری S (-) اوفلوکساسین است. لووفلوکساسین به عنوان عامل ضد باکتریایی در برابر باکتری های گرم مثبت و گرم منفی به شمار می رود.[1] اولین کینولون معرفی شده در سال ۱۹۶۲ نالیدیکسیک اسید بود. پس از آن ساختار های فلوئوروکینولون ها بهبود پیدا کرد و مشتقات جدیدی از این داروها از قبیل سیپروفلوکساسین، اوفلوکساسین و انوکساسین معرفی شدند.[2]

لووفلوکساسین در دسته ترکیبات ۳ حلقه ای از این خانواده قرار میگیرد که در موقعیت ۷ آن یک گروه متیل پیپرازین متصل شده است. بعضی از این داروها به عنوان عوامل ضد سرطان و ضد HIV معرفی شده اند[3]. داروی لووفلوکساسین جهت عفونت های دستگاه ادراری، عفونت های پوستی و عفونت های چشمی تجویز می شود. مکانیسم اثر این دارو مشابه بقیه فلوئوروکینولونها بوده و با جلوگیری از تکثیر DNA باکتری از طریق برهمکنش با توپوایزومراز نوع ۲ باعث مرگ آنها می‌شود[4-5] و محدوده وسیعی از باکتری های گرم منفی

* نویسنده مسئول: m_mokaber@gonbad.ac.ir

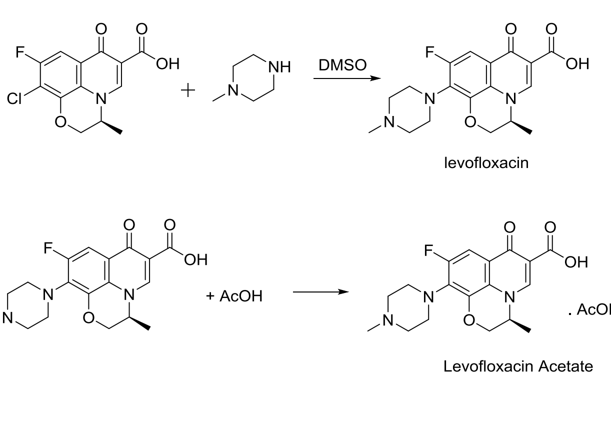
هوازی و بعضی از باکتری های گرم مثبت را از بین می برد[6]. میزان فعالیت ضد باکتریایی این ترکیب به علت غیر فعال بودن ایزومر R اوفلوکساسین حدودا ۲ برابر بیشتر از اوفلوکساسین راسمیک می باشد.

داروی لووفلوکساسین به صورت بیس و غیر نمک مورد استفاده قرار میگیرد. با توجه به انحلال خوب نمک های مشتقات فلوئوروکینولون ها در این کار بر آن شدیم تا پس از سنتز لووفلوکساسین نمک استات این ترکیب که حلالیت خوبی در حلال های آبی دارد، سنتز شده و مورد تست با باکتری های گرم مثبت و گرم منفی قرار گیرد و نتایج حاصل از فعالیت های آنتی باکتریایی آن مورد بررسی قرار بگیرد.

سنتز داروی لووفلوکساسین تحت شرایط حرارتی انجام شد و در مرحله دوم توسط اسید استیک و کنترل pH بصورت نمک استات در محلول متانولی رسوب داد.

بخش تجربی

برای این کار سنتز ماده اولیه لووفلوکساسین توسط کیو اسید لووفلوکساسین و N-متیل پیپرازین در حلال DMSO انجام شد. پس از تایید تشکیل محصول توسط TLC مخلوط واکنش سرد شده و به آن ۵ برابر حلال آب اضافه شد. رسوب تشکیل شده در دمای ۴ درجه سانتی گراد فیلتر و با آب شسته شد. محصول حاصل در محلول آب / متانول ۷۰/۳۰ مخلوط و به آن اسید استیک تا رسیدن به pH = 4 - 4.3 اضافه شد.



شکل ۱: سنتز لووفلوکساسین استات از ماده اولیه کیو اسید

مخلوط به دست آمده تا دمای ۷۰ درجه حرارت داده شد و جهت رنگبری به آن کربن اکتیو افزوده شد. پس از ۲۰ دقیقه حرارت در این دما مخلوط فیلتر پرس گردید و باقی مانده تا دمای ۱۰ درجه سرد شد. رسوب به دست آمده با متانول شسته شد. و در آون ۶۰ درجه خشک گردید. (شکل ۱)

نتایج و بحث

بعلت انحلال خوب نمک لووفلوکساسین استات در محیط آبی که در واقع حلال محیط بیولوژیکی بدن می باشد، سعی شد پس از سنتز این نمک فعالیت های آنتی باکتریال این ترکیب جدید مورد بررسی قرار بگیرد. به همین منظور اثرات آنتی باکتریالی نمک لووفلوکساسین استات مورد مقایسه با لووفلوکساسین بیس قرار گرفت. این آزمایش بر روی دو نوع باکتری گرم مثبت و گرم منفی انجام شد. از باکتری های گرم مثبت Staphylococcus aureus و از باکتری های گرم منفی Escherichia coli انتخاب شد. کمترین غلظت بازدارندگی محصول لووفلوکساسین استات و لووفلوکساسین بیس به عنوان شاهد بر روی دو باکتری مذکور مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از این آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: کمترین غلظت بازدارندگی لووفلوکساسین استات و لووفلوکساسین بیس بر روی دو باکتری گرم مثبت و گرم منفی

نام ترکیب	S. Aureus, µg/mL	E.Coli, µg/mL
لووفلوکساسین بیس	۲۶.۲	۱۰.۵
لووفلوکساسین استات	۲۵.۴	۹.۸

مواد استفاده شده در این کار با گرید صنعتی از شرکت تولید مواد اولیه داروپخش تهیه گردید. جهت آنالیز نمونه از دستگاه HPLC شرکت Agilent و دستگاه نقطه ذوب Electrothermal IA 9100 استفاده شد.

برای سنتز لووفلوکساسین تحت شرایط حرارتی، از ماده اولیه کیو اسید لووفلوکساسین و N-متیل پیپرازین به عنوان واکنشگر و همزمان به عنوان باز استفاده شد.

پس از سنتز لووفلوکساسین، نمک استات آن به کمک اسید استیک در مخلوط حلالی آب و متانول رسوبگیری شد.

نتیجه‌گیری

هدف از انجام این کار انتخاب یک نمک از داروی لووفلوکساسین با حلالیت بالا در آب و همزمان با حفظ یا افزایش قدرت آنتی باکتریالی آن بود.

بدین منظور پس از بررسی نمک های مختلف، نمک استات به عنوان بهترین گزینه انتخاب شد. فرایند تولید نمک استات لووفلوکساسین کاملا اقتصادی و قابل انجام در صنعت می باشد. اما قبل از آن نیاز به انجام مراحل کامل تر بررسی فعالیت های آنتی باکتریایی این ترکیب و همچنین آزمایشات کلینیکال آن می باشد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه گنبد کاووس بخاطر همراهی ما در انجام این پروژه کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Naeem A.; Badshah S. L.; Muska M.; Ahmad N.; Khan K. Molecules 2016, 21(4), 268.
[2] Zhang G.-F.; Zhang S.; Pan B.; Liu X.; Feng L.-S.; European Journal of Medicinal Chemistry, 2017, 143, 710.
[3] Sharma, K.; Singh, R.; Fahmi, N.; Singh, R. Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010, 75, 422.
[4] Varma, R. S. Pure Appl. Chem., 2001, 73, 193.
[5] Sun J.; Shi Z.; Liu S.; Kang Y.; Hu G.; Huangfu C.; Deng J.; Liu B. Cancer Cell International 2013 13 67.
[6] Mavandadi, F.; Pilotti, Å. Drug Discovery Today, 2006, 11, 165.

Synthesis and antibacterial activity of Levofloxacin acetate

Majid Mokaber-Esfahani*[a], Marzieh Akbarzadeh[b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Gonbad Kavous University, Gonbad Kavous, Iran.*
[b] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, 91775-1436 Mashhad, Iran.*

Abstract:

Fluoroquinolones is a wide family of antibacterial agents that are effective on gram positive and gram negative bacteria. These compounds are in four generations and levofloxacin is one example of the 3rd generation of fluoroquinolone compounds and also it is the optical S-(-) isomer of ofloxacin. Levofloxacin is an active agent against most aerobic gram-positive and gram-negative organisms. It would be used to treat infections such as respiratory tract infections, urinary tract infections, prostatitis, endocarditis and eye infections. In order to increasing the solubility of levofloxacin in water we were looking for a salt of this compound. From several salts, we choose the levofloxacin acetate as a new antibacterial agent with a high solubility in water as a solvent of biological systems. After synthesis of levofloxacin from levofloxacin Q-acid and N-methyl piperazine in thermal conditions, we synthesized the acetate salt by acetic acid in methanol/water solution. Finally antibacterial activity of this salt have been tested against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* as Gram-positive and Gram-negative bacteria respectively. The result showed that levofloxacin acetate has a good antibacterial activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Keywords: Levofloxacin; fluoroquinolones; acetate salt; gram positive and gram negative.

*Corresponding author: m_mokaber@gonbad.ac.ir

سنتز و اصلاح نانوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ و مطالعه حذف فوتوکاتالیزوری رنگ Acid Blue 7

پویا عابدی، حبیب مهری‌زاده

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

در این کار پژوهشی حذف فوتوکاتالیزوری رنگ اسید آبی ۷ (AB7) بعنوان مدلی از رنگ‌های پرمصرف صنایع توسط نانوذرات سنتزی $ZnFe_2O_4$ و اصلاح شده با La^{3+} و Cr^{3+} مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و نانو ذرات اصلاح شده $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ و $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ به روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شده و در دماهای مختلف کلسینه گردیدند. ویژگی های نانوذرات سنتز شده با روش‌های XRD و FE-SEM تعیین گردید. الگوی XRD نانوذرات سنتزی نشان داد که نانوبلورهای اسپینل $ZnFe_2O_4$ سنتزی به صورت بلورهای مکعبی با اندازه ۲۵ نانومتر می‌باشند وتصاویر میکروسکوپ FE-SEM نشان داد که ساختار فوتوکاتالیست متخلخل بوده وکمترین تجمع یافتگی را نشان می‌دهد. حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط نانوذرات اسپینل سنتزی مورد مطالعه قرارگرفت که نتایج نشان داد حذف موثر رنگ توسط فرآیند فوتوکاتالیزوری انجام می‌شود و اثر نور و کاتالیست به تنهایی در فرآیند حذف ناچیز می‌باشد. همچنین اثر اصلاح ساختار کاتالیست توسط عناصر La^{3+} و Cr^{3+} در میزان حذف مورد بررسی قرارگرفت که اثر عنصر لانتان در فعالیت قابل توجه بود. نهایتاً اثر دمای کلسیناسیون بر روی فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی و اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد بیشترین میزان حذف در دمای کلسیناسیون ۵۰۰ ^{o}C مشاهده شد. فوتوکاتالیست اسپینلی فریت روی اصلاح شده با لانتان بیشترین میزان حذف رنگ را با راندمان ۶۴٪ در زمان ۶۰ دقیقه و دمای کلسیناسیون ۵۰۰ ^{o}C نشان داد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند اکسایش پیشرفته، نانوکاتالیست‌های اسپینلی، تصفیه پساب، سل-ژل، آلاینده‌های آلی

مقدمه

آب منبع طبیعی منحصر به فردی در میان تمام منابع موجود در جهان است این ماده نقش حیاتی برای محیط‌زیست و کیفیت زندگی دارد. تقاضای مصرف آب تا سال ۲۰۵۰ تا ۴۰۰ ٪ برای مصارف صنعتی افزایش خواهد داشت. آلاینده‌های مختلفی باعث آلوده شدن منابع آبی می‌شود از جمله یون‌های فلزی سنگین، زباله‌های صنعتی، آلاینده‌های آلی مانند سموم و رنگ‌ها [۱]. رنگ‌ها یکی از عوامل اصلی آلودگی محیط‌زیست و آب-

* نویسنده مسئول: h_mehrizade@yahoo.com

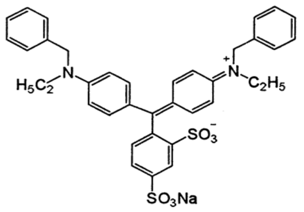
ها می‌باشند. آلودگی ناشی از رنگ از طریق تخریب اکوسیستم باعث ناپایداری محیط زیست می‌شوند. رنگ‌ها در بسیاری ازصنایع از جمله نساجی، چرم، چاپ، داروسازی و مواد شوینده استفاده می‌گردد [۳،۲]. حضور مواد رنگزا در آب باعث کاهش اکسیژن آب می‌شود و شفافیت آب را کم میکند و جلوی ورود نور خورشید و عمل فتوسنتز را می‌گیرد و ایجاد بیماری‌های مختلفی درآبزیان و سایر جانداران می‌نماید. لذا حذف مواد رنگزای آلی از پساب یکی از اولویت‌های مهم پژوهشی در هر صنعتی می‌باشد [۵،۴]. از جمله روش‌های مهم برای حذف مواد آلی رنگزا عبارتند از: روش انعقاد و لخته-سازی، استفاده از غشاها، جذب سطحی، روش‌های بیولوژیکی و غیره. در اغلب این روش‌ها انتقال از یک فاز به فاز دیگر صورت می‌گیرد ولی عمل تخریب مواد رنگی انجام نمی‌پذیرد و به دلیل ایجاد آلاینده‌های ثانویه نیازمند به تصفیه‌ی بعدی نیز می‌باشد که لزوم استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته را نمایان می‌سازد [۲]. از جمله روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به تخریب فوتوکاتالیستی اشاره نمود. در این روش تابش نور در حضور نیم رساناهایی از قبیل TiO_2، ZnO و... برای تخریب کامل آلاینده-های آلی به آب و دی‌اکسیدکربن استفاده می‌شود. از جمله مزایای فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا می‌توان به سرعت بالای تخریب آلاینده آلی، غیر انتخابی بودن آلاینده، عدم مصرف شدن نیم‌رسانا و عدم تولید آلودگی‌های جانبی اشاره نمود[۶،۳]. نیم‌رساناها با تولید رادیکال OH° که قدرت اکسید کنندگی بالایی دارند باعث تخریب آلاینده‌های آلی و تولید آب و دی اکسیدکربن می‌شوند. نیم رساناهای اکسید مضاعف فلزات بدلیل انعطاف پذیری ساختار برای اصلاح از جمله فوتوکاتالیست‌های مطرح در فرآیندهای حذف فوتوکاتالیزوری می باشند. نانوذرات اسپینلی $ZnFe_2O_4$ بدلیل کوتاه بودن انرژی شکاف باند نسبت به TiO_2 و پایین بودن نرخ باز ترکیبی الکترون-حفره و نیز خاصیت مغناطیسی برای قابلیت جمع‌آوری و استفاده مجدد از جمله فوتوکاتالیست‌های مورد توجه پژوهشگران در سالهای اخیر می‌باشد [۷]. با توجه به اهمیت کاربرد فرآیند های فوتوکاتالیزوری در تصفیه آلاینده‌های آلی خطرناک از پساب‌های صنعتی، پژوهش در زمینه سنتز فوتوکاتالیزورهای دارای فعالیت بالا از جمله اولویت‌های اصلی در پژوهش‌های کاربردی می‌باشد. در این مطالعه نانوذرات اسپینلی $ZnFe_2O_4$ به روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شده و توسط کاتیون‌هایی از قبیل لانتان و کروم اصلاح ساختاری برای افزایش راندمان حذف فوتوکاتالیزوری انجام یافت. در نهایت اثر افزودن کاتیون‌های لانتان و کروم و نیز اثر دمای کلسیناسیون فوتوکاتالیست‌های سنتزی در راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

۲ . ۱. مواد مورد استفاده :

موادشیمیایی $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، $Zn(NO_3)_3.6H_2O$، $La(NO_3)_3.6H_2O$، $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ و اسید سیتریک $(C_6H_8O_7.H_2O)$ از شرکت مرک آلمان و رنگ اسید آبی ۷ بعنوان یکی از رنگ‌های پرمصرف نساجی از شرکت یوهایو چین خریداری شد. مشخصات رنگ در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ : مشخصات رنگ مورد استفاده

اسم رنگ	فرمول مولکولی و شکل $C_{37}H_{35}N_2NaO_6S_2$	وزن مولکولی
Acid Blue 7		690.805g/mol

۲. ۲. سنتز نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و اصلاح شده با La و Cr

نانوذرات $ZnFe_2O_4$، $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ و $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ با روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شدند. $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Zn(NO_3)_3.6H_2O$ با نسبت ۱ به ۲ در آب مقطر حل و در دمای ۷۰°C به مدت ۲۰ دقیقه بهم زده شدند. سپس اسید سیتریک به محلول مذکور اضافه و دمای محلول برای تبخیر آب به ۹۰°C افزایش داده شد. بعد از ۲ ساعت آب محلول تبخیر شد و محلول حالت ژل به خود گرفت. در ادامه دمای سیستم به ۲۰۰ °C افزایش داده شد تا مواد آلی موجود در ساختار سوخته و خاکستر قهوه‌ای رنگ ایجاد شود. در دو کاتالیست اصلاح شده $ZnFe_{2-x}La_xO_4$ و $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ (x=0.2) هم عناصر $La(NO_3)_3.6H_2O$ و $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ همزمان با اضافه شدن آهن و روی به محلول ابتدایی اضافه شدند. در انتها خاکستر قهوه‌ای حاصل از سنتزهای صورت گرفته در دماهای ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰°C کلسینه شدند [۷و۸].

۲. ۳. فرآیند حذف فوتوکاتالیزوری

فرآیند حذف فوتوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر و در حضور لامپ ۸ وات UV مورد بررسی قرار گرفت. محلول آبی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر به غلظت ۲۰ppm از رنگ مورد نظر تهیه شد. مقدار ۰/۵گرم از کاتالیست‌های سنتز شده به محلول اضافه گردید. فرآیند حذف فوتوکاتالیستی از طریق روشن شدن لامپ UV شروع شده و در فواصل مختلف از محلول نمونه‌برداری صورت گرفت. میزان رنگ باقیمانده در هر زمان با دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید و از طریق نمودار کالیبراسیون به غلظت تبدیل شد. عملکرد حذف فوتوکاتالیستی با محاسبه‌ی میزان کارایی حذف فوتوکاتالیستی رنگ به عنوان تابعی از زمان طبق معادله ی زیر مورد بررسی قرار گرفت.

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

C_0 غلظت اولیه ی محلول، C_t غلظت باقیمانده‌ی رنگ در محلول در زمان‌های مختلف و X راندمان حذف رنگ می‌باشد.

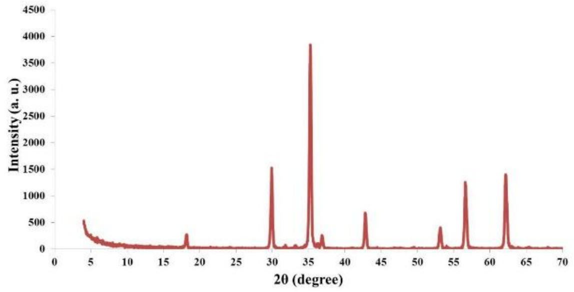
۲. ٤. تعیین خصوصیات نانوذرات سنتز شده

اندازه بلوری و فاز بلوری نانوذرات $ZnFe_2O_4$, $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$, $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ سنتز شده توسط الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شد. مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات نیز به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) تعیین گردید.

۳. نتایج و بحث

۳. ۱. الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$

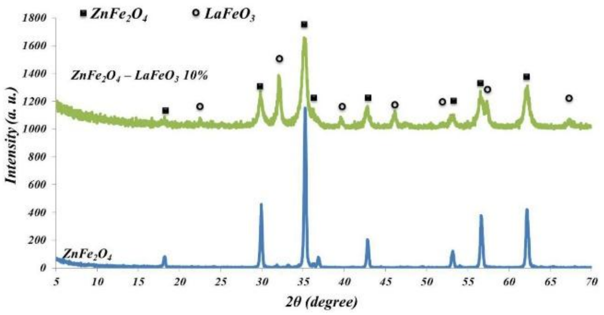
شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی را نشان می دهد. مطابق شکل، وجود پیک‌های۱۸/۳ ، ۲۸/۹ ، ۳۵/۳ ، ۳۷/۱ ، ۴۳، ۵۳/۲ ، ۵۶/۸ ، ۶۲/۳ بیانگر تشکیل نانو بلورهای $ZnFe_2O_4$ در فاز مکعبی می‌باشد. با استفاده از فرمول دبای-شرر میانگین اندازه نانو بلورهای سنتزی درحدود ۲۵ نانومتر محاسبه شد [۸].



شکل ۱ : الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$

شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی اصلاح شده با کاتیون La^{3+} را نشان می دهد که پیک‌های متمایزی مرتبط با وجود ساختار پروسکیتی $LaFeO_3$ وجود دارد. لذا بخشی از La

در کنار ساختار اصلاح شده اسپینلی $ZnFe_2O_4$ ایجاد ترکیب $LaFeO_3$ را بصورت کامپوزیت نموده است[۱۰].

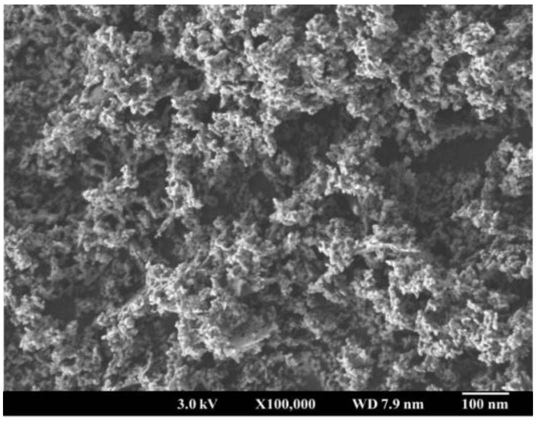


شکل ۲: الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$

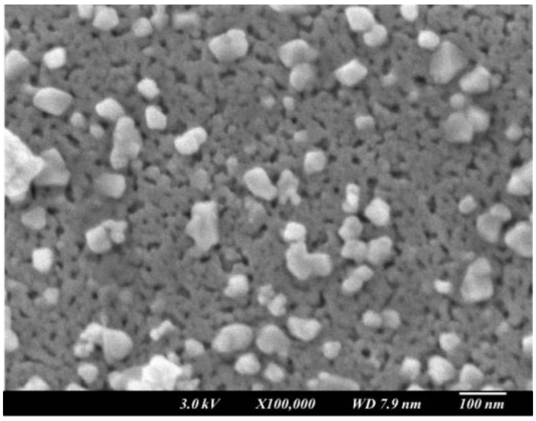
۳. ۲. تصاویر FE-SEM نانوذرات سنتزی

شکل ۳ تصویر FE-SEM مربوط به $ZnFe_2O_4$ سنتزی را نشان می‌دهد. مطابق شکل، کاتالیست سنتزی ذراتی در مقیاس نانو و بصورت متخلخل با تجمع یافتگی کم را نشان می دهد. تجمع یافتگی کم و ساختار متخلخل نانوذرات سنتزی باعث بهبود جذب نور توسط نانوذرات سنتزی می‌شود [۸].

تصویر FE-SEM نانوذرات $ZnFe_2O_4$ اصلاح شده با لانتانیم در شکل ۴ ارائه شده است. همانطوریکه مشاهده می شود نقاط سفید که به احتمال زیاد مربوط به نانوذرات $LaFeO_3$ می‌باشد بر روی ذرات ریز و متخلخل $ZnFe_2O_4$ دیده می شود.



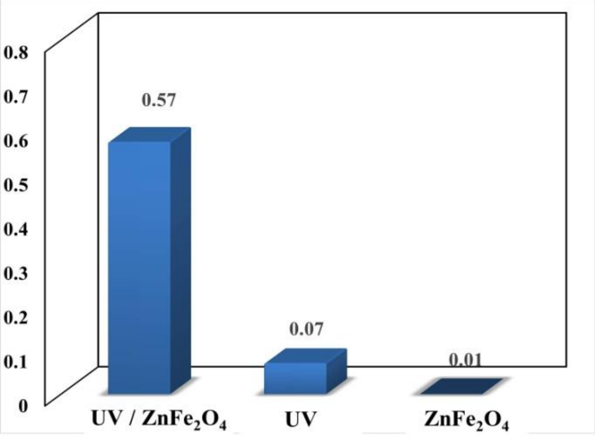
شکل ۳: تصویر FE-SEM ذرات $ZnFe_2O_4$



شکل ٤: تصویر FE-SEM ذرات$ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$

۳. ۳. اثر نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و تابش روی حذف فوتوکاتالیزوری AB7

شکل ۵ اثر همزمان و جداگانه نور و فوتوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ را برروی حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵ اثر هرکدام از عوامل یعنی کاتالیست و نور UV به تنهایی بسیار ناچیز است و قرار گرفتن این دوعامل در کنار هم باعث حذف فوتوکاتالیزوری با راندمان بالا می‌شود. بازده حذف فوتوکاتالیستی بالا درفرآیند حذف $UV/ZnFe_2O_4$ عمدتاً به دلیل فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات $ZnFe_2O_4$ می‌باشد. در حضور نور UV برای فوتوکاتالیست انرژی کافی برای تحریک الکترون‌ها و انتقال الکترون به باند رسانش و ایجاد الکترون-حفره به وجود می‌آید که به طبع آن باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و حفره‌های مثبت می‌شود که موجب تخریب آلاینده‌ی مورد نظر می‌شود [۸]. باتوجه با شکل ۵ راندمان حذف رنگ توسط تنها کاتالیست به میزان ۷٪ می‌باشد که بخاطر جذب سطحی رنگ بر روی کاتالیست هست. همچنین حذف بسیار ناچیز رنگ توسط نور به تنهایی نیز بخاطر فوتولیز می‌باشد.



شکل۵ : بررسی اثر همزمان و جداگانه نور و فوتوکاتالیست بر روی راندمان حذف رنگ AB7

فرآیندهای حذف فوتوکاتالیزوری بر اساس معادلات شیمیایی زیر انجام می‌گیرد.[۸].

$ZnFe_2O_4 + h\nu \rightarrow ZnFe_2O_4\,(h^+_{VB}) + (e^-_{CB})$ (1)

$O_2 + ZnFe_2O_4\,(e^-_{CB}) \rightarrow O_2^{\circ -}$ (2)

$O_2^{\circ -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\circ}$ (3)

$Ho_2^{\circ} + O_2^{-\circ} \rightarrow HO_2^- + O_2$ (4)

$2HO_2^{\circ} \rightarrow O_2 + H_2O_2$ (5)

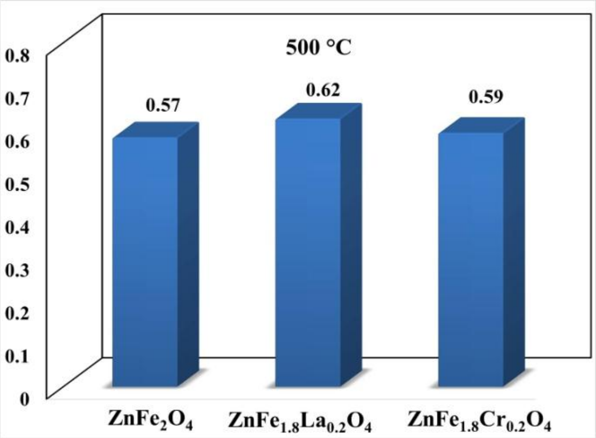
$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\circ}$ (6)

$H_2O_2 + e^-_{CB} \rightarrow OH^- + OH^{\circ}$ (7)

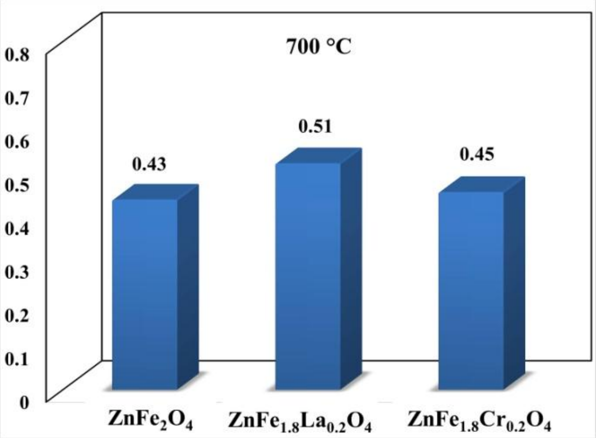
$OH^{\circ}\ \&\ O_2^{\circ} + \text{pollutant} \rightarrow CO_2 + H_2O$ (8)

۳. ٤. مطالعه اثر اصلاح فوتوکاتالیست و دما کلسیناسیون بر روی راندمان حذف AB7

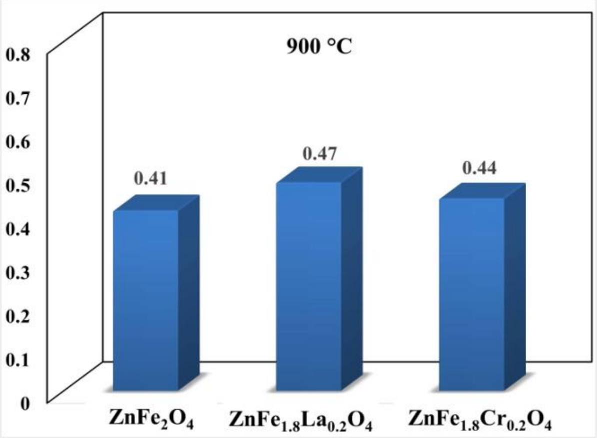
شکل‌های ۶، ۷ و۸ راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورهای $ZnFe_2O_4$ و گونه‌های اصلاح شده با لانتان و کروم را در دماهای کلسیناسیون ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ ℃ نشان می‌دهد. در هر سه دمای کلسیناسیون مورد مطالعه، نتایج نشان می‌دهد که افزودن La و Cr به ساختار باعث افزایش راندمان حذف فوتوکاتالیزوری شده است که دلیل این می‌تواند کاهش بازترکیبی الکترون-حفره با افزودن کاتیون‌های مذکور به ساختار $ZnFe_2O_4$ باشد [۹]. همچنین دماهای مختلف کلسیناسیون کاتالیست‌های سنتزی نشان می‌دهد که افزایش دمای کلسیناسیون باعث کاهش راندمان حذف شده است. اگرچه با افزایش دمای کلسیناسیون ساختارهای بلوری خالص‌تر می‌شود ولی با افزایش دمای کلسیناسیون تجمع یافتگی در ساختارهای بیشتر شده و میزان سطح کاتالیست را کم می کند که باعث کاهش راندمان حذف فوتوکاتالیزوری در دماهای بالا کلسیناسیون می گردد [۱۰].



شکل ٦ : راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورها در دمای ℃ ۵۰۰



شکل ۷ : راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورها در دمای ℃ ۷۰۰



شکل۸: راندمان حذف فوتوکاتالیزوری رنگ AB7 توسط فوتوکاتالیزورها در دمای ۹۰۰ °C

٤. نتیجه گیری

در این کار پژوهشی نانوذرات همگن $ZnFe_2O_4$ به صورت مزوحفره با اندازه میانگین بلور ۲۵ نانومتر با استفاده از روش سل –ژل خوداحتراقی سنتز شد. نانوذرات سنتز قابلیت حذف رنگ اسید آبی ۷ را بعنوان نمونه ای از رنگ های پرمصرف صنعتی را داشت. اثر افزودن کاتیون‌هایی مثل لانتان و کروم نشان داد که اصلاح فوتوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ توسط این کاتیون ها باعث افزایش راندمان حذف گردید که بیشترین میزان حذف در کاتالیست سنتز شده با لانتان مشاهد گردید. همچنین اثر دماهای مختلف کلسیناسیون بر روی میزان راندمان حذف فوتوکاتالیزوری نشان داد که بیشترین راندمان حذف کاتالیست-های سنتزی در دمای ۵۰۰ °C می‌باشد.

منابع

[1] Singh, P.; Shandilya, P.; Raizada, P., Sudhaik, A.; Rahmani-Sani, A.; Hosseini, A., Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification: Arabian Journal of Chemistry, 2018, XXX: XXX-XXX.

[2] Li, Wei.; Mu, Bingnan.; Yang,Yiqi.: Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. Bioresource Technology Volume 277, April 2019, Pages 157-170

[3] Kumar,Vikranta.; BalenduShekhar, Giria.; Nadeem, Raza.; Kangkan, Roya.; Ki-Hyun, Kimd,; Birendra Nath, Raia.; Ram Sharan, Singha.: Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges Bioresource Technology Volume 253, April 2018, Pages 355-367.

[4] Ahmer Ali, Siyala.; Muhammad Rashid, Shamsuddina.; Muhammad Irfan, Khana.; Nurul Ekmi, Rabata.; Muhammad, Zulfiqara.; Zakaria, Mana.; John, Siamec.; Khairun Azizi, Azizlia.: A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. Journal of Environmental Management 224 (2018) 327–339.

[5] Bhaskar, Bethi.; Shirish H, Sonawane.; Bharat A, Bhanvase.; Sarang, Gumfekar.: Nanomaterials based Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: A review. Chemical Engineering and Processing: Process Intens0ification Volume 109, November 2016, Pages 178-189.

[6] Xie, Shan.; Ke, Ouyang.; Lao, Yueming.; He, Peihao.; Qun, Wangb.; Heterostructured $ZnFe_2O_4/TiO_2$ nanotube arrays with remarkable visible-light photoelectrocatalytic performance and stability: Journal of Colloid and Interface Science Volume 493, 1 May 2017, Pages 198-205.

[7] Masoudpanah, S.M; Derakhshani. M.; Mirkazemi, S.M.; Seyyed Ebrahimi, S.A.; Structure and magnetic properties of La substituted ZnFe2O4 nanoparticles synthesized by sol gel autocombustion method: Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 370, December 2014, Pages 122-126.

[8] Mehrizadeh, Habib.; Niaei, Aligholi.; Tseng, Hui-Hsin.; Salari, Dariush.; Khataee, Alireza., Synthesis of ZnFe2O4 nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Volume 332, 1 January 2017, Pages 188-195

[9] saumitra, N.; Meenal, V.; Priyanka, S.; Priti, A.; Sadhana, S.; Nitin, K.: Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO3 perovskite: International Journal of Hydrogen Energy .Volume 37, Issue 13, July 2012, Pages 10451-10456

[10] FaycalAtitar, M.; Ismail,A.A; Al_Sayari, S.A.; Bahnemann, Detlef,; Afanasev, D.; emeline, A.V.: Mesoporous.Tio2nanocrystals as efficient photocalalysts: Impact of calcination temperature and phasa transformation on photocatalytic performance: Chemical Engineering Journal .Volume 264, 15 March 2015, Pages 417-424

Synthesis and modification of $ZnFe_2O_4$ nanocatalyst and study the photocatalytic removal Acid Blue 7 dye

Pouya Abedi, **Habib Mehrizadeh***

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

Abstract

In this research, photocatalytic removal of acid blue7 dye (AB7) as a model of high consumption industrial dyes was studied by synthesized $ZnFe_2O_4$ nanoparticles and modified $ZnFe_2O_4$ with La^{3+} and Cr^{3+}. $ZnFe_2O_4$ nanoparticles and modified Nanoparticles $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ and $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ were synthesized by auto combustion sol-gel method and calcined at different temperatures. The synthesized nanoparticles were characterized by XRD and FE-SEM techniques. The XRD pattern of prepared nanocrystals showed that $ZnFe_2O_4$ spinel formed in cubic structure and the mean crystallite size was about 25 nm, and FE-SEM image showed that prepared photocatalyst were in nanoscale with low aggregation and porous structure. The photocatalytic removal of the AB7 dye was studied by synthetsized spinel nanoparticles, which resulted in the effective removal of the AB7 by photocatalytic process, and the effect of light and catalyst individually is insignificant in the process of elimination. Also, the effects of modification of catalyst structure by La3+ and Cr3+ on the removal efficiency were investigated, which showed the significant effect of lanthanum. Finally, the effects of calcination temperature on the photocatalytic removal process of synthesized and modified $ZnFe_2O_4$ nanoparticles were investigated. The results showed that the maximum removal rate at calcination temperature was 500°C. The lanthan-modified Zinc Ferrite spinel photocatalyst showed the highest removal effeciency about 64% at 60 minutes of irradiation time and calcination temperature of 500°C.

Keywords: Advanced oxidation process, Spinel nanocatalysts, Waste water treatment, Sol-gel, Organic pollutants

*Corresponding author: h_mehrizade@yahoo.com

حذف سونوکاتالیستی ماده رنگزای Acid Blue R از آب‌های آلوده توسط نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتز و اصلاح شده

پویا عابدی، حبیب مهری‌زاده*
گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

در این مطالعه نانوذرات اسپینلی فریت روی به روش سل-ژل خود احتراقی سنتز شد و برای اصلاح فعالیت کاتالیستی آن کاتیون‌ها Cr^{3+} و La^{3+} به ساختار $ZnFe_2O_4$ دوپه شد و نانوکاتالیست‌ها با فرمولاسیون $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ و $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ سنتز گردید. نانوذرات سنتزی در دماهای مختلف جهت بررسی تغییر فعالیت کلسینه شد. خصوصیات نانوکاتالیست های سنتزی با الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوب الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) گردید. الگوی XRD نانوذرات سنتزی نشان داد که نانوبلورهای اسپینل $ZnFe_2O_4$ سنتزی به صورت بلورهای مکعبی با اندازه ۲۵ نانومتر می‌باشند و تصاویر FE-SEM نشان داد که مورفولوژی ذرات سنتزی در مقیاس نانو و متخلخل بوده وکمترین تجمع یافتگی را نشان می‌دهد. از نانوذرات سنتزی بعنوان نیم‌رسانا با شکاف باند کوچک برای حذف سونوکاتالیستی ماده رنگزای آلی اسید آبی R (ABR) بعنوان مدلی از رنگ های آزو پرمصرف در صنایع رنگرزی استفاده شد. نتایج نشان داد حذف موثر رنگ توسط فرآیند سونوکاتالیستی انجام می‌شود و اثر امواج التراسونیک و نانوکاتالیست به تنهایی در فرآیند حذف ناچیز می‌باشد. همچنین اثر اصلاح ساختار کاتالیست توسط عناصر La^{3+} و Cr^{3+} در میزان حذف سونوکاتالیستی نشان داد اثر عنصر لانتان در افزایش فعالیت سونوکاتالیست فریت روی قابل توجه بود. اثر دمای کلسیناسیون بر روی فرآیند حذف سونوکاتالیزوری نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی و اصلاح شده نشان داد که بیشترین میزان حذف در دمای کلسیناسیون $۵۰۰ ^{o}C$ مشاهده شد. نانوذرات اسپینلی فریت روی اصلاح شده با لانتان که در $۵۰۰ ^{o}C$ کلسینه شده بود بیشترین میزان حذف سونوکاتالیستی رنگ ABR به غلظت ۲۰ ppm را با راندمان ۸۰٪ در زمان ۱۰ دقیقه نشان داد.

واژه‌های کلیدی : فرآیندهای اکسایش پیشرفته، اکسیدهای فلزی مختلط، فرایند سونوکاتالیزوری ، نانوفناوری، سل-ژل، آلاینده‌های آلی رنگزا

مقدمه

صنعت نساجی یکی از مهم‌ترین بخش‌های اقتصاد هر کشوری می‌باشد [۱]. با این حال صنعت نساجی تولید کننده‌ی فاضلاب و پساب حاوی رنگ‌های پایدار، فلزات سنگین، ضدعفونی کننده ها، حلال ها و غیره است [۲و۳]. در میان آلاینده‌های مختلف رنگ‌ها به علت ویژگی‌هایی که دارند مانند سمیت بالا که باعث ایجاد مشکلات پوستی، تنفسی و حتی جهش‌زایی و ایجاد سرطان از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند [۳و۴]. علاوه بر این

رنگ‌ها غیر از صنعت نساجی از زمان انقلاب صنعتی در قرن ۱۸ میلادی، افزایش چشمگیر فعالیت‌های صنعتی و ظهور صنایع مختلف از جمله چرم، لوازم آرایشی و بهداشتی کاغذ، پلاستیک، لاستیک، فرآوری مواد غذایی، چاپ و تولید رنگ که محصولات جانبی ناخواسته آن‌ها در رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و دریاها سرازیر شده بود به عنوان آلودگی و مشکل جهانی معرفی شد [۵و ۶]. تاکنون روش‌های متعددی برای تصفیه آب‌های آلوده به رنگ پیشنهاد شده مانند جذب ،تخریب بیولوژیکی، ته نشینی، فیلترهای غشایی، انعقاد شیمیایی و غیره [۷-۱۰]. با این حال این روش‌ها برای تصفیه‌ی فاضلاب و پساب‌های حاوی رنگ‌های صنعتی گران و ناکارآمد می‌باشند. اخیراً محققان بر روی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند فرآیندهای سونوکاتالیستی و فوتوکاتالیستی تمرکز کرده‌اند [۱۱]. نیم رساناها با تولید رادیکال OH° که قدرت اکسیدکنندگی بالایی دارند باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند در طول این فرآیندها رنگ مورد نظر به محصولات بی ضرر مانند آب و دی اکسیدکربن تبدیل می‌شود [۱۲]. ABR جز رنگ‌های اسیدی و از خانواده‌ی رنگ‌های آزو می‌باشد. رنگ‌های آزو حدود ۷۰٪ رنگ‌های تولیدی صنعتی را شامل می‌شوند که به دلیل پایداری این گروه از رنگ‌ها فقط ۱۵٪ آن تخریب و باقیمانده به وسیله‌ی پساب کارخانه‌ها وارد محیط زیست می‌شود [۱۳]. نانوذرات اسپینلی $ZnFe_2O_4$ بدلیل کوتاه بودن انرژی شکاف باند نسبت به TiO_2 و پایین بودن نرخ باز ترکیبی الکترون-حفره و نیز خاصیت مغناطیسی برای قابلیت جمع‌آوری و استفاده مجدد از جمله سونوکاتالیست های مورد توجه پژوهشگران در سالهای اخیر می‌باشد[۱۴]. در این پژوهش از نانوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ برای حذف سونوکاتالیستی رنگ ABR استفاده شد. مهم‌ترین مرحله در فرآیند سونوکاتالیستی تشکیل جفت های الکترون- حفره می‌باشد. تشکیل جفت های الکترون- حفره نیازمند تامین انرژی بین لایه ی ظرفیت و لایه‌ی رسانش است. برای پساب دارای غلظت بالای آلاینده‌ها آلی دارای شفافیت کم یا عدم شفافیت، تکنولوژی فتوکاتالیست تأثیری زیادی ندارد . از جمله مزایای فرآیند سونوکاتالیستی می‌توان به استفاده از این فرآیند برای فاضلاب هایی که توانایی نفوذ نور در آن محدود است مانند فاضلاب‌های رنگی اشاره کرد در چنین فاضلاب‌هایی نفوذ امواج فراصوت تا عمق ۲۵ تا ۳۰ متر قابل ملاحظه است [۱۵]. در این پژوهش از نیم رسانای اکسید مضاعف روی فریت $ZnFe_2O_4$ وگونه های اصلاح شده ی آن برای حذف رنگ ABR به صورت اکسیداسیون سونوکاتالیستی استفاده شد. نیم رساناهای اکسید مضاعف فلزات بدلیل انعطاف‌پذیری ساختار برای اصلاح از جمله کاتالیست‌های مطرح در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشند.

بخش تجربی

۲. ۱. مواد مورد استفاده :

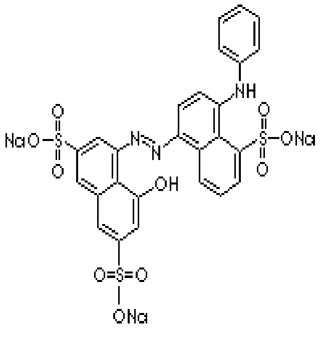
موادشیمیایی $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، $Zn(NO_3)_3.6H_2O$, $La(NO_3)_3.6H_2O$، $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ و اسید سیتریک $(C_6H_8O_7.H_2O)$ از شرکت مرک آلمان و رنگ ABR بعنوان یکی از رنگ‌های پرمصرف نساجی از شرکت یوهایو چین خریداری شد. مشخصات رنگ در جدول ۱ ارائه شده است.

دستگاه التراسونیک به کار برده شده در این پژوهش مدل (VGT-173) ساخت کشور کره‌جنوبی می‌باشد که در فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و توان خروجی ۱۲۰ وات می‌باشد.

۲. ۲. سنتز نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و اصلاح شده با La و Cr

نانوذرات $ZnFe_2O_4$ ، $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ و $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ با روش سل-ژل خوداحتراقی سنتز شدند. $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, $Zn(NO_3)_3.6H_2O$ با نسبت ۱ به ۲ در آب مقطر حل و در دمای ۷۰°C به مدت ۲۰ دقیقه بهم زده شدند. سپس اسید سیتریک به محلول مذکور اضافه و دمای محلول برای تبخیر آب به ۹۰°C افزایش داده شد. بعد از ۲ ساعت آب محلول تبخیر شد و محلول حالت ژل به خود گرفت. در ادامه دمای سیستم به ۲۰۰ °C افزایش داده شد تا مواد آلی موجود در ساختار سوخته و خاکستر قهوه‌ای رنگ ایجاد شود. در دو کاتالیست اصلاح شده $ZnFe_{2-x}La_xO_4$ و $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ (x=0.2) هم عناصر $La(NO_3)_3.6H_2O$ و $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ همزمان با اضافه شدن آهن و روی به محلول ابتدایی اضافه شدند. در انتها خاکستر قهوه‌ای حاصل از سنتزهای صورت گرفته در دماهای ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰°C کلسینه شدند[۱۶ –۱۷].

جدول ۱ : مشخصات رنگ اسید آبی R

اسم رنگ	فرمول مولکولی و شکل $C_{26}H_{19}N_3O_{10}S_3$	وزن مولکولی
Acid Blue R		٦٢٩/٦g/mol

۲. ۳. فرآیند حذف سونوکاتالیستی

فرآیند حذف سونوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته به حجم ۲۰۰میلی‌لیتر و به وسیله‌ی امواج التراسونیک مورد بررسی قرار گرفت. محلول آبی به حجم ۱۰۰ میلی لیتر به غلظت ۲۰ppm از رنگ مورد نظر تهیه شد در این مرحله متغیرهایی از جمله اصلاحات ایجاد شده در کاتالیست و دمای کلسیناسیون مورد بررسی قرار گرفت. مقدار ۰/۵گرم از کاتالیست‌های سنتز شده و اصلاح شده به محلول اضافه شد تا فرآیند حذف رنگ شروع شود. فرآیند حذف سونوکاتالیستی از طریق روشن شدن دستگاه التراسونیک شروع شده ($US/ZnFe_2O_4$) و در دقیقه ۱۰ از محلول نمونه‌برداری صورت گرفت. میزان رنگ باقیمانده در هر زمان با دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین گردید و از طریق نمودار کالیبراسیون به غلظت تبدیل شد. عملکرد حذف سونوکاتالیستی با محاسبه‌ی میزان کارایی حذف سونوکاتالیستی رنگ به عنوان تابعی از زمان طبق معادله ی زیر مورد بررسی قرار گرفت.

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

C_0 غلظت اولیه‌ی محلول، C_t غلظت باقیمانده‌ی رنگ در محلول در زمان‌های مختلف و X بیانگر درصد راندمان حذف رنگ می‌باشد.

۲. ٤. تعیین خصوصیات نانوذرات سنتز شده

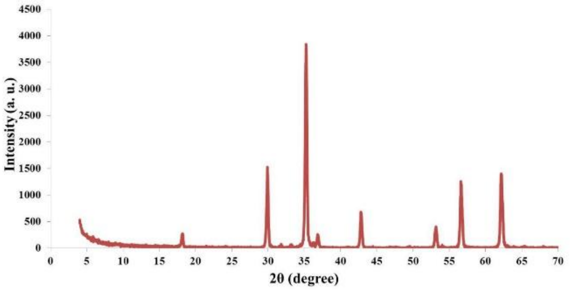
اندازه بلوری و فاز بلوری نانوذرات $ZnFe_2O_4$ $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ ، $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ سنتز شده توسط الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)تعیین شد. مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات نیز به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) تعیین گردید.

۳. نتایج و بحث

۳. ۱. الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$

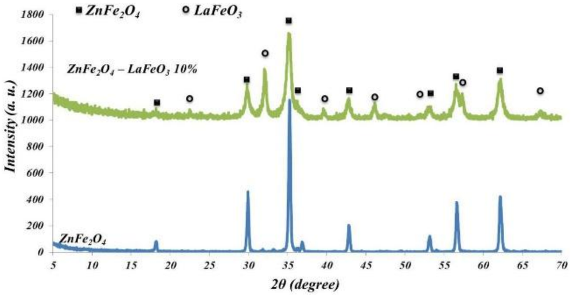
شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی را نشان می دهد. مطابق شکل، وجود پیک‌های۱۸/۳ ، ۲۸/۹ ، ۳۵/۳ ، ۳۷/۱ ،

۴۳، ۵۳/۲، ۵۶/۸ ، ۶۲/۳ بیانگر تشکیل نانو بلورهای $ZnFe_2O_4$ در فاز مکعبی می‌باشد. با استفاده از فرمول دبای–شرر میانگین اندازه نانو بلورهای سنتزی درحدود ۲۵ نانومتر محاسبه شد [۱۶].



شکل ۱: الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$

شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_2O_4$ سنتزی اصلاح شده با کاتیون La^{3+} را نشان می دهد که پیک‌های متمایزی مرتبط با وجود ساختار پروسکیتی $LaFeO_3$ وجود دارد. لذا بخشی از La در کنار ساختار اصلاح شده اسپینلی $ZnFe_2O_4$ ایجاد ترکیب $LaFeO_3$ را بصورت کامپوزیت نموده است [۱۸].

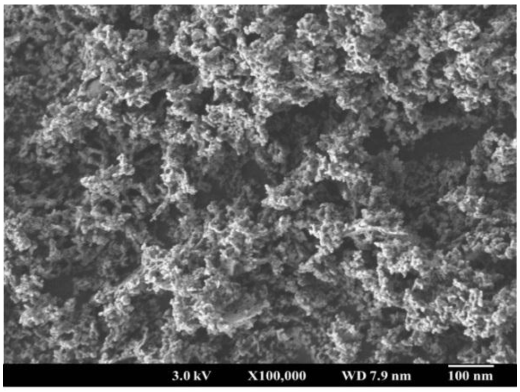


شکل ۲: الگوی XRD نانوذرات $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$

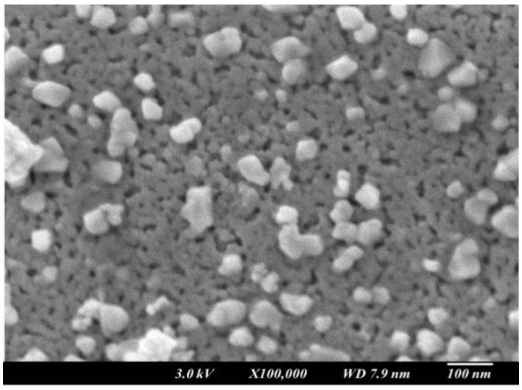
۳. ۲. تصاویر FE-SEM نانوذرات سنتزی

شکل ۳ تصویر FE-SEM مربوط به $ZnFe_2O_4$ سنتزی را نشان می‌دهد. مطابق شکل، کاتالیست سنتزی ذراتی در مقیاس نانو و بصورت متخلخل با تجمع یافتگی کم را نشان می دهد. تجمع یافتگی کم و ساختار متخلخل نانوذرات سنتزی باعث بهبود جذب امواج فراصوت توسط نانوذرات سنتزی می‌شود [۱۶].

تصویر FE-SEM نانوذرات $ZnFe_2O_4$ اصلاح شده با لانتانیم در شکل ۴ ارائه شده است. همانطوریکه مشاهده می شود نقاط سفید که به احتمال زیاد مربوط به نانوذرات $LaFeO_3$ می‌باشد بر روی ذرات ریز و متخلخل $ZnFe_2O_4$ دیده می‌شود.



شکل ۳: تصویر FE_SEM ذرات $ZnFe_2O_4$

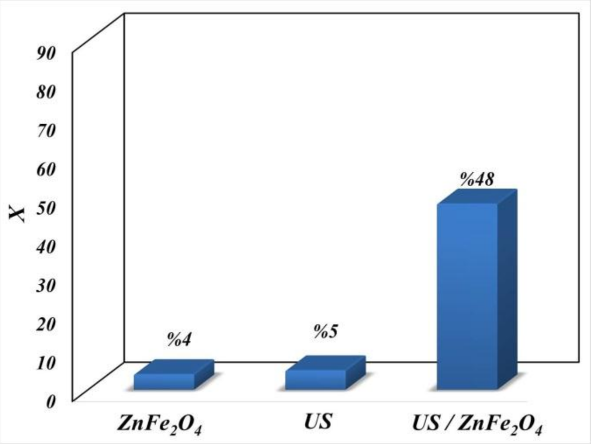


شکل ٤: تصویر FE_SEM ذرات$ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$

۳. ۳. اثر نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و امواج فراصوت روی حذف سونوکاتالیستی ABR

پس از سنتز نانو ذرات , $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$, $ZnFe_2O_4$ $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ و همچنین تعیین مشخصات آن‌ها فرآیند اکسیداسیون سونولیز (بدون حضورنانوذرات) و فرآیند

اکسیداسیون سونوکاتالیستی درحضور نانوذرات سنتزی برای حذف رنگ ABR مورد مطالعه قرارگرفت که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. مطابق شکل ۵ میزان جذب آلاینده بر سطح کاتالیست درحدود ۴٪ و اثر سونولیز نیز به تنهایی ۵٪ می-باشد که ناچیز است. در این مطالعه فرآیند سونوکاتالیستی $(US/ZnFe_2O_4)$ دارای راندمان ۴۸٪ در زمان ۱۰دقیقه برای کاتالیست مدنظر که در دمای ۵۰۰ °C کلسینه شده می‌باشد.



شکل۵ : بررسی اثر همزمان و جداگانه فراصوت و کاتالیست بر روی راندمان حذف رنگ ABR

مکانیسم حذف رنگ طی فرآیند سونوکاتالیستی به صورت زیر می‌باشد و [۱۹ و ۱۵]

$US \rightarrow$ light or energy (1)

$ZnFe_2O_4 + US \rightarrow ZnFe_2O_4(h^+_{VB}) + (e^-_{CB})$ (2)

$ABR + US \rightarrow ABR^*$ (3)

$O_2 + ZnFe_2O_4\,(e^-_{CB}) \rightarrow O_2^{\circ -}$ (4)

$ABR^* + O_2 \rightarrow O_2^{\circ -} + HO_2^{\circ}$ (5)

$2O_2^{\circ -} + 2H_2O \rightarrow 2H_2O_2 + O_2$ (6)

$O_2^{\circ -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\circ}$ (7)

$HO_2^{\circ} + O_2^{-\circ} \rightarrow Ho_2^- + O_2$ (8)

$2HO_2^{\circ} \rightarrow O_2 + H_2O_2$ (9)

$H_2O_2 + US \rightarrow 2OH^{\circ}$ (10)

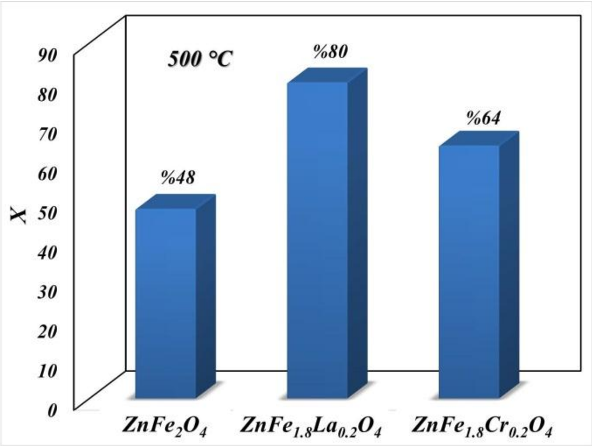
$H_2O_2 + e^-_{CB} \rightarrow OH^- + OH^{\circ}$ (11)

$H_2O + h^+ \rightarrow OH^{\circ} + H^+$ (12)

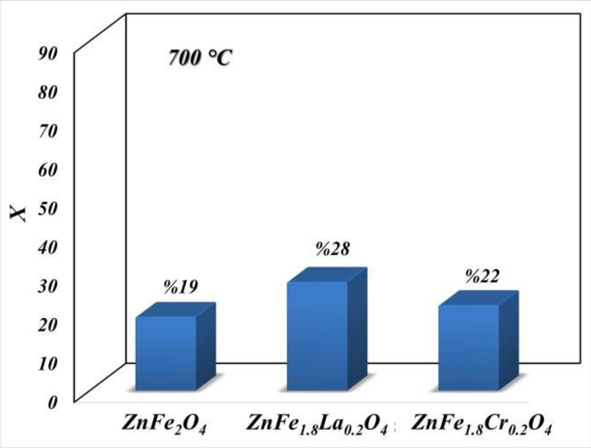
$OH^{\circ} + O_2^{\circ}$ + pollutant $= CO_2 + H_2O$ (13)

۳. ٤. مطالعه اثر اصلاح سونوکاتالیست و دما کلسیناسیون بر روی راندمان حذف ABR

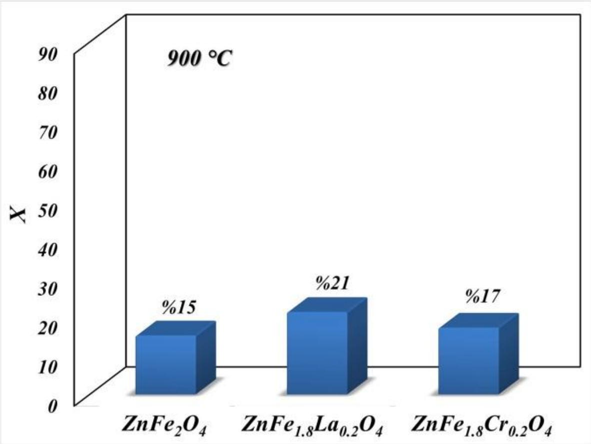
شکل‌های ۶، ۷ و۸ راندمان حذف سونوکاتالیستی رنگ ABR توسط سونوکاتالیست های $ZnFe_2O_4$ و گونه‌های اصلاح شده با لانتان و کروم را در دماهای کلسیناسیون ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰°C نشان می‌دهد. در هر سه دمای کلسیناسیون مورد مطالعه، نتایج نشان می‌دهد که افزودن La و Cr به ساختار باعث افزایش راندمان حذف سونوکاتالیستی شده است که دلیل این می‌تواند کاهش بازترکیبی الکترون–حفره با افزودن کاتیون‌های مذکور به ساختار $ZnFe_2O_4$ باشد [۱۸]. همچنین دماهای مختلف کلسیناسیون کاتالیست‌های سنتزی نشان می‌دهد که افزایش دمای کلسیناسیون باعث کاهش راندمان حذف شده است. اگرچه با افزایش دمای کلسیناسیون ساختارهای بلوری خالص‌تر می‌شود ولی با افزایش دمای کلسیناسیون تجمع یافتگی در ساختارهای بیشتر شده و میزان سطح کاتالیست را کم می کند که باعث کاهش راندمان حذف سونوکاتالیستی در دماهای بالا کلسیناسیون می گردد [۲۰].



شکل۶ : راندمان حذف سونوکاتالیست رنگ ABR برای کاتالیست‌های کلسینه شده در ۵۰۰℃



شکل۷ : راندمان حذف سونوکاتالیست رنگ ABR برای کاتالیست‌های کلسینه شده در ۷۰۰℃



شکل۸ : ن راندمان حذف سونوکاتالیست رنگ ABR برای کاتالیست-های کلسینه شده در ۹۰۰℃

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه نانوذرات مزوحفره $ZnFe_2O_4$ با مورفولوژی همگن با اندازه میانگین بلور ۲۵ نانومتر به روش سل –ژل خوداحتراقی سنتز شد. نانوذرات سنتز قابلیت حذف سونوکاتالیزوری رنگ ABR را داشت. اثر دوپه کردن کاتیون هایی مثل لانتانیم و کروم بر ساختار نانوذرات فریت روی سنتزی نشان داد که اصلاح سونوکاتالیست $ZnFe_2O_4$ توسط این کاتیون‌ها باعث افزایش راندمان فعالیت گردید که بیشترین میزان فعالیت سونوکاتالیزوری برای فریت روی دوپه شده با لانتانم مشاهده گردید. همچنین اثر دماهای مختلف کلسیناسیون بر روی راندمان فعالیت سونوکاتالیزوری نشان داد که با افزایش دمای کلسیناسیون راندمان حذف سونوکاتالیزوری کاهش می-یابد و بیشترین راندمان حذف کاتالیست‌های سنتزی در دمای ۵۰۰ °C می‌باشد. نهایتاً بهترین فعالیت سونوکاتالیزوری برای حذف رنگ ABR با غلظت ۲۰ppm برای کاتالیست $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ کلسینه شده در دمای ۵۰۰ C^o در ۱۰ دقیقه به میزان ۸۰ ٪ حاصل گردید.

منابع

[1] Bilinska, L.; Gmurek, M.; Ledakowicz, S.: Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs Biodegradability, toxicity and cost assessment, Chemical Engineering Journal. 2016, 306: 550-559.

[2] Holkar, C.R.; Jadhav, A.J.; Pinjari, V.; Mahamuni, N.M.; Pandit, A.B.: A critical review on textile wastewater treatments: Possible Journal of Environmental Management, 2016, 182: 351-366.

[3] Hadj, D.B.; Zelal, I.; Arikan, E.B.; Bouras,N.: Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi: Biochemical Engineering Journal. 2019,146:150-159.

[4] Rawat, D.; Sharma, R.S.; Karmakar, S.; Arora, L.S.; Mishra,V.; Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye: Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018, 148 :528–537.

[5] Mahmoodi, N.M.: Nickel ferrite nanoparticle: synthesis, modification by surfactant and dye removal ability, Water, Air, & Soil Pollution. 2013, 224 : 1419-1421.

[6] Mahmoodi, N.M.: Synthesis of core–shell magnetic adsorbent nanoparticle and selectivity analysis for binary system dye removal, J. Ind. Eng. Chem. 2014, 20 : 2050-2058.

[7] Singh, K.; Arora, S.: Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2011, 41:807–878.

[17] Masoudpanah, S.M; Derakhshani. M.; Mirkazemi, S.M.; Seyyed Ebrahimi, S.A.; Structure and magnetic properties of La substituted $ZnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by sol gel autocombustion method: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014, 370 :122-126.

[18] saumitra, N.; Meenal, V.; Priyanka, S.; Priti, A.; Sadhana, S.; Nitin, K.: Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO3 perovskite: International Journal of Hydrogen Energy. 2012, 37: 10451-10456.

[19] kataee,alireza.; hasandoost,ramin.; Rahim pouran,Shima.: Cerium-substituted magnetite Fabrication, characterization and sonocatalytic activity assessment: Ultrasonics Sonochemistry. 2018, 41: 626-640.

[20] FaycalAtitar, M.; Ismail,A.A; Al_Sayari, S.A.; Bahnemann, Detlef,; Afanasev, D.; emeline, A.V.: Mesoporous.Tio2nanocrystals as efficient photocalalysts: Impact of calcination temperature and phasa transformation on photocatalytic performance. Chemical Engineering Journal. 2015, 264: 417-424.

[8] Ayhan Şengi,I.; Uzdemir, A.: Simultaneous decolorization of binary mixture of blue disperse and yellow basic dyes by electrocoagulation, Desalin. Water Treat. 2012, 46: 215–226..

[9] Tahri, N.; G. Masmoudi, E.; Ellouze, A.; Jrad, P., Drogui, R.; Ben Amar.: Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeingcontaining effluent, J. Clean. Prod. 2012, 33: 226–235.

[10] Nawaz, M.S:, Ahsan, M.; Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment, .Alexandria Eng. J. 2014, 53: 717–722.

[11] Zhang, H.; Songc, Z.; Wanga, D.; Tongc, Z.; Qinb, Y.: A facile synthetic method of ZnO nanoparticles and its role in photocatalytic degradation of refractory organic matters. 2017, 90: 189-195.
[12] Masoudpanah, S.M; Derakhshani. M.; Mirkazemi, S.M.; Seyyed Ebrahimi, S.A.; Structure and magnetic properties of La substituted $ZnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by sol gel autocombustion method: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014, 370: 122-126.

[13] George,Z.; Kyzas, Eleni.; Deliyanni, Dimitrios.; N. Bikiaris,Athanasios.: Mitropoulos. Graphene composites as dye adsorbents: Review. Chemical Engineering Research and Design. 2018, 129: 75-88.
[14] Bhaskar, Bethi.; Shirish H, Sonawane.; Bharat A, Bhanvase.; Sarang, Gumfekar.: Nanomaterials based Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: A review. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification J. 2016, 109: 178-189.

[15] Kamani, H.; Nasseri, S.; Khoobi, M.; Nodehi, RN.; Mahvi, AH; Bazrafshan ,ed; Ashrafi, SD: Sonocatalytic Oxidation of Reactive Blue 29 by N-doped TiO_2 from Aqueous Solution: J Mazandaran Univ Med Sci. 2018: 166: 157-169.
[16] Mehrizadeh, H.; Niaei, Ai.; Tseng, H. H.; Salari, D..; Khataee, A., Synthesis of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017, 332: 188-195.

Sonocatalytic removal of Acid Blue R dye from contaminated water by synthesized and modified $ZnFe_2O_4$ nanoparticles

Pouya Abedi, Habib Mehrizadeh*

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

Abstract

In this study, spinel type zinc ferrite nanoparticles were synthesized by auto combustion sol-gel method and to improve the catalytic activity, Cr^{3+} and La^{3+} cations were doped into $ZnFe_2O_4$ structure and the nanocatalysts with the formulas of $ZnFe_{1.8}La_{0.2}O_4$ and $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$ were synthesized. Synthesized nanoparticles were calcinated at different temperatures to study the catalytic activity changing. Synthesized nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The XRD patterns of synthesized nanoparticles showed that $ZnFe_2O_4$ spinel nanocrystals were crystalized at cubic form with the mean crystalline size of 25 nm, and FE-SEM images showed that the morphology of synthesized particles in the nanoscale and porous with low aggregation. Synthesized nanoparticles as a narrow band gap semiconductor were used to sonocatalytic remove of Acid blue R (ABR) dye as a model of high-consumption azo dyes in dyeing industries. The results showed that effective removal of the ABR was done by the sonocatalyst process, and the effect of ultrasonic and nanocatalyst individually was insignificant in the removal process. Also, the effect of modification of catalyst structure by doping La^{3+} and Cr^{3+} on the degree of sonocatalytic removal showed that the effect of lanthanum on the increase the sonocatlytic activity of zinc ferrite was significant. The effect of calcination temperature on the sonocatalytic removal process of synthesized and modified $ZnFe_2O_4$ nanoparticles showed that the highest removal efficiency was observed at the calcination temperature of 500°C. The lanthanum modified of spinel type zinc ferrite nanoparticles, which were calcined at 500°C, showed the highest sonocatalytic removal efficiency about 80% for 20 ppm of ABR dye solution at 10 minutes.

Keywords: Advanced oxidation processes, Mixed metal oxides, Sonocatalysis process, Nanotechnology, sol-gel, Organic dye pollutants

*Corresponding author: h_mehrizade@yahoo.com

بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده در جذب سطحی رنگ‌های Acid Blue7 و Solvent Yellow23

پویا عابدی ، حبیب مهری زاده*، محیا کراری
گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

همواره یافتن جاذب ارزان قیمت وهمچنین یافتن روش اصلاح ساده جهت افزایش کارایی جاذب برای حذف آلاینده‌های زیست محیطی اهمیت دارد. فرآیند جذب سطحی یکی از موثرترین روش‌های حذف رنگ‌ها از پساب صنایع است. زئولیت های طبیعی نیز به عنوان یک جاذب کم‌هزینه و قابل دسترسی زیاد و آسان می‌تواند برای حذف رنگ از پساب رنگی مورد استفاده قرارگیرد. هدف اصلی در این پژوهش بررسی کارایی حذف رنگ‌های AB7 و SY23 به وسیله‌ی زئولیت می‌باشد. خصوصیات زئولیت استفاده شده به وسیله‌ی XRD مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس نشانگر این بودکه SiO_2 و Al_2O_3 عناصر اصلی سازنده زئولیت می‌باشند. پارامترهای بررسی شده در این مطالعه بررسی اثر اندازه مش زئولیت در راندمان جذب سطحی و نیز بررسی اثر اسیدهای مختلف در بهبود عملکرد زئولیت بود. نتایج حاصل نشان داد با کاهش اندازه زئولیت و نیز اصلاح زئولیت با اسید فسفریک، کارایی جذب افزایش یافت. بیشترین راندمان حذف رنگ توسط زئولیت اصلاح شده با اسیدفسفریک با مش ۱۲۰ برای رنگ‌های AB7 وSY23 در طول یک ساعت تماس به ترتیب ۶۴٪ و ۹۳٪ بود.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، زئولیت اصلاح شده، پساب‌های رنگی، آلاینده‌های آلی، آلومیناسیلیکات‌ها

مقدمه

رنگ‌ها یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب به‌شمار می‌روند[۱]. زیرا اثرات نامطلوبی در آب ایجاد می‌کنند، از جمله با جذب و انعکاس نور خورشید توسط رنگ‌ها از ورود نور به آب جلوگیری کرده که مانع فتوسنتزگیاهان آبی می‌شود و نیز COD آب را افزایش می‌دهد[۲و۳]. سمیت ذاتی بعضی رنگ‌ها اثرات زیان‌باری بر روی ماهی‌ها و میکروواورگانیسم‌ها داشته و حتی باعث مرگشان نیزمی‌شود. علاوه بر اثرات زیان بار رنگ‌ها بر آبزیان رنگ‌ها باعث آسیب‌های جدی به انسان‌ها مانند حساسیت‌های پوستی، مشکلات کلیوی و حتی سرطان نیز می‌شوند[۴]. روش‌های مختلفی برای، حذف رنگ وجود دارد از جمله تحقیقی نشان می‌دهد که در سیستم تلفیقی لجن‌فعال و

کواگولاسیون[۱] با استفاده از ماده‌منعقدکننده پلی‌آلومینیوم‌کلراید برای تصفیه مخلوط فاضلاب شهری و کارخانه نساجی، تنها ۲۰٪ حذف رنگ رخ داده است[۵]. در بررسی دیگری با استفاده از روش تلفیقی کواگولاسیون با استفاده از پلی‌آلومینیوم‌کلراید و فلوتاسیون[۲] برای تصفیه فاضلاب کارخانه نساجی راندمان ۳۵٪ در حذف رنگ به دست آمده است[۶]. روش ازن زنی یک روش کارآمد برای حذف رنگ به خصوص برای جلادهی پساب رنگی صنعت نساجی که مراحل تصفیه مقدماتی وبیولوژیکی را پشت سرگذاشته است با راندمان بیش ار ۹۰٪ معرفی شده است [۷]. به هرحال همه این روش‌ها یک یا چند محدودیت دارند و هیچ‌یک از فرآیندهای ذکرشده نمی‌توانند به صورت کامل رنگ را از فاضلاب حذف کنند[۸]. در این میان جذب سطحی فرآیند جداسازی موثر وجذابی برای حذف آلودگی‌های غیر قابل تجزیه بیولوژیکی از جمله رنگ‌ها از فاضلاب می‌باشد در بیش‌تر فرآیندهای جذب سطحی از کربن-فعال استفاده می‌گردد ولی به علت گرانی در تولید آن صرفه اقتصادی پایینی دارد[۸]. زئولیت‌های طبیعی بسیار زیاد، و به آسانی قابل دسترس بوده و نیز ارزان می‌باشند. زئولیت‌ها برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها از جمله رنگ و فلزات سنگین از محلول آبی به کار برده شده‌اند، جاذب زئولیت (ماتریس جامد) دارای ویژگی های مطلوب بسیاری از جمله پایداری شیمیایی خوب، ثبات حرارتی و مکانیکی می‌باشد [۹و۱۲]. باوجود اینکه در بعضی از کشورها محدودیت‌های جدی برای استفاده از رنگ‌ها توسط دولت وضع می‌شود ولی باز هم رنگ‌ها به علت خصوصیاتی از جمله، انحلال آسان در آب، ایجاد رنگ‌های روشن، ارزانی تولید و هم‌چنین مناسب برای الیاف بسیار مورد توجه بوده و استفاده می‌شوند[۱۰]. لذا حذف این دو رنگ دراین مطالعه AB7 وSY23 به وسیله زئولیت کلینوپتیلولیت با انجام یک سری آزمایش مورد مطالعه قرارگرفت و تأثیر اندازه‌ی مش جاذب و نوع اصلاح صورت گرفته بر روی جاذب زئولیت آنالیز شد.

بخش تجربی

۲. ۱. مواد مورد استفاده

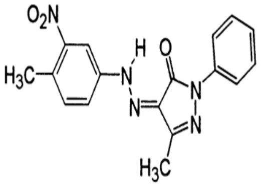
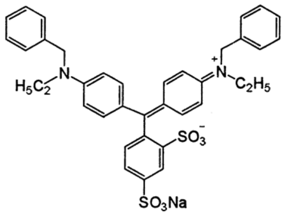
دو رنگ AB7 و SY23 به عنوان رنگ‌های پرمصرف از شرکت یوهایو چین خریداری شد. برخی از خصوصیات این رنگ‌ها همراه با شکل مولکولی آن‌ها در جدول شماره ۱ آورده شده است. اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید فسفریک مورد نیاز از شرکت مرک تهیه شد.

۲. ۲. آماده‌سازی جاذب‌ها

زئولیت کلینوپتیلولیت مورد استفاده در این مطالعه از معادن زئولیت شهرستان شاهین‌دژ تهیه شد. در ابتدا زئولیت مورد نظر با مش‌های مختلف ۸، ۱۰، ۱۸، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و۱۲۰ توسط شیکر الک جداسازی و مش‌بندی شد. وزن مشخصی از زئولیت ها چندبار با آب مقطر شسته شد و سپس در داخل آون در دمای ۲۰۰°C برای حذف مواد آلی فرار موجود در حفرات و سطح زئولیت‌کلسینه شد. سپس زئولیت‌ها توسط ۳ اسید مختلف (اسید سولفوریک، اسیدنیتریک و اسیدفسفریک) با غلظت ۰/۱ مولار به مدت ۲ ساعت روی شیکر شسته و اصلاح شدند. غلظت ۲۰ppm رنگ‌های مورد نظرتهیه شده و مقدار ۱ گرم از جاذب-ها با مش‌های مختلف و اصلاح شده با اسیدهای مختلف در داخل ارلن‌ها به محلول‌های رنگی اضافه شدند و بر روی شیکر هم‌زن(مدل KS130 ساخت کشور آلمان) با سرعت ۳۶۰ rpm به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. سپس مقداری از محلول‌ها برداشته شده به وسیله‌ی سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ rpm صاف

[۱] فرآیند آنعقاد و لخته سازی
[۲] شناورسازی

جدول شماره۱: مشخصات رنگ‌ها

اسم رنگ	شکل	وزن مولکولی	فرمول مولکولی
Solvent Yellow23		۳۳۷.۳۳	$C_{17}H_{15}N_5O_3$
Acid Blue 7		۶۹۰.۸۱	$C_{37}H_{35}N_2NaO_6S_2$

شد و با دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل T60 ساخت کشور انگلستان) اختلاف رنگ اولیه محلول و رنگ محلول بعد از عمل جذب تعیین گردید. تمامی آزمایش‌های جذب سطحی رنگ در دمای معمولی آزمایشگاه (۲۵°C) انجام گرفت. راندمان حذف بصورت فرمول زیر تعیین شد.

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

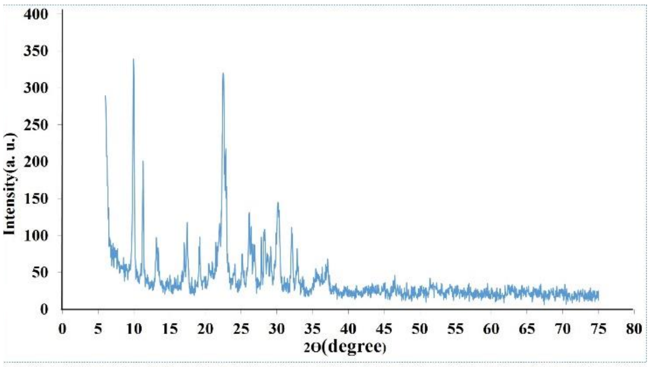
C_0 غلظت اولیه‌ی محلول، C_t غلظت باقیمانده‌ی رنگ در محلول در زمان‌های مختلف و X بیانگر درصد راندمان حذف رنگ می‌باشد.

جدول شماره (۲): جدول تبدیل استاندارد های دانه بندی

اندازه چشمه‌های الک (mm)	شماره استاندارد الک آمریکایی
۲,۳۶	۸
۲,۰۰	۱۰
۱,۰۰	۱۸
۰/۸۵	۲۰
۰/۴۲۵	۴۰
۰/۲۵۰	۶۰
۰/۱۸۰	۸۰
۰/۱۲۵	۱۲۰

۲. ۳. تعیین خصوصیات زئولیت کلینوپتیلولیت

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی زئولیت آنالیز XRD انجام گرفت. براساس نتایج بدست آمده، بیشترین میزان ترکیب شیمیایی زئولیت مورد استفاده را SiO_2 تشکیل می‌دهد و بعد از آن نیز Al_2O_3 بیشترین سهم را در ساختار زئولیت کلینوپتیلولیت دارد. شکل ۱ نمودار پراش اشعه ایکس جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت را نشان می‌دهد.

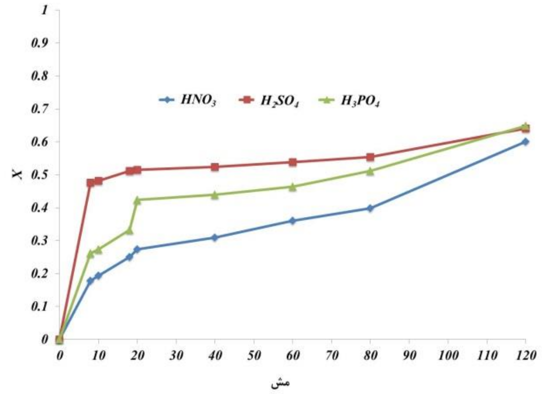


شکل ۱: نمودار XRD زئولیت کلینوپتیلولیت

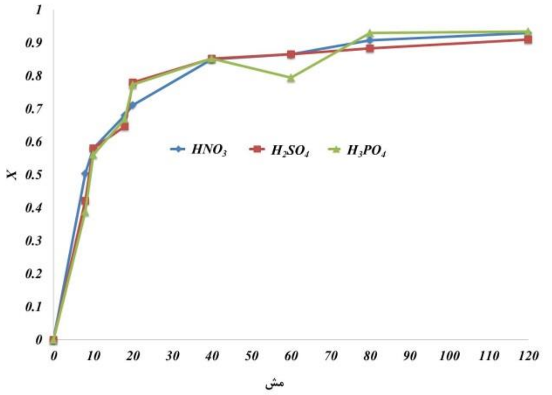
۳– نتایج و بحث

۳. ۱. تعیین اثر مش‌های متفاوت زئولیت بر فرآیند جذب سطحی رنگ‌ها

شکل ۲ و ۳ درصد راندمان جذب سطحی برای مش های مختلف از جاذب زئولیت را در حذف رنگ های AB7 و SY23 با غلظت ppm ۲۰ را در مدت زمان ۱ ساعت نشان می دهد. نتایج نشان دهنده‌ی این است که با کاهش اندازه جاذب‌ها از سنگ‌ریز به پودری شاهد افزایش جذب سطحی بودیم که بدلیل افزایش سطح به حجم جاذب‌ها می‌باشد. بطوریکه با کاهش اندازه ذرات مساحت سطح واحد زئولیت افزایش یافته و باعث افزایش راندمان حذف می گردد [۱۱].



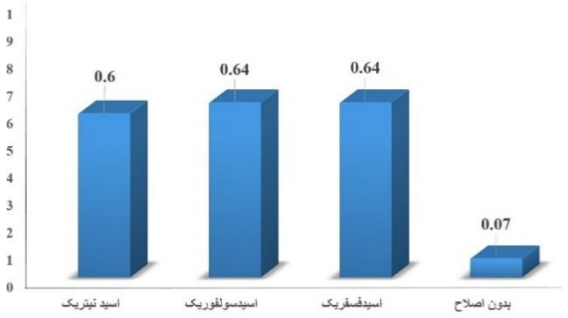
شکل ۲: جذب سطحی رنگ AB7 توسط زئولیت اصلاح شده با ۳ اسید در غلظت ثابت ppm ۲۰ و زمان ۶۰ دقیقه



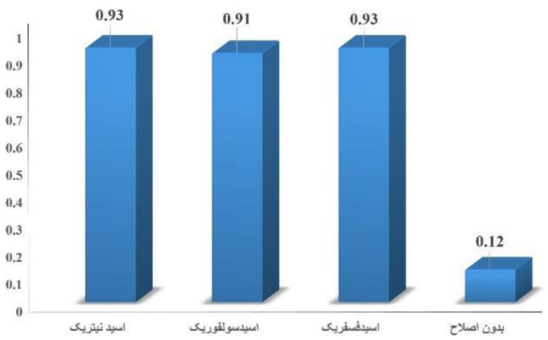
شکل ۳: جذب سطحی رنگ SY23 توسط زئولیت اصلاح شده با ۳ اسید در غلظت ثابت ppm ۲۰ و زمان ۶۰ دقیقه

۳. ۲. تاثیر اسیدهای مختلف در اصلاح و کارایی جاذب

شکل ۴ و ۵ درصد راندمان جذب سطحی رنگ های AB7 و SY23 با غلظت ppm ۲۰ را در مدت زمان ۱ توسط جاذب زئولیت اصلاح شده با اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید نیتریک را نشان می دهد. مطابق شکل ۳ و ۴ راندمان جذب سطحی توسط زئولیت های اصلاح شده افزایش قابل توجهی نسبت به زئولیت اصلاح نشده دارد. همچنین راندمان حذف توسط جاذب‌های زئولیت اصلاح شده با هر سه اسید نزدیک بهم می باشد و بصورت جزئی برای اسید فسفریک بیشتر است که این امر پتانسیل اصلاح زئولیت توسط هر سه نوع اسید را نشان می دهد.



نمودار شماره ۴ : تاثیر اسید های مختلف در اصلاح زئولیت برای جذب سطحی رنگ AB7



نمودار شماره ۵: تاثیر اسید های مختلف در اصلاح زئولیت برای جذب سطحی رنگ SY23

۵– نتیجه گیری

بررسی‌های انجام یافته نشان داد که جاذب زئولیت کلینوپتیولیت راندمان مناسبی برای حذف رنگAB7 و SY23 را دارد. از طرفی این جاذب‌ها به صورت طبیعی در طبیعت وجود دارند و با قیمت ارزان‌تر از جاذب‌های دیگر حتی کربن‌فعال می‌توان آن را تهیه کرد. نتایج این مطالعه نشان داد که زئولیت اصلاح شده به عنوان جاذبی ارزان برای حذف آلودگی‌های آلی از آب می-تواند باشد. مطابق بررسی های انجام یافته، با کاهش اندازه ذرات جاذب زئولیت، افزایش در راندمان حذف مشاهده می شود. لذا با کاهش اندازه جاذب زئولیت می‌توان کارایی جذب سطحی آن‌را افزایش داد. همچنین مطالعات نشان داد که با اصلاح جاذب طبیعی زئولیت می‌توان فعالیت جذب سطحی آن‌را افزایش داد بطوریکه از بین اسیدهای مختلف اسیدفسفریک بهترین عملکرد اصلاحی را بر روی جاذب‌ها از خود نشان داد و بعد از ۱ ساعت تماس رنگ AB7 و SY23 با زئولیت مش ۱۲۰ اصلاح شده با اسیدفسفریک به ترتیب ۶۴٪ و ۹۳٪ حذف رنگ مشاهده شد. در کل با توجه به بررسی‌های انجام شده می‌توان از زئولیت طبیعی ارزان قیمت به‌عنوان جاذبی برای حذف موثر آلاینده‌های آب بویژه پساب های صنعتی مضرر برای محیط زیست استفاده کرد.

۶–منابع

[1] Hadj, D.B.; Zelal, I.; Arikan, E.B.; Bouras,N.: Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi: Biochemical Engineering Journal. 2019,146:150-159.

[2] Holkar, C.R.; Jadhav, A.J.; Pinjari, V.; Mahamuni, N.M.; Pandit, A.B.: A critical review on textile wastewater treatments: Possible Journal of Environmental Management, 2016, 182: 351-366.

[3] Mahmoodi, N.M.: Nickel ferrite nanoparticle: synthesis, modification by surfactant and dye removal ability, Water, Air, & Soil Pollution. 2013, 224 : 1419-1421.

[4] Verma, DK.; Banik, RM.: Decolorization Of Triphenylmethane Dyes Using Immobilized Fungal Biomass. Int J Res, 2013, 4: 1-12.

[5] Churchley, JH.; Upton, JE.: Textile effluent colour removal in the UK-and the success of a full scale ozone facility designed to remove colour. Presented at W.E.F conference, 1993, Anaheim, California.

[6] Strickland, AF.; Perkins, WS.; Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. AATCC Rev 1995; 27: 11-15.

[7] 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 Bioresour Technol, 2001; 77: 247-255.

[8] Dianati Tilaki,R.; Kavyani,S.; Hassani Nejad-Darzi,,S. K.; Yazdani Cahrati, J.: Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite, J Mazandaran Univ Med Sci, 2014; 24: 158-169.

[9] Jiexin,Li.; Chunhong,Shi.; Huifeng,Zhang.; Xinfei,Zhang.; Yangyang,Wei.; Kai,Jiang.; Baogang,Zhang.: Silicalite-1 zeolite membrane: Synthesis by seed method and application in organics removal: Chemosphere, 2019, 218:984-991.

[10] Ehab A.Abdelrahman.: Synthesis of zeolite nanostructures from waste aluminum cans for efficient removal of malachite green dye from aqueous media: Journal of Molecular Liquids, 253, 2018, 72-82.

[11] Yuanyuan, He.; Lunjing, Yan.; Yujie, Liu.; Yan, Liu.; Yonghui, Bai.; Jiancheng, Wang.; Fan,Li.: Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratios of HZSM-5 zeolites on the formation of light aromatics during lignite pyrolysis. Fuel Processing Technology, 2019, 188:70-78.

[12] Giani V, Briao.; Sergio L, Jahn.; Edson L, Foletto.; Guilherme L, Dotto.: Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthetized from a biopolymer for cationic dyes adsorption: Colloids and Surfaces A, 2018, 556: 43-50.

Study the effect of modified zeolite clinoptilolite on the adsorption of Acid Blue7 and Solvent Yellow23

Pouya Abedi, Habib Mehrizadeh*, Mahya karari

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

Abstract:

It is always important to find a cheap adsorbent and also find a simple modification method to increase the removal efficiency of environmental pollutants. Adsorption process is one of the most effective methods for dyes removal from industrial wastewater. Natural zeolites can also be used as a low cost and highly available adsorbent for removal of dyes from wastewater. The main objective of this study is to evaluate the removal efficiency of Acid Blue7 and Solvent Yellow23 by zeolite. Zeolite that used as a adsorbent were characterized by X-ray diffraction pattern (XRD). The X-ray diffraction pattern indicates that SiO_2 and Al_2O_3 are the main zeolite manufacturer. The investigated parameters in this study were the effect of mesh size of adsorbent on the adsorption efficiency and the effect of different acids on the improvement of zeolite adsorption performanc. The results showed that by reducing the size of zeolite and modification of zeolites by phosphoric acid, the adsorption efficiency were increased. The maximum removal efficiency were observed for modified zeolite with phosphoric acid in the mesh of 120 about 64% and 93% for AB7 and SY23, respectively, after 1 hour.

Keywords: Adsorption, Modified zeolite, Dyes wastewater, organic pollutants, Aluminosilicate

*Corresponding author: h_mehrizade@yahoo.com

بررسی پتانسیل جذب سطحی جاذب معدنی پرلیت خام جهت حذف آلاینده رنگی Solvent Yellow23

پویا عابدی ، حبیب مهری زاده*، محیا کراری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

امروزه در پساب بسیاری از صنایع موجود، رنگ‌ها و رنگدانه‌ها چهره‌ی ناخوشایندی را برای رودخانه‌ها و دیگر اکوسیستم‌های طبیعی ایجاد نموده است این پساب‌ها که غالباً رنگ‌های آلی هستند. حاصل از فرآیندهای صنعتی صنایع نساجی، کاغذسازی، پلاستیک سازی، چرم و صنایع غذایی و بهداشتی هستند. رنگ‌ها به علت ساختار پیچیده‌ی مولکولی و پایدار در مقابل نور،گرما و تصفیه بیولوژیکی با روش‌های معمولی تصفیه پساب به آسانی حذف نمی‌شوند. یکی از روش‌های مناسب و باصرفه اقتصادی استفاده از جاذب‌های طبیعی و معدنی است. در این کار پژوهشی از پرلیت خام به عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف آلاینده رنگیSolventYellow23 استفاده شد. خصوصیات پرلیت استفاده شده به وسیله‌ی XRD مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس نشانگر این بود که SiO_2 و Al_2O_3 عناصر اصلی سازنده پرلیت می‌باشند. بررسی پارامترهای عملیاتی نشان داد که عواملی مانند pH و غلظت‌آلاینده در فرآیند جذب تاثیرگذار است. نتایج بررسی پارامترها نشان داد افزایش غلظت آلاینده باعث کاهش راندمان حذف گردید و اثر pH به صورت یک ماکزیمم مشاهده شد.

واژه های کلیدی : جاذب طبیعی، آلومیناسیلیکات‌ها، جذب سطحی، آلاینده‌های رنگی، پرلیت

مقدمه

آب‌ها به دلیل سرعت صنعتی شدن جهان و گسترش جمعیت به سرعت در حال آلوده شدن می‌باشند مشخص شده‌است که تقریبا ۷۰٪ بیماری‌ها درکشورهای درحال توسعه به ویژه برای کودکان و زنان ازآلودگی آب است[۱]. از رنگ‌های صنعتی می‌توان به عنوان آلودگی‌های خطرناک نام برد. سالانه بیش از ۱۰۰۰۰۰نوع رنگ بالغ بر 7×10^5 تن رنگ سنتز می‌شوند که در حدود ۱۰۰تن از این رنگ‌ها تنها از صنعت نساجی وارد اکوسیستم می‌شوند. علاوه بر نساجی صنایع دیگری مانند صنعت چاپ و کاغذ، لاستیک و پلاستیک و صنایع‌غذایی از این رنگ-ها استفاده می‌کنند[۲و۳]. تخلیه‌ی این مواد آلی رنگ‌زا به آب باعث آسیب جدی به اکوسیستم و ناپایداری محیط آبی می‌شود. از جمله مشکلاتی که از طریق ورود مواد رنگ‌زا به آب دیده

* نویسنده مسئول: h_mehrizade@yahoo.com

می‌شود می‌توان به کاهش اکسیژن آب وکاهش فتوسنتز بدلیل جلوگیری از عبور نور نام برد. به علاوه رنگ‌ها می‌توانند باعث مشکلات پوستی، حساسیت‌های مختلف، بیماری‌های تنفسی و حتی ایجاد جهش در ژنها و سرطان شوند[۴و۵]. این آلاینده‌ها به دلیل ساختار پیچیده‌ای که دارند قادر به پایداری در محیط و مقاومت در برابر نور،گرما و تصفیه بیولوژیکی می‌باشند[۴]. روش‌های متنوعی مانند انعقاد، فیلتراسیون غشایی، اوزوناسیون، تبادل یونی و جذب سطحی برای حذف این آلاینده‌ها از آب پیشنهاد شده و به طور موثر مورد استفاده قرار گرفته‌است[۶-۱۱]. تصفیه رنگ‌ها از آب با به کارگیری جاذب‌ها به دلیل عملیات آسان و صرفه جویی اقتصادی مطلوب‌تر است. فرآیند جذب سطحی بدلیل کارایی بالا بخصوص در حذف مقادیر کم آلودگی از اهمیت بالایی در تصفیه آب برخوردار است[۱۲و۱۳]. پدیده‌ی جذب سطحی به شرایط و عوامل موجود درسیستم تصفیه پساب بستگی دارد ازجمله عواملی که می‌توان در پدیده ی جذب سطحی اشاره کرد اثر pH، غلظت آلاینده است.[۱۴]. ازجمله موادی که برای جذب‌سطحی استفاده می‌شودکربن فعال است که بدلیل ظرفیت بالای جذب استفاده می‌شود با این حال تولید کربن‌فعال پرهزینه بوده و سعی در یافتن جایگزینی مناسب برای کربن فعال وجود دارد[۱۵]. در این پژوهش برای کاهش هزینه‌ها در فرآیند تصفیه آب ماده‌ی معدنی پرلیت به فرم خام که در طبیعت به فراوانی یافت می‌شود مورد بررسی قرارگرفت. پرلیت نوعی سنگ آتشفشانی با ترکیبی اسیدی تا حد واسط است که در محیط آبی تشکیل می-شود. پرلیت عمدتا به ۳ شکل پرلیت خام، پرلیت خام خردشده و پرلیت منبسط شده وجود دارد که به ترتیب دارای وزن مخصوص کمتری هستند و اکثر آنها دارای ارزش تجاری زیادی می‌باشند[۱۶و۱۷].

بخش تجربی

۲. ۱. مواد مورد استفاده

پرلیت مورد استفاده در این مطالعه از معادن شهرستان میاند,آب و از شرکت گوهر کاوش تهیه شد. رنگ SY23 از شرکت یوهایوچین خریداری شد. برخی از ویژگی های رنگ مورد نظر ازجمله شکل فرمول مولکولی و لاندا ماکس در جدول شماره۱ آورده شده است.

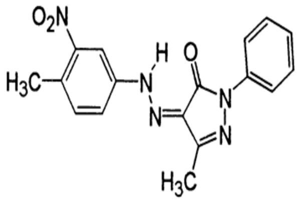
۲. ۲. آماده‌سازی پرلیت‌ها

پرلیت خام مورد استفاده از معادن پرلیت شهرستان میاندوآب تهیه شد. و به‌وسیله شیکرالک مش‌بندی شد واندازه مش ۸۰×۱۲۰(۱۲۵میکرون) استخراج و برای مصرف جدا شد. تعیین نقطه‌ی صفربار (pH_{zpc}) برای تعیین مقدار pH_{zpc} جاذب پرلیت در ۹ ارلن cc ۱۰۰ به میزان cc ۵۰ از محلول‌هایی که با HCl و NaOH به pHهای ۲ تا ۱۰ رسیده بودند ریخته شد. سپس مقدار ۱ گرم از جاذب پرلیت به داخل محلول‌ها ریخته شد و بمدت ۱هفته بهم زده شد و سپس ارلن ها برداشته شده و صاف شدند و نمودار pH ارلن‌ها قرائت شده و نمودار تغییرات pH نسبت به pH اولیه رسم شد.

۲. ۳. روش آزمایش

آزمایشات جذب سطحی در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. فاکتورهای موثر بر انجام فرآیند مورد مطالعه شامل pH و غلظت رنگ در مراحل جداگانه بررسی شد. به طوری‌که در هر یک از آزمایشات، غیر از فاکتور مورد آزمایش دیگر فاکتورها ثابت در نظر گرفته شد. غلظت رنگ‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون با اندازه گیری میزان جذب نور مربوط به هر محلول

جدول شماره ۱ : مشخصات رنگ

اسم رنگ	شکل	وزن مولکولی	لاندا ماکس	فرمول مولکولی
Solvent Yellow23		**۳۳۷.۳۳g/mol**	**۴۳۴**	$C_{17}H_{15}N_5O_3$

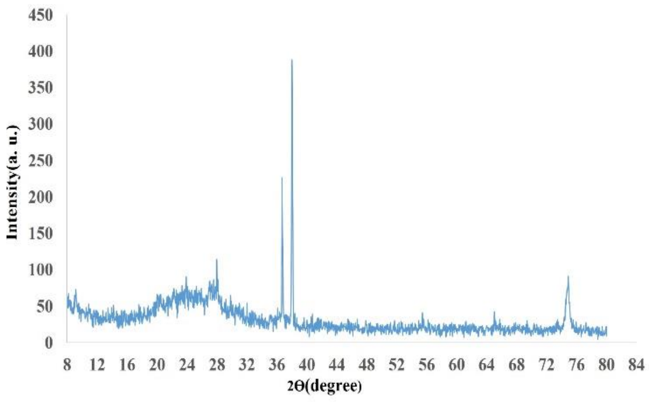
در طول موج مربوط به حداکثر جذب به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی مدل (مدل T60 ساخت کشور انگلیستان) انجام شد. طول موج مربوط به حداکثر جذب سطحی برای رنگ SY23 برابر۴۳۴ نانومتر بود. میزان pHهای مختلف به وسیله‌ی HCl و NaOH یک مولار و نیم مولار تهیه شده تنظیم شد . با استفاده از معادله زیر هم درصد حذف محاسبه شد.

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

C_0 غلظت اولیه‌ی محلول، C_t غلظت باقیمانده‌ی رنگ در محلول در زمان‌های مختلف و X بیانگر درصد راندمان حذف رنگ می‌باشد. بدلیل بررسی های دیگر محققان که غلظت رنگ در پساب‌ها بخصوص پساب نساجی را در محدوده ی ۱۰ تا ۴۰۰ ppm گزارش داده‌اند[۱۴]. لذا در این تحقیق غلظت رنگ را بصورت ۲۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۰۰، ppm ۶۰۰ درنظر گرفته شد. و همچنین گستره‌ی pH به صورت pH=۲،۴،۸،۹،۱۲ درنظرگرفته شد. در طی زمان جذب سیستم رنگ جاذب، به وسیله‌ی شیکر با سرعت rpm ۳۶۰ هم زده‌شد و سپس با دستگاه سانتریفیوژ با سرعت rpm ۲۰۰۰ صاف شد. و جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل T60 ساخت کشور انگلیستان) قرائت شد.

۲. ۴. تعیین خصوصیات پرلیت

شکل ۱ نمودار پراش اشعه ایکس (XRD) جاذب معدنی پرلیت را نشان می‌دهد. براساس نتایج بدست آمده بیشترین میزان ترکیب شیمیایی پرلیت مورد استفاده را کانی کوارتز تشکیل می‌دهد و کانی های فرعی به ترتیب شامل کریستوبالیت، آلبیت، و میکا می‌باشد.

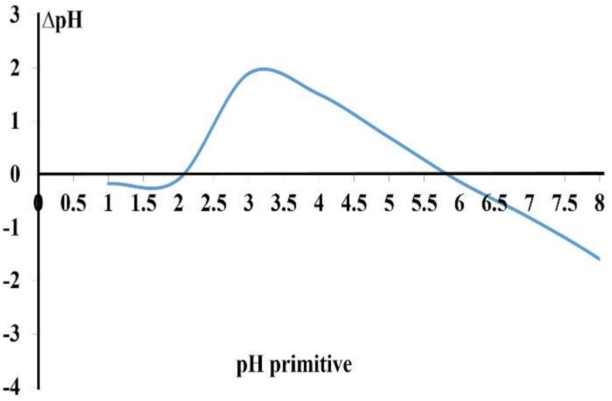


شکل ۱: نمودار XRD پرلیت

۳. نتایج و بحث

۳. ۱. نقطه صفر بار pH_{zpc} جاذب پرلیت خام

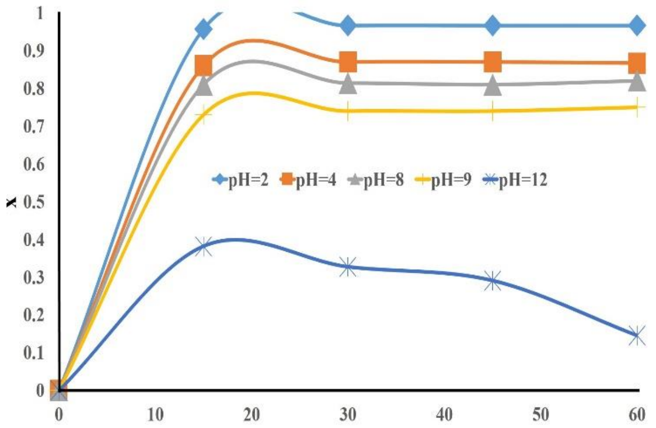
مقادیرpH های اولیه نسبت به pH نهایی در شکل ۲ آورده شده است. نقطه تلاقی نمودار با خط افقی نقطه صفر بار جاذب پرلیت می‌باشد.که با توجه به نمودار مربوط مقدار pH_{zpc} برابر ۵.۸۱ می‌باشد لازم به ذکر است که بسته به این‌که کاتیون غالب متصل به پرلیت چه باشد میزان pH_{zpc} نیز با هم متفاوت می‌باشد[۱۴].



شکل ۲: تعیین pH_{zpc} برای جاذب پرلیت

۳. ۱. تاثیر pH بر جذب سطحی

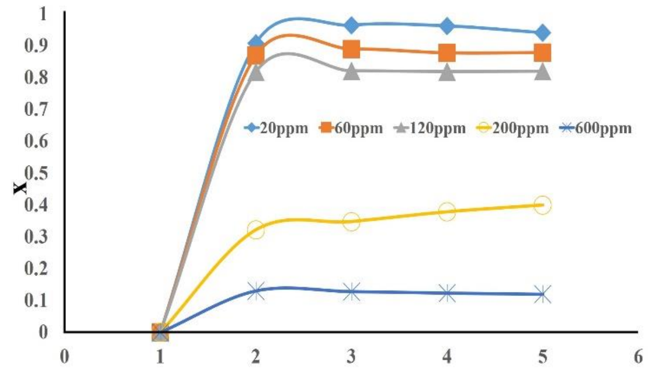
درشکل ۳ میزان جذب سطحی رنگ با غلظت ۲۰ppm توسط پرلیت در ۵ مقدار متفاوت از pH (۲، ۴، ۸، ۹، ۱۲)در زمان تماس ۶۰ دقیقه و میزان دوز جاذب ۰.۱گرم برای جذب سطحی رنگ SY23 نشان داده شده است. باتوجه به نمودار شکل ۲ نقطه صفر بار پرلیت ۵.۸۱ است یعنی در pH های کمتر از این میزان بار مثبت بیشتر بوده و محیط اسیدی است و به دلیل ساختار رنگ مورد نظر که بارالکتریکی کلی آن منفی است جذب الکترواستاتیکی در pH های پایین زیاد بوده و با افزایش pH بدلیل افزایش دفع الکترواستاتیکی جذب کمتر می‌شود. پس جذب رنگ SY23 در pH های اسیدی بیشتر است.



شکل ۳: نمودار حذف رنگ SY23 در pHهای مختلف در زمان تماس ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۰.۱گرم و غلظت ۲۰ ppm

۳. ۲. تاثیر غلظت اولیه رنگ

در شکل ۴ تأثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف در، سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه رنگ (۲۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۰۰ و ۶۰۰ ppm) در pH خنثی و مقدار جاذب ثابت ۰.۱ گرم در ۵۰ میلی لیتر برای جذب سطحی رنگ SY23 مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل با افزایش غلظت اولیه رنگ کارایی حذف کاهش می‌یابد. علت این امر این است که نقاط جذب جاذب محدود است و با افزایش میزان آلاینده(رنگ) مقدار سطح قابل دسترس نسبت به مقدار آلاینده‌ای که باید جذب شود کم‌تر می‌شود. درنتیجه میزان جذب پایین می‌آید.



شکل ۴: نمودار حذف رنگ SY23 با غلظت های متفاوت و pHهای ثابت در زمان تماس ۶۰ دقیقه و با دوز جاذب ۰.۱گرم

۴. نتیجه گیری

بررسی‌های انجام یافته نشان داد که جاذب پرلیت راندمان مناسبی برای حذف رنگ SY23 را دارد. از طرفی این جاذب به صورت طبیعی در طبیعت وجود دارند و با قیمت ارزان‌تر از جاذب‌های دیگر مانند کربن‌فعال می‌توان آن را تهیه کرد جذب سطحی با پرلیت با سرعت بالایی اتفاق افتاد به‌طوریکه در زمان-های ابتدایی بازدهی مناسبی برای جذب سطحی رنگ را شاهد بودیم. با درنظرگرفتن پارامترهای مختلف که می‌تواند بازده جذب سطحی را افزایش دهد پرلیت می‌تواند در تصفیه‌خانه‌های آب جایگزین جاذب های گران قیمت فعلی شود. مطابق نتایج حاصل با افزایش pH میزان جذب رنگ کاهش داشته که این امر به دلیل ساختار آنیونی آلاینده‌ی SY23 است . با توجه به شکل شماره ۱ نقطه صفر بار پرلیت ۵.۸۱ است که در pH های بالاتر از آن میزان بار مثبت بیش‌تر است در نتیجه برای رنگ مورد نظر که بارالکتریکی آن مثبت است ،دفع الکترواستاتیکی افزایش یافته و راندمان جذب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت رنگ میزان جذب کاهش می‌یابد رنگ SY23 بعد از ۱ ساعت تماس با جاذب پرلیت ۹۳٪ جذب در pH خنثی و مقدار دوز ۰.۱ گرم برای محلول ۱۲۰ ppm را نشان داد.

منابع

[1] Bhatnagar, Amit.; Sillanpää, Mika.: Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review: Chemical Engineering Journal. 2010, 157: 277-296

[2] Hadj, D.B.; Zelal, I.; Arikan, E.B.; Bouras,N.: Photocatalytic oxidation of azo dye solutions by impregnation of ZnO on fungi: Biochemical Engineering Journal. 2019,146: 150-159.

[3] Rawat, D.; Sharma, R.S.; Karmakar, S.; Arora, L.S.; Mishra,V.; Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye: Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018, 148: 528–537.

[4]Li,Ruiping.;Xianghua,Song.;Yingping,Huang.; Yanfen,Fang.;Manke,Jia.; Wanhong,Ma.: Visible-light photocatalytic degradation of azo dyes in water by Ag_3PO_4: An unusual dependency between adsorption and the degradation rate on pH value: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2016 , 421: 57-65.

[5] Mustafa, T.Yagub,.; Kanti Sen, Tushar.; Afroze,Sharmeen.; Ang,H.M.: Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review: Advances in Colloid and Interface Science.2014,209: 172-184.

[6] Nandi, B.K.; Goswami, A.; Purkait, M.K.: Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, J. Hazard. Mater. 2009, 161: 387–395.

[7] Purkait, M.; DasGupta, S.; De, S.; Removal of dye from wastewater using micellarenhanced ultrafiltration and recovery of surfactant, Sep. Purif. Technol. 2004, 37: 81–92.

[8] Nora, N.M.; Hadibaratab, T.; Yusopa, Z.; Lazimb, Z.M.: Removal of brilliant green and procionred dyes from aqueous solutionby adsorption using selected agricultural wastes, J. Teknol. 74 (11) (2015) 117–122.

[9] Cao, Q.W.; Zheng, Y.F.; Yin, H.Y.; Song, X.C.: A novel $AgI/AgIO_3$ heterojunction with enhanced photocatalytic activity for organic dye removal, J. Mater. Sci. 51 (9) (2016) 4559–4565.

[10] Nabi, S.; Raeissi, A.; Shahadat, M.; Bushra, R.; Khan, A.M.; Synthesis and characterization of novel cation exchange adsorbent for the treatment of real samples for metal ions, Chem. Eng. J. 200 (2012) 426–432.

[11] Zeinali, N.; Ghaedi, M.; Shafie, G.; Competitive adsorption of methylene blue and brilliant green onto graphite oxide nano particle following: derivative spectrophotometric and

principal component-artificial neural network model methods for their simultaneous determination, J. Ind. Eng. Chem. 20 (5) (2014) 3550–3558.

[13] Kismir, Y.; Aroguz, A.Z.; Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud, Chem. Eng. J. 172 (1) (2011) 199–206.

[1]Dianati Tilaki,Ramezanali .; Kavyani,Sepideh.; Hassani Nejad-Darzi,,Seyyed Karim.; Yazdani Cahrati, Jamshid.: Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite, J Mazandaran Univ Med Sci, 2014; 24: 158-169.

[15] Chen, L.; Wu, H.-X.; Wang, T.-J.; Jin, Y.; Zhang, Y.; Dou, X.-M.: Granulation of Fe–Al–Ce nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed, Powder Technol. 193 (1) (2009) 59–64.

[۱۶] حیدرطائمه، محمدرضا.؛ دولتی ارده جانی،فرامرز.؛ بدیعی، خشایار.: بررسی پتانسیل جذب سطحی جاذب های طبیعی پرلیت و دیاتومیت جهت حذف آلایندههای رنگی بازی، چهارمین کنفرانس مهندسی معدن ایران. ۱۳۹۱

[۱۷] محمدی، نادیا.؛ فضلی، مصطفی.؛ رسولی فرد، محمدحسین.؛ اسکندریان، محمدرضا.؛ بررسی سینتیکی کارایی جاذب ارزان قیمت سیمان-پرلیت در حذف ماده آلی رنگزا در مقادیر کم : مطالعهی موردی جاذب به صورت حلقه‌های راشینگ در سیستم پیوست، هفتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

Investigation of adsorption potential of mineral adsorbent of perlite for removal of solvent yellow23

Pouya Abedi¸ Habib Mehrizadeh*, Mahya karari

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

Abstract*:*

Today, in the waste water of many industries, colors and pigments have created an unpleasant face for rivers and other natural ecosystems, which are often organic dyes. The result of industrial processes are textile, paper, plastics, leather and food and health industries. dyes are not easily removed due to their complex, molecular, stable structure against light, heat, and biological purification with conventional wastewater treatment methods. One of the most suitable and economical methods is the use of natural and mineral adsorbents. In this research, raw perlite was used as an cheap absorbent to remove SolventYellow23 dye contaminants. Characteristics of perlite used investigated by XRD. The X-ray diffraction pattern indicates that SiO_2 and Al_2O_3 are the main elements of the perlite construct. Investigating the operating parameters showed that factors such as pH and pollutant concentration affect the absorption process. The results of the study showed that the increase of pollutant concentrations reduced the efficiency of removal and the effect of pH was observed as a maximum.

Keywords: Natural absorbent, Aluminosilicates, Adsorption, Colored pollutants, Perlite

*Corresponding author: h_mehrizade@yahoo.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

حذف بخارات اسید و مخاطرات زیست محیطی روش اندازه‌گیری مس با استفاده از طیف‌سنج فلوئورسانس پرتو ایکس

مهران اسپهبدی*[۱]، محمدکاظم قائینی شهربابکی[۲]، حسین پورمحی‌آبادی[۳]

۱- ایران ،کرمان ،رفسنجان ،مجتمع مس سرچشمه ،تحقیقات آب و محیط زیست.
۲- ایران ،کرمان ،رفسنجان ،مجتمع مس سرچشمه، آزمایشگاه طیف‌سنج اشعه ایکس
۳- ایران ،کرمان ،رفسنجان ،مجتمع مس سرچشمه ،آزمایشگاه شیفت کنترل فرآیند

چکیده

روش هضم اسید در اندازه‌گیری عناصر معدنی مانند مس دارای دقت و صحت بالایی است. این روش معایبی مانند آلایندگی زیست محیطی ناشی از بخارات اسید، مخاطرات انسانی و هم‌چنین زمان‌بر بودن انجام آنالیز را دارد. به‌طوری‌که در هر آنالیز حدود ۳٫۵ لیتر گاز NO_x وارد محیط می‌شود. امروزه؛ این مسائل بحران‌های مهم و اساسی هستند و استفاده از روشی که مشکلات اشاره شده را نداشته باشد، لازم و ضروری است. یکی از روش‌های پیشنهادی در این زمینه، طیف‌سنج فلوئورسانس اشعه ایکس است. در این پژوهش با استفاده از این تکنیک شیمی سبز، غلظت مس در نمونه خاک ورودی واحد تغلیظ مجتمع مس سرچشمه اندازه‌گیری شده است. با انجام آزمون‌های متعدد برای به‌دست آوردن منحنی دامنه توزیع ارتفاع پالس با ارتفاع بیش‌تر و عرض باریک‌تر، شرایط بهینه پارامترهای توان تیوب دستگاه به‌دست آمد. منحنی کالیبراسیون، با استفاده از نمونه‌هایی با مقدار مشخص مس و ماتریکس مشابه در دامنه ۲٫۵۵ – ۰٫۳۸ درصد با روند خطی رسم شد. برای راست‌آزمایی این تحقیق، ۵۰ نمونه از شیفت‌های مختلف کاری که به روش انحلال اسیدی آنالیز شدند، مجدداً با تکنیک اشعه ایکس آنالیز گردیدند. مقایسه آماری نتایج دو روش در سطح اطمینان ۹۵ درصد تفاوت معناداری را نشان نداد و فرض صفر رد نشد. مدت زمان آنالیز هر نمونه از ۶۰ دقیقه به حدود سه دقیقه کاهش یافت. آلاینده‌های ناشی از بخارات اسید و مخاطرات انسانی مرتبط با روش شیمی تجزیه تر حذف شد. مجذور ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون (R^2)، ۰٫۹۹۱۲ به دست آمد. حد تشخیص روش برمبنای سه برابر انحراف معیار پنج اندازه‌گیری محاسبه و مقدار آن ۰٫۰۲۵۱ درصد شد. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق، استفاده از روش شیمی سبز طیف‌سنج اشعه ایکس می‌تواند جایگزین مناسبی نسبت به روش شیمی تر باشد.

واژه‌های کلیدی: *حذف بخارات اسید، اندازه‌گیری مس، خاک ورودی تغلیظ، طیف‌سنج فلوئورسانس اشعه ایکس*

مقدمه

معدن مس سرچشمه در ۵۰ کیلومتری جنوب رفسنجان و در ناحیه مرکزی رشته کوه زاگرس قرار گرفته است. این معدن یکی از عظیم‌ترین مجتمع‌های صنعتی- معدنی جهان محسوب می‌گردد و بزرگ‌ترین تولیدکننده مس ایران است. بخش‌های تولیدی این مجتمع شامل معدن، تغلیظ، ذوب، پالایشگاه و ریخته‌گری‌ها و لیچینگ است [۱]. به‌منظور کنترل فرآیند و

* نویسنده مسئول: Espahbodi@nicico.com

برنامه ریزی تولید، نیاز است تا در هر مرحله از فرآیند، آنالیزهای مربوطه با محوریت مس انجام گردد. بر اساس نتیجه آنالیز گزارش شده توسط آزمایشگاه، مقدار افزودنی‌های مورد نیاز و پارامترهای فرآیندی دیگر، توسط خط تولید برای دستیابی به تولید بیش‌تر و باکیفیت‌تر برنامه‌ریزی می‌شود.

یکی از بخش‌های خط تولید، واحد تغلیظ یا پُرعیارکنی است. خاک خردایش شده از معدن توسط نوار نقاله به این واحد منتقل می‌شود. دانستن عیار مس خاک ورودی برای این واحد بسیار بااهمیت است. به‌همین منظور در هر شیفت کاری (هشت ساعت) نمونه‌برداری‌های متعدد توسط واحد کنترل کیفیت، انجام می‌شود. نمونه‌های گرفته شده برای انجام آنالیز مس به آزمایشگاه فرستاده می‌شوند. آزمایشگاه باید در اسرع وقت عیار مس را تعیین و نتیجه آنالیز را گزارش نماید. پاسخگویی سریع‌تر سبب خواهد شد تا بخش عملیات این واحد بتواند برنامه‌ریزی لازم را به‌موقع انجام دهد.

اندازه‌گیری مس در نمونه خاک ورودی واحد تغلیظ با استفاده از روش‌های شیمی تجزیه کلاسیک (تَر) و دستگاهی، در کنار یکدیگر انجام می‌شود [۲]. این روش سنتی و وقت‌گیر بوده و تولید آلودگی می‌کند. از طرفی به توانایی شخص آزمایش کننده نیز وابسته است. امروزه روش طیف‌سنج فلوئورسانس پرتو ایکس[۱] در بسیاری از کاربردها جایگزین روش‌های شیمی تجزیه کلاسیک شده است. این جایگزینی به-دلیل سرعت بالا، دقت زیاد و آلایندگی بسیار کم‌تر در آنالیز مواد است [۳]. ضمن این‌که وابستگی به توانمندی آنالیزگر در روش XRF نسبت به روش شیمی تجزیه تر، کم‌تر است. از سوی دیگر سرمایه‌گذاری ابتدایی برای دستگاه طیف‌سنج پرتو ایکس هزینه بالایی دارد، ولی در صنعت با توجه به اهمیت سرعت پاسخگویی و هم‌چنین مشکلات زیست محیطی روش-های آنالیز شیمیایی و با توجه به تعداد زیاد نمونه؛ خرید این دستگاه ارزشمند، توجیه‌پذیر و حتی ضروری است.

در این پژوهش استفاده از روش آنالیز شیمی سبز طیف سنج اشعه ایکس بجای روش اندازه‌گیری شیمی تر برای تعیین عیار مس در نمونه خاک ورودی کارخانه تغلیظ ارائه شده است.

بخش تجربی (مواد و روش)

تجهیزات مورد نیاز (روش شیمی تجزیه تر): ترازوی تجزیه-ای، هیتر با تنظیم درجه حرارت، هود، دستگاه جذب اتمی به همراه ملحقات مربوط به عنصر مس، ابزار شیشه‌ای آزمایشگاهی مانند بشر و بالن حجم سنجی

مواد شیمیایی مورد نیاز (روش شیمی تجزیه تر): اسید نیتریک، هیدرو کلریک اسید، آب مقطر، محلول‌های استانداردهای مس برای کالیبراسیون طیف‌سنج جذب اتمی

تجهیزات مورد نیاز (روش XRF): ترازوی آنالیتیکال، دستگاه طیف‌سنج اشعه ایکس با ملحقات مربوطه

مواد شیمیایی مورد نیاز (روش XRF): اسید بوریک

در روش اندازه‌گیری شیمی تر مقدار مشخص(۰٫۵۰۰۰ گرم برای این آنالیز) از نمونه آماده سازی شده در اسیدهای معدنی هضم و پس از انحلال به حجم معینی رسانده می‌شود. سپس با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی پس از تنظیمات لازم و کالیبراسیون، خوانش انجام خواهد شد[۲].

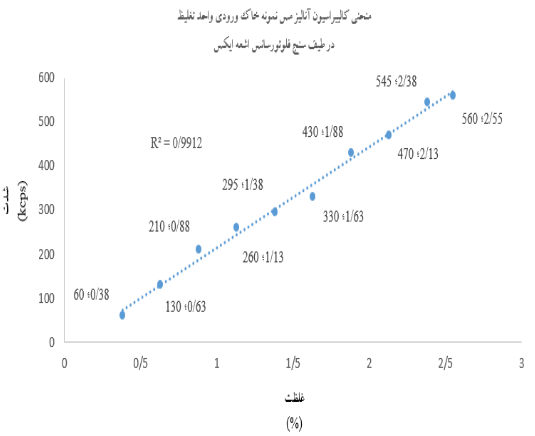
برای آنالیز به روش طیف‌سنج پرتو ایکس نیاز است تا شرایط بهینه تیوب دستگاه برای آنالیز تعیین شود. برای این منظور از نمونه‌ای با ماتریکس مشابه که حاوی آنالیت در مقدار بالای دامنه کاری است، استفاده شده است. تغییرات در شدت جریان (mA) و کیلوالکترون ولت (kev) اعمال می‌شود تا منحنی توزیع ارتفاع پالس[۲] با ارتفاع بیش‌تر و عرض باریک‌تر به‌دست آید. بهترین منحنی توزیع ارتفاع پالس در ۴۰ mA و ۶۰ kev به‌دست آمد. پس از انجام تنظیمات لازم، با توجه به تجربه کاری بازه آنالیزی را تعریف و از چندین نمونه با عیار مشخص برای رسم منحنی کالیبراسیون استفاده می‌شود [۴]. در تحقیق حاضر به‌منظور تدوین برنامه آنالیزی، ده نمونه با غلظت

1. X-ray fluorescence (XRF)

2. Pulse height distribution (PHD)

مشخص، انتخاب شدند. نمونه‌های انتخاب شده مجدداً دو مرتبه آنالیز شده تا با میانگین سه داده آنالیزی از هر نمونه، بتوان نتیجه دقیق‌تری را لحاظ نمود. انتخاب سه آنالیز به روش شیمی تر بر اساس تجربه انجام شد، چه‌بسا که با آنالیز بیش‌تر نتایجی با اطمینان بیش‌تر به‌دست خواهد آمد. اما برای این برنامه تعداد سه آنالیز ملاحظات لازم را پوشش داده است. در هنگام آنالیز نمونه‌های برگزیده شده به‌عنوان استاندارد کالیبراسیون، از نمونه مرجع نیز برای کنترل شرایط آزمون به‌عنوان نمونه کنترلی استفاده گردید.

از طرف دیگر با توجه به غلظت آنالیت و ماتریکس نمونه، در هر برنامه کالیبراسیون تاثیر برخی عناصر برای رسیدن به منحنی کالیبراسیون مناسب با روند خطی باید در نظر گرفته شود. تجربه نشان داده است در این اندازه‌گیری تاثیر دو عنصر آهن و مولیبدن باید لحاظ شده و تصحیحات لازم انجام شود. در منحنی کالیبراسیون طیف سنج اشعه ایکس، محور عمودی بیانگر شدت با واحد (kcps[3]) و محور افقی غلظت با واحد درصد را نشان می‌دهد[۵]. منحنی کالیبراسیون آنالیز مس نمونه خاک ورودی واحد تغلیظ در طیف‌سنج اشعه ایکس در نگاره ۱ نشان داده شده است.



نگاره ۱- نمایش منحنی کالیبراسیون آنالیز مس نمونه خاک ورودی واحد تغلیظ در طیف‌سنج فلوئورسانس اشعه ایکس

با توجه به تهیه و تدوین منحنی کالیبراسیون با استانداردهای انتخاب شده که دارای ماتریکس مشابه خاک ورودی کارخانه تغلیظ مجتمع مس سرچشمه هستند، می‌توان آنالیز را آغاز کرد ولی نیاز است که پیش از شروع، راست‌آزمایی کار انجام گردد. برای این منظور پس از اجرای برنامه کالیبراسیون، چندین نمونه مختلف که مقدار عیار مس در آنها به روش شیمی تر تعیین شده بود، با تکنیک اشعه ایکس آنالیز شدند و نتایج به‌دست آمده از دو روش با هم مقایسه شدند.

نتایج و بحث

برای راست‌آزمایی کار، تعداد ۵۰ نمونه از بازه کاری که به روش شیمی تجزیه کلاسیک، عیار مس در آنها اندازه‌گیری شده بود، با دستگاه طیف‌سنج فلوئورسانس اشعه ایکس مجدداً آنالیز شدند. نوع و برند دستگاه مورد استفاده ARL 9900 بود. مقایسه آماری نتایج آنالیز به‌دست آمده از دو روش با نرم افزار مینی‌تب نسخه ۱۷ انجام گردید [۶]. نتیجه ارزیابی به‌شرح زیر است.

Paired T-Test and CI: XRF, WET

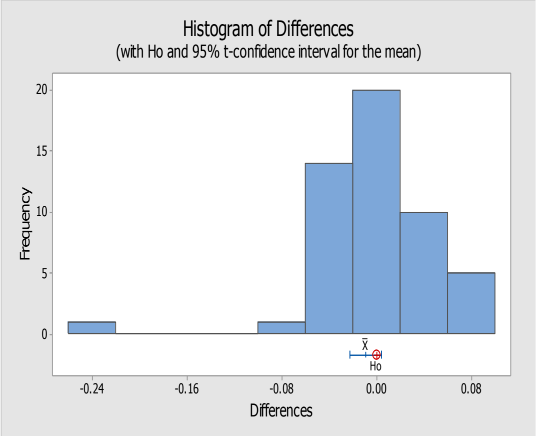
Paired T for XRF - WET

	N	Mean	StDev	SE Mean
XRF	50	0.7718	0.5015	0.0709
WET	50	0.7806	0.5190	0.0734
Difference	50	-0.00880	0.04877	0.00690

95% CI for mean difference: (-0.02266, 0.00506)
T-Test of mean difference = 0 (vs ≠ 0):
T-Value = -1.28 P-Value = 0.208

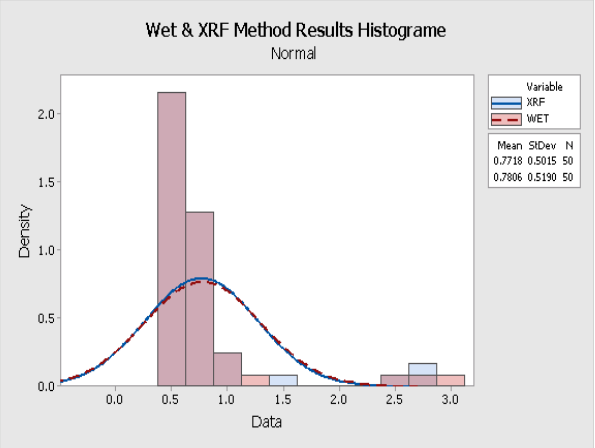
در نگاره ۲، نمودار ارزیابی نشان داده شده است.

3.Kilo count per second



نگاره ۲- نمایش ارزیابی آماری نتایج آنالیز دو روش XRF و WET با نرم افزار مینی‌تب نسخه ۱۷

در نگاره ۳، هیستوگرام ارزیابی آماری نشان داده شده است.



نگاره ۳- نمایش هیستوگرام ارزیابی آماری نتایج آنالیز دو روش XRF و WET با نرم افزار مینی‌تب نسخه ۱۷

تحلیل نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که فرض صفر رد نمی‌شود و در سطح اطمینان ۹۵ درصد دو روش تفاوت معناداری ندارند.

برای تعیین حد تشخیص[۴] روش آنالیز طیف‌سنج فلوئورسانس اشعه ایکس، یک نمونه به‌صورت تصادفی انتخاب و پنج مرتبه آنالیز گردید. سه برابر انحراف معیار پنج آنالیز به عنوان حد تشخیص لحاظ گردید. در جدول ۱ نتایج پنج آنالیز، انحراف معیار نتایج و حد تشخیص با واحد درصد آمده است.

جدول ۱- نتایج آنالیز تعیین حد تشخیص روش آنالیز XRF

شماره	۱	۲	۳	۴	۵
نتیجه (٪)	۰٫۶۹	۰٫۷۰	۰٫۷۰	۰٫۷۱	۰٫۷۱
انحراف استاندارد	۰٫۰۰۸۳۷				
حد تشخیص	۳× ۰٫۰۰۸۳۷ = ۰٫۰۲۵۱				

برای آنالیز مس در نمونه خاک ورودی واحد تغلیظ با دستگاه طیف‌سنج اشعه ایکس از پودر اسید بوریک به‌منظور افزایش چسبندگی نمونه و جلوگیری از پاشیده شدن استفاده می‌شود، در حالی‌که در روش شیمی تر از تیزاب سلطانی استفاده می‌گردد. انتشار گاز NO_x به محیط یکی از مضرات عمده زیست محیطی این روش است. در واکنش (۱)، این موضوع نشان داده شده است.

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NO_x \uparrow + \frac{3}{2}Cl_2 + 2H_2O \quad (۱)$$

اگر برای هر نمونه حدود پنج میلی‌لیتر اسید نیتریک با درجه خلوص ۶۳ درصد و دانسیته ۱٫۵۱ گرم بر میلی‌لیتر استفاده شود، حدود ۲٫۲۶۵ گرم یا ۰٫۰۷۵۵ مول گاز NO تولید خواهد شد. در دمای ۱۵۰ °C یا ۴۲۳٫۱۵ کلوین و فشار هوا حدود ۰٫۷۵ اتمسفر منطقه سرچشمه، بر اساس معادله (۱)، حدود ۰٫۰۰۳۵ متر مکعب یا ۳٫۵ لیتر گاز NO_x وارد فضا خواهد شد. ضمن این‌که در هنگام خوانش با دستگاه جذب اتمی، آلاینده‌های دیگری نیز وارد فضا می‌شوند.

$$PV=nRT \qquad R = 8.206 \times 10^{-5}\ \frac{m^3\,atm}{K\ mol} \quad (۱)$$

بنابراین با توجه به تعداد زیاد نمونه، برای صیانت از محیط زیست، استفاده از روش شیمی سبز مانند طیف‌سنج اشعه ایکس به‌عنوان جایگزین روش شیمی تر پیشنهاد می‌شود.

از جنبه مصرف انرژی نیز برای دو روش میزان مصرف یکسان فرض گردید. زیرا آماده سازی نمونه که شامل خشک کردن و پودر کردن است، برای هر دو روش به یک شیوه انجام می‌شود. در روش شیمی تجزیه تر مصارف انرژی شامل حرارت

4. Limit of detection (LOD)

هیتر برای هضم نمونه، برق هود و دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی و در روش طیف‌سنج فلوئورسانس اشعه ایکس، مصارف انرژی شامل دستگاه اشعه ایکس و بخش خنک کنندگی دستگاه در نظر گرفته شده است که محاسبه دقیق هر کدام مستلزم استفاده از دانش ابزار دقیق و دیگر موارد برق و الکترونیک است که از حوزه این کار خارج است.

از جنبه مخاطرات انسانی، در دستگاه اشعه ایکس می‌توان آنالیز را برنامه ریزی و تعداد زیاد نمونه را در ترای[5] قرار داد تا دستگاه پشت سر هم اندازه‌گیری را انجام دهد به عبارت دیگر فرآیند اندازه‌گیری پیوسته و یک مرحله است در حالی‌که در روش شیمی تر نیاز است تا اپراتور پس از انجام هضم نمونه، محلول درون بشر را به بالن با حجم مشخص منتقل نموده و پس از انجام اقدامات مربوطه، خوانش با دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی را انجام دهد

نتیجه‌گیری

الف– مقایسه آماری نتایج آنالیز دو روش نشان داد که در سطح اطمینان ۹۵ درصد دو روش تفاوت معناداری ندارند و فرض صفر رد نمی‌شود.

ب– مخاطرات انسانی در روش شیمی تجزیه تر به مراتب بیش‌تر از روش طیف‌سنج فلوئرسانس اشعه ایکس است. زیرا در این روش نیاز است آنالیزگر در کنار هود روند انجام کار را دنبال کند زیرا اگر اسیدهای معدنی افزوده شده در اثر حرارت خشک شوند، با توجه به پارامترهایی مانند سیلیس در ماتریکس نمونه، احتمال پاشش نمونه به اطراف و تکرار آنالیز وجود خواهد داشت در حالی‌که در تکنیک اشعه ایکس پس از اجرای برنامه آنالیزی و قراردادن نمونه در ترای مربوطه، دستگاه آنالیز را انجام داده و نتایج را بر اساس منحنی کالیبراسیون تدوین شده گزارش می‌کند. ضمن این‌که تمام موارد ایمنی خطرات اشعه در دستگاه‌های جدید رعایت شده و به کم‌ترین مقدار رسیده است.

5.Tray

از سوی دیگر اپراتور می‌تواند در هنگام آنالیز به محل دیگری برود و در معرض دستگاه طیف‌سنج اشعه ایکس نباشد.

ج– این پژوهش با بینش و نگرش زیست محیطی انجام شده و مسائل این حوزه مدنظر بوده است. به همین روی بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد: اثر آلاینده‌های زیست محیطی در روش آنالیز طیف‌سنج اشعه ایکس به مراتب بسیار کم‌تر از روش شیمی تر است زیرا در روش شیمیایی دست‌کم برای هر نمونه حدود ۳/۵ لیتر گاز NO_x وارد فضا می‌شود و از سوی دیگر آلودگی‌های ناشی از دستگاه جذب اتمی نیز در هنگام خوانش وجود دارد. در حالی‌که در تکنیک سبز XRF موارد گفته شده وجود ندارد.

د– زمان انجام آنالیز و گزارش نتیجه به خط تولید با تکنیک سبز اشعه ایکس حدود سه دقیقه است در حالی‌که این آیتم برای روش آنالیز شیمی کلاسیک حدود ۶۰ دقیقه است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از راهنمایی‌ها و همکاری‌های ارزشمند جناب آقای مهندس حمید سلیمانی رییس محترم آزمایشگاه، سرکار خانم مهندس اسمعیل‌زاده رییس محترم تحقیقات آب و محیط زیست، آقایان مهندس حسین عباسپور داورانی و امیر حسین بمانی هنومرور مسئولان ارجمند آزمایشگاه‌های اشعه ایکس و امیشن مجتمع مس سرچشمه کمال تشکر و سپاس‌گزاری را دارند.

منابع

[1] https://fa.wikipedia.org/wiki/مس_سرچشمه‌معدن

[2] Standard Test Method for Determination of Copper in Iron Ores and Related Materials by Atomic Absorption Spectrometry, ASTM.**2004**, E 841

[۳] اسکوگ، هالر؛ نیمن، اصول تجزیه دستگاهي، مرکز نشر دانشگاهي، تهران، ۱۳۸۷، ص ۱۶۳

[4] Author RSc, ARL 9900 Services.User Manual. AA83654, Thermo Electron Corporation, Aug 2005.

[5] Francom, B.L.; X-Ray fluorescence instrument calibration,Theory and Application. Department of

Physics Brigham Young University-Idaho. December 2008

[۶] اسپهبدي، مهران؛ نورالسناء، رسول، آمار كاربردي با نرم افزار مينيتب براي آزمايشگاه شيمي تجزيه، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ايران، ۱۳۹۷، ص ۱۳۶

Removal of acid vapours and environmental hazards of copper measurement method by use of X-ray Fluorescence spectrometer

Mehran Espahbodi[a], **M.K.Ghaini Shahrbabaki**[b]*, **H.Pourmohiabadi**[c*]

[a] *Environmental & Water research division, Sarcheshmeh Copper Complex, Rafsanjan, Kerman*

[b] *X-ray Spectrometer lab, Sarcheshmeh Copper Complex, Rafsanjan, Kerman,Iran*

[c] *Process control shift lab, Sarcheshmeh Copper Complex, Rafsanjan, Kerman,Iran*

Abstract*:* The acid digestion method has a high precision and accuracy in measuring mineral elements such as copper. This method has the disadvantages of environmental pollution caused by acid vapors, human hazards, and also the time to carry out the analysis. So that in each analysis about 3.5 liter NO_x gases enters to environment. Today, all these problems are fundamental and important crises and it is necessary to use a method that does not have the problems mentioned. One of the proposed methods in this field is the X-ray fluorescence spectrometer. In this study by use of this green chemistry technique, the copper concentration in the sample of the rougher feed of Sarcheshmeh copper complex concentrator plant has been measured. By performing multiple tests to obtain a pulse height distribution curve with higher height and a narrower width, the optimum conditions of the instrument tube power parameters were obtained. The calibration curve was plotted using samples with a specified amount of copper and similar matrix in the range of (0.38-2.55) % with linear trend. For validation of this research, 50 samples of various work shifts that were analyzed by acid digestion method, again analyzed by X-ray technique. Statistical comparison of two method results at 95% confidence level showed no significant difference and null hypothesis not rejected. The analysis time of each sample decreased from about 60 minutes to about 3 minutes. The pollutants caused by acid vapours and human hazards associated with the wet analytical method were removed. The squared of calibration curve correlation coefficient (R^2) was obtained at 0.9912. Limit of detection (LOD) based on three times the standard deviation of a sample with five times measurements, 0.0251 % was calculated. According to this study results, using X-ray spectrometer green chemistry method can be an appropriate alternative to the wet chemical method.

Keywords: Remove acid vapours; Copper measurement; Concentrator plant rougher feed; X-ray fluoresce spectrometer

*Corresponding author: Espahbodi@nicico.com

سنتز چسب حساس به فشار با مورفولوژی هسته–پوسته، تاثیر عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی چند عاملی (TMPTA)

مهدی همتیان دامغانی [۱]، غلامحسین ظهوری [*۱]، مهران غلامی [۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۲- شرکت تولیدی و صنعتی سامد (چسب مشهد)، مشهد، ایران.

چکیده

چسب‌های حساس به فشار امولسیونی به عنوان دسته‌ای از چسب‌هایی که با فشار ملایم در حد انگشت دست به سطوح مختلف می‌چسبند، دارای خواص عالی نظیر انحلال پذیری در آب، قابلیت حذف از سطوح و چسبیدن به سطوح دیگر و همچنین سازگاری با محیط زیست هستند. استفاده از تری متیلول پروپان تری آکریلات (TMPTA) به عنوان عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی چند عاملی به دلیل مزایایی چون سرعت بالای فرایند، خواص مکانیکی خوب و استحکام زیاد ارزیابی شد. چسب حساس به فشار امولسیونی با مورفولوژی هسته–پوسته کروی برپایه مونومرهای (بوتیل آکریلات/آکریلیک اسید) در حضور TMPTA (تا ۴٪ وزنی نسبت به مونومرهای هسته)، به عنوان عامل ایجادکننده اتصالات عرضی چندعاملی، تهیه شد. درنتیجه افزایش عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی، چسبندگی در ابتدا سریعاً افزایش (از ۱/cm ۰/۳۲ به ۱/cm ۰/۷۶) و سپس به آرامی کاهش یافت. همچنین، استحکام برشی و پوستگی دارای حداکثری (به ترتیب kPa ۲۲۶ و N/mm ۰/۳۱) نسبت به عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (به ترتیب در ۲٪ و ۳٪) بود .

واژه های کلیدی: *چسب حساس به فشار، پلیمریزاسیون امولسیونی، مورفولوژی هسته–پوسته، عامل ایجادکننده اتصالات عرضی چندعاملی*

مقدمه

به عنوان موادی که قادر به نگه‌داشتن حداقل دو سطح به یکدیگر هستند، چسب ها در کاربردهای بسیار متنوعی استفاده می‌شوند [۱]. دسته ای از چسب ها به عنوان چسب های حساس به فشار طبقه بندی می شوند. این چسب‌ها محصولاتی با خواص عالی مثل انحلال پذیری در آب، قابلیت حذف از سطوح و چسبیدن به سطوح دیگر هستند. اصطلاح "حساس به فشار" چسب هایی را توصیف می کند که در حالت خشک به صورت دائمی خاصیت چسبندگی در دمای اتاق را دارند و صرفاً در نتیجه تماس با دامنه وسیعی از سطوح مختلف بدون نیاز به فشاری بیشتر از انگشت یا دست، به طور محکم به سطوح متفاوت می چسبند[۲، ۳]. به طورکلی چسب‌های حساس به فشار برای پوشش برچسب‌ها، نوارچسب‌ها و فیلم‌های تزیینی و مواد چسبنده مشابه به‌طور فزاینده‌ای استفاده می‌شوند. یکی از روش‌های سنتز این چسب‌ها، بکارگیری سیستم پلیمریزاسیون امولسیونی سازگار با محیط زیست و به روش هسته–پوسته که حاوی ذراتی

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir

متشکل از حداقل دو جزء مختلف و به شکل عموماً کروی هستند، می‌باشد[۴، ۵]. ایجاد اتصالات عرضی در چسب‌های حساس به فشار فرایندی ارزشمند در بسیاری از کاربردهای این چسب ها محسوب می‌شود. شبکه های پلیمری یا سیستم های اتصال یافته عرضی، حاوی درشت مولکول‌های به هم پیوسته ای هستند که در سه بعد گسترش یافته اند. هر زنجیره مولکولی در فرایند اتصال عرضی به طور موثری به مولکول‌های بزرگ متصل می‌شود. به دلیل طول زیاد زنجیرهای پلیمری آغاز کننده تنها مقادیر اندکی از افزودنی اتصال دهنده برای ایجاد اتصالات عرضی کامل مورد نیاز است. هرچه مولکول‌های آغازکننده بزرگتر باشند احتمال شرکت آنها در شبکه بهم پیوسته بازای مقدار معین افزودنی اتصال دهنده، بیشتر است[۶].

امروزه انواع مختلفی از عوامل ایجادکننده‌ی اتصالات‌عرضی مورد استفاده قرار می گیرند؛ دسته ای از این عوامل که مورد توجه زیادی قرار گرفته اند مواد پخت شونده با اشعه UV نظیر اپوکسی آکریلات‌ها، پلی‌اورتان آکریلات‌ها و آکریلات‌های برپایه الکل‌های چندعاملی می‌باشند. دراین‌بین، آکریلات‌های پایه الکلی مثل تری‌متیلول‌پروپان تری‌آکریلات(TMPTA) به دلیل مزایایی چون سرعت بالای فرایند، خواص مکانیکی پیشرفته پوشش و استحکام زیاد، در کاربرد های وسیع مورد استفاده قرار گرفته اند[۷]. با این وجود، عملکرد این مواد در زمینه چسب های حساس به فشارتا کنون مورد سوال بوده است.

در این پژوهش، سنتز چسب‌های حساس به فشار با استفاده از مونومرهای آکریلاتی به روش هسته-پوسته و با سیستم پلیمریزاسیون امولسیونی در دمای ثابت و ترکیب درصد های مختلفی از تری‌متیلول‌پروپان تری آکریلات (TMPTA) به عنوان ماده ایجادکننده اتصالات عرضی، و تاثیر آن بر خواص مکانیکی چسب مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد

بوتیل آکریلات (BA) و آکریلیک اسید (AA) از شرکت Petro Chem، دبی، امارات متحده عربی، نونیل فنول اتوکسیلات (KENON30)، دی اکتیل سولفوسوکسینات (DOSS) از شرکت کیمیاگران امروز اراک تهیه گردید. آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر رادیکالی، هیدروکینون به عنوان بازدارنده، بافر سدیم بی-کربنات و بنزوئیل کلراید از شرکت Merck آلمان خریداری گردید. TMP از شرکت CCP تایوان خریداری شد. آکریلوئیل کلراید و TMPTA با استفاده از روش ارائه شده در مقالات سنتز شدند[۸، ۹].

پلیمریزاسیون

مخلوط پری‌امولسیون متشکل از آب، مونومرها (بوتیل آکریلات، آکریلیک اسید)، سورفاکتانت‌ها (DOSS و KENON30) و بافرتهیه شد. محلول آبی آغازگر APS آماده گردید. از مخلوط پری‌امولسیون در ابتدا به عنوان شارژ اولیه (۲۰٪) به رآکتور شیشه ای چهار دهانه مجهز به مبرد، ترمومتر، همزن و قیف چکاننده که درون حمام روغن قرار داشت، منتقل گردید. سپس از محلول آغازگر(۲۵٪) به صورت قطره-قطره به رآکتور تزریق شد. ترکیب درصدهای مختلفی از TMPTA به عنوان مونومر ایجادکننده اتصالات‌عرضی به باقیمانده پری‌امولسیون (۸۰ ٪) اضافه شد. پس از آغاز واکنش در دمای ۷۶ °C مقادیر باقیمانده از پری‌امولسیون و محلول آغازگر به تناوب و به طور پیوسته طی حدوداً ۳/۵ ساعت به

رآکتور تزریق شدند. به‌منظور تشکیل پوسته بوتیل آکریلات (۲۰۰ g) در مدت ۲ ساعت به راکتور تزریق گردید. جدول-۱ فرمولاسیون مربوطه را نشان می‌دهد.

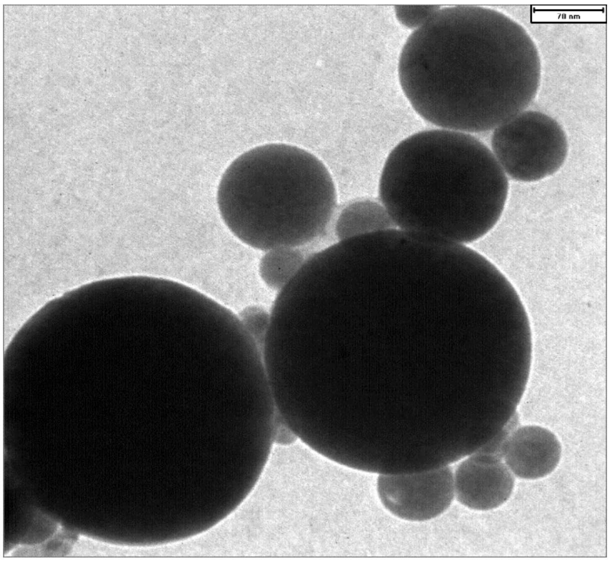
جدول-۱ لیست مواد مورد استفاده

مواد	مقدار(گرم)
مونومرها	۳۵۸
امولسیفایرها	۱۴/۲۵
بافر	۰/۷
آغازگر	۰/۶
آب	۳۱۳/۴۵
کل	۶۸۷

نتایج و بحث

مورفولوژی ذرات

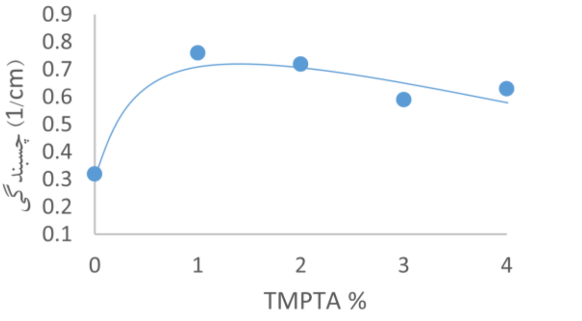
شکل-۱ مورفولوژی هسته-پوسته کاملاً کروی شکل ذرات لاتکس را در اثر استفاده از TMPTA و کنترل دقیق شرایط واکنش به خوبی نشان می دهد. احتمالاً چنین مورفولوژی به دلیل تقارن تقریباً کروی ساختار TMPTA حاصل شده است.



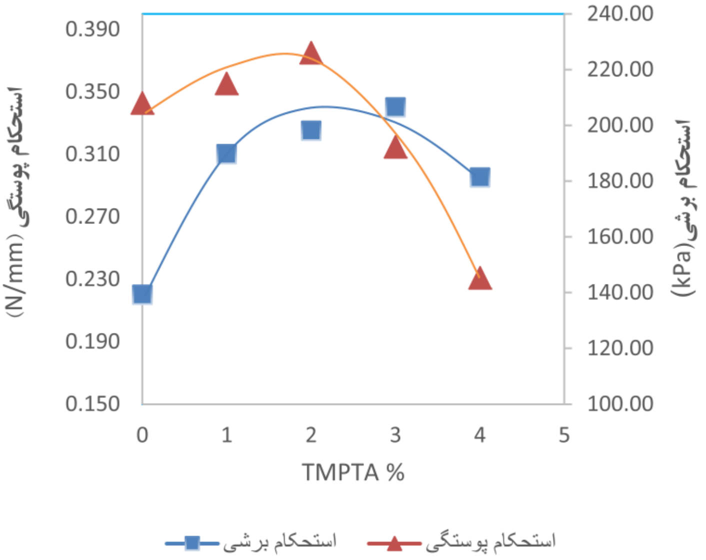
شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه اتصال‌عرضی‌شده با TMPTA.

اثر اتصالات عرضی بر خواص چسب

آزمون‌های چسبندگی، استحکام پوستگی و استحکام برشی برای نمونه چسب های حساس به فشار تهیه شده به‌ترتیب براساس استانداردهای ASTM D3121-94 (1999) ، ASTM D3330 (2010) و ASTM D3654 (2002) برای نمونه های چسب حاوی تا ۴٪ وزنی TMPTA نسبت به مونومرهای هسته، انجام شد (نمودارهای۱و۲). با افزایش میزان TMPTA تا ۱٪ چسبندگی سریعاً افزایش یافت و پس از آن روند کاهشی آرامی داشت. این رفتار می‌تواند ناشی از افزایش اتصالات عرضی تا میزان ۱٪ عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی باشد، درحالیکه، در غلظت‌های بالاتر ایجاد بیش از حد اتصالات عرضی همراه با کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری و درنهایت کاهش چسبندگی نمونه ها می باشد[۱۰].



نمودار ۱ تاثیر عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بر چسبندگی نمونه.



نمودار-۲ تاثیر عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی بر استحکام پوستگی و برشی نمونه.

نتیجه‌گیری

چسب‌های حساس به فشار امولسیونی با بهره‌گیری از سیستم پلیمریزاسیون امولسیونی در حضور عامل ایجادکننده اتصالات-عرضی چند عاملی (TMPTA) با مورفولوژی هسته-پوسته تهیه شد. افزایش ترکیب درصد TMPTA تا ۴٪ نسبت به مونومرهای هسته، روند افزایشی در چسبندگی را در ۱٪ از TMPTA نشان داد. همچنین، استحکام برشی و پوستگی دارای حداکثری به ترتیب در ۲٪ و ۳٪ از عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی چند عاملی بود .

تقدیر و تشکر

از گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد (کد پروژه۳/۴۷۶۰۰) و شرکت تولیدی صنعتی سامد (چسب مشهد) جهت همکاری و پشتیبانی فنی و مالی در انجام پژوهش قدردانی می‌گردد. همچنین از شرکت تحقیقاتی پرطاووس (لعاب مشهد) جهت انجام آزمون (TEM) تشکر می‌گردد.

منابع

[1]. Benedek, I., Heymans, L. J., Pressure-Sensitive Adhesives Technology, Marcel Dekker Inc, New York, **1997**

[2]. Benedek, I., (Ed.), Developments in Pressure Sensitive Products, CRC Press, Boca Raton, FL, **2006**

[3]. Czech, Z., Synthesis and cross-linking of acrylic PSA systems, *J. Adhes. Sci. Technol*, **2007,** 21(7), 625-635

[4]. Khanjani, J., Zohuri, G. H., Gholami, M., Shojaei, B. and Dalir, R., Emulsion semi-Batch terpolymerization process using hybrid emulsifiers for synthesizing new emulsion pressure sensitive adhesives (EPSAs), *J. of Adhesion*, **2014**, 90(2): 174-194

[5]. Taghizadeh, S. M., Mirzataheri, M. and Abedi Moghadam, H., Preparation and determining factors in adhesion properties of acrylic pressure-sensitive adhesive, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **2016**, 28(6): 465-476

[6]. Czech Z., Crosslinking of pressure sensitive adhesive based on water-borne acrylate. *Polym Int*. **2003**; 52 (3): 347-357

[7]. Jiang W., F. Jin, and S. Park, Synthesis of ditrimethylolpropane acrylate with low functionality for UV-curable coatings, *J. Ind. Eng. Chem*., **2012**, 18 (5): 1577-1581

[8]. Siva Bharathi Y., Mohan Reddy M., Ramachandra Reddy G. and Venkata Naidu S., Synthesis, characterization and compatibility studies of homopolymers of poly (carboxy phenyl acrylate) and poly (carboxy methyl phenyl acrylate), *J. Malaysian Polymer*, **2010,** 5(1): 95-108

[9]. Huang, Z., Bin & Chang, S. H., Synthesis and characterization of novel ionophores of double-armed penta-crown ethers, *J. Tetrahedron Lett*. **2005**, 46(31): 5351–5355

[10]. Joo, H. S., Do, H. S., Park, Y. J. & Kim, H. J., Adhesion performance of UV-cured semi-IPN structure acrylic pressure sensitive adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2006**, 20(14): 1573-1594

Synthesis of pressure sensitive adhesive with core-shell morphology, effect of multifunctional cross-linking agent (TMPTA)

Mahdi Hemmatian Damghani[a], **Gholam Hossein Zohuri**[a]*, **Mehran Gholami**[b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran*

[b] *Samed Manufactring & Industrial Co., Mashhad, Iran.*

Abstract:

Emulsion pressure sensitive adhesives, as a group of adhesives which can adhere to different surfaces with light pressure, have excellent properties such as water solubility, easy removable from surface, and also eco-friendliness. Effect of trimethylolpropane triacrylate as a multifunctional crosslinking agent due to its advantages such as rapid processing, good mechanical properties and high strength was investigated. Emulsion pressure sensitive adhesive was prepared with spherical core-shell morphology based on butyl acrylate/ acrylic acid monomers and presence of TMPTA (up to 4 w% of core monomers) as a multifunctional cross linking agent. As a result of increasing of the crosslinking agent, tack of the obtained product was rapidly increased (from 0.32 to 0.76 1/cm) then gently diminished. Shear and peel resistance shown a maximum value (226 kPa and 0.31 N/mm respectively) with addition of the crosslinking agent (2% and 3% respectively).

Keywords: pressure sensitive adhesive, emulsion polymerization, core-shell morphology, multifunctional crosslinking agent

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

سنتز چسب حساس به فشار آکریلیکی، مطالعه مورفولوژی، تاثیر روش اولتراسونیک

مهدی همتیان دامغانی [۱]، غلامحسین ظهوری [*۱]، مهران غلامی [۲]، پدرام حسین پور [۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۲- شرکت تولیدی و صنعتی سامد (چسب مشهد)، مشهد، ایران.

چکیده

چسب‌های حساس به فشار موادی ویسکوالاستیک با قابلیت چسبندگی به سطوح جامد با فشار ملایم و درمدت زمان تماسی کوتاه هستند؛ با ایجاد اتصالات عرضی توسط عواملی مثل رزین اوره فرمالدهید میتوان خواص گرمامکانیکی این چسب‌ها را بهبود بخشید. چسب‌های حساس به فشار آکریلیکی حاوی عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی از نوع رزین اوره فرمالدهید (۱٪ وزنی نسبت به مونومرهای هسته) با استفاده از سیستم پلیمریزاسیون امولسیونی و به روش هسته-پوسته، با بهره گیری از تکنیک های مختلف اولتراسونیک تهیه شد. تاثیر آن بر مورفولوژی ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی و با نمونه بدون استفاده از اولتراسونیک مقایسه گردید. به‌طور کلی استفاده از اولتراسونیک باعث صاف شدن و بهبود سطح ذرات کروی شد؛ به علاوه ذرات دراین حالت از پراکنش بهتری برخوردار شدند. همچنین در نتیجه انجام آزمون های مکانیکی، بهترین چسبندگی برای اولتراسونیک هسته(۰/۵ ۱/cm)، بیشترین استحکام برشی و پوستگی به‌ترتیب برای اولتراسونیک هسته و پری امولسیون (۵۶۷ kPa) و اولتراسونیک پری امولسیون به تنهایی (۰/۱۷۵ N/mm) حاصل گردید.

واژه های کلیدی: *چسب حساس به فشار، مورفولوژی، تکنیک اولترا سونیک، پلیمریزاسیون امولسیونی*

مقدمه

چسب‌های حساس به فشار مواد ویسکوالاستیکی هستند که با فشار ملایم و در مدت زمان تماسی کوتاه قادربه چسبندگی به سطوح جامد هستند. این چسب ها به طور وسیع در بسیاری از کاربردهای صنعتی مثل نوار چسب‌ها، برچسب‌ها، فیلم‌های محافظ و محصولات دارویی مورد استفاده قرار می گیرند. اخیراً چسب‌های حساس به فشار پایه آبی توجه زیادی را در هر دو زمینه صنعتی وآکادمیک به دلیل مطابقت با مقررات محیط زیستی به خود جلب کرده اند[۱].

جایگزینی چسب‌های پایه حلالی با محصولات پایه آبی سازگار با محیط زیست که عملاً مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی فرار را حذف می کنند و همچنین نیازهای عملکردی چسب‌ها را پاسخ می دهند، موضوع تحقیق فشرده در طی دهه های اخیر بوده است[۲]. چسب‌های حساس به فشار نه تنها در بسته بندی موادغذایی، پوشاک و کامپوزیت های مبتنی بر چوب استفاده می شوند بلکه در حمل و نقل، ساخت و ساز، صنایع پزشکی و تفریحی نیز کاربرد دارند. در میان مواد مختلفی که برای تولید چسب‌های حساس به فشار مورد استفاده قرار می گیرند، آکریلیک ها به‌دلیل دارا بودن خواص برتر در مقایسه با

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir

بسیاری از مواد دیگر، برای تولید چسب‌های حساس به فشار به کار گرفته می‌شوند. آن‌ها شفاف، بی‌رنگ و مقاوم در برابر اکسایش هستند و در برابر نور خورشید زرد نمی شوند. معمولاً بمنظور چسبناکی چسب‌های حساس به فشار آکریلیکی با مونومر هایی با دمای انتقال شیشه (T_g) پایین کوپلیمریزه می شوند و به‌منظور استحکام هم‌چسبی از مونومرهایی که دارای دمای انتقال شیشه‌ی بالا هستند بهره گرفته می شود. به دلیل ساختار خطی چسب های حساس به فشار، این چسب‌ها پایداری گرمامکانیکی مناسبی ندارند؛ بنابراین واکنش ایجاد اتصالات عرضی برای افزایش پایداری مکانیکی آنها مورد نیاز است[۳].

یکی از روش های شناخته شده برای ایجاد اتصالات عرضی استفاده از عوامل شیمیایی است. این مواد به وسیله واکنش‌های رادیکال آزاد، تراکمی(آنیونی، کاتیونی)، تابش UV ویا مولکول های کوچک، اتصالات عرضی را برقرار می کنند. در واکنش‌های رادیکال آزاد، تراکمی و مولکول‌های کوچک اتصالات عرضی به وسیله عامل ایجاد کننده اتصالات، زمان واکنش، دما و سرعت هم زدن کنترل می شود[۴]. در تابش UV درجه اتصالات عرضی به وسیله اشعه یونیزه‌کننده با انرژی بالا گاما، اشعه x و میزان تابش آنها کنترل می شود[۵].

فیگوریدو و همکارانش کاربرد گلوتارالدهید به عنوان عامل ایجادکننده اتصالات عرضی در پلی وینیل الکل را کشف کردند[۶]. در دهه‌ی گذشته، تحقیقاتی در مورد استفاده از فرمالدهید به عنوان عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی انتشار یافته است[۷]. اوره فرمالدهید یکی ازعوامل ایجاد کننده اتصالات عرضی است که در سال‌های اخیر به دلیل خواص برخواسته از گروه CH_2 فرمالدهیدی که به گروه‌های هیدروکسیل متصل شده، مورد توجه قرار گرفته است[۸].

در پژوهش حاضر، چسب حساس به فشار آکریلیکی با استفاده از سیستم پلیمریزاسیون امولسیونی و به روش هسته-پوسته، با بهره گیری از عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی رزین اوره فرمالدهید و با تکنیک‌های مختلف کاربرد اولتراسونیک مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

بوتیل آکریلات (BA) و آکریلیک اسید (AA) از شرکت Petro Chem، دبی، امارات متحده عربی، نونیل فنول اتوکسیلات (KENON30)، دی اکتیل سولفوسوکسینات (DOSS) از شرکت کیمیاگران امروز اراک تهیه گردید. آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر رادیکالی، بافر سدیم بی‌کربنات از شرکت Merck آلمان خریداری گردید. رزین اوره فرمالدهید (UF) در شرکت تولیدی صنعتی سامد (چسب مشهد) تهیه گردید. از حمام التراسونیک digital ultrasonic cleaner مدل CD-4800 ساخت کشور ایالات متحده آمریکا استفاده شد.

پلیمریزاسیون

مخلوط پری‌امولسیون متشکل از آب، مونومرها (بوتیل آکریلات، آکریلیک اسید)، سورفاکتانت‌ها (DOSS و KENON30) و بافرتهیه شد. محلول آبی آغازگر APS آماده گردید. از مخلوط پری‌امولسیون در ابتدا به عنوان شارژ اولیه (۲۰٪) به رآکتور شیشه ای چهار دهانه مجهز به مبرد، ترمومتر، همزن و قیف چکاننده که درون حمام روغن قرار داشت، منتقل گردید. سپس از محلول آغازگر(۲۵٪) به صورت قطره-قطره به رآکتور تزریق شد. پس از آغاز واکنش در دمای ۷۶ °C مقادیر باقیمانده پری‌امولسیون (۸۰ ٪) و محلول آغازگر (۷۵ ٪) به تناوب و به طور پیوسته طی حدوداً ۳/۵ ساعت به رآکتور تزریق شدند. سپس رزین اوره فرمالدهید (۱٪ وزنی نسبت به مونومرهای هسته) به عنوان عامل ایجادکننده

اتصالات‌عرضی به رآکتور اضافه شد و به منظور افزایش فعالیت آن دما ۵ °C افزایش یافت. پس از ۰/۵ ساعت به‌منظور تشکیل پوسته بوتیل‌آکریلات (۲۰۰ g) در مدت ۲ ساعت به رآکتور تزریق گردید. جدول-۱ فرمولاسیون مربوطه را نشان می‌دهد.

جدول-۱ لیست مواد مورد استفاده

مواد	مقدار(گرم)
مونومرها	۳۵۸
امولسیفایرها	۱۴/۲۵
رزین اوره فرمالدهید	۳/۴۶
بافر	۰/۷
آغازگر	۰/۶
آب	۳۱۳/۴۵
کل	۶۹۰/۴۶

نتایج و بحث

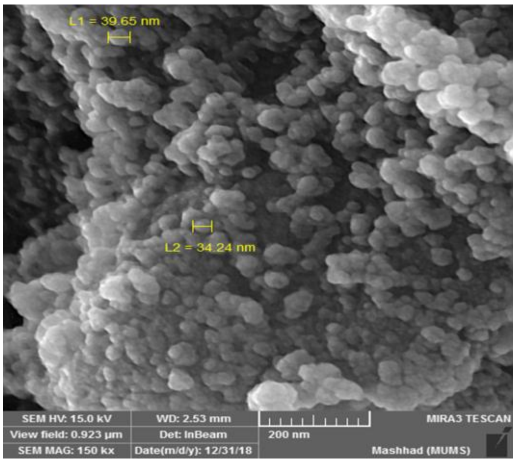
به منظور بررسی اثر اولتراسونیک بر خواص مکانیکی و همچنین مورفولوژی چسب، در سه حالت مختلف از حمام اولتراسونیک استفاده شد که عبارتند از:

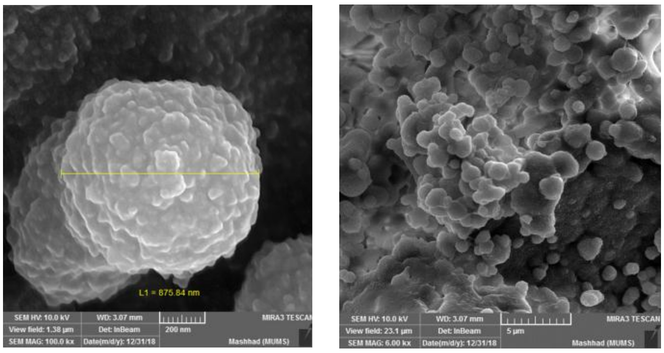
الف) اولتراسونیک مخلوط پری امولسیون پیش از هرمرحله تزریق (۲ بار به مدت ۱۸۰ ثانیه)

ب) اولتراسونیک محتوای رآکتور پس از تشکیل هسته (۲ بار به مدت ۱۸۰ ثانیه)

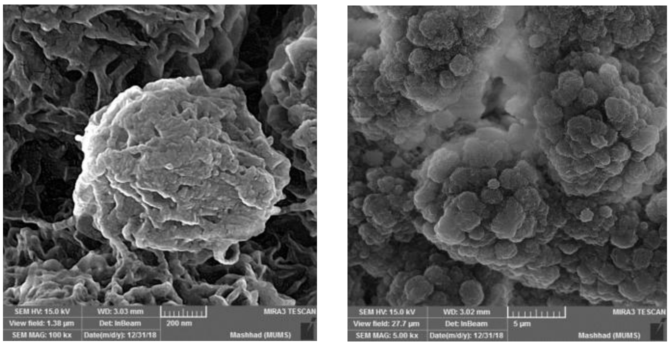
ج) ترکیب دو روش الف و ب

شکل های ۱تا۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) مربوط به دو نمونه چسب تولید شده با تکنیک های الف و ب در مقایسه با نمونه بدون استفاده از اولتراسونیک را نشان می‌دهند.





شکل ۲- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه چسب تولید شده با اولتراسونیک محتوای رآکتور پس از تشکیل هسته.



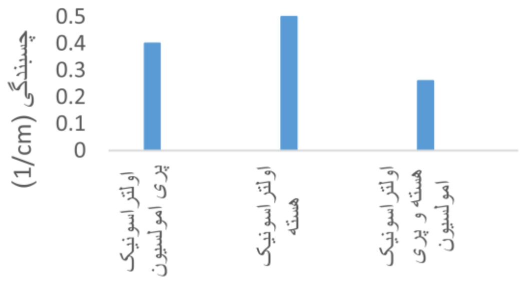
شکل ۳- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه چسب تولید شده بدون استفاده از اولتراسونیک.

با مقایسه تصاویر فوق چنین استنباط می شود که استفاده از اولتراسونیک به طور کلی باعث صاف شدن و بهبود سطح ذرات کروی می شود؛ به علاوه ذرات در این حالت از پراکنش بهتری برخوردارند. همچنین مقایسه تصاویر (SEM) نمونه‌های

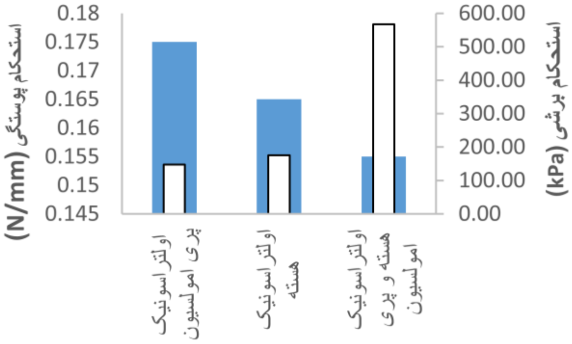
اولتراسونیک شده نشان می دهد که برای دستیابی به ذراتی با توزیع یکنواخت‌تر و اندازه کوچک‌تر روش الف مناسب‌تر می‌باشد.

تاثیر تکنیک‌های اولتراسونیک بر خواص چسب

آزمون‌های چسبندگی، استحکام پوستگی و استحکام برشی برای سه چسب تولید شده با سه تکنیک مذکور به‌ترتیب براساس استانداردهای ASTM D3121-94 (1999)، ASTM D3330 (2010)و ASTM D3654 (2002) انجام شد (نمودارهای ۱و ۲).



نمودار ۱ تاثیر تکنیک‌های مختلف اولتراسونیک برچسبندگی نمونه‌ها.



نمودار ۲ تاثیر تکنیک‌های مختلف اولتراسونیک براستحکام برشی و استحکام پوستگی نمونه‌ها.

نتیجه‌گیری

چسب حساس به فشار آکریلیکی در حضور عامل ایجادکننده اتصالات عرضی رزین UF (۱٪ وزنی نسبت به مونومرهای هسته) با سه تکنیک مختلف اولتراسونیک تولید شد. بهبود سطح ذرات و یکنواختی تقریبی در اندازه ذرات با دستگاه SEM مشخص شد. بهترین چسبندگی با اولتراسونیک هسته و بهترین استحکام برشی و پوستگی به‌ترتیب با اولتراسونیک پری امولسیون همراه هسته و اولتراسونیک پری امولسیون به تنهایی حاصل گردید.

تقدیر و تشکر

از گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد (کد پروژه۳/۴۷۶۰۰) و شرکت تولیدی صنعتی سامد (چسب مشهد) جهت همکاری و پشتیبانی فنی و مالی در انجام پژوهش قدردانی می گردد.

منابع

[1] Hee, S., Hee,T., Il, Y., Man, S., J. Chul, Effect of the n-butyl acrylate/2-ethylhexyl acrylate weight ratio on the performances of waterborne core–shell PSAs, *J. Ind. Eng. Chem*. **2017**, 48: 2–9.

[2] Tan, C., Tirri, T., Wilen, C., The effect of core-shell particle morphology on adhesive properties of poly(styrene-co-butyl acrylate), *Int. J. Adhes. Adhes*. **2015**, 66: 104-113.

[3] Joo, H.S., Do, H.S., Park, Y.J., Kim, H.J., Adhesion performance of UV-cured semi-IPN structure acrylic pressure sensitive adhesives, *J. Adhes. Sci. Technol*. **2006**, 20: 1573–1594.

[4] Mane, S., Ponrathnam, S., Chavan, N., Effect of chemical crosslinking on properties of polymer microbeads, *Can. Chem. Trans*. **2016**, 3: 473–485.

[5] Meléndez-Ortiz, H.I., Varca, G.H.C., Lugão, A.B., Bucio, E., Smart polymers and coatings obtained by ionizing radiation: Synthesis and biomedical applications, *Open J. Polym. Chem*. **2015**, 5: 17–33.

[6] Figueiredo, K.C.S., Alves,T.L.M., Borges, C.P., Poly (vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions, *J. Appl. Polym. Sci*. **2009**, 111: 3074–3080.

[7] Tillet, G., Boutevin, B., Ameduri, B., Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature, *Prog. Polym. Sci*. **2011**, 36: 191–217.

[8] Mittal, A., Garg, S., Kohli, D., Maiti, M., Jana, A.K., Bajpai, S., Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films, *Carbohydr. Polym*. **2016**, 151: 926–938.

Synthesis of acrylic pressure sensitive adhesive, study of morphology, effect of ultrasonic technique

Mahdi Hemmatian Damghani[a], Gholam Hossein Zohuri[a]*, Mehran Gholami[b], Pedram Hosseinpour[b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran*

[b] *Samed Manufactring & Industrial Co., Mashhad, Iran.*

Abstract

Pressure sensitive adhesives are viscoelastic material that can adhere to solid surfaces with light pressure and short contact time. Using a cross-linking agent such as urea formaldehyde resin can improve thermomechanical properties of these adhesives. A pressure sensitive adhesives with urea formaldehyde resin as cross linker (1w% of core monomers) via core-shell emulsion polymerization system and different ultrasonic technique was prepared. Effect of the ultrasonic technique on morphology of the particles was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). Generally, the use of ultrasonic smoothened and improved the surface of the obtained spherical particles; in addition, a very good dispersion of the particles was obtained. Mechanical study revealed that the best tack for ultrasonic of core (0.5 1/cm), the maximum shear and peel strength for ultrasonic of core and pre-emulsion (567 kPa) and ultrasonic of pre-emulsion (0.175 N/mm) were obtained respectively.

Keywords: Pressure sensitive adhesive; morphology; ultrasonic technique; emulsion polymerization.

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بررسی تاثیر صفرا و ترکیب نیترات نقره درگلوکز هیپرتونیک در محیط Invitro بر پروتواسکولکس‌های کیست هیداتید

فرشید الازمنی نوده[۱*]، علی قطفان[۲]، فاطمه تازیکی بالاجلینی[۱]، زهره صمدی[۱]

۱- دانشکده پرستاری و مامایی، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲- دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران

چکیده

کیست هیداتید بیماری مشترک بین انسان و حیوان است. به علت خطر بالای عفونت ثانویه و پارگی کیست‌ها ، جراحی هنوز به عنوان روش برتر درمان هیداتیدوز شناخته می‌شود. جلوگیری از نشت محتویات کیست در خلال جراحی وبه کارگیری عوامل اسکولسیدال برای کاهش میزان عود عفونت بسیار ضروری است. در این مطالعه از کشتارگاه قزوین کبدهای آلوده به کیست تهیه و در شرایط استریل کیست‌ها آسپیره و مایع آن با دور پایین سانتریفوژ شد. قطره ای از رسوب حاصل در زیر میکروسکوپ از نظر تعداد فراوانی پروتواسکولکس و عدم آلودگی میکروبی مورد مشاهده، سپس از صفرا رقت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ درصد در سرم فیزیولوژی تهیه و در زمان های ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه با حجم ثابتی مایع حاوی پروتواسکولکس مجاورت داده شد. همین اقدام برای ترکیب نیترات نقره در گلوکز هیپرتونیک به عنوان محلول مورد و ۵ درصد به عنوان محلول شاهد دررقت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ درصد و مدت زمان ۵ دقیقه زیر میکرسکوپ مشاهده شد. اثر کشندگی صفرا در تمام رقت‌ها و زمان‌ها صفر بود. با این حال اثر کشندگی محلول نیترات نقره در هر دو محلول مورد و شاهد در تمام رقت‌ها ۱۰۰ درصد بود. باتوجه به اثر ۱۰۰ درصدی ترکیب نیترات نقره در گلوکز استفاده از غلظت بسیار پایین آن علاوه بر خاصیت کشندگی عوارض ناشی از نیترات نقره را به طرز چشمگیری کاهش خواهد داد.

مقدمه

کیست هیداتید بیماری مشترک بین انسان و حیوان است و به علت انگلی از دسته سستودا ایجاد می‌شود. کرم بالغ Echinococcus granulosus در روده کوچک سگ یافت می‌شود. انسان، احشام و گوسفند میزبان واسطه هستند که به واسطه بلع تخم انگل آلوده می‌شوند. جنین‌های آزاد شده انگل از جدار روده در کبد، ریه و یا دیگر ارگان‌ها جایگزین شده و در آنجا به صورت لارو درمی آیند(۱). کیست‌های هیداتید به طور شایع موجب درگیری لوب راست کبد، به خصوص سگمان‌های قدامی تحتانی و یا خلفی تحتانی آن می‌شوند. گه‌گاه بیماری با درد مبهم ربع فوقانی راست شکم تظاهر می‌کند(۲). تشخیص بیماری هیداتید براساس یافته‌های *ELISA* و شناسایی آنتی بادی‌های اختصاصی اکینوکوکوس گرانولوزوس است و این نتایج در تقریباً ۸۵٪ از بیماران مبتلا مثبت است(۳). ائو زینوفیلی بیش از ۷٪ در تقریباً ۳۰٪ از بیماران مبتلا دیده میشود. اولترا سونو گرافی و CT اسکن شکم و یا ریه هر دو جهت تشخیص کیست‌های هیداتید حساسند(۴).

به علت خطر بالای عفونت ثانویه و پارگی کیست‌ها، جراحی هنوز به عنوان روش برتر درمان هیداتیدوز شناخته می‌شود(۱) مگر آنکه کیست‌ها کوچک بوده و یا بیمار کاندید مناسبی برای جراحی نباشد(۵). اگر چه خطر نشت اسکولکس درحین جراحی افزایش

می یابد(6) و این بیشترین علت عود بیماری می‌باشد که درحدود ۱۰٪ موارد اتفاق می‌افتد. جلوگیری از نشت محتویات کیست در خلال جراحی و به کارگیری عوامل کشنده اسکولکس برای کاهش میزان عود عفونت بسیار ضروری می‌باشد(۷).

همان‌طور که گفته شد جراحی هیداتیدوز درانسان وابسته به به کارگیری عوامل کشنده اسکولکس که حین جراحی ممکن است حفره پریتوئن را آلوده کرده و باعث عفونت مجدد شوند می‌باشد(۸). بطور کلی در ۱۰٪ از موارد آلودگی مجدد اتفاق می افتد. علاوه بر آن نشت اسکولکس‌ها منجر به واکنش حاد آنافیلاکتیک تهدید کننده حیات می شود(۹). عوامل متعددی برای از بین بردن اسکولکس‌های داخل کیستی بکار رفته که هر کدام علاوه بر عوارضی که برروی حفره پریتوئن واحشای داخلی دارند اثر ۱۰۰ درصدی ندارند(۱۰).

ازجمله موادی که به عنوان عوامل اسکلوسیدال به کار رفته‌اند می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- سالین هیپرتونیک
۲- گلوکزهیپرتونیک
۳- سیکلوسپورین
۴- نیترات نقره
۵- الکل اتیلیک
۶- پرازی کوانتل
۷- کلرهگزیدین
۸- محلول‌های اسید و باز

عوارض بعضی از موادی که به عنوان عوامل اسکلوسیدال استفاده می‌شوند به قرار زیر است:

* فرمالین اولین ماده‌ای بود که به عنوان ماده پروتواسکولوسیدال استفاده شد، ولی به علت اثرات سمی آن کنار گذاشته شد. عوارض هپاتو بیلیاری بر اثر استفاده از فرمالین و راهیابی آن به مجاری صفراوی شامل فیبروز و تنگی در مجاری می باشد. عوارض هپاتوبیلیاری شدید پس از استفاده ازاتیل‌الکل ۹۵٪ به عنوان ماده اسکلوسیدال شامل آسیب به اپیتلیوم مجاری صفراوی است(۱۱).

* سالین هیپرتونیک با غلظت ۲۰ و ۳۰ درصد خاصیت کشندگی بالایی دارد. خاصیت اسمزی بسیار قوی آن علاوه بر متلاشی کردن جدار پروتواسکولکس‌ها باعث تحریک پریتوئن و اسکلروز مجاری صفراوی می‌شود.

* محلول آب‌اکسیژنه به عنوان ماده اسکلوسیدال قوی است که آمبولی هوا و شوک آنافیلاکسی بعد از استفاده از آن گزارش شده است(۱۰).

* قدرت کشندگی نیترات نقره ۲۰ درصد بعد از ۲۰ دقیقه ۱۰۰ درصد می‌باشد .ولی شوک حین عمل، کلاپس قلبی عروقی، نارسایی کلیه و کبد، دیس‌پنه، سیانوز و افت فشار پس از عمل پس از استفاده از محلول نیم درصد نیترات نقره به گزارش شده است(۱۱).

محدودیت‌های بکار گیری عوامل اسکولسیدال

علاوه بر عوارض ذکر شده در بکار گیری عوامل اسکلوسیدال، استفاده از آن‌ها حین اعمال جراحی با توجه به محل کیست‌ها و لزوم مراقبت و جلوگیری از نشت کیست‌ها و یا ریختن مواد روی سایر احشا محدودیت‌های زیر وجود دارد:

* مقدار زیادی از ماده مورد نظر باید داخل کیست تزریق شود که لازمه آن خارج کردن مایع درون کیست به همان حجم می‌باشد، ولی خارج کردن چنین حجمی ممکن نبوده و یا باعث پارگی جدار کیست به علت تورشن جدار آن می‌شود(۱۲). البته درسال ۱۹۲۸ آقای *Dew* سوزن سه راه مخصوصی را ابداع کرد که کارایی فراوانی داشت(۱۱).

* برای حصول اطمینان از تماس کامل ماده با اسکولکس‌ها لازم است که به طریقی به طور مناسب با اسکولکس‌ها مخلوط شود و یا بعد از تزریق خوب تکانده شود. تکان دادن کیست عملا ممکن نیست و در صورت تلاش برای مخلوط کردن عامل اسکولسیدال به کمک سرنگ امکان آسیب رسیدن به کیست وجود دارد(۱۳).

* محدودیت دیگر عوامل اسکولسیدال خاصیت توکسیسیتی آنها بر روی بافت‌های بدن می‌باشد. درنتیجه عامل اسکولسیدال موثر باید دارای خواص زیر باشد:

۱-دارای اثر زیاد در غلظت کم باشد.

۲-اثر سمی روی بافت‌ها نداشته باشد.

۳-ویسکوزیته پایین داشته باشد.

۴-دسترسی آسان و قیمت پایین داشته باشد(۱۴).

مواد و روش‌ها

پروتکل بررسی اثر صفرا بر روی پروتواسکولکس‌های کیست هیداتید

دراین مطالعه کبدهای دارای کیست هیداتید از کشتارگاه تهیه شد. ابتدا کیست‌ها آسپیره شده و مایع آن با دور پایین در داخل لوله‌های فالکون استریل سانتریفوژ شد. سپس قطره ای از رسوب حاصل از سانتریفوژ در زیر میکروسکوپ از نظر تعداد فراوانی پروتواسکولکس و عدم آلودگی میکروبی مورد مشاهده قرار گرفت. سپس از صفرا رقت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ در سرم فیزیولوژی تهیه و در زمان های ۵ و ۱۰ و ۱۵ دقیقه با حجم ثابتی مایع حاوی پروتواسکولکس‌های داخل لوله‌های میکروتیوپ مجاورت داده شدند. حداقل ۵ بار مجاورت‌های فوق تکرار شد. در هر تجربه یک لوله کنترل به موازات نمونه‌ها مورد آزمایش قرار گرفت. لذا در حدود ۶۰ لام نمونه و ۱۲ لام کنترل تهیه شد. پس از خاتمه زمان مجاورت به هر میکروتیوپ چند قطره از ائوزین ۰/۱ درصد اضافه شده و سپس از نمونه‌ها گسترش تهیه شد و با درشتنمایی پایین میکروسکوپ پروتواسکولکس‌های زنده و مرده شمارش شدند. پروتواسکولکس‌های زنده رنگ نگرفته ولی مرده‌ها رنگ می گرفتند. از هر نمونه حداقل ۲۵۰ پروتواسکولکس مورد شمارش قرار گرفت.

پروتکل بررسی اثر ترکیب نیترات نقره در گلوکز ۵۰٪ بر روی پروتواسکولکس‌ها ابتدا محلول‌های مورد نیاز با رقت‌های ۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۱ درصد نیترات نقره در گلوکز ۵۰٪ به عنوان مورد و نیترات نقره در گلوکز ۵٪ را به عنوان شاهد تهیه شد.

پس از اطمینان از حجم نمونه کافی که حداقل ۹۰٪ آنها زنده هستند، به داخل ۵ لوله فالکون ۱۵ هر کدام ۱۰۰ میکرولیتر از محلول حاوی انگل ریخته وهمزمان به داخل هر کدام از لوله‌ها یک میلی لیتر از محلول‌های مشخص شده اضافه کرده و مجاورت را به مدت ۵ دقیقه ادامه داده، سپس بعد از ۵ دقیقه با اضافه کردن گلوکز ۵٪ (برای افزایش رقت و از بین بردن اثر نیترات نقره) به داخل هر یک از لوله‌ها ، حجم را به ۱۵ میلی لیتر رسانده شد، سپس بلافاصله با دور پایین سانتریفیوژ به مدت ۱ دقیقه در دور ***300rpm*** سانتریفیوژ انجام و مایع رویی را به کمک پیپت تخلیه کرده و هم حجم آن ائوزین ***۱/۰٪*** به داخل لوله اضافه نمودیم. پس از ۱ دقیقه قطره‌ای از محتویات لوله‌ها را به کمک سمپلر ۲۰ برداشته و روی لام قرار داده و با پوشانده شد، سپس با درشتنمایی پایین میکروسکوپ، حداقل ۲۵۰ پروتواسکولکس به کمک شمارش گر *CBC* شمارش شده و تعداد پروتواسکولکس های مرده (رنگ شده) و زنده (رنگ نشده) به تفکیک مشخص شدند. این پروتکل برای تمامی غلظت‌ها در یک روز تکرار شد. بدلیل ایجاد رسوب از سالین نرمال برای رقیق سازی استفاده نشد. همین پروسه برای محلول شاهد ۱ که همان نیترات نقره در گلوکز ۵٪ بود تکرار شد. پروسه فوق برای شاهد ۲ یعنی گلوکز هیپرتونیک ۵۰٪ نیز در یک مرحله انجام شد. برای ساخت محلول مورد استفاده در مطالعه به روش زیر عمل شد.

ابتدا محلول Stock با غلظت نیم گرم درصد نیترات نقره در گلوکز هیپر تونیک باکمک ترازوی بسیار حساس دیجیتالی ساخته شده و در مراحل بعد به تناسب رقت مورد نیاز از محلول *Stock* برداشته و با محلول گلوکز هیپرتونیک رقیق شد.

جدول شماره ۱: تعیین حجم‌های مورد نیاز برای محلول سازی (محلول اول)

Stock: 0.5g silver nitrate/100 ml Dextrose 50%

Solution1

concentration	Stock	Dextrose 50%	Final volume
0.4g/100	12cc	3cc	15cc
0.3g/100	9cc	6cc	15cc
0.2g/100	6cc	9cc	15cc
0.1g/100	3cc	12cc	15cc

جدول شماره ۲: تعیین حجم های تهیه محلول نیترات نقره در گلوکز ۵٪ به عنوان محلول شاهد (محلول دوم)

Stock: 0.5g silver nitrate /100 ml Dextrose 5%
Solution2

concentration	Stock	Dextrose 5%	Final volume
0.4g/100	12cc	3cc	15cc
0.3g/100	9cc	6cc	15cc
0.2g/100	6cc	9cc	15cc
0.1g/100	3cc	12cc	15cc

مشخصات اسکولکسهای کشته شده

اسکولکس‌ها اندام دفعی به نام سلول شعله‌ای یا *Flame cell* دارند که دائماً در حال حرکت می‌باشد و نشان دهنده زنده بودن قطعی انگل می‌باشد.این اندام در انگل زنده و با درشت نمایی ۱۰۰ تا ۴۰۰ برابر قابل رویت است . از طرفی انگل‌های زنده در مجاورت با رنگ ائوزین رنگ پذیر نبوده و قرمز رنگ نمی‌شوند. پس از انجام مجاورت و رنگ آمیزی لام‌ها ،توسط استاد انگل شناسی لام‌ها بررسی شده و با توجه به رنگ پذیری و عدم مشاهده تحرک *Flame Cell* کشته شدن انگل تایید شد. همزمان با تمام مراحل فوق در لام‌های متفاوت انگل‌ها به لحاظ زنده بودن با گذشت زمان با استفاده از محلول اصلی بررسی شدند.آزمایشات فوق به لحاظ بررسی تکرار پذیری ۲ نوبت تکرار شدند.

نتایج و بحث

اثر کشندگی صفرا در تمام رقت‌ها و تمام زمان‌ها صفر بود و بجز انگل‌های کشته شده از قبل هیچ انگلی بر اثر صفرا کشته نشد، با این حال اثر کشندگی محلول نیترات نقره در هر دو محلول مورد و شاهد در تمام رقت‌ها ۱۰۰٪ بود. کیست‌های هیداتید بدون عارضه ممکن است خاموش باشد و تنها به صورت اتفاقی مشخص شود(۱۵). کیست‌ها ممکن است به طور ثانویه عفونی شده، دیگر ارگانها را درگیر کنند و یا حتی پاره شده و منجر به واکنش آلرژیک و یا آنافیلاکتیک شوند(۱) . جراحی هنوز به عنوان روش برتر درمان هیداتیدوز شناخته می‌شود(۲). نشت اسکولکس درحین جراحی افزایش می یابد و این بیشترین علت عود بیماری می‌باشد که درحدود ۱۰٪ موارد اتفاق می‌افتد. جلوگیری از نشت محتویات کیست در خلال جراحی و به کارگیری عوامل کشنده اسکولکس برای کاهش میزان عود عفونت بسیار ضروری است(۲).

جراحی هیداتیدوز درانسان وابسته به کارگیری عوامل کشنده اسکولکس که حین جراحی ممکن است حفره پریتوئن را آلوده کرده و باعث عفونت مجدد شوند می‌باشد(۳). عوامل متعددی برای از بین بردن اسکولکس‌های داخل کیستی بکار رفته که هرکدام با وجود عوارضی که بر روی حفره پریتوئن واحشای داخلی دارند، اثر ۱۰۰ درصدی ندارند(۱۰).

مطالعات جهت شناسایی مواداسکولسیدال موثر با اثرات جانبی کم در حال افزایش است و مواد متعددی آزمایش شده‌اند. با این وجود به علت عدم کشندگی ۱۰۰٪ این مواد، استفاده از آن‌ها منوط به یافتن ماده موثر خالص می‌باشد.

در این مطالعه پژوهشگران با استفاده از ترکیب موادی که قبلاً اثر اسکلوسیدال آنها اثبات شده(۹) اما با غلظت بالا و یا زمان

زیاد بررسی نشده بود، با هدف ایجاد ترکیب جدید و با اثرات جانبی کم، که استفاده از آن حین اعمال جراحی آسان و بدون صرف وقت زیاد و افزایش زمان عمل باشد انجام شد. با توجه به اینکه در بعضی بیماران کیست‌ها اتفاقی یافت شده و ممکن است با اقدامات حمایتی، بعضی از آن‌ها خودبه‌خود کلسیفیه شده و ازبین بروند(۱۶)، مطمئناً بروز عارضه حین اعمال جراحی به علت افزایش زمان عمل و یا اثرات جانبی عوامل اسکلوسیدال که باعث بروز شوک آنافیلاکسی ثانویه به نشت پروتو اسکولکس‌ها می‌شود، توجیه پذیر نبوده و سلامت افراد را به خطر می‌اندازد، به همین دلیل یافتن و بکار گیری عامل کشنده قوی و با کمترین اثرات جانبی ضروری بود(۱۷).

براساس نتایج به دست آمده از این مطالعه صفرا علیرغم متون ذکر شده فاقد خاصیت کشندگی اسکولکس‌ها بود. این نتیجه می‌تواند مطرح کننده این دو نظریه باشد: ۱- به دنبال راه یابی صفرا به درون کیست، آلودگی باکتریایی ثانویه درون کیست اتفاق افتاده و باتوجه به محیط بسیار خوب مایع درون کیست برای رشد باکتری‌ها ، این عوامل باعث مرگ پروتو اسکولکس‌ها می‌شوند. نظریه‌ی دیگر اینکه به دنبال راه یابی طولانی مدت صفرا به درون کیست ، ترکیبات غنی از قند و پروتئین موجود در مایع کیست که شرایط مساعدی برای زندگی پروتو اسکولکس‌ها مهیا نموده است جای خود را به صفرا می‌دهد و بدین گونه شرایط ادامه زندگی برای انگل غیر قابل تحمل شده و انگل‌ها نابود می‌شوند. البته این امر در مدت زمان کم این اتفاق نخواهد افتاد، لذا استفاده از صفرا به عنوان عامل اسکلوسیدال غیر منطقی خواهد بود.

صفرا استریل بوده و این استریلیتی حاصل ترکیبات و وجود ایمونوگلوبین‌های درون آن است. انسداد صفرا باعث افزایش فشار درون مجاری داخل و خارج کبدی شده و ممکن است این افزایش فشار در نفوذ صفرا به درون کیست موثر باشد، با این‌حال نشت صفرا به درون کیست بسیار به ندرت اتفاق می افتد و جراحان هنگام درناژ کیست با صفرا مواجه نمی‌شوند. با این حال کیست‌های عفونی شده نادر نبوده و احتمال کشته شدن اسکولکس‌های آنها وجود دارد(۱۸). لازمه‌ی تشخیص آن بررسی محتوای کیست‌ها در مطالعه‌ای دیگر می‌باشد.

در حال حاضر نیترات نقره با غلظت ۰/۵ در صد در گلوکز ۵٪ به کار برده می‌شود که همین غلظت اندک نیز باعث عوارض جدی در بیمار می‌شود(۱۹). البته زمان مورد نیاز برای بروز خاصیت کشندگی آن بسیار کم می‌باشد. در مطالعات خاصیت کشندگی گلوکز هیپر تونیک نیز با صرف زمان حداقل ۲۰ دقیقه اثبات شده است(۲۰). لذا ایده استفاده از خاصیت سینرژیستی این دو ماده برای کاهش غلظت نیترات نقره در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت که مشخص شد نه تنها تمامی اسکولکس‌ها با کمک این ترکیب و با غلظت حتی ۰/۱ درصد در مدت زمان کم ۵ دقیقه کشته شدند، بلکه اسکولکس‌های شاهد نیز با ترکیب نیترات نقره و گلوکز هیپو تونیک کشته شدند.

نتیجه گیری:

این مطالعه امکان استفاده از ماده ای با غلظت بسیار کم ۰/۱٪ با خاصیت کشندگی بالاتر یعنی نیترات نقره رقیق را نشان می‌دهد. البته عوارض جانبی این مقدار غلظت نیترات نقره هرچند کمتر از غلظت‌های مورد استفاده قبلی می‌باشد ولی لازم است که میزان بروز و شدت آنها نیز مورد بررسی قرار گیرد که در این مطالعه به آن پرداخته نشده است. در این مطالعه کیست‌های زیادی مورد مطالعه قرار گرفت، ولی متاسفانه بدلیل *Acephalocyst* بودن آنها با محدودیت نمونه جهت انجام بررسی مواجه شدیم .از بین بیش از ۵۰ کیست کبد گوسفند و گوساله و گاهی کبد ریه گوسفند و گوساله تنها ۲ کیست حاوی پروتو اسکولکس بود که مورد آزمایش قرار گرفت.

در متون مورد بررسی تنها ۸٪ کیست‌های کبد گوسفند فاقد اسکولکس ذکر شده‌اند(۲۱)، یعنی طبق این متون می‌بایست ۹۲٪ کیست‌ها بارور باشند، ولی در بررسی ما در منطقه قزوین و بوئین زهرا که با هماهنگی کشتارگاه دشت بره تمام کیست‌های یافت شده حین کشتار به دست ما می‌رسید، کمتر از ۲٪ آنها حاوی پروتو اسکولکس بودند. البته کشتارهای خارج از کشتارگاه در این آمار گنجانده نشده‌اند. با این وجود آمار بدست آمده تفاوت بسیار آشکاری با آمارهای ذکر شده داشت.

پیشنهاد

پیشنهاد می‌شود برای استفاده موثر و بدون عوارض جانبی عوامل اسکلوسیدال محلول ۰/۱٪ نیترات نقره در هر دو غلظت گلوکز، هیپر تونیک و هیپو تونیک به جای محلول نیم درصد آن و یا به جای محلول ۲۰٪ نمک طعام استفاده شود.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه دکترای تخصصی جراحی عمومی دانشگاه علوم پزشکی قزوین است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از راهنمایی و همکاری اساتید محترم قدردانی نمایند.

منابع

1. Schantz PM, Chai J, Eckert J. Epidemiology and control of hydatid disease. In : Thampson RCA, Lymbery AJ(eds) Echinococcosis and hydatid disease. CAB International,Wallingford. 1995:231-3.
2. Papadimitriou J, Mandrekas A. The surgical treatment of hydatid disease of the liver. Brit J of Surg. 2005:431-3.
3. Larrieu E, Costa MT, Cantoni G. Ovine Echinococcus granulosus transmission dynamics in the province of Rio Negro,Argentina, 1980–1999. Vet Parasitol. 2001;98:263-72.
4. Lahmar S, Ben Che'hida F, Pe'tavy AF. Ultrasonographic screening for cystic echinococcosis in sheep in Tunisia. Vet Parasitol 2007;143(42):4928-32.
5. Rokin M. Echinococcusis/hedatidosis in Iran. Iranian journal of pathology. 2009;4(2):1-16.
6. Fischer JE. The Liver and BiliaryTract, Echinococcal Cysts, Mastery of Surgery. Edition t, editor2007.
7. Sharifdini M, Rahimi MT, Lakterashi B, Pirestani M, editors. Investigation of human and livestock hydatid cyst prevalence in Mazandaran in 2003-2006. Proceeding of the 6 th Iranian national congress of parasitology and Parasitic diseases of Iran; 2008; Karaj,Razi institute.
8. Anderson DKF, Brunicardi C. Schwartz's Principles of Surgery. 2009.
9. Topcu O, Aydin C, Arici S. The effects of various scolicidal agents on the hepatopancreatic biliary system. Chir Gastroenterol. 2006;22:185-90.
10. Topcu O, Sumer Z, Tuncer E. Efficacy of chlorhexidine gluconate during surgery for hydatid cyst. World J Surg. 2009;33:1274–80.
11. Saaidi F. Hydatid cyst diagnosis & treatment. Tehran1976.
12. Besim H, karayalina K, Hamamcia O. Scolicidal Agents in Hydatid cyst Surgery. HPB Surgery 1998;10:347-435.
13. Kayaalp C, Balkan M, Aydin C. Hypertonic salin in Hydatid disease. World J Surg 2001;25(8):975-9.
14. McManus DP, Zhang W, Li J. Echinococcosis. Lancet. 2003;362:1295–304.
15. Hu H, Kang J, Chen R, Mamuti W, Wu G, Yuan W. Drug-induced apoptosis of Echinococcus granulosus protoscoleces. Parasitol Res. 2011;109(2):453-9.
16. Moazeni M, Larki S. Pathobiology of Cyctic Hydatid. Shiraz: Shiraz University; 2008.
17. Zibaei M, Sarlak A, Delfan B. Scolicidal effect of Olea europaea and satureja Khuzestaniea Extract on Protoscolices of Hydatid Cyst. Korean J Parasitol. 2012;50(1):53-6.
18. Morris DL, Richards KS, Chinnery JB. Protoscolicidal effect of praziquantel--in-vitro and electron microscopical studies on Echinococcus granulosus. J Antimicrob Chemother. 1986;18(6):687-91.
19. Kilicoglu B, Kismet K, Kilicoglu SS, Erel S, Gencay O, Sorkun K. Effects of honey as a scolicidal agent on the hepatobiliary system. World J Gastroentrol. 2008;14(13):2085-8.
20. Moazeni M, Nazer A. Invtro effectiveness of garlic (Allium sativum) extract on scolices of hydatid cyst. World Surg 2010;34(11):2677-81.
21. Morris JB, Chinnery JD. Can albendazole reduce the risk of implantation of spilled protoscoleces? An animal study Transactions of The Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene. 1986;80(3):481-4.

Investigating the effect of bile and silver nitrate in hypertonic glucose in Invitro environment on hydatid cyst protoscolexes

Farshid Alazmani Noodeh1[1]*, Ali Ghatfan[2], Fatemeh Taziki Balajelini[1], Zohre Samadi[1]

[1] *School of Nursing and Midwifery, Iran University of Medical sciences, ,Tehran, Iran*

[2] *General Surgery, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran*

Abstract

Hydatid cyst is a common disease between humans and animals. Due to the high risk of secondary infection and cysts, surgery is still recognized as the best treatment for hydatidosis. During surgery, the cysts leakage prevention and the scholissial agents use in reducing the recurrence rate of infection is crucial. In this study, the liver was infected with cysts from Qazvin slaughterhouse. In sterile conditions, aspiration and fluid was centrifuged with low-flow cavities in Falcon tubes. A sediment dropletes were observed in terms of the abundance of protoscolex and the bacterial contamination absence, then bile doses of 10, 20, 30 and 50% were prepared and during 5, 10 and 15 minutes, with a constant volume of fluid this contains protoscolexes adjacent to the microtip tube. The same procedure was done for combining silver nitrate in hypertonic glucose as a solution and 5% as a control solution at 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 and 0.1%, and 5 minutes of dilution of the preparation slurry and under the microscope. The effect of gallstone loss was zero at all dilations and times. However, the destructive effect of silver nitrate solution in both case and control solutions was 100%. Considering the 100% effect of silver nitrate in glucose, the use of its very low concentration will greatly reduce the toxicity of silver nitrate, in addition to its toxicity.

Key words: Hydatid Cyst, Proto Scolioside, Silver Nitrate, Hypertonic Glucose

*Corresponding author: farshid.gorgani@gmail.com

تهیه میکروکپسول بر پایه کامپوزیت پلیمری با کاربرد خود ترمیم شوندگی

آیلین احمدی نیا [۱]، فهیمه فرشی ازهر* [۱]
۱-آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده

میکروکپسول های اوره- فرمالدئید حاوی اپوکسی به عنوان ماده هسته به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شدند. به منظور بهبود خواص خود ترمیم شوندگی، به هسته، نیترات کلسیم افزوده شد. هسته که بصورت یک فاز امتزاج ناپذیر با آب می باشد، در فاز پیوسته آبی که تشکیل دهنده پوسته است، پخش شده و بصورت امولسیون گردید و با پلیمریزه شدن مونومرهای پوسته در اطراف قطرات هسته، میکروکپسول ها تشکیل شدند. میکروکپسول های تهیه شده با آنالیزهای SEM، FTIR و TGA شناسایی و تعیین ساختار شدند. بررسی مورفولوژی میکروکپسول ها توسط SEM ، ذراتی کروی با قطر متوسط۲-۳μm نشان داد. نتایج FTIR وجود گروههای مشخصه اجزاء و برهم کنش بین آنها را تایید نمود. آنالیز TGA پایداری حرارتی بالا یی برای میکروکپسول ها تا محدوده دمایی °C ۲۵۰ نشان داد.

واژه های کلیدی: *میکروکپسول، اوره-فرمالدئید، اپوکسی، نیترات کلسیم، خود ترمیم شونده.*

مقدمه

در سالهای اخیر انجام مطالعات روی پلیمرها و کامپوزیت های پلیمری هوشمند با خاصیت خودترمیم شوندگی به سرعت گسترش یافته است. این خاصیت که از طبیعت الهام گرفته شده، منجر به طراحی مواد هوشمند پلیمری شده است. این مواد هوشمند به جهت کاربردهای متنوعی که در زمینه عمران، انواع پوشش ها و موضوع خوردگی دارا می باشند، کاربردهای فراوانی را به خود اختصاص داده اند. مواد پلیمری در زمینه خود ترمیم شوندگی شامل دو سیستم ذاتی (Intrinsic)، غیر ذاتی (Extrinsic) می باشند [۱]. با توجه به این که قابلیت ترمیم کنندگی در حجم پایین بعنوان محدودیت برای سیستم ذاتی محسوب می شود، ازسیستم غیر ذاتی که شامل سیستم های کپسولی و آوندی است، استفاده شده است. همچنین با توجه به این که تامین مواد مورد نیاز برای سیستم آوندی کاری مشکل محسوب می شود، استفاده از سیستم کپسولی کاربردی تر و کم هزینه تر می باشد. روش های کپسوله کردن در سیستم های خود ترمیم شونده به دلیل انتقال تنش بین ترک های ایجاد شده در سطوح و همچنین استفاده از پلیمرها بعنوان ماده چسبنده بسیار رایج و کاربردی می باشد. قابل ذکر است پلیمرهای فراوانی جهت تهیه میکروکپسول ها وجود دارد که در بین آن ها، استفاده از مونومرهای پلیمری اوره–فرمالدئید بسیار متداول است [۲].

نویسنده مسئول: fahimeh.farshi@gmail.com

در بین ترکیبات پلیمری، رزین های اپوکسی قدرت چسبندگی بالایی را دارا می باشند و بکارگیری آنها با هاردنرهای مخصوص گزینه های مناسبی برای استفاده در مواد هوشمند و خود ترمیم

کننده می باشند. آمین ها با خاصیت آمفوتری از جمله هاردنر های متداول به کاربرد شده در این سیستم ها می باشند. ولی از اوره – فرمالدئید نمی توان در محیط اسیدی برای کپسوله کردن عوامل ترمیم کننده استفاده کرد، زیرا هاردنرهای آمینی غیر فعال می شوند [۳]. در سیستم های خود ترمیم شونده بکار رفته در کاربردهایی نظیر بتن ها، از تسریع کننده هایی به منظور بهبود خصلت خودترمیم شوندگی نیز استفاده می گردد. مواد معدنی از جمله مواد پر کاربرد در این زمینه هستند. در میان این مواد معدنی، نیترات کلسیم به دلیل کم هزینه بودن، دارا بودن برهمکنش فعال با ماتریس های سیمانی و تبدیل نیترات کلسیم به گونه هیدراته و همچنین تسریع در مکانیسم ترمیم، گزینه ای ایده آل برای استفاده در این سیستم می باشد. تهیه میکروکپسول های اوره–فرمالدئید حاوی اپوکسی توسط پلیمریزاسیون درجا انجام می گیرد. عوامل مختلفی نظیر نسبت اوره/ فرمالدئید، pH، دما، سرعت همزدن، نوع سورفکتانت از جمله عوامل مؤثر در تهیه این میکروکپسول ها می باشند [۴]. مکانیسم تهیه میکروکپسولها به این صورت می باشد که متیلول اوره محلول در آب، در محیط قلیایی تهیه شده و حالت قلیایی و زمان واکنش، متیلول اوره پری پلیمر را به صورت رسوبات سفید رنگ ایجاد می کند که این به معنی پلیمریزه شدن اوره – فرمالدهید می باشد. این عمل مانع انجام پلیمریزاسیون در حضور امولسیون رزین اپوکسی می شود و باعث تولید مقادیر زیادی پری پلیمر می گردد که در واقع این مقدار پری پلیمر، تنها تشکیل پوسته میکروکپسول ها را می دهد [۲]. با مخلوط شدن اپوکسی و به خاطر شرایط اسیدی یا بازی که باعث تسریع حذف واکنش بین مولکول های متیلول اوره می شود، پری پلیمر های خطی یا شاخه دار با وزن مولکولی پایین، باعث متصل شدن از طریق متیلن، متیلن اتر بعنوان پل های حلقوی بین واحد های اوره شده که با گذشت زمان و با ایجاد شبکه پلیمری نامحلول در آب در اطراف قطرات اپوکسی و عامل تسریع کننده، تهیه میکروکپسول ها تکمیل می گردد. در این مقاله تهیه میکروکپسول های پلیمری اوره– فرمالدئید بررسی شده است. همچنین بعنوان عامل ترمیم کننده از رزین اپوکسی به همراه کلسیم نیترات استفاده شده است.

بخش تجربی

اوره (TITRACHEM)، فرمالدئید ۳۷٪ (دکترمجللی)، کلسیم نیترات (TITRACHEM)، اپوکسی (EPIRAN06)، سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید (TITRACHEM)، تری اتانول آمین (TITRACHEM)، سولفوریک اسید (۹۵٪).

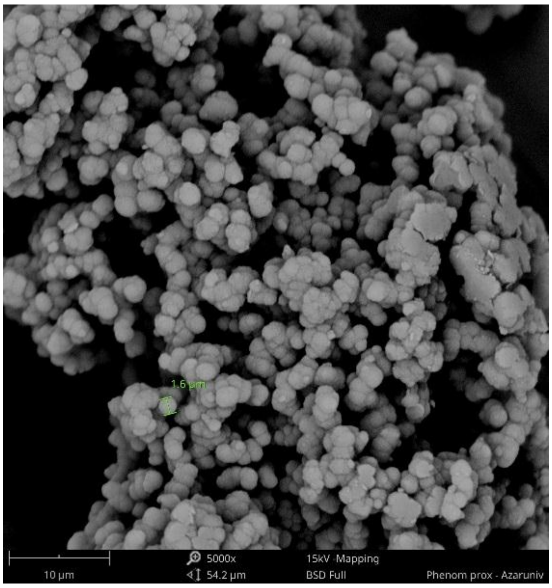
سنتز میکروکپسول های اوره–فرمالدئید

در این مطالعه سنتز میکروکپسول ها در سه مرحله انجام گرفت. مرحله اول، تهیه پری پلیمر اوره- فرمالدئید می باشد. در این مرحله نسبت مولی اوره به فرمالدئید ۱ به ۱/۹ در نظر گرفته شد. بعد از مخلوط این دو مونومر pH در محدوده ۹-۸ تنظیم شده و به مدت یک ساعت تحت حرارت در دمای °C ۶۰-۷۰ قرار گرفت. در مرحله دوم، بعد از کاهش دمای محلول تا °C ۴۰، طی همزدن، محلول سدیم دودسیل بنزن سولفونیک اسید با غلظت ۰/۵ ٪ وزنی به محلول مرحله اول افزوده شده و پس از آن رزین اپوکسی به همراه درصد مشخصی از نیترات کلسیم بصورت تدریجی به محلول اضافه شد. مرحله سوم، تنظیم pHمحلول توسط اسید سولفوریک ۲٪ در شرایط اسیدی می باشد. در این مرحله، طی همزدن دمای پخت به آرامی تا ۶۰ الی ۷۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت. در نهایت رسوبات سفید بدست آمده صاف شده و به مدت ۲۴ ساعت در هوای آزاد خشک شد. سپس با آب مقطر شستشو داده شد و نهایتا خشک و نگهداری شد.

نتایج و بحث

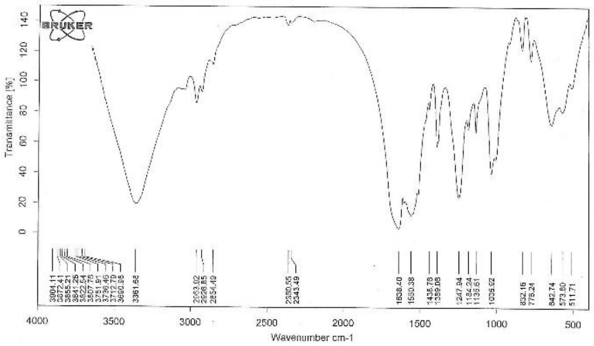
در روش بکار رفته، فرایند کپسوله کردن به وسیله پلیمریزاسیون درجا انجام می گیرد. پلیمریزاسیون بین اوره و فرمالدئید در فاز آبی شروع می شود و تشکیل پری پلیمر در وزن های مولکولی پایین به عنوان مواد پوسته صورت می گیرد. اپوکسی به همراه کلسیم نیترات نیز، فاز آلی و مواد هسته را تشکیل می دهند. هسته که بصورت یک فاز امتزاج ناپذیر با آب می باشد، در فاز پیوسته آبی که تشکیل دهنده پوسته است، پخش شده و بصورت امولسیون گردید و با پلیمریزه شدن مونومرهای پوسته در اطراف قطرات هسته، میکروکپسول ها تشکیل شدند. نانوذرات اوره-فرمالدئید به دلیل رسوب پری پلیمر با وزن مولکولی بالا در فاز آبی تشکیل شده و روی سطح میکروکپسول ها نشست می یابند و باعث ایجاد ظاهری زبر روی میکروکپسول ها می شوند.

شکل ۱، تصویر SEM و مورفولوژی میکروکپسول های سنتز شده را نشان می دهد. میکروکپسول ها به صورت خوشه ای و یا جداگانه (به صورت تک) ظاهر شده اند. مطابق شکل، میکروکپسول ها دارای شکلی کروی با قطرمتوسط ۲-۳µm می باشند. همچنین میکروکپسول های تهیه شده در این مطالعه دارای سطوح بیرونی ناصاف و زبر هستند که این خاصیت منجر به چسبندگی بیشتر به ماتریس هایی می شود که با هدف خود ترمیم شوندگی به آنها اضافه شده اند.



شکل ۱- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی از میکروکپسول های اوره-فرمالدئید حاوی اپوکسی-نیترات کلسیم

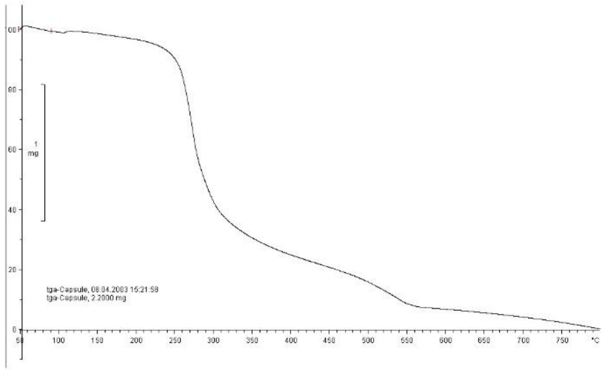
به منظور بررسی سنتز موفقیت آمیز و تأیید برهم کنش اجزای موجود در میکروکپسول ها، آنالیز FTIR انجام گرفت. مطابق شکل ۲ که مربوط به طیف FTIR میکروکپسول های اوره- فرمالدئید حاوی اپوکسی و ماده معدنی تسریع کننده نیترات کلسیم می باشد، باند ارتعاشی در ناحیه ۳۳۰۰cm^{-1} مربوط به پیوند کششی O-H و N-H در پلیمر اوره-فرمالدئید می باشد. سایر پیک های مشخصه اوره-فرمالدئید مانند پیوندهای آمین (در محدوده cm^{-1} ۱۵۳۰-۱۶۳۰) ظاهر شده اند. همچنین در طیف مربوطه، گروه های انتهایی اپوکسیدی در محدوده ۸۳۰ cm^{-1} و پیوند CH_2 در محدوده ۲۸۰۰ cm^{-1} و ۲۹۰۰ cm^{-1} می باشند. وجود پیک نسبتا شدید در ناحیه ۱۰۴۳cm^{-1} وجود نیترات کلسیم را تأیید می کند [۵].



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به میکروکپسول های اوره-فرمالدئید حاوی اپوکسی-نیترات کلسیم

پایداری حرارتی میکروکپسول های اوره-فرمالدئید حاوی اپوکسی و نیترات کلسیم طبق آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) در شکل ۳ نشان داده شده است. شروع دمای تجزیه اوره-فرمالدئید در حدود ۲۵۰ °C و بالاترین سرعت پیرولیز در دمای ۲۷۲ °C می باشد. این در حالی است که تجزیه رزین اپوکسی از دمای ۳۵۹ °C شروع می شود و بیشترین سرعت

تجزیه در دمای °C ۳۸۳ اتفاق می افتد. تجزیه و کاهش وزن میکروکپسول ها حاوی رزین اوره-فرمالدئید (پوسته) و رزین اپوکسی به همراه نیترات کلسیم (هسته) در دو مرحله و با پایداری حرارتی بالا در °C ۲۷۰-۲۶۰ و °C ۴۰۰-۴۱۰ صورت می گیرد.



شکل۳- منحنی آنالیز گرما سنجی حرارتی میکروکپسول های اوره-فرمالدئید حاوی اپوکسی-نیترات کلسیم

نتیجه‌گیری

در این مطالعه میکروکپسول های اوره-فرمالدئید حاوی هسته اپوکسی و نیترات کلسیم با موفقیت سنتز شدند. مشخصه یابی این میکروکپسول ها جهت بررسی ویژگی های ظاهری، تأیید سنتز و همچنین پایداری حرارتی انجام گردید. فاکتورهای متعددی در سنتز این میکروکپسول ها دخیل می باشند. از جمله این فاکتورها، سرعت همزن مکانیکی می باشد. به این صورت که با افزایش دور همزن در حین کپسوله کردن، اندازه میکروکپسول هایی که در نزدیکی پره ها می باشند، کوچکتر شده و میکروکپسول هایی که دورتر از پره ها می باشند، نسبتا درشت تر می باشند. البته در این حالت توزیع اندازه میکروکپسول ها افزایش می یابد. افزایش دما نیز منجر به کاهش اندازه میکروکپسول ها می گردد. در این مطالعه با انتخاب نسبت مولی اوره-فرمالدئید برابر ۱ به ۱/۹، سرعت همزن در حدود rpm ۴۰۰-۴۲۰، میکروکپسول هایی در اندازه متوسط µm ۲-۳ سنتز شدند. با توجه به ویژگی خود ترمیم شوندگی در این سیستم ها در اثر انجام پلیمریزاسیون درجا و تشکیل سیستم های کپسولی، می توان از آنها در زمینه های مختلف صنعتی از جمله در بتن های هوشمند که قابلیت خود ترمیم شوندگی را دارا می باشند، استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت مساعدت های انجام گرفته برای انجام این پژوهش، قدردانی و سپاسگزاری می نمایند.

منابع

[1] Thakur, V. K.; Kessler M. R.; Self-Healing polymer nanocomposite materials, Polymer, **2015**, doi: 10.1016/j.polymer.2015.04.086.

[2] Dong, B.; Fang, G.; Ding, W.; Self-healing features in cementitious material with urea–formaldehyde/epoxy microcapsule, Con. Build. Mat., **2016**, 106: 608-617.

[3] Ullah, H.; Azizi ,K.; Azizli, M.; The Potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems, Polym. Rev., **2016**, 56(3): 429-485.

[4] Kumar Ghosh, S,; Self-healing materials fundamentals, Design strategies and application, wiley-VCH, **2009**.

[5] Irish, D. E.; Walrafen, G. E.; Raman and Infrared Spectral Studies of Aqueous Calcium Nitrate Solutions, Chem. Phys., **1967**, 378(46):30-38.

Preparation of microcapsule based on polymer composite with self-healing application

Aylin Ahmadinia[a], Fahimeh Farshi Azhar[a] *
[a] Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract:

Urea-formaldehyde microcapsules containing epoxy as the core material were synthesized by in situ polymerization. In order to improve self-healing properties, calcium nitrate was added to the core material. The core materials, an immiscible phase with water, was dispersed in the continuous phase of the shell, then by emulsion formation, the microcapsules were formed by polymerizing the shell monomers around the core droplets. The microcapsules were characterized by SEM, FTIR and TGA analyzes. The morphology of the microcapsules investigated by SEM showed spherical particles with a mean diameter of 2-3 µm. The FTIR results confirmed the existence of the characteristic group of components and the interaction between them. TGA analysis showed a high thermal stability for microcapsules up to a temperature range of 250 ° C.

Keywords: Microcapsule, Urea-formaldehyde, Epoxy, Calcium nitrate, Self-healing.

*Corresponding author: fahimeh.farshi@gmail.com

میزان عملکرد نانو جاذب مونت موریلونیت/کیتوسان نسبت به نانو لوله کربنی برای جذب Orange II

سروش زیارتی[۲*]، رضا خیرمندی[۲]، سیمین عربی[۱]، فاطمه افشار[۲]

۱- دانشکده شیمی ، دانشگاه آزاد واحد صفادشت ، تهران ، ایران
۲- دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه آزاد واحد علوم پزشکی تهران

چکیده

رنگ ها مواد آلی با ساختار پیچیده، غالباً سمّی، سرطان زا، جهش زا و غیرقابل تجزیه بیولوژیک و یکی از مهمترین آلاینده های فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی هستند. این مطالعه با هدف کلی بررسی امکان سنجی استفاده از نانوکامپوزیت کیتوسان/مونت موریلونیت به عنوان جاذب در حذف رنگ Orange II از پساب صنعتی انجام شد. کانی رسی مونت موریلونیت با کیتوسان جهت تهیه بیونانوکامپوزیت کیتوسان/مونت موریلونیت (CTS/MMT) اصلاح شد که در آن یون های سدیم در لایه های مونت موریلونیت به وسیله بیوپلیمر کیتوسان جایگزین می شوند. جهت تعیین مشخصات ساختاری نانوکامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. آزمایشات جذب در دمای اتاق در سیستم ناپیوسته (Batch) انجام شد و اثرات pH محلول، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و مقدار جاذب بررسی شدند. بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب شامل pH در گستره (۱۱-۳)، غلظت اولیه رنگ (۶۰-۲۰) میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب (۰/۷-۰/۱) گرم بر لیتر زمان تماس (۳/۵-۱) ساعت انجام شد. تحت این شرایط، مقادیر بهینه pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و زمان تماس به ترتیب ۵، ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۷ گرم بر لیتر و ۳ ساعت بدست آمد. مطالعه نتایج حاصل از برازش داده های ثابت تعادل بر روی مدل های ایزوترمی لانگموئیر و فروندلیچ نشان داد که جذب رنگ OrangeII بر روی نانوجاذب CTS-MMT با هر دو مدل ایزوترمی فوق الذکر مطابقت دارد. ضریب همبستگی در هر دو مدل فروندلیچ و لانگموئیر بیشترین مقدار را داشته (۹۹٪) که این امر بیانگر تناسب بهتر هر دو مدل جهت توصیف تعادل جذب رنگ OrangeII بر روی نانوجاذب CTS-MMT می باشد. همچنین، نتایج نشان داد که داده های آزمایش از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می کند (R^2>۰/۹۹).

واژه های کلیدی: حذف، مونت‌موریلونیت/کیتوسان، Orange II، نانوکامپوزیت،

مقدمه

حفظ محیط زیست از آلودگی هایی که به وسیله صنایع و فناوری های مدرن ایجاد می شود، یکی از

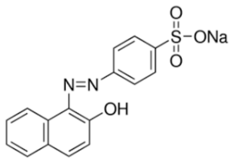
* نویسنده مسئول: soroushz12@gmail.com

نگرانی های امروزی به دلیل به خطر انداختن سلامت و بهداشت عمومی جامعه است. تخلیه پساب های رنگی و غیر رنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم معضلات زیست محیطی شدیدی را به وجود می‌آورد زیرا سمّی بودن برخی از رنگزاها فقط سبب آسیب دیدن مناظر زیبای طبیعی نمی شوند، بلکه به اکوسیستم های آبی نیز ضرر می رسانند. برای مثال از نفوذ نور به داخل آب جلوگیری کرده و باعث اختلال در فرایند فتوسنتز می شوند [1]. از این رو یافتن روش های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب ناپذیر است. در طی سالیان متمادی، روش‌های شیمیایی مختلف مانند نانوکاتالیزورهای نوری، فتوفنتون و ازوناسیون، صاف-کردن و غیره برای تصفیه پساب های نساجی جهت حذف مواد رنگزا و غیره مورد استفاده قرار گرفته است. تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی پساب های حاوی این مواد به دلیل سطح پائین جذب و پایداری شیمیایی مواد رنگی دشوار است و اغلب نتایج رضایت بخشی ندارند. بنابراین برای تصفیه پساب های حاوی ترکیبات رنگی عمدتاً از روش های غیر معمول، مثل جذب این ترکیبات بر روی جاذب های مختلف استفاده می شود. بهترین و بیشترین جذب را در این زمینه کربن فعال دارد و برای انواع آلاینده ها مناسب است، ولی به دلیل قیمت زیاد و مشکلات بازیابی مجدد آن محققان در پی یافتن جاذب های ارزان قیمت و کارآمدی هستند. اخیراً تولید بیوپلیمرها به دلیل عدم سمیّت در محیط، در دسترس بودن و ارزان بودن آنها به عنوان ابزاری برای حذف آلاینده ها مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته است. کیتوسان بعنوان یک بیوجاذب پلیمری طبیعی برای حذف مواد رنگزای آنیونی به دلیل حضور گروههای آمینو پروتونه شده (NH_3^+) در محیط و برهم کنش تعویض یونی با رنگها، توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته است. از جاذب های مؤثر دیگر، خاک های رسی (Clays) هستند که به واسطه هزینه پایین و فراوانی و قابل دسترس بودن ظرفیت جذب بالای آنها بسیار مورد توجه واقع شده اند. در این تحقیق نانوکامپوزیت کیتوسان/ مونت موریلونیت برای بهبود کارایی ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفته مدل های ایزوترمی جذب لانگموئیر و فرندلیش برای حذف رنگ با استفاده از نانوکامپوزیت CTS/MMT پیش بینی و همچنین پارامترهای مدلهای ایزوترمی و ضریب همبستگی برای حذف یونها بدست خواهد آمد.

بخش تجربی

رنگ Orange II از شرکت الوان ثابت با درجه خلوص ۹۷٪ و با وزن مولکولی ۳۵۰/۳۲ گرم بر مول تهیه گردید. طول موج ماکزیمم λ_{max} جذب رنگ Orange II ۴۸۶ نانومتر می‌باشد. ساختار شیمیایی رنگ Orange II در شکل ۱ آورده شده است. کیتوسان و مونت موریلونیت نیز ساخت شرکت مرک تهیه گردید. برای اندازه گیری میزان رنگبری از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (Varian CARY-300) استفاده شد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی

روبشی (EM-900, Zeiss) برای تعیین ویژگی های نانو کامپوزیت استفاده شد.



شکل۱- ساختار شیمیایی رنگ Orange II

روش کار:

تهیه نمونه رنگ و نانو کامپوزیت کیتوسان/مونت موریلونیت (CTS/MMT)

کیتوسان (CTS) به میزان ۰/۵ گرم به ۵۰ میلی لیتر استیک اسید ۵٪ حجمی- حجمی افزوده شد و سُل حاصل در دمای ۶۰°C به مدت ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مقدار ۰/۵ گرم مونت موریلونیت (MMT) را در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته و تحت امواج فراصوت به مدت یک ساعت قرار داده شد. در ادامه محلول کیتوسان در حین هم زدن افزوده شد. سپس خمیر مرطوب بدست آمده در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد جهت تبخیر حلال باقیمانده به مدت ۲۴ ساعت در آون خلأ قرار داده شد. پس از خشک شدن خمیر مرطوب، ترکیب حاصل آسیاب شده و با الک با مش ۱۰۰، الک گردید و سپس جهت آزمایشات جذب نگهداری گردید. برای تهیه رنگ مورد نظر ابتدا یک میلی گرم از رنگ را در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده (محلول مادر) و سپس محلولهایی با غلظت ۶۰-۲۰ میلی گرم بر لیتر ساخته و در تماس با غلظت های ۰/۹-۰/۱ از نانوجاذب در زمان های تماس ۳/۵-۱ساعت و در pH های ۱۱-۳ مورد آزمایش قرار گرفتند. کلیه نمونه ها قبل از اندازه گیری از کاغذ صافی عبور داده شدند. ادامه آزمایشات با ثابت در نظر گرفتن متغیرهای بهینه و بررسی تک تک پارامترها انجام گرفت. غلظت نهایی رنگ Orange II با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (مدل-Varian CARY 300) در طول موج ۴۸۶ نانومتر سنجش شد. سپس مقدار رنگ جذب شده، $q_e(mg/g)$ ، با استفاده از معادله زیر تعیین مقدار شد :

$$q_e = \frac{(C_\circ - C_e)V}{M}$$

(۱)

که در این معادله C_e و $C_\circ$ غلظت اولیه و تعادلی رنگ در فاز مایع (mg/L) می باشد. V حجم محلول (L) و M مقدار جاذب مورد استفاده (g) می باشد. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید :

$$\%Removal =$$

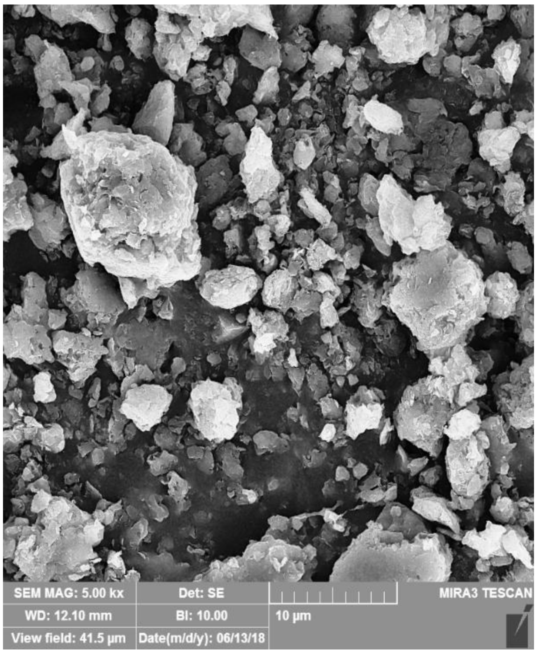
(۲)

که در این معادله C_f و C_0 به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی رنگ (پس از جذب) می باشند. تمامی آزمایشات در بررسی حاضر بصورت دوبار تکرار و در دمای آزمایشگاه انجام پذیرفت.

نتایج و بحث

مورفولوژی نانوکامپوزیت CTS-MMT

برای تعیین ویژگی‌های نانو کامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد (شکل۲). همانگونه که تصویر نشان می‌دهد، توزیع یکنواخت کیتوسان (CTS) در بستر مونت موریلونیت (MMT) مشهود است که بیانگر پراکندگی مناسب و مطلوب ذرات کیتوسان در بستر مونت موریلونیت است[3].

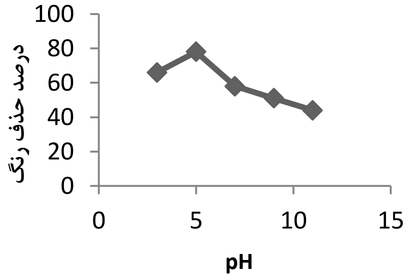


شکل۲- تصویر نانوکامپوزیت CTS-MMT

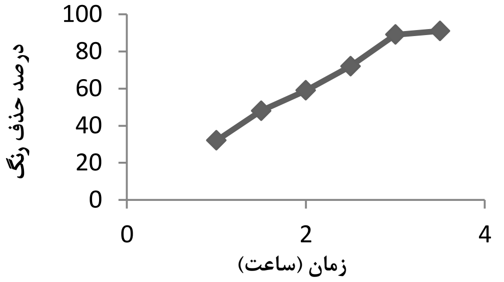
آزمایشات جذب

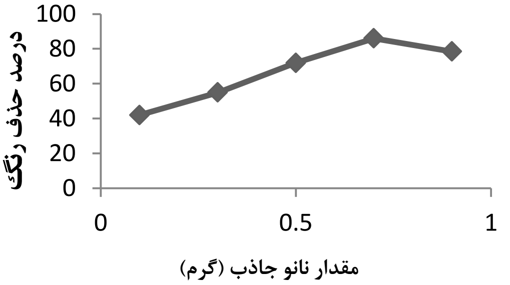
نتایج تأثیر غلظت های اولیه رنگ Orange II بر کارایی حذف، نشان داد که با افزایش غلظت رنگزای اولیه، میزان حذف رنگ به وسیله نانوجاذب CTS-MMT بتدریج کاهش یافت (شکل۳). این موضوع ناشی از این حقیقت است که در غلظت های بالاتر رنگ، به دلیل اشباع شدن مکان های جذب در مدت زمان کوتاه، میزان رنگ بیشتری در محلول تعادلی باقی ماند و درصد حذف رنگ به وسیله نانو جاذب کاهش یافت. بیشترین میزان حذف رنگ به وسیله جاذب CTS-MMT در pH=۵ مشاهده گردید (شکل۴) که این امر به دلیل لایه نشانی نانوجاذب به وسیله یون های مثبت هیدروژن و برقراری پیوند الکترواستاتیک بین سطح مثبت جاذب با مولکول های دارای بار منفی رنگ Orange II می باشد. نتایج حاصل از سنجش زمان تماس واکنش نشان داد که با افزایش زمان تماس تحت شرایط ثابت راندمان حذف رنگ افزایش می یابد (شکل۵). این امر می تواند ناشی از افزایش تعداد برخوردهای بین آلاینده و جاذب باشد که هر چه زمان تماس بیشتر می شود احتمال برخورد بیشتر شده و جذب آلاینده به وسیله جاذب مورد نظر افزایش می یابد. همچنین نتایج آزمایش نشان داد که افزایش میزان جاذب تأثیر مثبتی در حذف رنگ دارد و مناسب ترین مقدار وزن جاذب ۰/۷ تعیین گردید (شکل ۶). در بیان توصیف این واقعیت می توان بیان نمود که علت این افزایش کارایی، مربوط به افزایش مقدار جاذب در شرایط برابر، افزایش مکانهای فعال و در

دسترس برای فعل و انفعالات بین جاذب–جزء جذب شونده (رنگ) از محلول و در نتیجه بیشتر شدن برخوردهای بین جاذب و آلاینده می شود . مطالعه نتایج حاصل از برازش داده های ثابت تعادل بر روی مدل های ایزوترمی لانگموئیر و فروندلیچ در جدول ۱ نشان داد که جذب رنگ Orange II بر روی نانوجاذب CTS-MMT با هر دو مدل ایزوترمی فوق الذکر مطابقت دارد (۹۹٪<R^2) که این امر بیانگر تناسب بهتر هر دو مدل جهت توصیف تعادل جذب رنگ Orange II بر روی نانوجاذب CTS-MMT می باشد [2].



شکل۳- اثر غلظت اولیه رنگ بر روی حذف رنگ   شکل۴- اثر pH بر حذف رنگ





شکل۵- اثر زمان تماس

شکل۶-اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ

نتیجه گیری

در این پژوهش امکان استفاده از نانوکامپوزیت‌های کیتوسان/مونت موریلونیت در حذف رنگ سنتزی Orange II مورد مطالعه قرار گرفت. بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب شامل pH در گستره (۱۱-۳)، غلظت اولیه رنگ (۶۰-۲۰) میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب (۰/۷-۰/۱) گرم بر لیتر زمان تماس (۳/۵-۱) ساعت انجام شد. تحت این شرایط، مقادیر بهینه pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب و زمان تماس به ترتیب ۵، ۵۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۷ گرم بر لیتر و ۳ ساعت بدست آمد. مطالعه نتایج حاصل از برازش داده های

ثابت تعادل نشان داد که جذب رنگ بر روی نانوجاذب CTS-MMT با هر دو مدل ایزوترمی فروندلیچ و لانگموئیر مطابقت دارد.

مراجع

[1]اخلاصی، ل، یونسی، ح. (۱۳۹۲). تعیین میزان حذف کروم از محلول‌های آبی توسط نانوذرات زیست تخریب پذیرکیتوسان. مجله آب و فاضلاب. دوره ۲۴، شماره۱، ۱۸-۱۰.

[2] Walker, G. M., & Weatherley, L. R. **(2000)**. Biodegradation and biosorption of acid antheraquinion dye. *Environ Pollut*, 108(2), 219-23.

]۳[Yang, X., & Al-Duri, B. **(2005)**. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Journal of Colloids and Interface Science*, 287, 25-34.

Efficiency chitosan/montmorillonite compared to MWCNT as Adsorbent in the adsorption of Orange II dye From water

Sorosh Ziarati[1*], Reza Kheirmandi [1], Simin Arabi [2], Fatmeh Afshar[1]

[1] *Department of Applied Chemistry, Faculty of pharmaceutical Chemistry, Tehran Medical Sciences Islamic Azad University, Tehran, Iran*

[2] *Department of Chemistry, Safadasht Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

Abstract:

Colors are organic compounds with a complex, toxic, carcinogenic, mutagenic and non-degradable biological structure and one of the most important wastewater pollutants in textile industries. This study was carried out with the general purpose of evaluating the use of chitosan /montmorillonite nanocomposite adsorbent in removing Orange II from industrial waste water. chitosan/montmorillonite is a modified montmorillonite to obtain chitosan/montmorillonite nanocomposite (CTS/MMT) which the sodium ions in montmorillonite layers are replaced by chitosan. Nanocomposite was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) to evaluate the morphology. Adsorption experiments were performed at room temperature in batch system. The effects of pH, initial concentration of dye, contact time and adsorbent dose were conducted. Optimization of adsorption was carried out by the solution pH ranged from 3- 11, the initial dye concentration ranged from 20- 60 mg/L, adsorbent dose ranged from 0.1- 0.9 g/L and contact time ranged from 1- 3.5 hours. Under these conditions, optimal values of pH solution, initial concentration of dye, adsorbent dose and contact time found at 5, 50 mg/L, 0.7g/L and 3 hours, respectively. The results of the fitting of constant equilibrium data on Langmuir and Freundlich isotherm models showed that the adsorption of Orange II on the CTS-MMT was consistent with the two above-mentioned isotherms. The correlation coefficient in both Freundlich and Langmuir models was the highest (99%), which indicates the better fit of both models to describe the Orange II color absorption on the CTS-MMT. Also, pseudo second-order model was found to agree well with experimental data (R2>0.99)

Keywords: Removal, Chitosan/montmorillonite, Orange II, nanocomposite

*Corresponding author: soroushz12@gmail.com

جداسازی و تبدیل فسفات به دی کلسیم فسفات در پساب فرآیند تولید ماده منفجره نیترآمینی HMX

علیرضا زارعی[1*]، کبری مردی[2]، مهناز اژدری[3]، محمد علی ذرعی[4]
ایران ،تهران ،دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

چکیده

در فرایند تولید HMX به روش حد واسط از ماده‌ی اولیه‌ی ۱و۵ دی استیل -۳ و ۷- دی‌نیترواکتاهیدرو -۱و۳و۵و۷- تترازوسین (DADN) با توجه به استفاده از عامل نیتراسیون اسید نیتریک و فسفر پنتو اکسید، در پایان فرایند مقدار قابل توجهی از این ترکیب فسفری در حدود ۱۵/۸ درصد وزنی درپساب باقی می‌ماند.این مقدار بالای فسفات قابل راه سازی به محیط زیست نبوده و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نخواهد بود. لذا هدف از این مقاله فرآیند جداسازی و بازیابی یون فسفات خواهد بود. در فرایند جداسازی و بازیابی یون فسفات دما، pH و زمان موثر می‌باشند که در این تحقیق، اثر هریک از این کمیت‌ها مورد بررسی قرار گرفته شدند و نقاط بهینه تعیین گردید. برای اندازه‌گیری مواد فسفاته‌ی جداسازی شده و تعیین غلظت یون فسفات از روش اسپکتروفتومتری UV_Vis استفاده شد. با توجه به اینکه مقدار اولیه یون فسفات در پساب سنتزی HMX ۰/۳۹ مولار می‌باشد لذا مقدار فسفات بازیابی شده از پساب، از اختلاف مقدار اولیه و مقدار باقی مانده‌ی یون فسفات در پساب بدست آمد. بعد از بازیابی یون فسفات به کلسیم تبدیل گردید که نتایج به شرح زیر می‌باشد: دی کلسیم فسفات با بازده ۹۸٪ دردمای ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان ۶۰ دقیقه و pH= ۷ با خلوص ۷۶ درصد تهیه شد.

کلید واژه: *مواد فسفاته، روش اسپکتروفتومتری، HMX، کلسیم دی فسفات*

نویسنده مسئول: zarei1349@gmail.com

مقدمه

پساب صنعتی بطور کلی آب آلوده یا فاضلاب به آبی گفته می شود که در اثر مصارف گوناگون و ورود مواد خارجی کیفیت آن تغییر ته و برای مصرف قبلی غیر قابل استفاده شده است. بسیاری از ترکیبات در پساب‌های صنعتی یافت می شوند که بعضا بسیار خطرناک بوده و یا از برخی از جهات مورد توجه قرار می گیرد. بنابراین اولین قدم در تصفیه فاضلاب صنعتی انجام آنالیز کیفی و تشخیص نوع آلودگی پساب می باشد. [۱].

با توجه به تنوع بسیار زیاد مواد شیمیائی مصرفی در صنعت و کاربرد روشهای گوناگون در تولید ، کیفیت آلودگی پسابهای صنعتی بسیار متنوع بوده و بستگی زیادی به صنعت مربوطه دارد برای مثال ماده‌ی منفجره HMX یا سیکلو تترا متیلن تترا نیتر آمین یکی از قوی‌ترین مواد منفجره نظامی می‌باشد که به خاطر نقطه‌ی ذوب بالا و پایداری نسبتا" زیاد نسبت به سایر مواد منفجره کاربردهای فراوانی در انواع سامانه‌های نظامی از خود نشان داده است.در صنایع دفاعی برای تولید ماده‌ی منفجره‌ی HMX مقدار زیادی آب مصرف می‌شود. همچنین در پساب تولید این ماده، مقدار قابل توجهی یون فسفات وجود دارد و لذا می‌توان این ماده را که به فراوانی در پساب وجود دارد را به مواد با ارزش صنعتی با کمترین هزینه، تبدیل کرد و بیشترین بهره را از پساب صنعتی HMX گرفت. با این کار هم پساب حاصل از این فرآیند صنعتی را تصفیه کرده و هم موادی را که به عنوان مواد زاید به محیط زیست باید تحویل داده می‌شد، به مواد کاربردی و با ارزش صنعتی تبدیل شد. به طوریکه اسید فسفریک کاربردهای زیادی سایر کاربردهای فسفات‌ها، در صنعت پاک‌کننده‌ها و مواد غذایی، مواد دارویی، انواع کودها، مواد ضد حریق روان کننده‌ها، تولید مواد بازدارنده اشتعال برای مصارف آتش نشانی، مکمل‌های دام و طیور، پاک‌کننده‌های فسفاته صنعتی، مواد تصفیه کننده و منعقده کننده می‌باشد[۲].

با در نظر گرفتن مسایل اقتصادی و محیط زیستی، می‌توان با حداکثر استفاده از بازیابی پساب حاصل از تولید فرایند HMX مواد ارزشمند آن، دوباره در فرایندهای صنعتی استفاده شود. موضوع بازیافت و خنثی سازی پساب‌های سمی در اولویت یک صنعت بوده لذا در صورت انتقال دانش فنی تولید HMX به روش حدواسطی این مسأله جز ضروریات می‌باشد. با توجه به اینکه در تولید فرایند HMX در پساب حاصل از آن حدود ۲۸٪ اسید فسفریک وجود دارد و این مقدار یک مقدار قابل توجهی است اسید فسفریک کاربردهای زیادی در صنایع غیرنظامی از جمله کودهای شیمیایی و غیره دارد. لذا فسفریک اسید را می‌توان با استفاده از روش کم هزینه‌ای مانند ترسیب، به ترکیبات با ارزشی مانند دی کلسیم فسفات، تری کلسیم فسفات، منیزیم اورتو فسفات و غیره تبدیل کرد. همچنین می‌توان با اضافه کردن منبع مناسب کلسیم به پساب و تنظیم پارامتر pH، دما و زمان ترکیبات فسفاته‌ی با ارزش را از پساب جداسازی و بازیابی نمود. بنابراین در این مقاله با توجه به وجود مقدار زیاد یون فسفات در پساب حاصل از تهیه‌ی ماده‌ی HMX و همچنین کاربردهای فراوان فسفات بازیابی یون فسفات از پساب موجود و تبدیل آن به مواد فسفاته‌ی پرکاربرد صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است.

در این تحقیق ابتدا با استفاده از پساب سنتزی، که مشابه پساب صنعتی حاصل از تولید HMX تهیه شده بود، فرآیند جداسازی ترکیب فسفاته بررسی شد. برای تهیه HMX از نیترودار کردن، حد واسط ۱ و۵ دی استیل-۳-۷-دی نیترو اکتاهیدرو،۱و۳ و ۵ و۷ – تترازوسین (DADN) به وسیله مخلوط اسید نیتریک و فسفروس پنتوکسید استفاده گردید.

بنابراین در محیط پساب، یون‌هایی از قبیل نیترات، فسفات و استات وجود دارد و دی کلسیم فسفات و یا به اختصار DCP محصول ماده شیمیایی نمک با فرمول مولکولی $CaHPO_4.2H_2O$ می باشد نمک دی کلسیم فسفات از واکنش اسید فسفریک با کربنات کلسیم تهیه می شود. از جمله کاربرد-های دی کلسیم فسفات را می‌توان به عنوان اجزای ترکیبی خمیردندان، منبع کلسیم و فسفات در مکمل‌های غذایی عامل کمک کننده در قرص سازی و تهیه‌ی کودهای شیمیایی اشاره نمود. برای تهیه پودر جامد دی کلسیم فسفات با فرمول

مولکولی $CaHPO_4$ و محلول در اتانول و پایدار در دمای اتاق، از روش مستقیم تاثیر اسید فسفریک مرکّ بر کلسیم کربنات با استفاده از روابط ذیل استفاده می‌شود. در این روش با رعایت کردن نسبت مولی کلسیم به فسفات (Ca/P) طبق رابطه تنظیم پارامترهایی از قبیل pH و نسبت حجم اسید فسفریک و همچنین زمان هم زدن مخلوط واکنش، می‌توان ترکیب دی کلسیم فسفات را تهیه کرد.

$$CaCO_3(s) + 2H_3PO_4(aq) \rightarrow . H_2O_{(S)} + CO_2(g)$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O_{(S)} \rightarrow CaHPO_4(s) + HPO_4^{2-}(aq) + 3H^+(aq) + OH^-(aq) \quad)$$

با توجه به پایداری و حلالیت نمک‌های مورد نظر در آب تهیه‌ی ترکیب دی‌کلسیم‌فسفات بررسی گردید. برای شناسایی محصول تهیه شده از دستگاه پراش پرتو X (XRD) و برای تعیین مقدار یون فسفات استخراج شده از محیط واکنش، از روش اسپکتروفتومتری مبتنی بر تشکیل کمپلکس رنگی استفاده شد.

بخش تجربی

تجهیزات لازم

دستگاه پراش پرتو ایکس XRD مدل X-Pert PHilips (PW3040/60) ، جهت تعیین یون فسفات استخراج شده از محیط واکنش استفاده گردید. دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل 130-0134 ساخت شرکت هیتاچی ژاپن جهت اندازه گیری بازده و اندازه‌گیری غلظت یون فسفات در محیط واکنش به کار گرفته شد.

مواد شیمیایی لازم

در تمام آزمایشات از آب دیونیزه استفاده گردید. کلسیم کلراید ، به عنوان منبعی برای تهیه‌ی دی کلسیم فسفات، آمونیوم هپتا مولیبدات به عنوان معرف رنگی، هیدرازین سولفات به عنوان کاهنده، محلول اسید سولفوریک با غلظت ۰.۲ مولار، محلول ۰.۱ مولار پتاسیم هیدروکسید.

روش آزمایش

تهیه دی کلسیم فسفات از اسید فسفریک

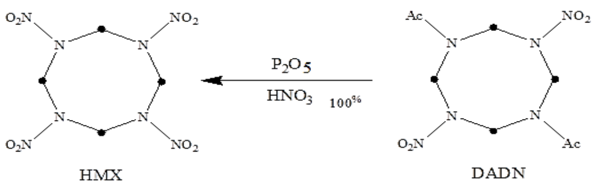
برای جداسازی و بازیابی یون فسفات بصورت دی کلسیم فسفات (DCP) وشرایط تهیه‌ی آن، این ماده از واکنش مستقیم اسید فسفریک و منبع کلسیم کلراید تهیه گردید. به این منظور ابتدا ۲/۵ گرم اسید فسفریک ۱مولار را در یک بشر ریخته و توسط ترازو وزن نموده و در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و در انتها ۲/۵ گرم $CaCl_2$ به آن اضافه شد. مخلوط واکنش را بر روی همزن قرار داده و در حین مخلوط شدن مواد با یکدیگر توسط محلول پتاسیم هیدروکسید ۲مولار، pH محیط به ۷ رسانده شد. در نهایت محلول را توسط کاغذ صافی، صاف کرده و محلول زیر آن را در یک ظرف تمیز به منظور تعیین بازده وتعیین مقدار یون فسفات استخراج شده توسط روش اسپکتروفتومتری انجام شد. رسوبات موجود در کاغذ صافی در آون با دمای ۳۷ سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد.از این رو راندمان بازیابی و یا مقدار باقیمانده به روش فوتومتری مورد اندازه گیری قرار گرفت.

تهیه دی کلسیم فسفات از پساب به روش ترسیب

به منظور تهیه‌ی این ماده، با محاسبات استوکیومتری ۰/۴ گرم کلسیم کلرید را وزن کرده و در یک بشر ریخته شد. سپس توسط پی‌پت ۱۰ میلی لیتر پساب HMX که شامل ۰/۳۹مولار یون فسفات بود، به بشر محتوی کلسیم کلراید اضافه شد. مخلوط واکنش را روی همزن قرار داده و pH مورد نظر توسط محلول پتاس ۲ مولار به ۷ رسانده شد. در حین واکنش از دستگاه pH متر برای کنترل pH مخلوط، استفاده شد. در نهایت محلول تهیه شده را توسط کاغذ صافی، صاف نموده و محلول زیرین آن را برای تعیین مقدار یون فسفات استخراج شده توسط روش اسپکتروسکوپی مبتنی بر تشکیل کمپلکس رنگی، جمع آوری گردید. همچنین رسوب تشکیل شده، در آون با دمای ۳۷ سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. آنالیز XRD بر روی رسوب بدست آمده، به منظور تائید ماده دی کلسیم فسفات جداسازی شده انجام شد. قابل ذکر است که روش اندازه‌گیری یون فسفات و تبدیل شدن آن به مواد فسفاته ، روش اسپکتروسکوپی UV-Vis که مبتنی بر واکنش معرف آمونیوم-مولیبدات و یون فسفات و همچنین هیدرازین سولفات به عنوان

احیا کننده بود که در طول موج ۶۵۰ نانومتر اندازه‌گیری می شود.

شکل ۱ تشکیل HMX از حد واسط DADN را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه به ازای هر یک مول DADN دو مول اسید نیتریک و دو مول اسید استیک بوجود می‌آید و همچنین به ازای هر مول فسفر پنتوکسید دو مول اسید فسفریک نیز بوجود می-آید. درصد ترکیبات در پاب صنعتی HMX به شرح جدول۱-می باشد.



شکل ۱- نیتراسیون DADN توسط نیتریک اسید و فسفروس پنتواکسید

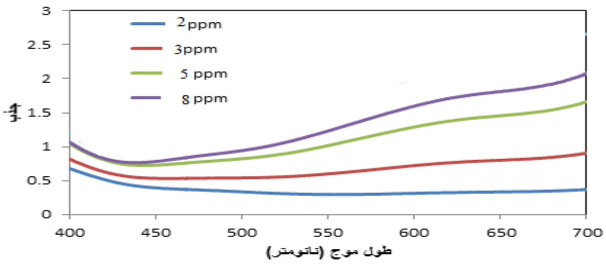
جدول ۱-درصد ترکیبات در پساب سنتزی HMX

نام ترکیب	درصد اجزا(وزنی)
آب	۴۹/۷ درصد
اسید نیتریک	۳۳/۸ درصد
اسید فسفریک	۱۵/۸ درصد
اسید استیک	۰/۵۴ درصد

از این رو می توان مقدار یون فسفات به وجود آمده را اندازه گیری کرد که برای این منظور از روش اسپکتروفتومتری استفاده می شود. جهت رسم منحنی کالیبراسیون، و اندازه گیری های یون فسفات از معرف های آمونیوم هپتا و محلول کاهنده ی هیدرازین استفاده شد.در انتها محلول آبی رنگ که ناشی از واکنش آمونیوم هپتا مولیبدات با یون فسفات می‌باشد مشاهده شد. در ادامه پس از خنک شدن محلول، به حجم رسانده شد. مقداری از آن را در سل UVریخته و جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۶۵۰ نانومتر خوانده شد[۴].

بحث و نتایج

طیف حاصل از این روش بازیابی یون فسفات در شکل ۲ نمایش داده می شود. که نشان می دهد روش از mg/ml ۰.۵-۸ خطی می باشد و حد تشخیص روش نیز mg/ml ۰.۲ می باشد. از این رو نتایج نشان می دهد که دی کلسیم فسفات با *بازده ۹۸٪ قابل بازیابی می باشد.*



شکل۲- طیف UV-VIS مربوط به جداسازی یون فسفات از محیط پساب

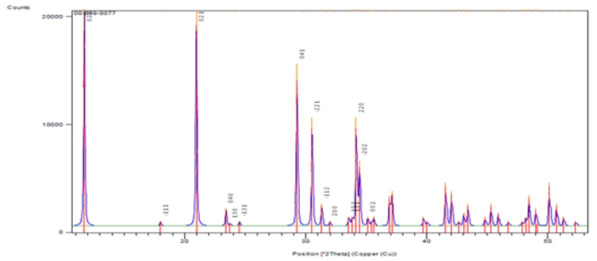
در پساب تولیدی فرایند HMX مقدار زیادی یون فسفات وجود دارد. با توجه به ارزش اقتصادی ماده‌ی دی کلسیم فسفات، اهمیت جداسازی آن از پساب افزایش می‌یابد. یکی از روش-های صنعتی جداسازی ترکیباتی از قبیل دی کلسیم فسفات، روش رسوب گیری می‌باشد که پارامترهایی از قبیل PH، دما و زمان در میزان رسوب گیری آن موثر است که در ادامه این پارامترها بررسی و بهینه سازی شده است.

با توجه به اینکه در محیط پساب یون‌هایی از قبیل نیترات، فسفات و استات وجود دارد لذا هنگام اضافه کردن منبع کلسیم به محیط پساب امکان تشکیل ترکیباتی از قبیل کلسیم هیدروکسید، کلسیم نیترات، کلسیم استات ودی کلسیم فسفات وجود دارد. لذا برای جداسازی دی کلسیم فسفات از پساب پارامترهایی از قبیل حلالیت و pH ترکیبات کلسیم هیدروکسید، کلسیم نیترات، کلسیم استات ودی کلسیم فسفات باید بررسی شود.

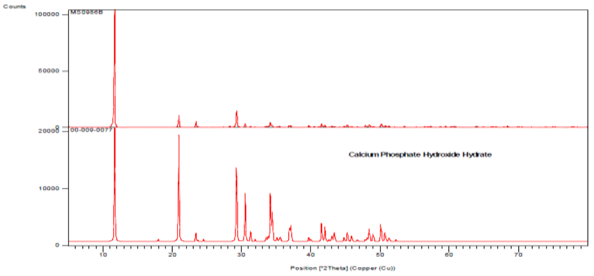
تعیین ساختار رسوب کلسیم فسفات به دست آمده

آنالیز XRD بر روی رسوب بدست آمده به منظور تائید ماده دی کلسیم فسفات جداسازی شده انجام شد. در شکل ۳و ۴ طیف تایید کننده تشکیل رسوب مورد نظر نشان داده شده است.

از این رو تعدادی از فرآیندها بر این روش تاثیر گذار هستند که باید بهینه شوند که در ادامه بحث می گردند.



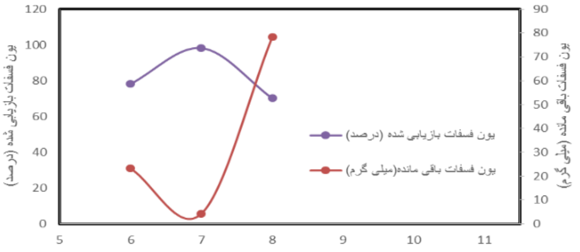
شکل ۳- طیف استاندارد دی کلسیم فسفات



شکل ٤- طیف XRD مربوط به ترکیب دی کلسیم فسفات در پساب تولید HMX

اثر pH در بازیابی و جداسازی دی کلسیم فسفات

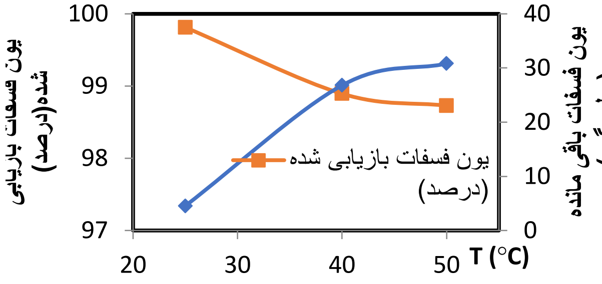
با توجه به اهمیت pH بر فرایند رسوب گیری، نسبت به سایر پارامترها، به عنوان اولین پارامتر مورد بررسی قرار گرفته شد. این آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از مقدار مشخصی یون فسفات انجام شد. فرآیند در ۳ pH مختلف از جمله ۸، ۷ و ۶ انجام شد. هماطور که در شکل۵ مشاهده می-شود، درpH= ۷ حدود ۹۸ درصد از یون فسفات از محیط پساب سنتزی جداسازی شده و تبدیل به دی کلسیم فسفات شد.



شکل ۵- تغیرات بازده رسوب گیری یون فسفات با pH

اثر دما بر بازیابی و جداسازی دی کلسیم فسفات

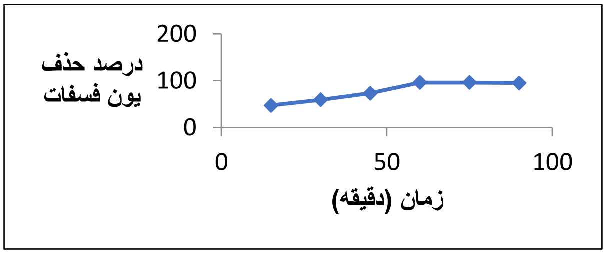
به منظور رسیدن به بالاترین بازده در تهیه‌ی دی کلسیم فسفات، بهینه سازی پارامتر دما انجام شد. برای این منظور با ثابت نگه داشتن pHمحیط (pH=۷)، پارامتر دما را در ۳ دمای مختلف از جمله ۲۵، ۴۰ و ۵۰ سانتی گراد بررسی کرده و در نهایت با توجه به نتایج، بالاترین بازده واکنش در دمای ۲۵ سانتی‌گراد بدست آمد.



شکل٦- نمودار وابستگی دمایی بر جداسازی یون فسفات

اثر زمان بر بازیابی و جداسازی دی کلسیم فسفات

یکی از پارامترهای مهم در واکنش‌های شیمیایی زمان انجام فرایند می‌باشد. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود با گذشت زمان بازده واکنش تا زمان ۶۰ دقیقه افزایش یافته و پس از آن تغییری در بازده مشاهده نمی‌شود. بنابراین زمان ۶۰ دقیقه برای تکمیل فرایند رسوب گیری انتخاب شد.



شکل ۷- اثر زمان بر روی بازیابی یون فسفات در pH=7

نتیجه گیری

در فرایند تولید HMX به روش حد واسط از ماده‌ی اولیه ی DADN با توجه به استفاده از عامل نیتراسیون اسید نیتریک و فسفر پنتو اکسید، در پایان فرایند مقدار قابل توجهی از این ترکیب فسفری در حدود ۱۵/۸ درصد وزنی درپساب باقی می-ماند. این مقدار از فسفات با استفاده از روش ترسیب، بصورت

ترکیب دی کلسیم فسفات با خلوص ۷۶٪ در۷ = pH بدست آمد.

منابع

[1] W.H. Organization, Progress on sanitation and drinking water, 3rd *edition World Health Organization, switzerland*, 2015.

[2] C. Fernández, M.S. Larrechi, M.P. Callao, An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents, *Trends Anal. Chem*, 2010 ,29: 1202-1211.

[3] J. Thistleton, T.-A. Berry, P. Pearce, S.A. Parsons, Mechanisms of Chemical phosphorus removal II: Iron (III) Salts, *PROCESS SAF ENVIRON*, 2002, 80: 265-286.

[4] S. Pradhan, M.R. Pokhrel, Spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juice, fertilizer, detergent and water samples by molybdenum blue method, *SCI WORLD J Journal*, 2013, 11:58-62

Separation and Conversion of phosphat ion to dicalcium phosphat in wastewater of HMX process

Ali Reza Zarei[*a], Kobra Mardi[b], Mahnaz Azhdari, Mohammd Ali Zarie

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

In the process of production of HMX by the intermediate method, the primary material 1, 5 diesetyl 3- and 7-dinitroacetate-1, 3, 5, and 7-tetrazosin (DADN) with regard to the use of nitric acid and phosphorus pentoxide nitration, at the end of the process, The attention to this phosphorus composition is maintained at about 15.8% by weightTherefore, in this project, it will be investigated in relation to the recycling of its phosphate compounds. In the process of separation and recovery of phosphate ion, temperature, pH and time are effective. In this study, the effect of each of these parameters was investigated and the optimal points were determined. The spectrophotometric method was used to measure dicalcium phosphate that the initial amount of phosphate ion in the synthetic effluent HMX is 0.39 M, the amount of phosphate recovered from wastewater was obtained from the difference in initial value and residual phosphate ion in the wastewater. The results are as follows: Di-calcium phosphate with a yield of 98% at 25 °C and a 60 min and pH =7 with a purity of 76%.

Key words: Phosphate material, Spectrophotometric determination, HMX, calcium diphosphate

Corresponding author: zarei1349@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بررسی خواص جذب ماکروویو کامپوزیتهای حاوی نانو لوله کربن(CNT) و کربونیل آهن (CI) در باند X

علیرضا زارعی*، مهدی مظفرزاده، نرگس زهری، کبری مردی

دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

چکیده

یکی از نیازهای رو به رشد برای صنایع نظامی و غیرنظامی، مواد جاذب امواج مایکروویو و جاذب‌های رادار می‌باشند. کاهش وزن جاذب‌ها، بهبود خصوصیات ،جذب قوی و پهنای باند جذبی از مسائل مهم در استفاده از این ترکیبات است. در این پژوهش به منظور تهیه جاذب با خصوصیات جذبی و پهنای باند بالا، کامپوزیت‌هایی با استفاده ازپارافین به عنوان زمینه و دو مواد جاذب کربونیل آهن و نانولوله-کربنی چندیدیواره تهیه گردیده و خصوصیات جذبی آن در محدوده فرکانس ۸ تا ۱۲ گیگاهرتزمورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج جذب امواج نشان دادند با افزایش کربونیل آهن به کامپوزیت میزان جذب و پهنای باند جذبی افزایش یافته و برای کامپوزیت حاوی ۳ درصد وزنی نانولوله‌کربنی، ۸۰ درصد وزنی کربونیل‌آهن بیشترین میزان اتلاف بازگشت به میزان ۶/۲ دسی‌بل در فرکانس ۱۱ گیگاهرتز و در پهنای باند ۸/۸ تا ۱۲ گیگاهرتز، میزان جذب بیشتر از ۴ دسی‌بل می باشد.

واژه های کلیدی: *جذب امواج مایکروویو، نانوکامپوزیت، کربونیل‌آهن، نانولوله‌کربن.*

مقدمه

به طور کلی مواد جاذب رادار، از دیدگاه اجزا سازنده در دو دسته مواد جاذب دی الکتریک و مواد جاذب مغناطیسی طبقه بندی میشوند.

در واقع مواد جاذب به طور عمده با دو مکانیسم ۱- اتلاف دی الکتریکی و ۲- اتلاف مغناطیسی امواج الکترومغناطیس را جذب کرده و سپس امواج را به گرما تبدیل کرده و یا باعث ازهم پاشیدگی و تفرق امواج از طریق تداخل می گردند. بنابراین مواد جاذب راداری باعث ایجاد تطابق امپدانس بین محیط جاذب و هوا می شوند[۱-۲].بر اساس خصوصیات دی الکتریکی و مغناطیسی مواد جاذب می توانند شامل مواد فرومغناطیس، مواد برپایه کربن و پلیمرهای رسانا باشند.از خصوصیات کلی جاذب ها اینست که باید دارای وزن سبک، قابلیت جذب بسبار خوب، پهنای باند فرکانسی بالا و نیز ضخامت کم باشند.

جذب امواج الکترومغناطیس فرآیندی است که طی آن امواج الکترومغناطیس به سایر انرژی‌ها همچون انرژی گرمایی تبدیل می‌شوندتا اینکه موج نتواند منعکس شود از مواد عبور کند.موج الکترومغناطیس با برخورد به یک ماده دستخوش سه فرایند انعکاس،جذب وعبور می شود. مواد جاذب امواج الکترومغناطیس باید دو نیاز را پوشش دهند الف- تطابق امپدانس [۱] بین فضای آزاد و سطح مواد که به منظور جلوگیری از انعکاس موج می باشد که برای این منظور باید نفوذپذیری مغناطیسی مختلط [۲] و گذردهی الکتریکی مختلط [۳] نزدیک به هم

[۱] matching Impedance

[۲] Complex permeability

نویسنده مسئول: zarei1349@gmail.com

باشند ب- مواد جاذب بتوانند تابع موج را هر چه بیشتر در داخل جاذب جذب نمایند، که نیاز به داشتن خاصیت اتلاف مغناطیسی و یا دی الکتریکی قوی می باشد[۳].

با استفاده از دستگاه تحلیلگر شبکه [۴] می‌توان رفتار مواد در برخورد با امواج الکترومغناطیس در محدوده مشخص بررسی کرد.

مهمترین مشخصه‌های رفتار مواد در برابر امواج الکترومغناطیس که توسط این دستگاه قابل اندازه گیری می‌باشد، نفوذ پذیری مغناطیسی مختلط و گذردهی الکتریکی مختلط می باشد.

تمام اندازه‌گیری‌ها با فرض آن انجام می‌گیرد که به هنگام اعمال میدان الکترومغناطیس به یک ماده، این ماده مقداری از مولفه-های الکتریکی و مغناطیسی آن را اتلاف کرده و سپس با یک تاخیر به میدان پاسخ می‌دهد. این بدان معناست که گذردهی الکتریکی و نفوذپذیری مغناطیسی می‌بایست به شکل پارامتر مختلط در نظر گرفته شوند. که روابط آن‌ها برای مولفه الکتریکی و مغناطیسی به ترتیب، به صورت معادلات (۱-۱) و (۲-۱) می‌باشد.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \qquad (۱-۱)$$

$$\mu = \mu' - j\mu'' \qquad (۱-۲)$$

(ε') و (μ') به ترتیب بخش حقیقی گذردهی الکتریکی مختلط و بخش حقیقی نقوذپذیری مغناطیسی مختلط می‌باشند که نشان دهنده میزان کمی انرژی ذخیره شده از یک میدان متناوب در یک ماده هستند. بخش موهومی این روابط یعنی (ε'') و (μ'')، بیانگر میزان اتلاف الکتریکی و مغناطیسی این میدان است. همچنین تانژانت [۵] اتلاف برای هر دو مولفه، نسبت بخش موهومی به بخش حقیقی این پارامترها می‌باشد که روابط (۳-۱) و (۴-۱) به ترتیب برای تانژانت اتلاف الکتریکی و تانژانت اتلاف مغناطیسی بیان می‌شوند [۴].

$$\tan\delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon' \qquad (۱-۳)$$

$$\tan\delta_\mu = \mu''/\mu' \qquad (۱-۴)$$

از سوی دیگر از تانژانت اتلاف این پارامترها می توان نتیجه گرفت که هرچه بخش موهومی گذردهی الکتریکی و مغناطیسی بزرگتر باشد، جذب امواج بهتر خواهد بود. در نتیجه، برای جاذب‌های امواج الکترومغناطیس، موادی با گذردهی الکتریکی و نفوذپذیری مغناطیسی بالا انتخاب می‌شوند. از سوی دیگر، بخش انعکاسی و عبوری موج برای یک ماده با گذردهی الکتریکی و نفوذپذیری مغناطیسی خیلی بالا، نسبتا بزرگ خواهد بود که بر این اساس، می‌بایست یک گذردهی الکتریکی و نفوذپذیری مغناطیسی مناسب با نیاز عملیاتی انتخاب شود. به عبارت دیگر زمانی که مقادیر ε'، ε''، μ' و μ'' قابل مقایسه هستند ماده رفتار جذبی یا اتلافی فعال نسبت به امواج ماکروویو از خود نشان می‌دهد [۵-۶] .

امپدانس موج [۶]: در نقطه‌ای از یک موج الکترومغناطیس نسبت قدرت میدان الکتریکی به میدان مغناطیسی را امپدانس گویند که با رابطه (۵-۱) بیان می‌شود. که بر طبق این قانون وقتی که نفوذپذیری مغناطیسی معادل با گذردهی الکتریکی مواد می‌گردد، انعکاسی وجود نخواهد داشت و جذب امواج الکترومغناطیس در بالاترین حالت خواهد بود [۵].

$$\left(Z = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\right) \qquad (۱-۵)$$

---

[۳] Complex permittivity

[۴] Vector Network Analyzer (VNA)

[۵] Tangent

[۶] Wave impedance

جذب الکترومغناطیس یا اتلاف بازتابی[۷]: مهمترین مشخصه مورد بررسی که متاثر از سایر موارد ذکر شده است، پارامتر اتلاف بازتابی می‌باشد که غالبا خاصیت جذب امواج الکترومغناطیس با اتلاف بازتابی تعیین می گردد. معادله اتلاف بازتابی به صورت رابطه (۶-۱) بیان می‌شود:

$$RL(dB) = 20\log\left|\frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1}\right| \qquad (۱-۶)$$

که Z_{in}، امپدانس موج ورودی می‌باشد و به صورت رابطه (۷-۱) می باشد.

$$Z_{in} = Z_0\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}\tanh[j\frac{2\pi}{c}\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}fd] \qquad (۱-۷)$$

که μ_r، ε_r، c، f، d و Z_0 در این رابطه به ترتیب نمایانگر نفوذپذیری مغناطیسی، گذردهی الکتریکی، سرعت امواج الکترومغناطیس در خلاء، بسامد، ضخامت جاذب و امپدانس موج در هوا هستند.

بخش تجربی

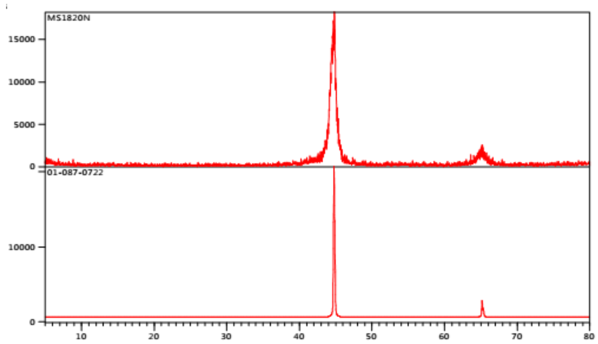
مواد مورد استفاده در این پژوهش به منظور تهیه کامپوزیت های جاذب از حلال اتیل استات،ماتریکس پارافین و مواد جاذب امواج شامل نانو لوله کربن که در پژوهشکده شیمی و مهندسی شیمی تولید گردیده و کربونیل آهن از شرکت BASF و حاوی ٪۹۷ آهن ،۰.۹٪ کربن و اندازه متوسط ۳/۵ میکرون می باشد خریداری گردیده است.

وسایل مورد استفاده، آون تا دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد،پروب اولتراسونیک،ترازوی دیجیتال،دستگاه VNA می باشد.

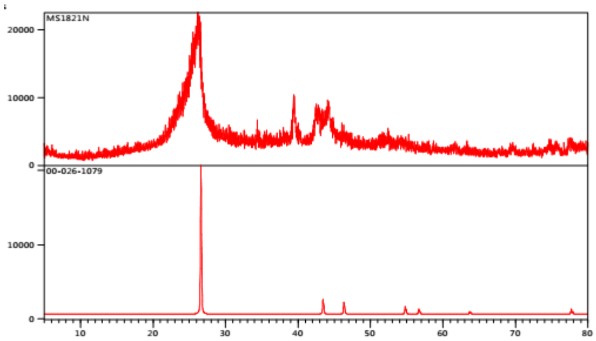
جهت پراکنش نمودن نانولوله کربن چند جداره نمونه را به حلال اتیل استات اضافه نموده و بمدت ۴۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرارداده و سپس جهت تبخیر حلال در داخل آون قرار داده شد.

نتایج و بحث

نمودارهای XRD بااستفاده ازدستگاه Philips PW1800 بررسی گردید با توجه به شکل ۱ و ۲ و مطابقت طیف XRD آن با کارت استاندارد، نمونه های کربونیل آهن و نانو لوله کربن مورد تایید قرار گرفت.جهت بررسی ابعاد و پراکنش[۸] مواد جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی[۹] مدل Philips XL30 استفاده گردیده و شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر SEM از سطح مقطع کامپوزیت نانولوله کربن/پارافین و نانولوله کربن/کربونیل آهن/پارافین را نشان می دهد. همانطوریکه که از تصاویر مشخص می باشد نانو لوله کربن و کربونیل آهن در ماتریکس پارافین به خوبی پراکنش شده است.



شکل ۱- طیف XRD کربونیل آهن

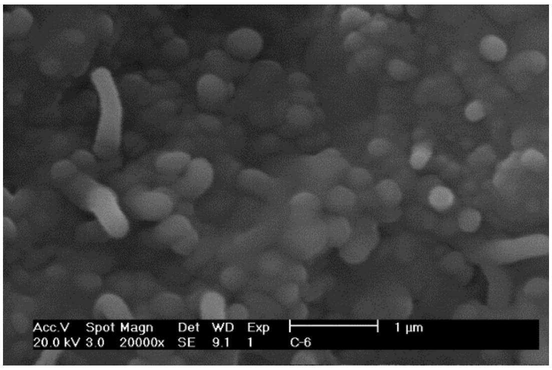


شکل ۲- طیف XRD نانو لوله کربن

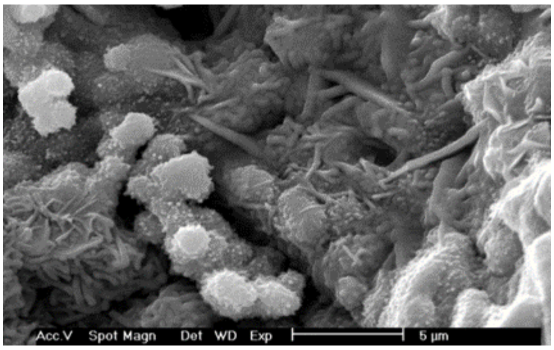
[۷] Reflection loss

[۸] Disperse

[۹] SEM



شکل ۳- تصویر SEM کامپوزیت نانو لوله کربن/پارافین



شکل ٤- تصویر SEM کامپوزیت نانو لوله کربن/کربونیل آهن/پارافین

در این پروژه تاثیر درصد حضور مواد در کامپوزیتهای جاذب رادار مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا اثر درصد حضور نانو لوله کربن با درصدهای ۳، ۵و ۷ مورد بررسی قرار گرفت و در مرحله بعد به بررسی اثر هم افزایی نانولوله کربن و کربونیل آهن پرداخته

شد وآزمون اتلاف بازتابی در محدوده ۱۲-۸ گیگاهرتز با استفاده از دستگاه تحلیلگر شبکه مدل hp 8510c انجام گردید. برای انجام آزمونها فرایند قالب سازی برای باند X به اندازه دهانه موج بر انجام و سپس مواد ساخته شده در آنها قالب گیری گردید. در جدول ۱ نمونه ها و درصد ترکیب آنها مشخص گردیده است.

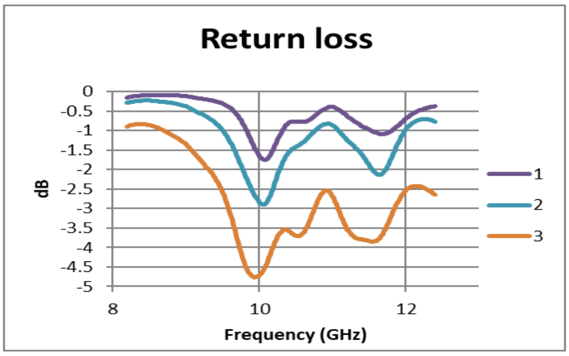
پس از انجام آزمون مطابق نمودار شکلهای ۵ و ۶ و جدول ۲ میزان انعکاس امواج مشخص گردیده است.

جدول ۱ – نمونه ها و درصد ترکیب آنها

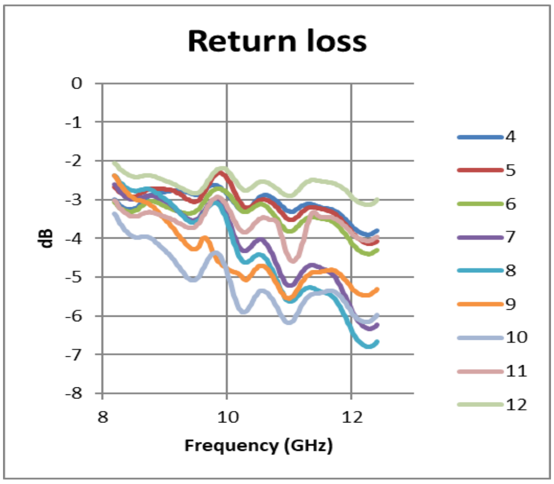
شماره نمونه	درصد وزنی نانو لوله کربنی	درصد وزنی کربونیل آهن	ضخامت نمونه (میلی متر)
۱	۳	۰	۳/۹
۲	۵	۰	۳/۹
۳	۷	۰	۳/۹
۴	۳	۶۰	۳/۹
۵	۵	۶۰	۳/۹
۶	۷	۶۰	۳/۹
۷	۳	۷۰	۳/۹
۸	۵	۷۰	۳/۹
۹	۷	۷۰	۳/۹
۱۰	۳	۸۰	۳/۹
۱۱	۵	۸۰	۳/۹
۱۲	۷	۸۰	۳/۹

جدول ۲ – میزان انعکاس امواج

نمونه	متوسط جذب (دسی بل)	بیشترین میزان جذب (دسی‌بل)	فرکانس بیشینه جذب (گیگاهرتز)
۱	۰/۶۲	۱/۷۵	۱۰/۰۷
۲	۱/۲۲	۲/۸۹	۱۰/۰۷
۳	۲/۷۹	۴/۷۶	۹/۹۴
۴	۳/۰۴	۳/۶۸	۱۲
۵	۳/۱۱	۳/۸	۱۲
۶	۳/۳	۴/۱	۱۲
۷	۳/۹۲	۵/۸	۱۲
۸	۴/۱۲	۶/۴	۱۲
۹	۴/۳۵	۵/۲۸	۱۲
۱۰	۵/۰۱	۶/۲	۱۰/۹۹
۱۱	۳/۵۵	۴/۶	۱۱/۰۵
۱۲	۲/۵۶	۲/۹۳	۱۲



شکل ۵- میزان جذب امواج کامپوزیتهای جاذب حاوی نانولوله کربن



شکل ٦- میزان جذب امواج کامپوزیتهای جاذب حاوی نانولوله کربن و کربونیل آهن

نتیجه‌گیری

در این پژوهش،میزان اتلاف بازتابی در محدوده فرکانسی باند X (۸-۱۲ گیگاهرتز) برای نمونه کامپوزیتهای تهیه شده با استفاده از دستگاه تحلیلگر شبکه انجام گردید.مطابق شکل۵ برای نمونه های که فقط حاوی نانو لوله کربن می باشند مشاهده گردید که در اثر افزایش درصد وزنی نانولوله‌کربنی میزان جذب و پهنای باند جذبی افزایش می‌یابدکه این به دلیل افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت می باشد.سپس به بررسی اثر حضور همزمان نانو لوله کربن و کربونیل آهن پرداخته شد که مطابق شکل ۶ ملاحظه گردید با افزایش کربونیل آهن به کامپوزیت میزان جذب و پهنای باند جذبی افزایش یافته و برای نمونه ۱۰ که حاوی ۳ درصد وزنی نانولوله‌کربنی و ۸۰ درصد وزنی کربونیل‌آهن می باشد بیشترین میزان اتلاف بازتابی به میزان ۶/۲ دسی‌بل در فرکانس ۱۱ گیگاهرتز می باشد و در پهنای باند ۸/۸ تا ۱۲ گیگاهرتز ، میزان جذب بیشتر از ۴ دسی‌بل می باشد و دلیل آن این است که در این نمونه با درصد ترکیب مذکور بیشترین تطابق امپدانس وجود دارد.

منابع

[1] Ren Y, Yang L, Wang L, Xu T, Wu G, Wu H, Facile synthesis, photoluminescence properties and microwave absorption enhancement of porous and hollow ZnO spheres. Powder Technol 2015;281: 207.

[2] Liu Y, Liu X, Wang X, Double-layer microwave absorber based on CoFe2O4 ferrite and carbonyl iron composites. J Alloys Compd 2014;584: 249–53.

[3] J Hue, L Wang, H Yu, Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption, Journal of materials science, 2009,244:3917–3927.

[4] Y Qing, W Zhou, F Luo, D Zhu , Epoxy-silicone filled with multi-walled carbon nanotubes and carbonyl iron particles as a microwave absorber, 2010, carbon 48: 4074-4080.

[5] W. Li, L. Zhu, J. Gu, and H. Liu. Microwave absorption properties of fabric coated absorbing material using modified carbonyl iron power. Composites Part B: Engineering 42, no. 4 (2011): 626-630.

[6]Y. Qing, W. Zhou, F. Luo, and D. Zhu. Effect of magnetic fillers on the electromagnetic properties of CaCu3Ti4O12–epoxy composites within the 2–18 GHz range. Journal of Materials Chemistry C 1, no. 3 (2013): 536-541.

Investigating microwave absorbing properties of composites including carbon nanotubes and carbonyl iron at x band

Alireza zarei*, Mehdi mozafarzadeh, Narges zohari, Kobra mardi

Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract:

The use of microwave absorbers and radar-absorbing materials is one of the growing needs in military and civilian applications. Weight reduction, improve absorbing characteristics, high microwave absorption and operating bandwidths are important issues in absorbing materials. In this work for preparation of an absorber with optimized absorbing characteristics, microwave absorbing composites with paraffin as matrix and carbonyl iron (CI) and multi-walls carbon nanotubes (MWCNT) particles as absorbers were prepared and their electromagnetic and microwave absorbing properties were investigated in the frequency range of 8-12 GHz. Microwave absorbing results showed with increasing the carbonyl iron wt.% absorbing properties and bandwidth of composite improved and a maximum return loss of 6.2 dB at 11 GHz and a bandwidth over the frequency range of 8.8-12 GHz with return loss more than 4 dB can obtained for a composite filled with 3% MWCNT, 80% CI particles

Keywords: microwave absorbing, nanocomposite, carbonyl iron, carbon nanotube

*Corresponding author: zarei1349@gmail.com

تخریب همزمان رنگ‌های متیلن بلو و رودامین بی توسط نانوکامپوزیت Fe_2O_3 / Ni-Fe LDH تحت تابش نور خورشید

حمید عباسی اصل[۱]، مهراورنگ قائدی*[۱]، زهره مرادی[۲]، محمد مهدی سبزه میدانی[۳]
۱- ایران ،یاسوج ،دانشگاه یاسوج ،دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی تجزیه
۲- ایران ،یاسوج ،دانشگاه یاسوج ،دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی معدنی
۳- ایران ،یاسوج ،دانشگاه یاسوج ،دانشکده فنی ومهندسی ، گروه مهندسی شیمی

چکیده

در این تحقیق تخریب فوتوکاتالیستی همزمان رنگ‌های متیلن بلو (MB) و رودامین بی (RhB) با نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe_2O_3/Ni-Fe LDH در حضور نور خورشید مورد آزمایش قرار گرفته است. فوتوکاتالیست تهیه شده با استفاده از روش‌های مشخصه یابی -FE SEM ،XRD و DRS شناسایی شده است. نتایج نشان داد که برای تخریب این رنگ‌ها، حضور نور و فوتوکاتالیست به طور همزمان ضروری هست. برای افزایش صحت اندازه گیری از روش مشتقی استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های ابتدایی، به کمک روش CCD آزمایش‌ها طراحی و به دلیل مناسب بوده مدل، بهینه‌سازی متغیرها صورت گرفت. سینتیک واکنش‌ها بررسی شده و فوتوکاتالیست مورد نظر پایداری خوبی دارد.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست، طراحی آزمایش، بهینه سازی، بازیابی، LDH*

مقدمه

با توجه به محدود بودن منابع آب شیرین و اهمیت آن برای ادامه‌ی حیات بشر، در کنار مصرف بهینه حفاظت از آن در برابر عوامل آلوده کننده ضروری و لازم است. با رشد جمعیت و گسترش صنایع مختلف منابع آبی بیشتر در معرض آلودگی‌ها قرار گرفته‌اند. از جمله مهمترین منابع آلوده کننده آب‌ها می‌توان به پساب‌های صنعتی، پساب‌های خانگی و پساب‌های کشاورزی، اشاره کرد. در این بین آلاینده‌های رنگی که در صنایع چرم سازی، کاغذ سازی، صنایع غذایی و آرایشی بهداشتی و دیگر صنایع استفاده می‌شوند. به دلیل این که این آلاینده‌های باعث اثرات جبران‌ناپذیری مانند حساسیت‌های پوستی، نارسایی کبدی، بیماری‌های قلبی عروقی و انواع سرطان ها، جهش‌های ژنتیکی و غیره بر انسان‌ها و سایر جانوران می‌شوند[۱]. یکی از آسان‌ترین راه‌های ورود این آلاینده‌های به انسان و دیگر جانداران از طریق چرخه زنجیره غذایی و منابع آب می‌باشد. بنابراین برای بهبود کیفیت آب‌ها لازم هست این آلاینده‌ها از محیط‌های آبی حذف گردند [۲]. بر این اساس محققان روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها پیشنهاد دادند که هرکدام مزیت‌ها و معایب خاص خود را دارند [۳]، اما روش‌های تخریب فوتوکاتالیستی مبتنی بر انرژی‌های تجدیدپذیر به دلیل راندمان بالا، سادگی و کارکرد آسان آن‌ها، سازگار با محیط زیست، قدرت اکسندگی بالا، انجام مراحل تصفیه به صورت آنلاین در یک مرحله، حجم لجن تولیدی ناچیز، توانایی حذف ترکیبات خطرناک از محیط های آبی، امکان ترکیب با سایر روش‌ها، تولید محصولات کم ضرر نسبت به سایر روشها در چند دهه‌ی اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. روش‌های تخریب فوتوکاتالیستی برپایه اکسایش–کاهش ترکیبات جذب سطحی شده روی سطح فوتوکاتالیست می‌باشند [۱]. برای عملیاتی کردن فرآیندهای فوتوکاتالیستی محدودیت‌هایی، از جمله محدودیت انتقال نور و انتقال جرم هست، که با تهیه نانو ذرات مغناطیسی Fe_2O_3/Ni-Fe LDH و طراحی یک راکتور ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی برای انجام

* نویسنده مسئول: m_ghaedi@yu.ac.ir

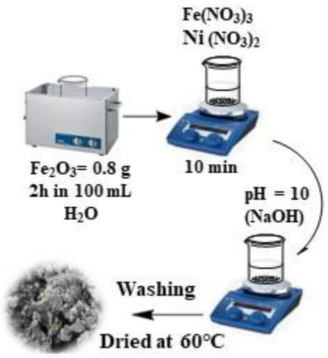
فرآیند تخریب تحت تابش نور خورشید، این محدودیت‌ها تا حد خیلی زیادی برطرف گردید. با استفاده از این نانوکامپوزیت، رنگ‌های MB و RhB که بر ساختار DNA و کروموزوم‌ها اثر می‌گذارند و باعث جهش‌های ژنتیکی می‌شوند، تخریب شده‌اند.

بخش تجربی

کلیه مواد مصرف شده در این پژوهش از شرکت مرک یا سیگما آلدریچ تهیه شدند.

تهیه نانوکامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH

با استفاده از زنگ آهن، Fe_2O_3 تهیه[۴] و مقداری از آن را درآب دوبار تقطیر به مدت ۲ ساعت دیسپرس کرده، سپس مقداری از نمک‌های نیترات آهن و نیترات نیکل به آن اضافه گردید، pH با استفاده از NaOH(4M) به ۱۰ رسانده شده و رسوبات حاصل شسته و خشک گردید.

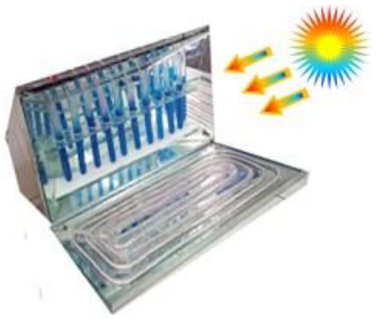


شکل ۱ : تهیه نانوکامپوزیت Fe_2O_3**/Ni-Fe LDH**

روش انجام آزمایش

ابتدا غلظت‌های متفاوتی از رنگ‌ها تهیه و جذب آن‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت می‌گردد. در مرحله‌ی بعد این محلول به سل تخریب در دستگاه فوتوشیمیایی انتقال داده و مقدار مناسبی از نانو فوتوکاتالیست موردنظر به محلول رنگ اضافه و با منبع تابش خورشید نوردهی گردید. بعد از گذشت زمان‌های مورد نظر با استفاده از دستگاه سانترفیوژ، محلول‌ها صاف و دوباره میزان جذب محلول صاف باقی‌مانده قرائت شد و از روی اختلاف غلظت دو محلول (اولیه و ثانویه) بر اساس منحنی کالیبراسون تهیه شده در همان شرایط، میزان درصد تخریب محاسبه گردید.

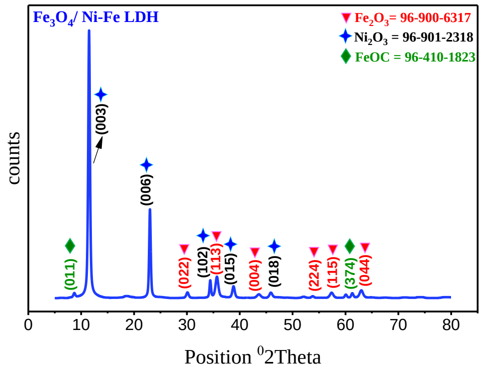
راکتور فوتوکاتالیستی تشدید نور خورشید مورد استفاده در این پژوهش (شکل ۲) دارای جداره داخلی از جنس آینه بوده تا باعث افزایش شدت تابش و یک نواختی نور خورشید در سراسر حجم آلاینده و ذرات موجود در راکتور می‌شود. محلول رنگی به همراه فوتوکاتالیست در ۱۰ سل شیشه‌ای به قطر ۱/۵و ارتفاع ۲۵ سانتی متر موجود در این راکتور ریخته می‌شود. و سپس برای افزایش اختلاط بین نانوذرات فوتوکاتالیست و محلول رنگی و افزایش میزان رادیکال‌های آزاد مثل هیدروکسیل و پروکسید، فرآیند هوادهی به محلول توسط دو پمپ هوا انجام شده است.



شکل ۲: طراحی راکتور فوتوکاتالیستی

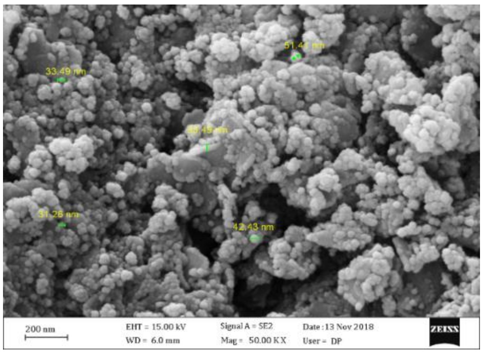
نتایج و بحث

ساختار کریستالی نانوکامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH با استفاده از آنالیز XRD (شکل ۳) بررسی گردید. پیک‌های مشاهده شده در 2θ های مشخص شده با الگوهای مرجع مطابقت داشتند.



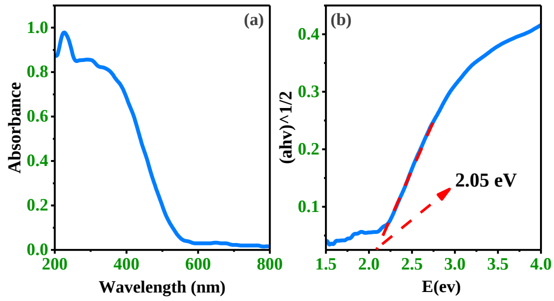
شکل ۳: آنالیز XRD مربوط به نانوکامپوزیت Fe_2O_3**/Ni-Fe LDH**

ریخت شناسی نانوکامپوزیت نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) درشکل ۴ نشان داده شده است.



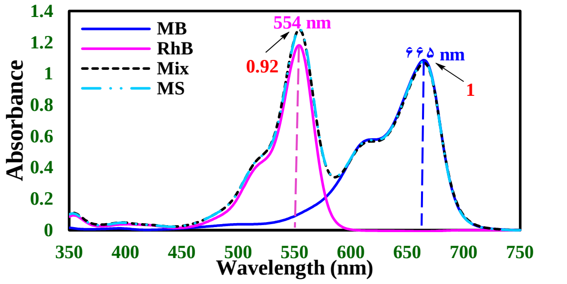
شکل ٤: تصویر SEM نانوکامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH

آنالیز طیف سنجی بازتاب پخشی (DRS) یک تکنیک مهم برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی نیمه رساناها است. این آنالیز برای نانوکامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH در شکل ۵ (a) نشان داده شده است. براساس نتایج DRS برای نانوکامپوزیت وجود یک لبه جذب در ناحیه مرئی بوده که معادل شکاف انرژی فوتوکاتالیست و نشانگر فعالیت فوتوکاتالیست تهیه شده در محدوده نور مرئی می‌باشد (شکل ۵ (b)).

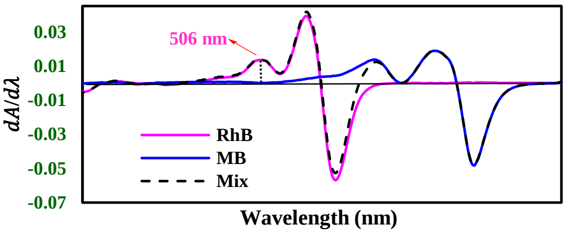


شکل ۵: (a) طیف جذبی از نانو کامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH (b) رسم $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ در برابر hυ برای محاسبه فاصله انرژی نانوکامپوزیت.

پیک جذبی بیشینه برای رنگ MB در طول موج ۶۶۵ نانومتر، و برای RhB در طول موج ۵۵۴ نانومتر به دست آمد. برای محاسبه رگرسیون و افزایش دقت و صحت اندازه‌گیری‌ها بعد از فرآیند تخریب، جمع‌پذیری و گزینش‌پذیری برای طیف رنگ‌ها بررسی شد. طیف(سیگنال) این رنگ‌ها (شکل ۶) جمع‌پذیری خوبی داشته ولی به دلیل گزینش‌پذیری کم RhB (۰/۹۲) در حضور MB از روش اسپکتروفوتومتری مشتقی (که باعث افزایش جداسازی نوارهای طیفی و ظاهر شدن جزئیات بیشتری از طیف‌ها می‌شود) استفاده شد. بر این اساس از طیف‌ها مشتق اول گرفته شد و به منظور رفع مزاحمت برای رنگ RhB، اندازه‌گیری آن در طول موج ۵۰۶ نانومتر انجام گرفته است (شکل ۷).



شکل ٦: مجموع ریاضیاتی طیف جذبی MB و RhB و طیف مخلوط آن-ها در غلظت‌های مشابه با محلول تکی آن‌ها (۵ و۵ میلی گرم بر لیتر (pH = ۷)

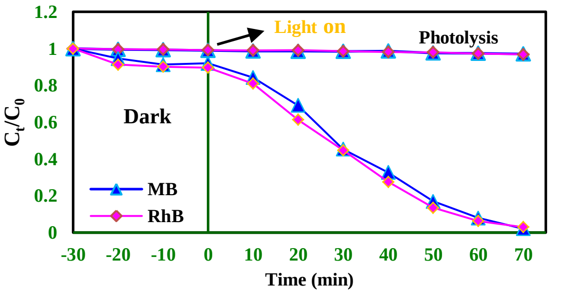


شکل ۷: مشتق اول طیف جذبی رنگ‌های MB و RhB و تایین طول موج مورد نظر برای RhB و اندازه گیری آن در حضورMB.

برای اندازه‌گیری میزان غلظت نمونه‌ها پس از انجام فرآیند تخریب، منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های مختلفی از رنگ‌ها رسم گردید. پس از انجام آزمایش‌های اولیه طراحی آزمایش به کمک نرم افزار Design expert بر مبنای طرح مرکب مرکزی انجام و با توجه به مناسب بودن مدل، بهینه سازی متغیرها صورت گرفت. شرایط بهینه برای فرایند تخریب، pH=۹، مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۱۸ گرم، غلظت رنگ MB و RhB به ترتیب ۵/۱۵ و ۴ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان تابش نور خورشید ۶۰ دقیقه و حجم محلول ۲۵ میلی‌لیتر با ضریب تابع مطلوبیت برابر ۰/۹۹۲ بوده که در این شرایط بهترین پاسخ سیستم یا بیشترین میزان درصد تخریب توسط نرم‌افزار برای رنگ‌های MB و RhB به ترتیب ۹۴/۶ و ۹۶/۴ پیش‌بینی شد. به منظور اعتبار سنجی مدل ریاضی ارائه شده توسط نرم افزار، آزمایش‌های تجربی در شرایط مقدار بهینه تکرار شد. عدم وجود اختلاف

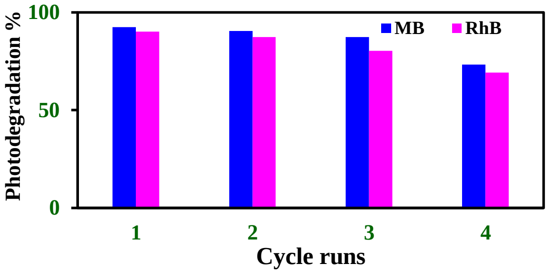
چشمگیر بین میزان تخریب پیشبینی شده توسط نرم‌افزار و میزان تخریب به دست آمده طی آزمایش‌های تجربی در شرایط بهینه، نشانگر اعتبار و صحت مدل ارائه شده در این مطالعه بود.

بر اساس نتایج به دست آمده (شکل ۸) سینتیک واکنش از نوع سینتیک مرتبه اول بوده و از مدل سینتیکی لانگمویر-هینشل‌وود تبعیت کرد که مشخصه فوتوکاتالیست‌های ناهمگن می‌باشد [۵]. ثابت سرعت برای فرایند تخریب رنگ‌های MB و RhB در این مطالعه به ترتیب ۰/۰۵۹ و۰/۰۵۷ (لیتر بر مول بر دقیقه) به دست آمد.



شکل ۸: نمودار سینتیک واکنش تخریب MB و RhB با نانوکامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH

به منظور پایداری و تکرار پذیری فوتوکاتالیست بعد از هر بار فرایند تخریب، فوتوکاتالیست با اعمال میدان مغناطیسی جداسازی شده و با آب و اتانول شسته وخشک شده و دوباره استفاده شد. شکل ۹ فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH در چهار بار بازیابی برای تخریب رنگ-های MB و RhB را نشان می‌دهد.



شکل ۹: عملکرد بازیابی فوتوکاتالیست برای تخریب رنگ‌های MB و RhB در شرایط بهینه آزمایش تحت تابش نور خورشید.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق تخریب فوتوکاتالیستی همزمان رنگ‌های MB و RhB با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_2O_3/Ni-Fe LDH به کمک روش CCD مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط بهینه مدل شامل، pH=۹، مقدار فوتوکاتالیست ۰/۰۱۸ گرم، غلظت رنگ MB و RhB به ترتیب ۵/۱۵ و ۴ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان تابش نور خورشید ۶۰ دقیقه و حجم محلول ۲۵ میلی‌لیتر با ضریب تابع مطلوبیت برابر ۰/۹۹۲ بوده که درصد تخریب برای MB و RhB در عمل به ترتیب ۹۲/۱ و۹۳/۷ می باشد. سینتیک واکنش برای هر دو رنگ از رابطه لانگمویر-هینشل‌وود پیروی می‌کند. همچنین فوتوکاتالیست تهیه شده از پایداری خوبی برخوردار هست.

تقدیر و تشکر

سپاس و قدردانی از اساتید فرهیخته و گرانقدرم جناب آقای پروفسور مهراورنگ قائدی و خانم دکتر زهره مرادی که واقعا کلمات، توان بیان الطاف و بزرگواریشان را نداشته و فقط می-توان گفت که انسان از مادر زاده می‌شود ولی با وجود اساتید عالِم هست، که جاودانه خواهد شد.

منابع

[1] Sun, B., H. Li, X. Li, et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **57**(2018): p. 14011-14021.
[2] Sun, Z., C. Li, G. Yao, and S. Zheng, *Materials & Design*. **94**(2016): p. 403-409.
[3] Gopinathan, R., A. Bhowal, and C. Garlapati, *Journal of Chemical & Engineering Data*. **62**(2016): p. 558-567.
[4] Babar, S., N. Gavade, H. Shinde, et al., *ACS Applied Nano Materials*. **1**(2018): p. 4682-4694.
[5] Kumar, K.V., K. Porkodi, and F. Rocha, *Catalysis Communications*. **9**(2008): p. 82-84.

Simultaneous Degradation of MB and RhB Dyes with Fe_2O_3/Ni-Fe LDH nanocomposite by using a sunlight-intensified reactor

Hamid Abbasi Asl[a], Mehrorang Ghaedi [a]* Zohreh Moradi[b] Mohammad Mehdi Sabzehmeidani[c]
[a] *Department of Analytical Chemistry, Faculty of basic Sciences, Yasouj University, Yasuj,Iran*
[b] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of basic Sciences, Yasouj University, Yasuj,Iran*
[c] *Chemical Engineering Department, Yasouj University, Yasuj,Iran*

Abstract:

In this study, simultaneous photocatalytic degradation of Methylene Blue and Rhodamine B dyes by Fe_2O_3/Ni-Fe LDH nanocomposite was investigated in the presence of sunlight. The synthesized photocatalyst characterized by FE-SEM, XRD, DRS methods. The results showed that the simultaneous degradation of these dyes is needed to light and photocatalyst. The derived spectrophotometric method was used to increase the accuracy of the measurements **.** Design experiments were carried out using Design Expert software. Based on the obtained results, variance analysis was done. Because of suitability of the model (quadratic), optimization of the variables performed. Then, the degree of photocatalysis degradation reaction and kinetic parameters of each of the dyes were investigated. The reaction kinetic was investigated and the result illustrated that the photocatalyst has a good stability.

Keywords: Photocatalyst, Experimental Design, Optimization, Recovery, LDH

*Corresponding author: m_ghaedi@yu.ac.ir

تخریب فتوکاتالیزوری باکتری‌های بیماری‌زا با استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری تحت تابش نور مرئی

وحیده سیاهی*[1]، محمدتقی تقی‌زاده[2]، حبیب اشعثی سرخابی[3]، غلامرضا زرینی[4]

۱- تبریز/دانشگاه تبریز/دانشکده‌ی شیمی/ گروه شیمی‌فیزیک
۲- تبریز/دانشگاه تبریز/دانشکده‌ی علوم طبیعی/گروه میکروبیولوژی

چکیده

آب نیاز بنیادی و اساسی زندگی است. به دلیل رشد سریع السیر جمعیت دنیا، آلودگی آب و کاهش منابع آب سالم تبدیل به یکی از بحران‌های اساسی جهان شده است. حدود ۷۸۰ میلیون نفر در سراسر دنیا هنوز به آب سالم قابل شرب دسترسی ندارند. از این رو ضروری است تکنولوژی‌های کارامد جهت تصفیه‌ی آب توسعه یافته، زیر ساخت‌های بنیادی برای تیمار منابع آب فراهم آید. در این کار پژوهشی ابتدا نانوذرات اکسیدروی/ هالید نقره(AgX, X= Cl /ZnO) با خاصیت فتوکاتالیزوری مطلوب سنتز شده، سپس با استفاده از این نانوذرات، ماتریکس پلیمر- نانوکامپوزیت‌های کارآمد بر پایه‌ی کیتوسان تهیه شدند. خواص نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از تکنیک‌ها و آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی خاصیت فتوکاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، غیرفعال‌سازی میکروارگانیسم‌های هدف در محیط آبی تحت تابش نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که، نمونه‌های تهیه شده قادر به غیرفعال‌سازی باکترهای بیماری‌زا با راندمان بالای ۹۵٪ در محیط آبی می‌باشند.

واژه های کلیدی: نانوذرات،کیتوسان، غیرفعال‌سازی، میکروارگانیسم

مقدمه

هر چند صنایع و توسعه‌ی آن، باعث رشد و شکوفایی در ابعاد مختلف زندگی بشر به ویژه در بعد اقتصادی شده ولی به موازات این پیشرفت ها، کارخانه ها و مراکز صنعتی با تولید فاضلاب ها و پساب های آلوده و گاهی کشنده زیان های غیرقابل جبرانی به محیط زیست وارد کرده اند. از طرف دیگر با توجه به محدودیت آب‌های در دسترس، آلودگی منابع آب های سطحی توسط پساب های صنعتی و نیز آلودگی منابع آب های زیرزمینی از طریق نفوذ مواد سمی و خطرناک موجود در این پساب ها باعث محدودیت بیشتر آب های در دسترس بشر شده است. در چنین شرایطی یافتن روشی موثر برای پالایش آب های آلوده شده ضروری بنظر می رسد تا علاوه بر کاهش خطرات زیست محیطی آب های آلوده، از آنها برای مصارف مجدد استفاده شود[۱]. میکروارگانیسم‌ها و عوامل بیماری‌زای محیط‌های آبی از دیگر آلاینده‌های خطرناک آب محسوب

نویسنده مسئول: v.siahi@tabrizu.ac.ir

می‌شوند. تحقیق در زمینه‌ی پاتوژن‌ها و عوامل بیماری‌زا یکی از مهمترین چالش‌های علم است. عوامل بیماری‌زا از راه‌های مختلف نظیر آب، هوا، غذا و... به بدن انسان انتقال پیدا نموده و منجربه بروز بیماری‌های مختلف می‌شوند. آب یکی از ساده‌ترین و شایع‌ترین منابع انتقال عوامل بیماری‌زا محسوب می‌گردد. به همین دلیل روش‌های زیادی جهت ضدعفونی آب ارائه شده است. بسیاری از این روش‌ها مثل کلرزنی محدودیت‌های اقتصادی و زیست محیطی بر جای می‌گذارند. استفاده‌ی وسیع از عوامل آنتی‌باکتریال نیز باعث بروز اپیدمی جدید در سراسر جهان یعنی مقاومت باکتریایی [1] شده است. این پدیده به عنوان چالش خطرناک فراروی بشر به شدت در حال گسترش بوده، خطرات جدی در زمینه‌ی بهداشت جهانی به وجود آورده است. این پدیده به خصوص در بیمارستان‌ها منجر به بروز بیماری‌ها و عفونت‌های فرصت طلب می‌شود[۲, ۳] . یکی از فرایندهای پیشرفته تصفیه فاضلاب، استفاده از سیستم‌های اکسیداسیون می‌باشد. در این روش از گونه‌هایی از ترکیبات اکسیژن برای حذف آلودگی فاضلاب استفاده می‌گردد. عمده هدف این روش تولید رادیکال هیروکسیل می‌باشد. زمانی که نانوکاتالیست‌های پودری به‌صورت کلوئیدی در احیاء محیط‌زیست استفاده می‌شود، محدودیت‌هایی پیش می‌آید. برای مثال، پس از انجام فرآیند کاتالیستی، باید یک مرحله جداسازی انجام شود تا محصولات جانبی، از سیستم خارج شده و نانوکاتالیست برای استفاده مجدد آماده شود. از دهه ۸۰ میلادی تاکنون، تحقیقات متعددی برای غلبه بر مشکل بازیافت مجدد نانوکاتالیست‌ها انجام شده است[۴]. از این رو نانوکامپوزیت‌های پلیمری در چند دهه اخیر کاربرد وسیعی در تکنولوژی تصفیه آب پیدا نموده‌اند. تحقیقات گسترده بر روی فرم‌های قابل جداسازی گونه‌های تیمارکننده‌ی آب، از آن بدون ایجاد آلودگی ثانویه در حال انجام می‌باشد[۵, ۶].

بخش تجربی

در این پژوهش نانوذرات AgX(X=Cl)/ZnO با استفاده از روش التراسونیک سنتز شدند. برای شناسایی نانوذرات سنتز شده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده گردید. با استفاده از این نانوذرات سنتز شده، نانوکامپوزیت‌های پلیمری کیتوسان با استفاده از روش Jeon و Holl به فرم هیدروژل نیز تهیه شدند.

واکنش‌دهنده‌ها و حلال‌های مورد استفاده

کیتوسان، نمک‌های نقره نیترات و روی نیترات ۶ آبه، کلرید سدیم، محیط کشت جامد و مایع، گلوتارآلدهید ۲۵٪، سود (NaOH)، اتانول (C_2H_5OH)

فرایندهای تجربی فتوکاتالیزوری

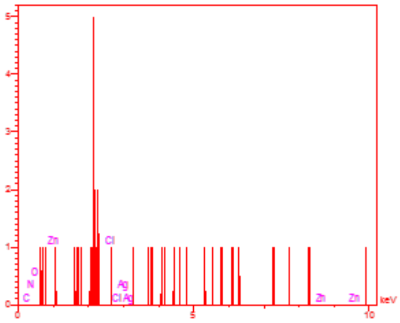
برای انجام آزمایشات فتوکاتالیزوری جهت تخریب میکروارگانیسم هدف در ابتدا سوسپانسیون باکتریایی و نانوکامپوزیت تهیه گردید. سپس مقدار مشخص از فتوکاتالیزور به داخل بشر ریخته و مقدار ۵۰ میلی‌لیتر محلول سالین به‌آن افزوده شد. سوسپانسیون باکتریایی و نانو کامپوزیت هم‌زمان درون راکتور که از قبل دمای آن در ۳۷ درجه‌ی سیلسیوس تنظیم شده بود، ریخته شد. در ادامه هوا توسط پمپ هوا به درون محلول دمیده و محلول ۱۰ دقیقه در تاریکی، جهت برقراری تعادل میان نانوکامپوزیت‌ها و باکتری، هم زده شد. سپس لامپ روشن گردید. در فواصل زمانی مشخص نمونه‌گیری از راکتور انجام گرفت. مقدار ۰/۱ میلی‌لیتر محلول باکتری بر روی محیط کشت جامد انتقال یافت. تعداد باقی‌مانده از باکتری‌های کشته نشده بعد از ۱ شبانه روز قرار گرفتن در گرمخانه در دمای ۳۷ درجه سیلسیوس شمرده شد.

نتایج و بحث

نمونه‌های سنتز شده با تکنیک‌های مختلفی مانند EDAX، SEM و XRD مورد آنالیز قرار گرفتند. خلوص و ترکیب هیدروژل‌های تهیه شده با استفاده از تکنیک EDAX مورد مطالعه قرار

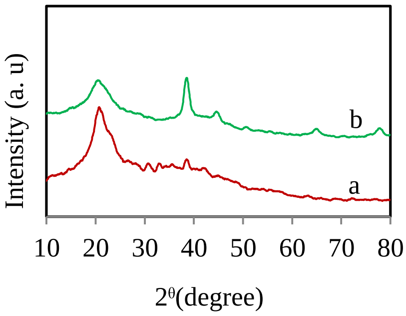
[1]- Bacterial Resistance

گرفت. نتایج نشان داد که نمونه‌ی سنتزشده دارای هیچ پیک عنصری مربوط به ناخالصی‌های احتمالی نبوده و حضور پیک عنصری مربوط به نانوذرات در طیف کیتوسان موید حضور این نانوذرات در ساختار آن است.



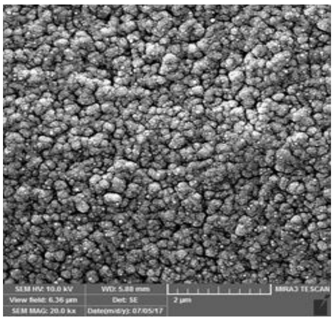
شکل ۱- طیف EDX مربوط به نانوکامپوزیت AgCl/ZnO با کسرمولی ۰.۰۵ نسبت به کلرید نقره

شکل ۲ الگوی XRD نانوکامپوزیت پلیمری AgCl/ZnO/CS را نشان می‌دهد. دو طیف مشخصه کیتوسان یعنی پیک نیمه-کریستالی و آمورف در محدوده‌ی $2\theta = 10.9^0$ و 19.8^0 قابل مشاهده است. علاوه بر این نتایج XRD نشان داد که پیک‌های نانوذرات در نمونه‌ی کیتوسان/نانوذرات تهیه شده به خوبی ظاهر شده و هیچ ناخالصی وجود ندارد.



شکل ۲- طیف XRD مربوط به (a) کیتوسان(b) نانوکامپوزیت AgCl/ZnO/Cs با کسرمولی ۰.۰۵ نسبت به کلرید نقره

تصویر SEM مورفولوژی سطح هیدروژل‌ها را نشان می‌دهد. سطح ناهمگون مشاهده شده، مسیر مناسبی جهت جذب آلاینده-ی میکروبی بر روی سطح هیدروژل‌ها را فراهم نموده‌است. همچنین تصاویر حاکی از حضور موثر نانوذرات در سطح کیتوسان است.



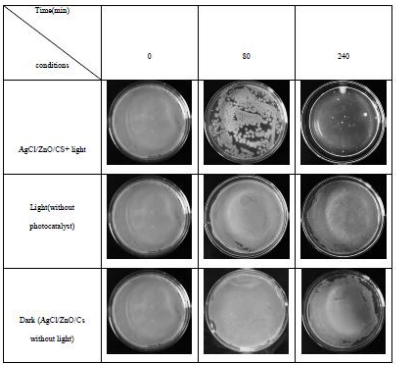
شکل ۳- تصویر SEM مربوط به AgCl/ZnO/Cs با کسرمولی ۰.۰۵ نسبت به کلرید نقره

در چند دهه‌ی اخیر، اهمیت ضدعفونی و غیرفعالسازی میکرو-ارگانیسم‌های منابع آبی، منجربه توسعه‌ی مواد و روش‌های جدید جهت از بین بردن طیف گسترده‌ای از میکروب‌ها شده-است. فعالیت هیدروژل‌های تهیه شده جهت غیرفعالسازی باکتری‌های گرم مثبت و منفی استافیلوکوکوس آرئوس و اشریشیاکلی تحت تابش نور مرئی در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور کنترل آزمایش فتوکاتالیزوری دو آزمون تاریکی(فتوکاتالیزور بدون نور) و فتولیز(نور بدون فتوکاتالیزور) به موازات آزمون اصلی صورت گرفت. مکانیسم غیرفعالسازی هر دو باکتری با استفاده از مدل Weiball مطالعه شد[۷, ۸].

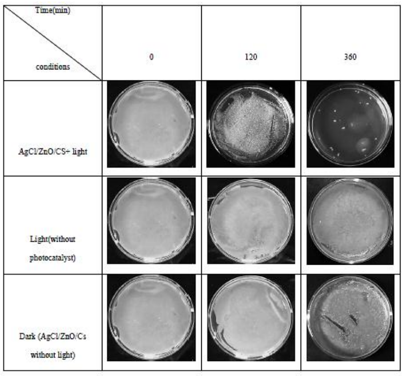
$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-Kt}$$

شکل ۳ و ۴ تصاویر مربوط به غیر فعالسازی هر دو باکتری بعد از نمونه برداری و کشت به مدت یک شبانه‌روز را نشان می-دهد. با توجه به تصاویر معلوم است که فتوکاتالیزور تهیه شده به خوبی توانسته است باکتری‌ها را غیرفعال نماید. در غیرفعالسازی فتوکاتالیزوری میکروارگانیسم‌ها، زوج‌های الکترون- حفره شروع کننده‌ی واکنش بعد از تابش نور هستند. در مورد هیدروژل‌های AgCl/ZnO/CS ، بعد از تابش نور مرئی حامل-

های بار تولید می‌شوند. سطح انرژی نوار هدایت AgCl بیشتر از ZnO بوده، الکترون‌های تولید شده از نوار هدایت کلرید نقره به نوار هدایت اکسید روی منتقل شده و جدایی موثر جفت الکترون- حفره‌ی تولید شده منجربه فعالیت بیشتر گونه‌های فعال مخصوصا حفره می‌شود[۹]. این گونه‌ها همراه با سایر گونه‌های فعال تولید شده مانند O^{-2}°، OH°، H_2O_2 منجربه تخریب دیواره، غشا و اجزای درونی باکتری‌ها و در نهایت غیرفعالسازی آن‌ها می‌شوند[۱۰, ۱۱].



شکل ۳- تصویر غیر فعال‌سازی نوری *E.coli* با استفاده از 1 g/l نانوکامپوزیت پلیمری در مدت زمان 240 دقیقه و دمای 37 ° C



شکل ۴- تصویر غیر فعال‌سازی نوری *S. aureus* با استفاده از 1 g/l نانوکامپوزیت پلیمری در مدت زمان 360 دقیقه و دمای 37 ° C

نتیجه‌گیری

ضدعفونی فتوکاتالیزوری منابع آبی روشی بسیار کارآمد جهت از بین بردن میکروب‌های بیماری‌زای آب است. حذف فتوکاتالیزورهای پودری از آب مشکل ثانویه‌ی تصفیه‌ی آب می‌باشد. در این کار پژوهشی فتوکاتالیزور پلیمری بسیار کارآمد قابل جدایش از آب با استفاده از کیتوسان و AgCl/ZnO به فرم هیدروژل تهیه و جهت حذف باکتری‌های بیماری‌زای گرم مثبت و گرم منفی از محیط آبی تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که هیدروژل‌های تهیه شده با راندمان بالا و بدون ایجاد آلودگی ثانویه به طور کامل باکتری‌ها را غیرفعال نموده است.

منابع

[1] G. Haughton, C. Hunter, Sustainable cities, Routledge2004.
[2] H. Sanderson, R.S. Brown, P. Hania, T.A. McAllister, A. Majury, S.N. Liss, Antimicrobial Resistant Genes and Organisms as Environmental Contaminants of Emerging Concern: Addressing Global Public Health Risks, Management of Emerging Public Health Issues and Risks, Elsevier2019, pp. 147-187.
[3] K. Setty, J.-F. Loret, S. Courtois, C.C. Hammer, P. Hartemann, M. Lafforgue, X. Litrico, T. Manasfi, G. Medema, M. Shaheen, Faster and safer: Research priorities in water and health, International Journal of Hygiene and Environmental Health (2019).
[4] Z. Teng, N. Yang, H. Lv, S. Wang, M. Hu, C. Wang, D. Wang, G. Wang, Edge-Functionalized g-C3N4 Nanosheets as a Highly Efficient Metal-free Photocatalyst for Safe Drinking Water, Chem (2019).
[5] S. Peng, G. Jin, L. Li, K. Li, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, J. Chen, Multi-functional electrospun nanofibres for advances in tissue regeneration, energy conversion & storage, and water treatment, Chemical Society Reviews 45(5) (2016) 1225-1241.
[6] M.K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, Chemical Engineering Journal 308 (2017) 438-462.
[7] L. Coroller, I. Leguérinel, E. Mettler, N. Savy, P. Mafart, General model, based on two mixed Weibull distributions of bacterial resistance, for describing various shapes of inactivation curves, Appl. Environ. Microbiol. 72(10) (2006) 6493-6502.
[8] X. Liu, T. Lendormi, M. Le Fellic, Y. Lemée, J.-L. Lanoisellé, Hygienization of mixed animal by-product using Pulsed Electric Field: Inactivation kinetics modeling and recovery of indicator bacteria, Chemical Engineering Journal 368 (2019) 1-9.
[9] N. Güy, M. Özacar, Ag/Ag2CrO4 nanoparticles modified on ZnO nanorods as an efficient plasmonic photocatalyst under visible light, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 370 (2019) 1-11.
[10] N. Belhouchet, B. Hamdi, H. Chenchouni, Y. Bessekhouad, Photocatalytic degradation of

tetracycline antibiotic using new calcite/titania nanocomposites, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 372 (2019) 196-205.
[11] J.-W. Liou, H.-H. Chang, Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria, Archivum immunologiae et therapiae experimentalis 60(4) (2012) 267-275.

Photocatalytic degradation of pathogenic bacteria with polymer nanocomposites under visible light irradiation

Vahide Siyahi[a*], **Mohammad Taghi Taghizadeh** [a], **Habib Ashassi- Sorkhabi** [b], **Gholamreza Zarrini** [c]

[a, b] *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

[c] *Department of Biology, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran.*

Abstract:

Water is a fundamental requirement of life. Due to the rapid growth of the world's population, water pollution has become one of the major global disasters in the world. About 780 million people around the world do not yet have access to safe drinkable water. In this research, the one-pot ultrasound irradiation method as a simple technique was used for the production of AgCl/ZnO nanoparticles. The prepared samples were discussed and explored with some of the identification methods. The nanostructures have high crystallinity and incorporation of silver chloride does not change the ZnO structure. And then, AgCl/ ZnO/Chitosan beads were prepared with cross-linking reaction as reported by Jeon and Holl. The photocatalytic activity was studied using synthesized beads. The photocatalytic inactivation of Escherichia coli (*E. coli*) and Staphylococcus aureus (*S. aureus*) as a gram negative and positive bacteria using beads in the presence of visible light has been carried out. These nanocomposite hydrogel beads show efficient antibacterial activity under visible light illumination.

Keywords: Chitosan; Hydrogel; Nanocomposite; Photodegradation; Photoinactivation

*Corresponding Author: vahide.siahi@tabrizu.ac.ir.

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

سنتز و بررسی مشخصات غشاهای لایه نازک کامپوزیتی کربن نیترید اصلاح شده با گروه عاملی هیدروکسیل به منظور بهبود عملکرد نمک زدایی اسمز معکوس

سولماز سیدشهابی[۱و۳]، نجم الدین عزیزی[۱*]،وحید وطن‌پور[۲]، نرگس یوسفی مهر[۳]
۱- تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده فناوری های نوین
۲- کرج، دانشگاه خوارزمی، دانشکده شیمی
۳- تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

چکیده

غشاهای لا یه نازک پلی آمیدی اسمز معکوس دارای نانو ذره کربن نیترید گرافیتی و نانو ذره کربن نیترید گرافیتی اصلاح شده با گروه هیدروکسل جهت بررسی اثر نانوذره و آبدوستی آن در عملکرد ساخته شد. تایید سنتز هر دو نوع نانو ذره کربن نیترید گرافیتی توسط FT- IR ،EDX و SEM صورت گرفت. عملکرد غشاهای سنتزی در دو پارامتر میزان تراوش پذیری، پس زنی نمک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر افزایش مقدار تراوش پذیری آب به میزان ۱/۸ برابر و پس زنی نمک به میزان ۲٪ در غشاهای حاصل از نانو ذره کربن نیتریدی دارای گروه آبدوست هیدروکسیلی نسبت به غشای اسمز معکوس فاقد نانو ذره می باشد.

واژه های کلیدی: *نمک زدایی، اسمز معکوس، کربن نیترید گرافیتی عامل دار شده*

مقدمه

امروزه یکی از مهم ترین چالش های جهانی، استفاده از فرایندهای سریع و اقتصادی به منظور نمک زدایی آب دریا و حذف مواد معدنی دیگر برای به دست آوردن آب شیرین با فرایندهای غشایی می باشد. این فرایندها به دلیل دارا بودن مزایای فراوان از جمله عملکرد بالا، پایداری بالا و مصرف انرژی کم به عنوان یکی از مهم ترین گزینه ها در این حوزه قرار می گیرند[۲و۱]. در بین فرایندهای غشایی، فرایند اسمز معکوس با اندازه حفراتی در حدود ۱ نانومتر در تهیه آب خالص به جایگاه بالایی رسیده است. کیفیت آب تولیدی به شدت وابسته به خواص غشاهای مصرفی مانند تراوش پذیری بالا، انتخاب پذیری بالا و ضد گرفتگی است که چگونگی هماهنگی بین این فاکتورهای برای رسیدن به غشای بهینه همواره مورد تحقیق و مطالعه است. غشاهای اسمز معکوس (RO) از کامپوزیت پلیمری لایه نازک پلی آمیدی حاصل از سنتز متا فنیلن دی آمین (MPD) و تری مزویل کلراید (TMC) تشکیل شده است. غشاهای پلی آمیدی مهمترین و پرکاربردترین غشاهای اسمز معکوس می باشند. محققان جهت بهینه سازی این غشاها در طیف وسیعی از شرایط و متغیرها در حال کار می باشند. نانو تکنولوژی روش نوین ساخت غشاهای دارای ساختار حفره ای نانویی به منظور اصلاح لایه پلی آمیدی فعال و بهبود عملکرد در غشای اسمز معکوس را پیش رو نهاد.کربن نیترید گرافیتی (C_3N_4) کاربرد زیادی به عنوان ساپورت کاتالیستی، انتقال دارو، ذخیره سازی گاز، نیمه رسانا، واکنش های فوتوکاتالیستی و مواد

نویسنده مسئول: azizi@ccerci.ac.ir

الکترونیکی و نوری دارد[۳-۵]. هدف این تحقیق، افزودن گروه آبدوست به صفحات کربن نیترید گرافیتی و بررسی عملکرد آن با صفحات نانویی کربن نیترید در لایه پلی آمیدی غشای اسمز معکوس می باشد.

بخش تجربی

الف– نانو کربن نیترید گرافیتی:

برای تهیه نانو کربن نیترید گرافیتی از دو مرحله اکسیداسیون گرمایی استفاده شد. در ابتدا ملامین در دمای ^{0}C ۵۵۰ با شیب دمایی $^{0}C/min$ ۳ به مدت ۴ h تحت جریان هوا در کوره اتاقکی گرمادهی شد و جامد زرد رنگ کربن نیترید توده ای به دست آمد. سپس آن را آسیاب نموده و در بوته چینی ریخته و در دمای ^{0}C ۵۵۰ با شیب دمایی $^{0}C/min$ ۳ به مدت 2h تحت جریان نیتروژن در کوره تیوپی گرمادهی شد. پودر زرد روشن به دست آمده نانوکربن نیترید گرافیتی می باشد.

ب– نانو کربن نیترید گرافیتی عامل دار شده با گروه هیدروکسیل:

۲ میلی لیتر اپی کلروهیدرین را به ۱ گرم کربن نیترید گرافیتی نانو افزوده و بالن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ^{0}C ۱۰۰ سوکسله شد. پس از پایان واکنش با اتیل استات شسته و سانتریفوژ نموده و در آون محصول جامد را خشک کردیم. سپس به آن ۵ میلی لیتر محلول سود ۵ مولار افزوده و به مدت ۲۴ ساعت سوکسله انجام شد. در نهایت محصول شسته شده و درون آون خشک گردید.

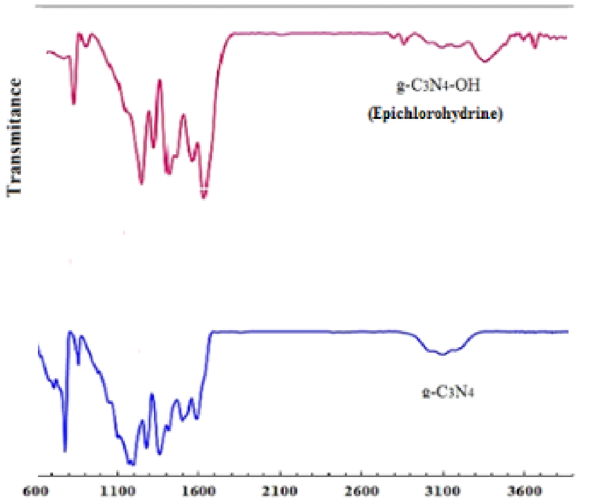
ج– ساخت غشای اسمز معکوس:

در ابتدا با استفاده از محلول ۱۹٪ پلی سولفون در دی متیل فرمامید، غشای الترافیلتراسیون بر روی الیاف نبافته ساخته شد. ساخت غشای اسمز معکوس و تشکیل لایه فعال پلی آمیدی از واکنش پلیمریزاسیون حاصل شد. غشا الترافیلتراسیون درمحلول آبی MPD(شامل ۲٪ MPD، ۲٪ کافور، ۲٪ تری اتیل آمین) به مدت ۸ دقیقه و سپس ۱ دقیقه درمحلول آلی ۰/۲٪ TMCدر هگزان غوطه ور گردید. در نهایت غشا را با هگزان شسته و جهت تکمیل فرایند اتصالات عرضی لایه پلی آمیدی درون آون ^{0}C ۷۰ به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. در غشاهای دارای نانو ذره کربن نیترید و کربن نیترید اصلاح شده با گروه هیدروکسیل، مقدار ۰/۰۵٪ وزنی از نانو ذره را به محلول آبی MPD افزوده و سپس تشکیل لایه پلی آمیدی روی غشا انجام می گردد.

نتایج و بحث

۱– نتایج حاصل از FT- IR، EDX و SEM:

صفحات نانو کربن نیترید عامل دار شده با هیدروکسیل نسبت به نانو کربن نیترید ساده دارای شدت بیشتری در باند کششی در محدوده ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰ نانومتر هستند(شکل ۱).

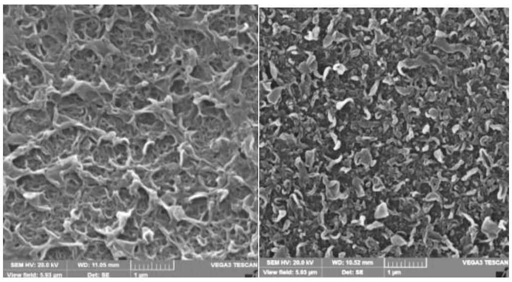


شکل ۱- تصویر FT- IR نانو ذره $g\text{-}C_3N_4$ و نانو ذره با گروه عاملی هیدروکسیل

صفحات کربن نیترید عامل دار شده با گروه هیدروکسیل دارای میزان درصد بیشتری از اکسیژن (۳/۴۲٪) نسبت به نانو ذره کربن نیترید (۱/۸۹٪) را در EDX نمایش می دهد.

در بررسی SEM سطح دو نوع غشا دیده می شود که غشای کربن نیترید اصلاح شده (شکل راست) نسبت به کربن نیترید ساده (شکل چپ) به دلیل دارا بودن گروه های آبدوست بر

سطح کربن نیترید و تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروه آمینی MPD دارای سطح منظم تری می باشد.



شکل ۲- تصویر SEM نانو ذره $g\text{-}C_3N_4$ (شکل چپ) و نانو ذره با گروه عاملی هیدروکسیل (شکل راست)

۲- بررسی عملکرد غشا دارای نانو ذره :

با افزودن نانو ذره هیدروکسیل دار به لایه فعال پلی آمیدی غشا، عملکرد آن در دو فاکتور کلیدی میزان تراوش و پس زنی نمک نسبت به حالت بدون نانو ذره و نانوذره مورد بررسی قرار گرفت. میزان تراوش در غشای دارای نانو ذره کربن نیترید و غشای دارای نانو ذره کربن نیترید اصلاح شده با گروه هیدروکسیل نسبت به غشای ساده اسمز معکوس به ترتیب دارای افزایش ۱/۴و ۱/۸ برابر می باشد.

از سوی دیگر بهبود عملکرد غشای دارای نانو ذره کربن نیترید اصلاح شده با گروه هیدروکسیل در پس زنی نمک نیز نسبت به دو نوع غشای دیگر نیز در حدود ۲٪ بهبود یافته است.

نتیجه‌گیری

با بررسی نتایج غشاهای ساخته شده پلی آمیدی اسمز معکوس و بررسی عملکرد آنان، بهبود عملکرد تراوش پذیری و پس زنی نمک حاصل از اصلاح نانو ذره کربن نیتریدی توسط گروه هیدروکسیل به ترتیب به میزان ۱/۸ برابر و ۲٪ مشاهده گردید.

منابع

[1] Xie W., Geise G.M., Freeman B. D., Lee H., Byun G., McGrath J. E.,Polyamide interfcil composite membrnes preprated from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine, *Journl of Membrane Science*, **2012**, 403-404: 152-161.

[2]Shenvi S.S., Isloor A. M., Ismail A. F., Areview on RO membrane technology: Developments and challenges, *Desalination*, **2015**, 368:10-26.

[3] Chan W., Marand E., Martin S. M., Novel zwitterion functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for improved RO performance and surface anti-biofouling resistance, *Journl of Membrane Science*, **2016**, 509: 125-137.

[4] J. Farahbakhsh, M. Delnavaz, V. Vatanpour, Investigation of raw and oxidized multiwalled carbon nanotubes in fabrication of reverse osmosis polyamide membranes for improvement in desalination and antifouling properties, *Desalination*, **2017**, 410: 1-9.

[5] H.M. Hegab, Y. Wimalasiri, M. Ginic-Markovic, L. Zou, Improving the fouling resistance of brackish water membranes via surface modification with graphene oxide functionalized chitosan, *Desalination*, **2015**, 365: 99-107.

Synthesis and characterization of novel hydroxyl g-C_3N_4 modified thin film nanocomposite reverse osmosis membranes for improvement in desalination properties

Soulmaz Seyyed Shahabi[a,c], Najmedin Azizi[a*], Vahid Vatanpoor[b], Narges Yousefimehr[c]

[a] *Department of Green Chemistry, CCERCI, Tehran, Iran*

[b] *Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran*

[c] *Petrochemical Research and Technology Company, National Petrochmical Company, Tehran, Iran*

Abstract:

Thin film polyamide reverse osmosis membranes with graphite carbon nitride nanoparticles and functionalized nano-particle carbon graphite nitride with hydroxyl group were designed to investigate the effect of nanoparticle and and its hydrophilicity. Certification of both types of graphite nitride carbon nanotubes was confirmed by FT-IR, EDX and SEM. The performance of synthetic membranes in two parameters of permeability, salt relaxation was investigated. The results indicate an increase in the amount of water permeability of 1.8 times and a 2% salt retreat of the functionalized g-C_3N_4 nanosheets in the polyamide active layer of the reverse osmosis membrane.

Keywords: desalination; Reverse Osmosis membrane; Functionalized g-C_3N_4 nanosheets

*Corresponding author: azizi@ccerci.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

مقایسه روش های سنتز غشاهای لایه نازک کامپوزیتی کربن نیترید اصلاح شده با گروه عاملی سولفونیک اسید و بررسی عملکرد آنان در نمک زدایی اسمز معکوس

سولماز سیدشهابی[۱و۳]، نجم الدین عزیزی[۱*]،وحید وطن پور[۲]، نرگس یوسفی مهر[۳]

۱- تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده فناوری های نوین
۲- کرج، دانشگاه خوارزمی، دانشکده شیمی
۳- تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

چکیده

افزایش خصلت آبدوستی غشاهای لا یه نازک پلی آمیدی اسمز معکوس باعث بهبود عملکرد آنان می گردد. یکی از گروه های آبدوست، گروه سولفونیک می باشد. در این پروژه ابتدا با روش های مختلف نانو ذره کربن نیترید گرافیتی عامل دار شده با اسید سولفونیک سنتز شده و سپس عملکرد آنان نسبت به غشاهای دارای نانو ذره کربن نیترید گرافیتی ساده مورد بررسی قرار گرفت. تایید سنتز هر دو نوع نانو ذره کربن نیترید گرافیتی ساده و عامل دار توسط FT- IR، EDX و SEM صورت گرفت. عملکرد غشاهای سنتزی در پارامترهای میزان تراوش پذیری، پس زنی نمک و گرفتگی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر بهبود عملکرد در غشاهای دارای نانو ماده کربن نیترید گرافیتی عامل دار با گروه سولفونیک اسید نسبت به غشاهای حاوی کربن نیترید ساده می باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، بهترین نتایج در غشاهای لا یه نازک پلی آمیدی اسمز معکوس حاوی نانو ماده کربن نیترید گرافیتی عامل دار شده با اسید سولفونیک با استفاده از ۱و۴- بوتان سولتون نسبت به ماده کلرو سولفونیک

مقدمه

با توجه به افزایش جمعیت ، گرمایش زمین و عدم توزیع یکسان آب شیرین، با افزایش تقاضای تولید آب مورد نیاز در مصارف خانگی و صنعتی روبرو هستیم. نمک زدایی از آب دریا به عنوان یکی از مهم ترین تکنولوژی های شیرین سازی آب به منظور حذف نمک ها و دیگر مواد معدنی می باشد. بیش از ۵۰٪ پلنت های نمک زدایی نصب شده در جهان از تکنولوژی اسمز معکوس (RO) استفاده می کنند[۱].

غشاهای اسمز معکوس (RO) از کامپوزیت پلیمری لایه نازک پلی آمیدی حاصل از سنتز متا فنیلن دی آمین (MPD)و تری مزویل کلراید (TMC) تشکیل شده است. غشاهای پلی آمیدی مهمترین و پرکاربردترین غشاهای اسمز معکوس می باشند. در پژوهش های نوین از نانو موادی مانند دی اکسید تیتانیوم، سیلیس، زئولیت و نانولوله های کربنی برای اصلاح لایه پلی آمیدی در کامپوزیت لایه نازک به منظور افزایش تراوش پذیری، مقاومت به گرفتگی و بهبود پس زنی و انتخاب گری استفاده می شود[۲و۳]. در این تحقیق برای بالابردن خصلت آبدوستی نانوماده کربن نیترید گرافیتی و اصلاح آن با گروه های سولفونیکی از روش های سنتزی مختلفی استفاده گردید و نتایج آن مقایسه گردید تا بهترین روش سنتز مشخص گردد.

*E-mail: azizi@ccerci.ac.i

بخش تجربی

روش های سنتزی نانو کربن نیترید گرافیتی سولفونیک اسید به شرح زیر است:

الف- استفاده از کلرو سولفونیک اسید:

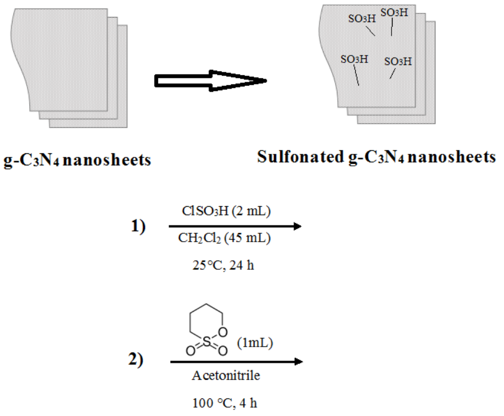
۱ گرم نانو ماده کربن نیترید را در ۵ میلی لیتر دی کلرومتان توسط پروب التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه دسپرس نموده و سپس درون بالن ریخته و بالن را در حمام یخ قرار می دهیم. بالن تحت پرج گاز هلیوم قرار داده و به آرامی محلول حاوی ۲ میلی لیتر سولفونیک اسید محلول در ۲۵ میلی لیترکلروفرم را به آن اضافه می نماییم. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط رفلاکس می نماییم. محصول به دست آمده را با اتیل استات شسته و در آون ۶۰ درجه سانتی گراد خشک می نماییم.

ب- استفاده از ۱و۴- بوتان سولتون:

۱ گرم نانو ماده کربن نیترید و ۱ میلی لیتر ۱و۴- بوتان سولتون را درون بالن به همراه ۵ میلی لیتر استو نیتریل ریخته و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد رفلاکس می نماییم. در نهایت محصول را با اتیل استات شسته و در آون ۶۰ درجه سانتی گراد خشک می نماییم.

ج- ساخت غشای اسمز معکوس:

در ابتدا با استفاده از محلول ۱۹٪ پلی سولفون در دی متیل فرمامید، غشای الترافیلتراسیون بر روی الیاف نبافته ساخته شد. ساخت غشای اسمز معکوس و تشکیل لایه فعال پلی آمیدی از واکنش پلیمریزاسیون حاصل شد. غشا الترافیلتراسیون درمحلول آبی MPD(شامل ۲٪ MPD، ۲٪ کافور، ۲٪ تری اتیل آمین) به مدت ۸ دقیقه و سپس ۱ دقیقه درمحلول آلی ۰/۲٪ TMCدر هگزان غوطه ور گردید. در نهایت غشا را با هگزان شسته و جهت تکمیل فرایند اتصالات عرضی لایه پلی آمیدی درون آون $70\ ^0C$ به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. در غشاهای دارای نانو ذره کربن نیترید و کربن نیترید اصلاح شده با گروه سولفونیل، مقدار ۰/۰۵٪ وزنی از نانو ذره را به محلول آبی MPD افزوده و سپس تشکیل لایه پلی آمیدی روی غشا انجام می گردد.

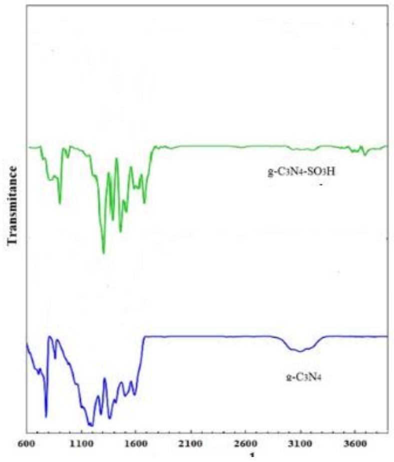


شکل ۱- ساخت نانو ماده کربن نیترید با گروه عاملی سولفونیک اسید

نتایج و بحث

۱- نتایج حاصل از FT- IR و EDX :

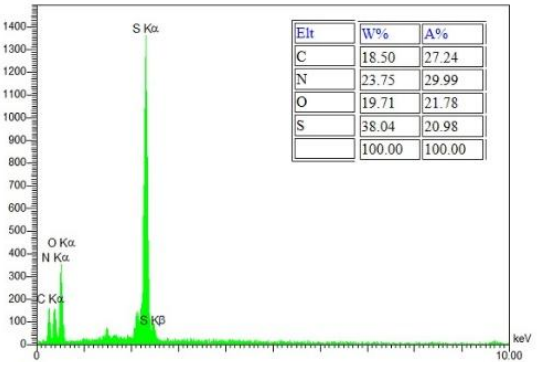
صفحات نانو کربن نیترید عامل دار شده با سولفونیک اسید نسبت به نانو کربن نیترید ساده دارای باند کششی در ۱۱۶۱ و ۱۰۳۲ نانومتر هستند(شکل ۲).



شکل ۲- تصویر FT- IR نانو ذره $g\text{-}C_3N_4$ و نانو ذره با گروه عاملی سولفونیک

صفحات کربن نیترید عامل دار شده با گروه عاملی سولفونیک دارای میزان درصد بیشتری از اکسیژن (۱۹/۷۱٪) نسبت به نانو

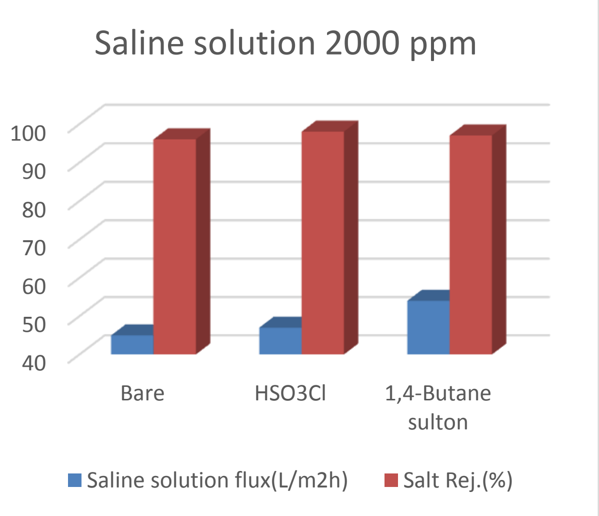
ذره کربن نیترید (۱/۸۹٪) را در EDX نمایش می دهد. همچنین وجود گوگرد نیز تایید شده است.



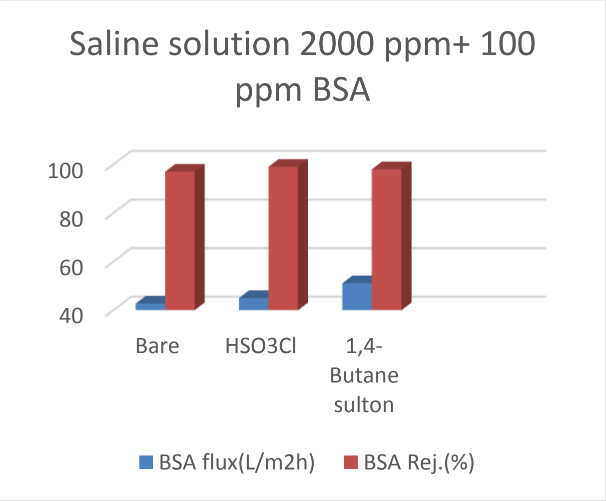
شکل ۳- تصویر EDX نانو ذره $g\text{-}C_3N_4$ با گروه عاملی سولفونیک

۲- بررسی عملکرد دو نوع غشا دارای نانو ذره اصلاح شده:

با افزودن نانو ذره کربن نیترید با گروه عاملی سولفونیک اسید به لایه فعال پلی آمیدی غشا، عملکرد آن در دو فاکتور کلیدی میزان تراوش و پس زنی نمک نسبت به حالت نانو ذره اصلاح نشده مقایسه گردید.



شکل ٤- مقایسه میزان تراوش پذیری و پس زنی آب نمک ۲۰۰۰ppm غشاهای دارای نانوماده کربن نیترید ساده و اصلاح شده



شکل ٥- مقایسه میزان تراوش پذیری و پس زنی آب نمک ۲۰۰۰ppm و ۱۰۰ ppm BSA غشاهای دارای نانوماده کربن نیترید ساده و اصلاح شده

نتیجه‌گیری

با بررسی نتایج غشاهای ساخته شده پلی آمیدی اسمز معکوس و بررسی عملکرد آنان در میزان تراوش پذیری و پس زنی نمک ، غشای حاوی نانوذره کربن نیترید عامل دار شده با اسید سولفونیک با استفاده از ماده ۱و۴- بوتان سولتون در ساخت آن دارای عملکرد بهتری نسبت به ماده کلرو سولفونیک اسید می باشد.

منابع

[1]Shenvi S.S., Isloor A. M., Ismail A. F., Areview on RO membrane technology: Developments and challenges, *Desalination*, **2015**, 368:10-26.

[2] E.-S. Kim, G. Hwang, M.G. El-Din, Y. Liu, Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment, *Journal of Membrane Science*, **2012**, 394: 37-48.

[3] S.S. Shahabi, N. Azizi, V. Vatanpour, Synthesis and characterization of novel g-C3N4 modified thin film nanocomposite reverse osmosis membranes to enhance desalination performance and fouling resistance, *Separation and Purification Technology*,**2019**, 215: 430-440.

Comparison of Synthesis Methods of sulfonic g-C_3N_4 modified thin film nanocomposite and Their Performance in Reverse Osmosis Desalination

Soulmaz Seyyed Shahabi[a,c], Najmedin Azizi[a*], Vahid Vatanpoor[b], Narges Yousefimehr[c]

[a] *Department of Green Chemistry, CCERCI, Tehran, Iran*

[b] *Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran*

[c] *Petrochemical Research and Technology Company, National Petrochmical Company, Tehran, Iran*

Abstract:

Increasing the hydrophilic of polyamide thin film membranes in reverse osmosis improves their performance. One of the hydrophilic groups is the sulfonic group. In this project, we first synthesized a functionalized g-C_3N_4 nanosheets with SO_3H and then it was compared to simple g-C_3N_4 nanosheets in membranes. The confirmation of the synthesis of both nano-particle carbon-nitride graphite simple and functional by FT-IR, EDX and SEM. The performance of synthetic membranes was investigated in parameters of permeability, rejection of saltine solution and foulong. The results indicate a better performance in functionalized g-C_3N_4 nanosheets with SO_3H compared to membranes containing g-C_3N_4 nanosheets . According to the results, the best results were found in reverse osmosis polyamide thin film membranes containing g-C_3N_4 nanosheets with SO_3H functional using 1, 4-butane-solton compared to chlorosulfonic acid.

Keywords: desalination; Reverse Osmosis membrane; g-C_3N_4 nanosheets with –SO_3H group

* E-mail: azizi@ccerci.ac.ir

تهیه پوشش های دولایه زیست فعال بر پایه کامپوزیت های پلیمری در کاربردهای ترمیم زخم

پریا رستم زاده باسمنج[1] ، فهیمه فرشی ازهر[1*]

[1] آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده

پوشش های زیست فعال با خاصیت زیست چسبندگی بالا به عنوان مواد بیولوژیک در ترمیم و مراقبت از زخم ها کاربرد دارند. این مواد چنانچه بر پایه ترکیبات طبیعی باشند، پتانسیل بالا یی در تحریک سلولی برای افزایش پاسخ فیزیولوژیک دارند. در این کار پژوهشی پلیمرهای زیست تخریب پذیر ژلاتین و آلژینات به عنوان پایه پوشش فعال در تماس با پوست انتخاب شدند. به منظور بهبود در ترمیم از ترکیبات طبیعی نظیر عسل و کراتین به عنوان افزودنی در پوشش فعال استفاده شد. همچنین از یک لا یه پلی وینیل الکل به عنوان لا یه دوم بهره گرفته شد. آنالیزهایی از جمله، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) ، ضخامت پوشش های دولا یه و وزن سنجی گرماسنجی (TGA) به منظور بررسی برهم کنش بین ترکیبات موجود و خصوصیات اولیه پوشش انجام گرفت. نتایج بررسی های اولیه از خصوصیات شیمیایی و فیزیکی، امکان بکارگیری این پوشش ها را برای کاربردهای ترمیم زخم تأیید نمود. در ادامه آنالیزهای لازم برای ویژگی های زیستی بررسی خواهد شد.

واژه های کلیدی: پوشش های دولایه، کامپوزیت پلیمری، ترمیم زخم

مقدمه

زخم یکی از چالش های رو به افزایش در سرتاسر جهان است که سالانه زندگی میلیون ها انسان را تحت تاثیر قرار می دهد. با توجه به اینکه التیام زخم نیازمند آغازگرهای مختلفی از جمله ماکروفاژها، سیتوکین ها و فیبروبلاست ها می باشد، بنابراین هنگام طراحی یک سیستم بهبود زخم، در نظر گرفتن پارامترهای کلیدی از قبیل تبادل گازی مطلوب، فراهم کردن محیط مرطوب برای زخم، جلوگیری از فعالیت میکروبی و جذب ترشحات زخم بسیار حایز اهمیت است. تحقیقات اخیر بر روی استفاده از مواد پلیمری هوشمند در ترمیم زخم تمرکز کرده است. در این بین استفاده از پلیمرها و ترکیبات طبیعی بسیار مناسب می باشد. این مواد فرصت هایی برای ترکیب ماتریس هایی که سلول ها را تحریک کرده و باعث شبیه سازی سلولی می شوند، فراهم می کنند. در گذشته مراقبت از زخم ها با استفاده از پوشش های ساده که روند بهبود زخم را افزایش نمی دادند و فقط جنبه حفاظتی داشتند، مورد استفاده قرار می گرفتند [۱]. اما امروزه با توجه به درک بهتر از سیستم های سلولی و مولکولی یک تحول بزرگ در این زمینه صورت گرفته است. یک پوشش ایده آل

نویسنده مسئول: fahimeh.farshi@gmail.com:

پوششی است که چسبندگی کم به بافت آسیب دیده داشته باشد، بافت های مرده را از محل حذف کند و تعداد تعویض پوشش را به حداقل برساند [۱]. با توجه به پیشرفت های اخیر در زمینه علوم و فناوری، مواد مناسب برای انواع زخم ها قابل دسترس هستند. یاید توجه داشت انتخاب پوشش مناسب برای زخم بسیار حیاتی است، به طوری که پوشش ها را با توجه به عمق زخم، موقعیت زخم و نیز وجود عفونت در محل و میزان خروجی ترشحات از زخم انتخاب می کنند [۲]. مواد زیستی از قبیل آلژینات، ژلاتین، نشاسته، پکتین، کیتوزان، کیتین، اسید های پلی آمینو، سلولز و دکستران به طور گسترده ای در کاربردهای ترمیم زخم مورد استفاده قرار گرفته اند. دلیل اصلی انتخاب این مواد شباهت آن ها به ساختارهای پروتئینی و فاکتور های رشد بدن است. این مواد پتانسیل بالایی در تحریک پاسخ فیزیولوژیک برای بازسازی بافت های آسیب دیده دارند. ژلاتین به عنوان یک پلیمر طبیعی، زیست سازگار و زیست تخریب پذیر، قابلیت فیلم شدگی بسیار خوب و رفتار آماس پذیری بالایی دارد که این ویژگی آن را به عنوان یک ماده مناسب برای کاربرد های زیستی تبدیل کرده است [۳]. همچنین پلی وینیل الکل پلیمر زیست سازگاری می باشد که در پوشش های ترمیم زخم مطابقت خوبی با بافت های فیزیولوژیک نشان می دهد. این ماده توانایی شکل گیری به صورت فیلم را دارد، پایداری شیمیایی بالایی داشته و بدلیل دارابودن گروه های هیدروکسیل به عنوان سایت هایی برای انتقال مولکول های بیولوژیکی عمل می کند. پلی وینیل الکل باعث افزایش خواص مکانیکی و پایداری در غشاهای پلیمری در پوشش های ترمیم زخم نیز می شود [۴]. از مواد دیگری که به طور گسترده در پوشش های ترمیم زخم مورد توجه است می توان به آلژینات اشاره کرد. این پلیمر طبیعی در طراحی پوشش های ترمیم زخم هیدروکلوئیدی به دلیل زیست سازگاری بالا، زیست تخریب پذیری و خواص عالی برای شکل گیری به صورت فیلم مورد استفاده قرار می گیرد [۵]. یک بررسی توسط کوکبی و همکارانش در زمینه سنتز نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل/ خاک رس به صورت هیدروژلی با استفاده از روش فریز- ذوب گزارش شده است. این کامپوزیت خواص فیزیکوشیمیایی بسیار خوب، مورفولوژی و حفاظت بالا در برابر باکتری ها به عنوان پوشش ترمیم زخم از خود نشان داد [۶]. همچنین در یک بررسی امکان استفاده از پوشش های نانوکامپوزیتی بر پایه آلژینات و نانو ذرات نقره برای زخم های سوختگی درجه ۲ بررسی شده است. دراین مطالعه بررسی ها در محیط in vivo، نشان دهنده بهبود التیام زخم در مدت ۱۹ روز می باشد [۷].

در این مطالعه به بررسی تهیه پوشش های دولایه ای پرداخته می شود که با انتخاب پلیمرهای طبیعی نظیر ژلاتین و آلژینات ماتریس هایی را برای تحریک سلول ها در محل زخم فراهم کنند و با داشتن لایه پلی ویتیل الکل توانایی کنترل اتلاف رطوبت را داشته و دارای خاصیت انعطاف پذیری و الاستیسیته بالایی باشند. همچنین از کراتین بعنوان بهترین نمونه پروتئین فیبری که نقش اساسی در رشد بافت پوست و نیز التیام زخم بعد از آسیب دارد [۸]، استفاده شده است. بدلیل خاصیت ضد التهابی، ضد میکروبی و خواص آنتی بیوتیکی عسل و گزارشات استفاده های این ماده در درمان زخم های پوستی، چه زخم های حاد (سوختگی- پارگی) و چه زخم های مزمن (زخم پای وریدی و زخم های فشاری) [۹]، از خواص این ترکیب طبیعی هم بهره گرفته شد.

بخش تجربی

مواد بکاررفته: ژلاتین (SAMCHUN, Korea)، آلژینات سدیم (SAMCHUN, Korea)، پلی وینیل الکل (TITRACHEM, Iran)، کراتین (NUTRIMED, Iran)، عسل طبیعی (از کوه های آذربایجان، ایران).

آماده سازی لایه پلی وینیل الکل: فیلم پلی وینیل الکل با درصدهای مختلف از پلی وینیل الکل تهیه و مقدار بهینه آن مشخص شد. بدین منظور مقدار معینی از پلی وینیل الکل به تدریج تحت همزدن به درون ۱۰۰ میلی لیترآب مقطر اضافه و

دما تا ۹۰ °C به آرامی افزایش یافت. همزدن محلول به مدت ۴-۳ ساعت ادامه یافت و در نهایت یک محلول همگن به دست آمد. برای تهیه فیلم، حدود ۱۰ میلی لیتر از محلول برداشته شده و به درون پلیت های پلاستیکی ریخته شد و در دمای اتاق خشک شد.

روش تهیه لایه فعال: کامپوزیت پلی وینیل الکل/ آلژینات/ ژلاتین به همراه عسل و کراتین با قالب گیری انجمادی تهیه شد. در این روش محلول های آبی پلی وینیل الکل، ژلاتین و آلژینات بطور جداگانه و با درصدهای معین تهیه شدند. مقادیر عسل و کراتین بر اساس کل مواد جامد در فرمولاسیون تعیین و به مخلوط محلول های پلیمری اضافه شدند. محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه روی همزن قرار گرفت و در نهایت یک محلول ویسکوز همگن بدست آمد. از این محلول، ۱۰ میلی لیتر برداشته شده و بر روی فیلم پلی وینیل الکل از قبل آماده شده ریخته شده و در نهایت خشک شد.

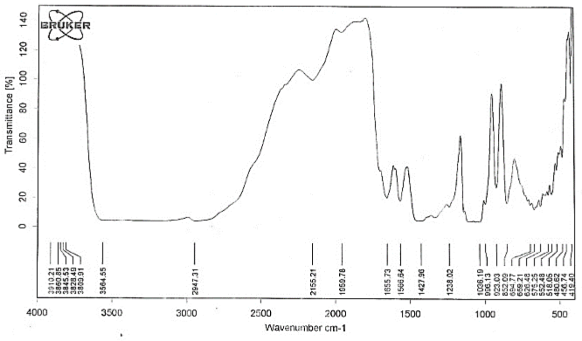
نتایج و بحث

پس از تهیه پوشش ها، بصورت جداگانه و همچنین بصورت دولایه، ضخامت آنها توسط میکرومتر تعیین شد. بدین منظور، از قسمتهای مختلف پوشش ها تعیین ضخامت شد و میانگین گرفته شد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

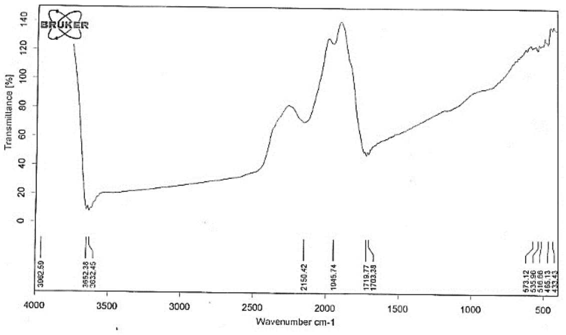
جدول ۱- ضخامت پوشش ها

	پوشش دولایه	لایه فعال	لایه PVA
ضخامت (mm)	۰/۲۱	۰/۳۷	۰/۱۷

برای بررسی برهم کنش بین اجزا، از طیف های FTIR بهره گرفته شد. مطابق شکل ۱ برای لایه پلی ونیل الکل، پیک موجود در ناحیه $3564\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل و پیک در محدوده $2941\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-H است. طیف مربوط به پوشش دولایه در شکل۲ نشان داده شده است. بدلیل وجود ترکیبات متعدد و برهم کنش بین آنها، اکثرا پیک های مشخصه ترکیبات شیفت یافته و در پیک پهن در ناحیه $3000-3600\ cm^{-1}$ مربوط به گروه های OH و NH و پیک در ناحیه $1720\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی CO ترکیبات موجود پوشیده شده اند. همچنین با توجه به حذف پیک مربوط به ژلاتین در ناحیه $1680\ cm^{-1}$ می توان گفت همه گروه های هیدروکسیلی ژلاتین استری شده اند.

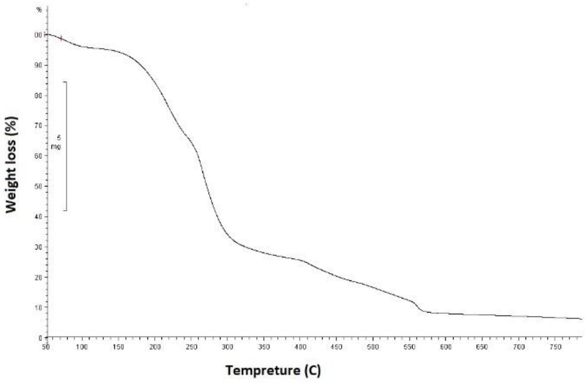


شکل ۱- طیف FTIR مربوط به لایه پلی وینیل الکل

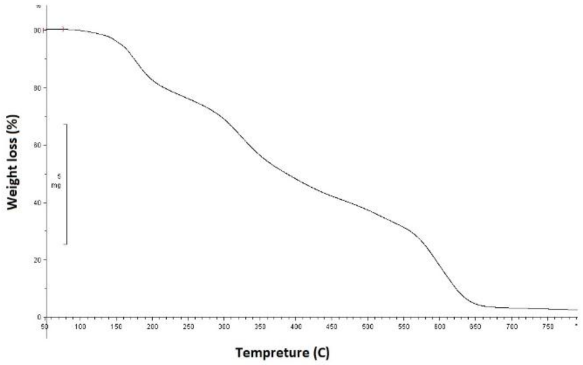


شکل ۲- طیف FTIR مربوط به لایه فعال

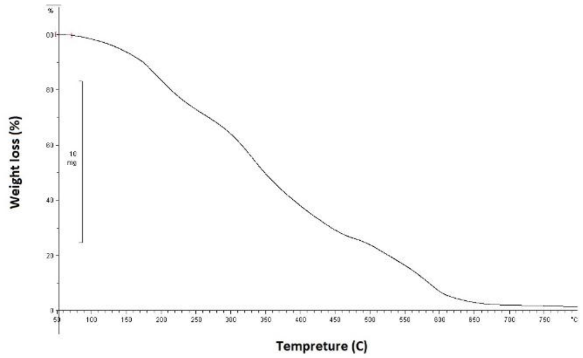
آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) برای پایداری حرارتی لایه ها مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ رفتار حرارتی مربوط به لایه پلی وینیل الکل را نشان می دهد که دارای دو ناحیه مجزا در درجه حرارت های ۱۰۰ °C مربوط به از دست دادن آب و ۲۸۰-۲۰۰ °C مربوط به تخریب پلی وینیل الکل می باشد. طبق نمودار شکل ۴، لایه فعال دمای تخریب بالاتری دارد بطوریکه تنها ۴۰٪ کاهش وزن تا ۴۵۰ °C دیده می شود. در مورد پوشش دولایه (شکل ۶)، بدلیل حضور لایه پلی وینیل الکل، دمای تخریب تا ۴۰٪ کاهش وزن به ۳۳۰ °C رسیده است.



شکل ۳- منحنی TGA مربوط به لایه پلی وینیل الکل



شکل ٤- منحنی TGA مربوط به لایه فعال



شکل ٥- منحنی TGA مربوط به پوشش دولایه

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی کامپوزیت های دولایه زیست فعال بر پایه کامپوزیت های پلیمرهای زیست تخریب پذیر و زیست سازگار، بر پایه ژلاتین، آلژینات و پلی وینیل الکل به همراه ترکیبات طبیعی کراتین و عسل تهیه شدند. بررسی خصوصیات فیزیکی و نتایج آنالیزهای تعیین برهم کنش و پایداری حرارتی نشان داد که این کامپوزیت ها شرایط اولیه لازم برای بکارگیری در پوشش های ترمیم زخم را دارند و بررسی آنالیزهای زیستی در ادامه این کار پژوهشی انجام خواهند گرفت.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت مساعدت های انجام گرفته برای انجام این پژوهش، قدردانی و سپاسگزاری می نمایند.

منابع

[1] Boateng, J.S. et al., Wound healing dressings and drug delivery systems: a review, *J. Pharm. Sci.* **2008**, 97(8): 2892-2923.
[2] Ghanaatian, E., Entezam, M., Mechanical properties and drug release rate of poly (vinyl alcohol)/poly (ethylene glycol)/clay nanocomposite hydrogels: Correlation with structure and physical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 136: 47843.
[3] Khan, M.I.H. et al., Development of hydrocolloid Bi-layer dressing with bio-adhesive and non-adhesive properties. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, 69: 609-615.
[4] Slaughter, B.V., et al., Hydrogels in regenerative medicine. *Adv. Mater*. **2009**, 21 (32- 33): 3307-3329.
[5]Thu, H.E., Zulfakar M.H., Ng S.F., Alginate based bilayer hydrocolloid films as potential slow-release modern wound dressing. *Int. J. Pharm.* **2012**, 434 (1-2): 375-383.
[6] Kokabi, M., Sirousazar M., Hassan Z.M., PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43 (3): 773-781.
[7] Stojkovska, J. et al., Comparative in vivo evaluation of novel formulations based on alginate and silver nanoparticles for wound treatments. *J. Biomater. App.* **2018**, 32 (9): 1197-1211.
[8] Kelly, R., Keratins in wound healing, Wound Healing Biomaterials. *Elsevier.* **2016**, 2: 353-365.
[9] Maleki, H., Gharehaghaji, A., Dijkstra, P., A novel honey- based nanofibrous scaffold for wound dressing application. *J. App. Polym. Sci.* **2013**, 127 (5): 4086-4092.

Preparation of bioactive dressing based on polymer composites in wound healing applications

Paria Rostamzadeh Basmenj [a], **Fahimeh Farshi Azhar** [a] *

[a] *Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract:

Bioactive dressing with high biocompatibility are used as biological materials in skin wound care and treatment. These materials, if based on natural compounds, have a high potential for cellular stimulation to increase physiological response. In this study, biodegradable polymers, gelatin and alginate, were selected as active layer in contact with skin. In order to improve the healing efficiency, natural compounds such as honey and keratin were used as additives in active layer. A layer of polyvinyl alcohol was also used as the second layer. The analysis, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thickness determination and thermogravimetric analysis (TGA), were used to investigate the interaction of the compounds and the primary properties of the dressings. Results of primary chemical and physical properties, confirmed the possibility of using these dressings for wound healing applications. Further analyzes for biocompatibility propertied will be considered.

Keywords: Bi layer dressing, polymer composites, wound healing

*Corresponding author: fahimeh.farshi@gmail.com

سنتز و شناسایی نسل جدیدی از پلی آرامید های مقاوم حرارتی با پیش ساختار سولفون- آمیدی

مهرنوش ماکنالی[۱]، شهرام مهدی پور عطایی[۲*]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه شیمی، تهران، ایران.
۲- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران.

چکیده

در این مقاله سنتز و شناسایی نسل جدیدی از پلی آرامیدهای مقاوم حرارتی با پیش ساختار سولفون آمیدی مورد بحث قرار می گیرد. بدین ترتیب که دی آمین جدیدی تهیه شد تا با انواع دی اسید کلریدهای تجاری واکنش پلیمریزاسیون تراکمی صورت گیرد. دی آمین مورد نظر بعنوان مونومر اصلی واکنش، در دو مرحله تهیه شد. ابتدا ۴- نیترو بنزویل کلراید در حضور تری اتیل آمین با ۴و۴- دی آمینو دی فنیل سولفون واکنش داده شد. در مرحله بعد گروههای نیترو این ترکیب به گروههای آمینی احیا شد. هر دو ماده با تکنیکهای طیف سنجی مورد شناسایی کامل قرار گرفتند. سپس واکنش تراکمی این دی آمین نوین با دی اسید کلرایدهای تجاری شامل ترفتالوئیل کلرید و ایزوفتالوئیل کلرید منجر به تهیه ی دو پلی آرامید جدید شد که مورد شناسایی قرار گرفتند. خواص فیزیکی و حرارتی پلیمرها مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت و مشخص شد که از پایداری حرارتی و فرآیند پذیری بالایی برخوردارند.

واژه های کلیدی: *پلی آرامیدها ، پایداری حرارتی ، دی آمین، سولفون.*

مقدمه

پلی آمیدهای آروماتیک (آرامیدها) به دلیل خواص مکانیکی عالی و پایداری حرارتی بالا بطور گسترده در صنعت استفاده می شوند. اما وجود ساختارهای آروماتیک منجر به کاهش حلالیت، افزایش دمای تبدیل شیشه ای و در نهایت کاهش فرآیند پذیری این دسته از پلیمرها شده است. در نتیجه محققین در تلاش اند با استفاده از روش های مختلفی مانند وارد کردن گروه های انعطاف پذیر در ساختار این پلیمرها، حلالیت و فرآیند پذیری این دسته از پلیمرها را افزایش دهند تا کاربرد آنها در صنعت افزایش یابد. مطالعات انجام شده نشان می دهد که وارد کردن گروه های اتری و سولفونی در زنجیر اصلی پلیمر باعث افزایش حلالیت و بهبود فرآیند پذیری پلیمرها بدون کاهش محسوس پایداری حرارتی آنها می شود. از روش های دیگر افزایش حلالیت پلیمرهای آروماتیک، کاهش نظم و تقارن زنجیر اصلی پلیمر است تا بدین وسیله نفوذ حلال به زنجیر پلیمر فراهم شود. در این مقاله به بررسی و سنتز دی آمین نوین شامل گروه سولفون و همچنین شناسایی آن پرداخته می شود. در ادامه، واکنش تراکمی بین این دی آمین و انواع دی اسید

* نویسنده مسئول: S.mehdipour@ippi.ac.ir

کلریدهای مختلف به منظور تهیه نسل جدیدی از پلی آرامیدهای مقاوم حرارتی بررسی می شود. خواص فیزیکی و حرارتی این پلیمرها سنجش و مقایسه می شود و رابطه ساختار-خواص در این پلیمرها ارزیابی می گردد.

بخش تجربی

مواد:

تمام مواد شیمیایی از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده اند. دی متیل استامید با استفاده از کلسیم هیدرید و تقطیر در خلا خشک شد.

دستگاه ها:

در این تحقیق از دستگاه FTIR ساخت شرکت Bruker مدل Equinox بمنظور شناسایی گروه های عاملی ترکیبات و همچنین برای تشخیص ساختار شیمیایی ترکیبات از دستگاه HNMRساخت شرکت Bruker مدل Avance Dex-400 MHzکه نمونه بصورت محلول در دی متیل سولفوکساید دوتره ($DMSO-d_6$) می باشد، استفاده شد. همچنین آنالیز گرما وزن سنجی(TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی(DSC) با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه در اتمسفر هوا با دستگاه Stanton redcraft STA -780 اندازه گیری شد. همچنین ویسکوزیته ذاتی توسط دستگاه Ubbelohde viscometer اندازه گیری شد.

تهیه دی نیترو:در یک بالن دو دهانه که مجهز به ورودی گاز نیتروژن، مگنت و لوله خشک کننده است مقدار ۱/۹۱گرم دی آمینو دی فنیل سولفون و ۳۶میلی لیتر حلال DMAC خشک اضافه شد. بعد از حل شدن۹ میلی لیتر تری اتیل آمین به عنوان جاذب اسید اضافه شد سپس بعد از گذشت چند دقیقه مقدار ۳/۲۶گرم ترکیب ۴-نیترو بنزوئیل کلراید به محلول اضافه گردید ودر دمای صفر درجه به مدت نیم ساعت نگه داشته شد. بعد از تشکیل رسوب با آب داغ و اتانول شسته و در آون خلاءخشک گردید.

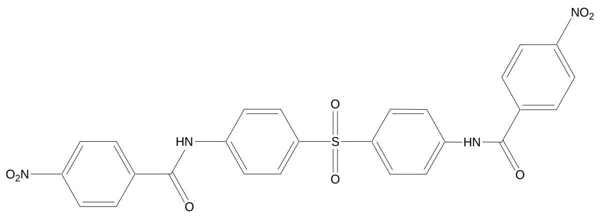
تهیه مونومر دی آمین:در مرحله بعد گروههای نیترو ترکیب اول (۴ گرم) با استفاده از هیدرازین هیدرات (۲۸ میلی لیتر) و کاتالیزور پالادیم روی کربن (۰/۲۴گرم) با استفاده از رفلاکس در اتانول احیا شدند.

تهیه پلیمرها: در یک بالن دو دهانه مجهز به ورودی گاز نیتروژن ، مگنت و لوله خشک کننده مقدار ۰/۵۴۰۰ گرم از دی آمین و ۲۴میلی لیتر از حلال DMAC خشک ریخته شد. این محلول در دمای۰ درجه به مدت نیم ساعت روی استیرر قرار گرفت . سپس ۲میلی لیتر تری اتیل آمین به ترکیب اضافه شد و بعد از چند دقیقه ۰/۶۰۲۴ گرم دی اسید کلراید به آن اضافه گردید و نیم ساعت در دمای صفر درجه روی استیرر بهم خورد. این واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق ادامه داده شد.محلول در آب رسوب داده و بعد از صاف کردن با آب داغ و متانول شسته شد.

نتایج و بحث

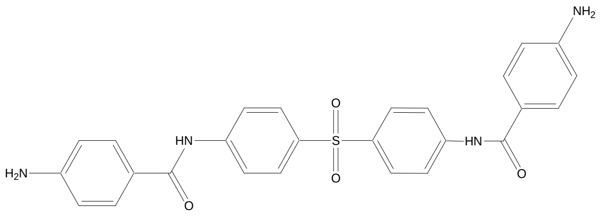
برای تهیه دی آمین حاوی ساختار سولفونی، ابتدا ۴- نیترو بنزویل کلراید در حضور تری اتیل آمین با ۴و۴- دی آمینو دی فنیل سولفون با نسبت ۲ به ۱ واکنش داده شد تا ترکیب دی نیترو
N,N'-(4,4'-sulfonylbis(4,1-phenylene))bis(4-nitrobenzamide)

که بطور خلاصه SBPNB نامیده شد، تهیه شود:

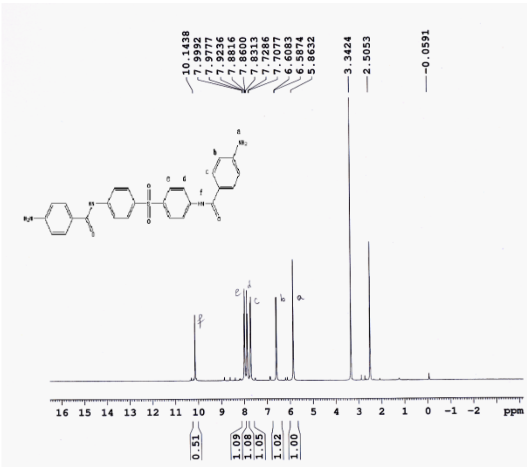


در مرحله بعد گروههای نیترو این ترکیب در واکنش با هیدرازین و در حضور کاتالیزور پالادیم به گروههای آمینی احیا شد تا ترکیب دی آمینی
N,N'-(4,4'-sulfonylbis(4,1-phenylene))bis(4-aminobenzamide)

که بطور خلاصه SBPAB نامیده شد، بعنوان مونومر اصلی تهیه شود:



ترکیبات تهیه شده با استفاده از تکنیکهای طیف سنجی مورد شناسایی قرار گرفتند. به عنوان نمونه طیف ^{1}H-NMR ترکیب دی آمین SBPAB در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- طیف ^{1}H-NMR ترکیب دی آمین SBPAB

در مرحله بعد از واکنش پلی تراکمی دی آمین جدید بدست آمده با ترفتالوئیل کلرید و همچنین ایزوفتالوئیل کلرید، پلی (سولفون آمید) آرامیدهای نوینی تهیه شدند که مورد شناسایی قرار گرفتند وبا استفاده از طیف سنجی مادون قرمز و همچنین آنالیز عنصری تایید شدند.

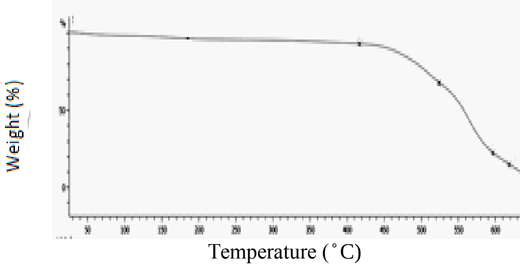
برای ارزیابی خواص پلی آرامیدهای تهیه شده، آزمونهایی نظیر ویسکوزیته، حلالیت، آنالیز حرارتی و بلورینگی مورد بررسی قرار گرفت. ویسکوزیته ذاتی این پلیمرها با غلظت ۰/۵۰ گرم بر دسی لیتر و در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و در حلال دی متیل استامید به میزان ۰/۷۷-۰/۷۴ دسی لیتر بر گرم بدست آمد که بیانگر جرم مولکولی مطلوب و تقریبا بالای آنها است. برای اثبات جرم مولکولی مناسب پلیمرها، از محلول ۱۵ درصد پلیمرها در حلال دی متیل استامید فیلم به روش ریخته گری محلولی تهیه شد که پس از خشک شدن مشخص شد از انعطاف پذیری مناسبی برخوردار است. همین موضوع دلیل دیگری برای رشد مناسب جرم مولکولی است.

حلالیت این پلیمرها در حلالهای قطبی غیر پروتونی سنجش شد که در حدود ۲/۶-۲/۳ گرم بر دسی لیتر بود. افزایش حلالیت این پلیمرها نسبت به پلی آرامیدهای گزارش شده را می توان به حضور گروه انعطاف پذیر سولفونی ارتباط داد که منجر به بهبود حلالیت این پلیمرها می شود.

رفتار حرارتی پلیمرها با تکنیک DSC و پایداری حرارتی آنها با تکنیک TGA بررسی شد. آنالیزهای حرارتی در اتمسفر هوا و با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد.

با تکنیک کالریمتری روبشی تفاضلی مشخص شد که دمای انتقال شیشه ای این پلیمرها در محدوده ۲۶۰-۲۴۰درجه سانتیگراد قرار دارد که کاهش نسبی آن نسبت به پلی آرامیدهای مرسوم را می توان به وجود گروه انعطاف پذیر سولفونی ارتباط داد. این موضوع منجر به بهبود تسهیل فراورش این پلیمرها می شود.

جهت بررسی پایداری حرارتی پلی آمیدها آنالیز گرما-وزن سنجی از پلیمرها بعمل آمد که یک نمونه از ترموگرام آنالیز حرارتی در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲- ترموگرام گرما-وزن سنجی پلیمر بر پایه ترفتالوئیل کلرید

مشخص شد که پلیمرها تا دمای حدود ۳۵۰ درجه سانتیگراد کاملا پایدار بوده و افت محسوسی در وزن آنها ملاحظه نشد.

وزن پلیمر باقیمانده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در حدود ۲۸ درصد بود که حاکی از پایداری حرارتی این پلیمرها است.

با استفاده از آنالیز اشعه ایکس (WAXD) مشخص شد که پلیمرهای حاصل از ساختار نیمه بلوری برخوردار بوده که علت این امر وجود ساختار سولفونی از یک طرف، و حضور گروه های آروماتیک در ساختار پلیمر از طرف دیگر می باشد.

نتیجه‌گیری

پلی آرامیدهای نوینی با پیش ساختار سولفون-آمیدی از واکنش مونومر جدید با دی اسید کلریدهای تجاری بدست آمدند. وجود گروه سولفونی انعطاف پذیر در ساختار این پلیمرها منجر به افزایش حلالیت و کاهش دمای انتقال شیشه ای نسبت به پلی آرامیدهای تجاری مرسوم گردید که در سهولت فرایند پذیری آنها تاثیر بسزایی دارد. ضمنا پایداری حرارتی این پلیمرها بنحو مطلوبی حذف گردید و کاهش محسوسی نیافت زیرا گروههای سولفونی از پایداری حرارتی تقریبا مطلوبی برخوردارند. بدین ترتیب دامنه کاربرد این پلیمرها در صنایع حرارتی گسترش می یابد. ضمن اینکه پلی آرامید بر پایه ترفتالوئیل کلرید از پایداری حرارتی بالاتر اما حلالیت کمتری نسبت به پلی آرامید بر پایه ایزوفتالوئیل کلرید برخوردار بود که علت آن به تقارن ساختاری بیشتر پلیمر اول ربط داده می شود.

منابع

[1] Mehdipour-Ataei, S.; Ehsani, S., Nicotinamide-based poly (ether amide) s: a novel type of soluble thermally stable polyamides, *Polym. Adv. Technol.* **2015**, 26: 1512-1518.

[2] García, M.J.; García, F.C. High-performance aromatic polyamides, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 33: 623-686.

Synthesis and characterization of new generation of thermally stable polyaramides with preformed sulfone-amide structure

Mehrnoush Makenali[a], **Shahram Mehdipour-Ataei**[b]*

[a] *Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

[b] *Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this paper, synthesis and characterization of a new generation of polyaramides with preformed sulfone amide structure will be discussed. In this way, a new diamine was prepared to polycondensed with different commercial diacidchlorides. The diamine, as the basic monomer of the reaction, was prepared in two steps. Firstly, 4-nitrobenzoylchloride was reacted with 4,4-dichlorodiphenyl sulfone in the presence of triethylamine. In the next step, the nitro groups of this compound was reduced to amino groups. Both materials were completely characterized with common spectroscopic methods. Then, polycondensation reaction of this novel diamine with commercially available diacidchlorides including terephthaloyl chloride and isophthaloyl chloride led to preparation of two new different polyaramides that were characterized. Physical and thermal properties of the polymers were evaluated and compared and it was revealed that they show high thermal stability and processability.

Keywords: Polyaramides; Thermally stable; Diamine; Sulfone.

*Corresponding author: s.mehdipour@ippi.ac.ir

تهیه و بررسی خواص پلی (سولفون–آمید–ایمید) های پایدار حرارتی نوین

عاطفه هدایتی زفرقندی[۱]، شهرام مهدی پور عطایی[۲*]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه شیمی، تهران، ایران.
۲- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران.

چکیده

تهیه و بررسی خواص پلی (سولفون-آمید-ایمید) های نوین که از پایداری حرارتی بالا و در عین حال از قابلیت فراورش مناسبی برخوردار باشند، مورد نظر قرار گرفت. برای این منظور ابتدا به تهیه یک دی آمین جدید مبادرت گردید، بدین ترتیب که از واکنش پارا- نیترو بنزویل کلراید با بیس(پارا-آمینو فنیل سولفون)، یک ترکیب سولفونیل نیترو بنزآمیدی بدست آمد که پس از شناسایی در اثر واکنش با هیدرازین در حضور کاتالیزور پالادیم ، با احیای گروههای نیترو، به ترکیب سولفونیل آمینو بنزآمیدی مربوطه تبدیل شد.این ماده نیز با تکنیکهای طیف سنجی مورد شناسایی کامل قرار گرفت. پلی (سولفون-آمید-ایمید) های نوین از واکنش تراکمی این دی آمین با دی ا نیدریدهای تجاری تهیه شدند و مورد شناسایی قرار گرفتند. خواص این پلیمرها شامل ویسکوزیته، حلالیت، رفتار و پایداری حرارتی، و ساختار بلوری مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *پلی (سولفون-آمید-ایمید)، واکنش پلی تراکمی، رفتار و پایداری حرارتی .*

مقدمه

پلی‌ایمیدها از دسته‌ی پلیمرهای تراکمی هستندکه درحال حاضر از مهم‌ترین مواد پایدار حرارتی در دنیا محسوب می‌شوند و در صنعت به میزان بسیار زیادی تولید و مصرف می‌شوند. این پلیمرها به دلیل ویژگی‌های منحصربفرد و بسیار مطلوبی که دارند، به عنوان یکی از پلیمرهای با کارایی بالا شناخته می‌شوند [1]. بسیاری از خواص ذاتی و مطلوب پلی‌ایمیدها مثل پایداری در مقابل اکسایش حرارتی و خواص مکانیکی مورد استقبال بسیار گسترده‌ی صنایع واقع شده است. در واقع پلی‌ایمیدها به دلیل داشتن ترکیبی از خواص بسیار مطلوب شامل پایداری حرارتی، پایداری شیمیایی، و خواص مکانیکی و الکتریکی بسیار مناسب کاربردهای متنوعی را در صنایع مختلف به خود اختصاص داده‌اند. بطوری‌که در چند دهه‌ی گذشته در بسیاری از صنایع پلی‌ایمیدها جایگزین قطعات شیشه‌ای و فلزی و یا سایر مواد پلیمری شده‌اند [2]. یکی از مشکلات استفاده از این نوع پلیمرها مشکل فراورش آن‌ها می‌باشد. زیرا این پلیمرها در بسیاری از حلال‌های آلی متداول نامحلول هستند و دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای بسیار بالایی نشان می‌دهند که فراورش آن‌ها به صورت مذاب را با مشکل روبرو می‌کند. بنابراین در

* نویسنده مسئول: S.mehdipour@ippi.ac.ir

سال‌های اخیر، به منظور توسعه‌ی پلی‌ایمیدهایی با شفافیت بالا، ضریب شکست پایین، ثابت دی‌الکتریک پایین و همچنین فرایندپذیری خوب، راه‌حل‌های گوناگونی پیشنهاد شده است. این راه‌حل‌ها عبارتند از: ۱- وارد کردن گروه‌های انعطاف‌پذیر در ساختار مونومرها ۲- وارد کردن گروه‌های حجیم در ساختار مونومرها ۳- کاهش تقارن مولکولی ۴- کوپلیمری کردن [3,4].

کوپلیمری کردن یکی از روش‌های متداول برای بهبود فرایندپذیری پلی‌ایمیدها می‌باشد. برای این منظور پلی (آمید-ایمید)ها و پلی (سولفون-آمید-ایمید)ها و یا هیبریدهایی از آن ها توسعه پیدا کرده‌اند. پلی(سولفون-آمید-ایمید)ها یکی از انواع کوپلیمرهای ایمیدی هستند و به عنوان پلیمرهای با کارایی بالا که خواص آن‌ها تلفیقی از خواص مطلوب پلی‌آمیدها و پلی‌ایمیدها می‌باشد گسترش یافته‌اند. خواص حرارتی آن‌ها در مقایسه با پلی‌آمیدها و خواص فرایندپذیری آن‌ها در حالت مذاب نسبت به پلی‌ایمیدها بهبود قابل توجهی یافته است.

این مقاله به تهیه و بررسی خواص پلی (سولفون-آمید-ایمید)های نوینی می پردازد که ضمن داشتن پایداری حرارتی بالا از فراورش پذیری نسبی مناسبی هم نسبت به پلی ایمیدهای آروماتیک مرسوم و تجاری برخوردار باشند. خواص فیزیکی و حرارتی نیز مورد سنجش قرار می گیرد.

بخش تجربی

مواد:

تمام مواد شیمیایی از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده اند. دی متیل استامید با استفاده از کلسیم هیدرید و تقطیر در خلا خشک شد.

دستگاه ها:

در این تحقیق از دستگاه FTIR ساخت شرکت Bruker مدل Equinox بمنظور شناسایی گروه های عاملی ترکیبات استفاده شد و همچنین برای تشخیص ساختار شیمیایی ترکیبات از دستگاه HNMRساخت شرکت Bruker مدل-Avance Dex 400 MHzکه نمونه بصورت محلول در دی متیل سولفوکساید دوتره ($DMSO-d_6$) می باشد، استفاده شد. همچنین آنالیز گرما وزن سنجی(TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی(DSC) با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه در اتمسفر هوا با دستگاه Stanton redcraft STA -780 اندازه گیری شد. همچنین ویسکوزیته ذاتی توسط دستگاه viscometer Ubbelohde اندازه گیری شد.

تهیه دی نیترو:در یک بالن دو دهانه که مجهز به ورودی گاز نیتروژن، مگنت و لوله خشک کننده است مقدار ۱/۹۱گرم دی آمینو دی فنیل سولفون و ۳۶میلی لیتر حلال DMAC خشک اضافه شد. بعد از حل شدن۹ میلی لیتر تری اتیل آمین به عنوان جاذب اسید اضافه شد سپس بعد از گذشت چند دقیقه مقدار ۳/۲۶گرم ترکیب ۴-نیترو بنزوئیل کلراید به محلول اضافه گردید ودر دمای صفر درجه به مدت نیم ساعت نگه داشته شد. بعد از تشکیل رسوب با آب داغ و اتانول شسته و در آون خلاءخشک گردید.

تهیه مونومر دی آمین:در مرحله بعد گروههای نیترو ترکیب اول (۴ گرم) با استفاده از هیدرازین هیدرات (۲۸ میلی لیتر) و کاتالیزور پالادیم روی کربن (۰/۲۴گرم) با استفاده از رفلاکس در اتانول احیا شدند.

تهیه پلیمرها: مقدار ۱/۵ میلی‌مول از دی‌آمین سنتز شده (۰/۷۱۶ گرم) درون یک بالن مجهز به همزن مغناطیسی و ورودی گاز نیتروژن ریخته شد و ۵ میلی‌لیتر حلال DMAc خشک به آن اضافه شد و محلول حاصل به مدت نیم ساعت در حضور گاز نیتروژن در حمام یخ در دمای صفر درجه سانتیگراد بهم خورد. سپس ۱/۵ میلی‌مول از دی انیدریدPMDA (و یا 6FDA) به بالن اضافه شد و واکنش به مدت یک ساعت در دمای صفر درجه و بعد از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق ادامه یافت. پس از اتمام زمان واکنش محلول پلی(آمیک اسید) تهیه شده که کاملا ویسکوز است به آرامی به یک بشر حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر منتقل شد و رسوب‌های لیفی شکل و بهم پیوسته‌ی حاصل

به کمک قیف بوخنر فیلتر شد و به مدت یک شبانه‌روز در آون خلا در دمای ۵۰ ^{o}C خشک شد. بازده واکنش تشکیل پلی(آمیک اسید) ۹۶٪ بود.

تبدیل پلی(آمیک اسید) به فیلم پلی ایمید

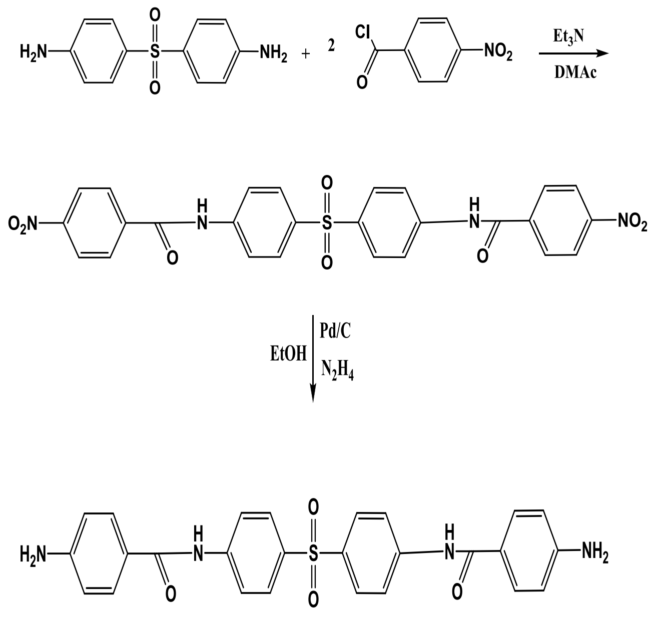
مقدار ۰/۳ گرم پلی(آمیک اسید) درون بالن دو دهانه‌ی ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به ورودی گاز نیتروژن و لوله‌ی خشک‌کن کلسیم کلرید با غلظت‌های ۸٪ وزنی در حلال DMAc حل شد و سپس محلول‌های یکنواخت حاصل بر روی قطعه‌های شیشه-ای (پتری‌دیش) قالب‌ریزی شد و بر روی صفحه‌ی کاملا تراز شده درون آون قرار گرفت. حذف حلال و فرایند ایمیدی شدن با روش پخت حرارتی تدریجی پلیمر از دمای ۶۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد به این ترتیب که: ۴ ساعت در دمای $60^{\circ}C$ ، یک ساعت در دمای $100^{\circ}C$، یک ساعت در دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰ و ۱/۵ ساعت در دمای $^{\circ}C$ ۳۰۰، در اتمسفر هوا انجام گرفت. پس از اتمام چرخه‌ی پخت حرارتی برای جدا شدن فیلم‌ها از قطعه‌های شیشه‌ای، در حمام آب غوطه‌ور شدند و فیلم‌های پلی ایمیدی کاملا یکنواخت، انعطاف‌پذیر و دارای استحکام بسیار بالا به راحتی از سطح شیشه‌ای جدا شدند.

نتایج و بحث

دی آمین جدید طی دو مرحله سنتز شد، بدین ترتیب که از واکنش ۲ مول پارا- نیترو بنزویل کلراید با ۱ مول بیس(پارا- آمینو فنیل سولفون، یک ترکیب سولفون آمید دی نیترو تشکیل شد که با تکنیک طیف سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون مورد شناسایی و تایید قرار گرفت.

در مرحله بعد، گروههای نیترو این ترکیب با استفاده از هیدرازین و در حضور کاتالیزور پالادیم، احیا شدند تا ترکیب دی آمینی مربوطه تهیه شود که ساختار این ترکیب نیز بطور کامل با طیف سنجی مورد تایید قرار گرفت.

مراحل انجام واکنش و تهیه دی آمین در شمای ۱ آورده شده است:



شمای ۱- مراحل تهیه دی آمین

برای تهیه پلی ایمیدها از روش ۲ مرحله ای استفاده شد، بدین ترتیب که ابتدا از واکنش پلی تراکمی دی آمین جدید بدست آمده با دو دی انیدرید PMDA و 6FDA، پلی آمیک اسیدهای مربوطه تهیه شدند. در مرحله بعد، پلی آمیک اسیدهای تهیه شده بعد از قالبگیری محلولی در معرض چرخه حرارتی مشخص قرار گرفتند تا با آبگیری حرارتی، به پلی (سولفون-آمید-ایمید) های نوین مربوطه تبدیل شوند. پلی آمیک اسیدها و پلی ایمیدهای تهیه شده با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز و همچنین آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند.

برای ارزیابی و تخمین جرم مولکولی پلیمرها از آزمون ویسکوزیته استفاده شد. ویسکوزیته پلیمرها ملاک مناسبی جهت تعیین جرم مولکولی نسبی پلیمرها است. این آزمون با ویسکومتر آبلهود با غلظت ۰/۵ گرم بر دسی لیتر و در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و در حلال دی متیل استامید انجام شد. ویسکوزیته ذاتی این پلیمرها ۰/۶۹-۰/۶۶ دسی لیتر بر گرم بدست آمد که در مقایسه با ویسکوزیته پلیمرهای مشابه گزارش شده در منابع و مراجع ، بیانگر جرم مولکولی مطلوب و بالای

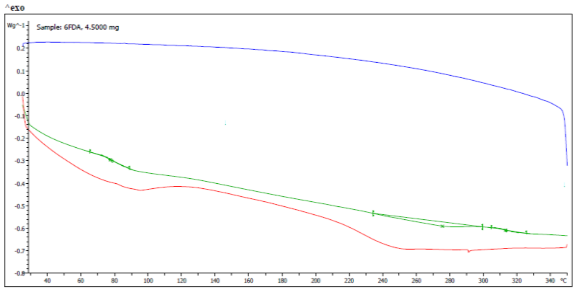
آنها است. ضمن اینکه تهیه فیلم انعطاف پذیر از چرخه حرارتی پلی آمیک اسید و تبدیل به پلی ایمید، برای اثبات جرم مولکولی مناسب پلیمرها نیز دلیل دیگری بر این مدعا بود.

برای تحلیل فراورش مناسبتر این پلی ایمیدها نسبت به انواع تجاری آروماتیک آنها، از آزمون حلالیت استفاده شد. حلالیت این پلی(سولفون-آمید-ایمید) ها در حلالهای قطبی غیر پروتونی در محدوده ۲/۲-۲/۰ گرم بر دسی لیتر بود. افزایش حلالیت این پلیمرها را می توان به حضور گروه انعطاف پذیر سولفونی و همچنین گروه آمیدی ارتباط داد که منجر به بهبود حلالیت این پلی ایمیدها می شود.

رفتار حرارتی پلیمرها با تکنیک DSC و پایداری حرارتی آنها با تکنیک TGA بررسی شد. آنالیزهای حرارتی در اتمسفر هوا و با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد.

دمای انتقال شیشه ای پلیمر بر پایه 6FDA در محدوده ۲۷۵ °C قرار داشت اما پلیمر بر پایه PMDA دمای انتقال شیشه ای مشخصی نشان نداد. این موضوع را میتوان به ساختار صلب این پلیمر و به بلورینگی بیشتر این پلیمر ربط داد (شکل ۱).

شکل ۱- کالریمتری روبشی تفاضلی پلیمر بر پایه 6FDA



جهت بررسی پایداری حرارتی پلی آمیدها آنالیز گرما-وزن سنجی از پلیمرها بعمل آمد. بر این اساس، پلیمرها تا دمای حدود ۳۸۰ °C کاملا پایدار بوده و افت محسوسی در وزن آنها ملاحظه نشد. دمای افت وزنی ۱۰ درصد آنها در محدوده ۴۵۰-۴۳۰°C قرار داشت. ماکزیمم دمای تخریب در محدوده ۵۲۰-۵۰۰ °C و وزن پلیمر باقیمانده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در حدود ۳۴ درصد بود که حاکی از پایداری حرارتی این پلیمرها است.

با تکنیک آنالیز اشعه ایکس مشخص شد که این پلیمرها از ساختاری تقریبا بلوری برخوردارند و در صد بلورینگی در ساختار پلیمر حاصل از PMDA به علت صلب بودن آن، بیشتر است.

نتیجه گیری

پلی(سولفون-آمید-ایمید)های نوینی از واکنش دی آمین جدید طراحی شده با دی انیدریدهای تجاری مختلف بدست آمدند. وجود گروه سولفونی انعطاف پذیر در ساختار این پلیمرها و همچنین گروه آمیدی در ساختار این پلی ایمیدها منجر به افزایش حلالیت نسبت به پلی ایمیدهای تجاری مرسوم گردید ضمن اینکه پایداری حرارتی این پلیمرها بنحو مطلوبی حفظ گردید و کاهش محسوسی نیافت زیرا گروههای سولفونی و آمیدی از پایداری حرارتی تقریبا مطلوبی برخوردارند و آروماتیک بودن ساختار نیز مزید علت بود. بدین ترتیب دامنه کاربرد این پلیمرها در صنایع حرارتی گسترش می یابد.

منابع

[1] Xiaolan, L.; Huanyu, L.; Jiacong, G.; Jianhua, W.; Shengli, Q. Composition design and properties investigation of BPDA/PDA/TFDB copolyimide films with low dielectric permittivity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019,** 136: 47989.

[2] Hu, Z.; Li, S.; Zhang, C. Synthesis and properties of polyamide–imides containing fluorenyl cardo structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007,** 106(4):2494 – 2501.

[3] Jingfu, S.; Yuanhao, Y.; Gai, Z.; Jinhao Q.; Qingjun, D. Improved tribological properties of polyimide composites by micro–nano reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019,** 136: 47989.

[4] Fan, W.; Bo, S.; Jinho, H.; Chia-Chi, T.; Kyoung-Sik, M.; Ching-Ping , W. Polyimide incorporated cyanate ester/epoxy copolymers for high-temperature molding compounds. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, 56, 2412–2421.

Preparation and properties of novel heat-resistant poly(sulfone-amide-imide)s

Atefeh Hedayati-Zafarghandi[a], Shahram Mehdipour-Ataei[b]*

[a] *Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

[b] *Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran*

Abstract*:*

Preparation and investigation of properties of poly(sulfone-amide-imide)s with high heat-resistant and improved process ability, was considered. For this purpose, preparation of a new diamine was designed in such a way p-nitrobenzoylchloride was reacted with bis-p-amino phenyl sulfone that led to a sulfonyl nitro benzamide compound which after characterization, was reacted with hydrazine in the presence of palladium to produce related sulfonyl amino benzamide compound by reduction of nitro groups. This compound was also characterized by common spectroscopic methods. Poly(sulfone-amide-imide)s were prepared by polycondensation reaction of this diamine with different commercially available dianhydrides and then characterized. The properties of these polymers including viscosity, solubility, thermal behaviour and stability, and crystal structure were evaluated.

Keywords: poly(sulfone-amide-imide)s, polycondensation reaction, thermal behaviour and stability

*Corresponding author: s.mehdipour@ippi.ac.ir

تهیه و شناسایی گونه‌های جدیدی از پلی سولفون‌ها با قابلیت کاربردی به‌عنوان غشای پلیمری پیل سوختی

زهرا سلحشوری، شهرام مهدی پور عطایی*، سامال بابان زاده
تهران - کیلومتر ۱۵ اتوبان کرج - بلوار پژوهش - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده

مصرف روزافزون انرژی در جهان، پایان‌پذیری منابع انرژی فسیلی و آلودگی ناشی از این سوخت‌ها، محققان بخش انرژی را به جستجوی فناوری‌هایی برای تبدیل انرژی با بازده بیشتر و آلودگی کمتر وادار کرده است. فناوری پیل‌های سوختی در این مورد می‌تواند راه‌گشا باشد. پیل‌های سوختی در سال‌های اخیر به‌عنوان یک سیستم تبدیل انرژی جدید مطرح شده است و هر روز جایگاهی برجسته‌تر و اهمیتی بیشتر را به خود اختصاص می‌دهند. یکی از مهم‌ترین چالش‌ها جهت تولید و توسعه‌ی این تکنولوژی، تولید غشاهای پلیمری جایگزین نفیون در پیل‌های سوختی پلیمری است. این مطالعه، با هدف تهیه غشاهای پلی اتر سولفونی به‌عنوان غشای تبادل پروتونی به‌منظور جایگزینی نفیون در پیل‌های سوختی انجام شد. در همین راستا در این پژوهش ابتدا سنتز مونومر سولفونه طی واکنش الکترون‌دوستی مونومر دی‌هالید در دستور کار قرار گرفت. آزمون شناسایی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدروژن (^1HNMR) سنتز موفقیت‌آمیز مونومر سولفونه را تأیید کرد. سپس به سنتز کوپلی‌اترسولفون‌های سولفونه با درصدهای سولفوناسیون ۳۵٪، ۴۰٪ و ۴۵ ٪ طی واکنش پلیمریزاسیون تراکمی جانشینی هسته‌دوستی دی هالید، دی هالید سولفونه و دی ال پرداخته شد. در ادامه اندازه‌گیری‌های خواص مکانیکی، ویسکوزیته ذاتی، جذب آب، ظرفیت تبادل یون و هدایت پروتون به‌عنوان ارزیابی اولیه انجام شد و غشا با درصد سولفوناسیون ۴۰٪ برای قرارگیری در محیط پیل سوختی و مطالعه‌ی عملکرد، نتایج مطلوب نشان داد.

واژه‌های کلیدی: *غشای پلیمری، پیل سوختی پلیمری، سنتز، درصد سولفوناسیون، پلی اتر سولفون*

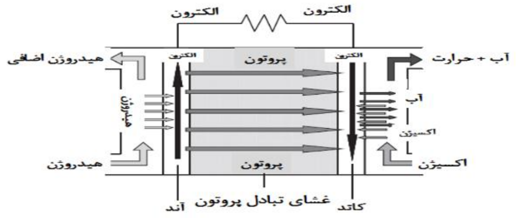
مقدمه

اساس زندگی جوامع امروزی منابع محدود انرژی فسیلی هستند. باوجوداینکه کشور ما از حیث منابع سوخت‌های فسیلی، کشوری غنی به شمار می‌رود؛ اما این منابع جاودانه نبوده و در حال اتمام هستند. ازاین‌رو تلاش برای یافتن منبعی جایگزین جهت تولید انرژی در کشور ما و البته در دنیای امروز امری بسیار ضروری است. گرم شدن کره‌ی زمین، تغییرات آب و هوایی، ذوب شدن یخ‌ها، آلودگی هوا، بالا آمدن سطح دریاها، باران‌های اسیدی، تخلیه‌ی گاز اوزون، آلودگی ناشی از نشت نفت، تخریب زمین‌های کشاورزی و جنگل‌ها توسط استخراج سطحی زغال‌سنگ ازجمله اثرات زیست‌محیطی حاصل از استفاده از این سوخت‌های فسیلی است.

* نویسنده مسئول : S.Mehdipour@ippi.ac.ir

در اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰ سیستم انرژی هیدروژنی به‌عنوان راه‌حلی مناسب برای مشکلات ارائه شد و قرن حاضر، آغاز انتقال به اقتصاد هیدروژنی شده است. هیدروژن به‌عنوان یک حامل انرژی مهم، سبک‌ترین، پربازده‌ترین و پاک‌ترین سوخت‌ها است و یکی از کاربردهای آن تولید الکتریسیته از طریق فرآیند الکتروشیمیایی به‌وسیله‌ی پیل‌های سوختی است. هم‌چنین تکنولوژی‌های بر پایه‌ی غشاء نقش حیاتی در پاسخ به نیازهای روزافزون آب و انرژی دارند. قابلیت کاربرد پیل‌های سوختی تقریباً در هر وسیله یا دستگاه مصرف‌کننده‌ی انرژی از نیروگاه برق تا ماشین، مصارف خانگی، رایانه‌های لپ‌تاپ و گوشی‌های همراه وجود دارد. [۱]

شکل ۱ یک پیل سوختی هیدروژن- اکسیژن را نشان می‌دهد که از دو الکترود درون الکترولیت تشکیل شده است [۲] و [۳]. غشای یک پیل سوختی قلب این دستگاه است و وظیفه انتقال پروتون و تولید جریان الکتریکی را بر عهده دارد. غشای پلیمری رایج نفیون با هدایت و خواص مکانیکی منحصربه‌فرد با محدودیت‌هایی ازجمله هزینه‌ی بالای تولید، دمای انتقال شیشه‌ای پایین، نفوذ متانول در پیل‌های سوختی متانول مستقیم، هیدراته شدن در دمای بالای ۸۰°C و رطوبت کمتر از ۱۰۰٪ روبرو می‌باشد [۴]. ازاین‌رو تلاش‌های بسیار گسترده‌ای توسط محققان سراسر دنیا در زمینه یافتن بهترین جایگزین برای غشاهای نفیونی صورت گرفته است و همچنان ادامه دارد. در این راستا در این پژوهش به سنتز و بررسی ارتباط ساختار مورد استفاده و درجه سولفوناسیون بر خواص کوپلی‌اترسولفون



سولفونه جهت انتخاب نمونه‌ی بهینه برای کاربری به‌عنوان غشای پیل سوختی هیدروژنی پرداخته شد.

شکل ۱. سازوکار عملکرد پیل سوختی هیدروژنی با غشای پلیمری

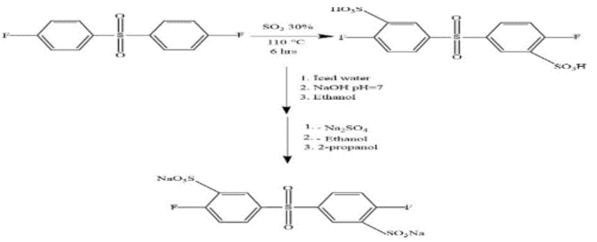
۱- بخش تجربی

۱-۱- مواد، واکنشگرها و حلال‌ها

بیس-(۴- فلوئورو فنیل سولفون)؛ BFPS، بیس-(۴-هیدروکسی فنیل سولفید) از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شدند این مونومرها بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. سولفوریک اسید غلیظ ،سولفوریک اسید دود کننده ،پتاسیم کربنات، سدیم هیدروکسید، دی متیل استامید خشک (anhydrous DMAc)، تولوئن خشک، ۲-پروپانول و اتانول از شرکت مرک خریداری شدند.

۱-۲- سنتز مونومر سولفونه

مقدار ۵/۸ گرم از بیس-(۴- فلوئورو فنیل سولفون) درون یک بالن دو دهانه مجهز به همزن، دماسنج و جو نیتروژن ریخته شد. سپس به آن مقدار ۱۲ میلی‌لیتر سولفوریک اسید دود کننده (SO_3 ۳۰٪) اضافه شد. این مخلوط تا دمای ۱۱۰ درجه سانتی-گراد حرارت داده شد. واکنش به مدت ۶ ساعت ادامه یافت. سپس محصول واکنش تا دمای اتاق سرد شد و محتویات بالن درون ۲۰۰ میلی‌لیتر آب و یخ ریخته شد و به‌وسیله‌ی محلول ۶ نرمال NaOH خنثی شد (pH~۶-۷). در مرحله بعد مخلوط خنثی درون مقادیر اضافی از اتانول ریخته شد و رسوب Na_2SO_4 به‌دست‌آمده صاف شد. اتانول باقی‌مانده در محلول زیر صافی به روش تقطیر خارج شد. مقادیر اضافی از حلال ۲-پروپانول به محلول باقی‌مانده از تقطیر اتانول اضافه شد و مونومر سولفونه رسوب داده شد. درنهایت sBFPS به‌دست‌آمده درون آون خلأ و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. شمایی از سنتز مونومر سولفونه در شکل ۲ نشان داده

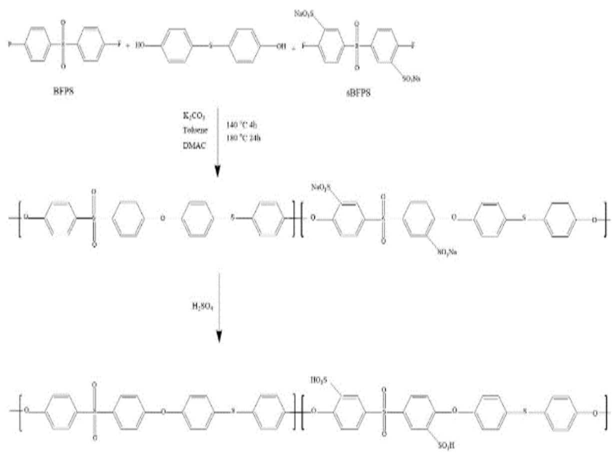


شده است.

شکل ۲. واکنش سنتز مونومر سولفونه‌ی sBFPS

۳-۱- سنتز کوپلی‌اترسولفون سولفونه

به‌منظور سنتز کوپلی‌اترسولفون سولفونه رندوم بر پایه بیس-(۴-هیدروکسی فنیل سولفید)، BFPS و sBFPS ابتدا مخلوطی متشکل از ۱/۳۳۶۳ گرم (۶ میلی مول) بیس-(۴-هیدروکسی فنیل سولفید)، ۰/۸۴۷۵ گرم (۳/۶ میلی مول) BFPS و ۱/۲۴۹۸ گرم (۲/۴ میلی مول) sBFPS به‌اضافه ۱/۰۴۷۰ گرم (۷/۵ میلی مول) پتاسیم کربنات به بالنی مجهز به رابط دین استارک، مبرد و ورودی نیتروژن افزوده شد. سپس ۱۴ میلی‌لیتر حلال DMAC و ۷ میلی‌لیتر حلال تولوئن به‌عنوان عامل ایجاد آزئوتروپ به این مخلوط اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از آن دما به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و واکنش تا زمان دستیابی به مخلوطی ویسکوز ادامه پیدا کرد. محلول ویسکوز کوپلیمر تشکیل شده پس از سرد شدن برای حذف حلال، این مخلوط روی شیشه ریخته شد. پلیمر تشکیل شده به مدت یک‌شب و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد درون آب دیونیزه به هم خورد تا نمک های باقی‌مانده و محلول در آب از آن خارج شوند. درنهایت کوپلیمر تشکیل شده به مدت ۱۲ ساعت درون آون



خلأ و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. به همین ترتیب کو پلی اتر سولفون سولفونه با درصد سولفوناسیون مختلف سنتز شد. شماتیک واکنش کوپلیمریزاسیون در شکل ۳ نشان داده شده است.

شکل ۳. واکنش سنتز کوپلی اتر سولفون

۲- آزمون‌ها و اندازه‌گیری‌ها

۲-۱- شناسایی ساختار

شناسایی ساختار های سنتز شده به‌وسیله آزمون رزونانس مغناطیسی هسته تبدیل فوریه ^{1}H NMR انجام شد و طیف نمونه‌ها در حلال DMSO-d_6 ثبت شد. از آزمون طیف سنجی مادون قرمز نیز برای شناسایی استفاده گردید. آنالیز عنصری نیز تایید کننده ساختار های تهیه شده بود.

۲-۲- خواص مکانیکی

استحکام مکانیکی غشاهای تهیه‌شده از پلی اتر سولفون‌های سولفونه با استفاده از آزمون کشش مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون در دمای محیط انجام شد. آزمون با سرعت ۵ میلی‌متر بر دقیقه و تحت شرایط ذکر شده در استاندارد ASTM-D 882 برای فیلم‌های پلیمری انجام شد. حداقل سه نمونه به شکل مستطیل به ابعاد ۶۰mm ×۱۰mm برای هر اندازه‌گیری استفاده شد [۵].

۲-۳- تهیه‌ی غشاء از پلیمرهای سنتز شده

برای تهیه‌ی غشا از روش قالب‌ریزی محلول استفاده شد. در این روش از محلول ۲۰ ٪ وزنی- حجمی پلیمر در حلال DMAC استفاده شد. قالب‌گیری روی شیشه با استفاده از فیلم کش انجام شد. پس از حذف حلال، غشای موردنظر تهیه شد. در قدم بعدی، غشاهای تهیه شده برای اسیدی شدن گروه‌های سولفونات موجود که به‌صورت نمک پتاسیم در پلیمر وجود داشتند، درون محلول ۱ مولار سولفوریک اسید به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. سپس غشاها به‌وسیله غوطه‌ورسازی در آب دیونیزه به مدت ۲۴ ساعت شسته شدند. در طول این مدت چند

بار آب دیونیزه تعویض شد. غشاهای به‌دست‌آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خلأ خشک شدند. همه غشاهای قالب‌گیری شده به این روش منعطف و شفاف بودند و ضخامتی در حدود ۵۰- ۷۰ میکرومتر داشتند.

۲-۴- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یون (IEC)

اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی غشاها از طریق روش تیتراسیون انجام شد. به‌این‌ترتیب میزان ۰/۰۶ گرم از هر نمونه به مدت ۲۴ ساعت درون محلول NaCl به غلظت ۲ مولار غوطه‌ور شد. به این منظور همه یون‌های H^+ با یون‌های Na^+ جایگزین شدند. در مرحله بعد یون‌های H^+ آزادشده در محلول به‌وسیله محلول NaOH به غلظت ۰/۰۱ مولار تیتر شدند. از فنول فتالئین به‌عنوان شناساگر استفاده شد. برای هر نمونه حداقل سه بار اندازه‌گیری انجام شد. درنهایت از معادله (۱) برای محاسبه میزان IEC استفاده شد:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{\text{weight of dry sample}} \quad (۱)$$

که در آن V_{NaOH} و M_{NaOH} به ترتیب حجم و غلظت محلول NaOH است.

۲-۵- اندازه‌گیری جذب آب

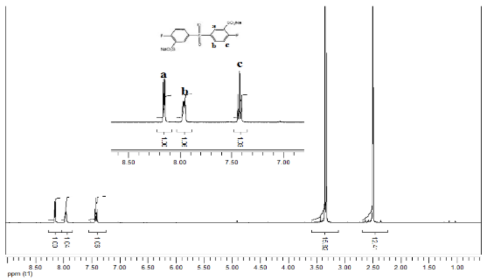
برای اندازه‌گیری جذب آب نمونه‌ها طبق رابطه‌ی (۲) از وزن نمونه‌ها در حالت خشک و تر (در مدت زمان معین) استفاده شد.

$$water \quad absorption(\%) = \frac{W_{dry} - W_{wet}}{W_{dry}} \times 100 \quad (۲)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز مونومر سولفونه

خلوص و ساختار مونومر سولفونه به‌دست‌آمده با استفاده از طیف‌سنجی ^1H NMR تأیید شد (شکل ۴). پیک‌های مشخصه گروه‌های اسیدی بر روی طیف نشان داده‌شده‌اند و عدم وجود

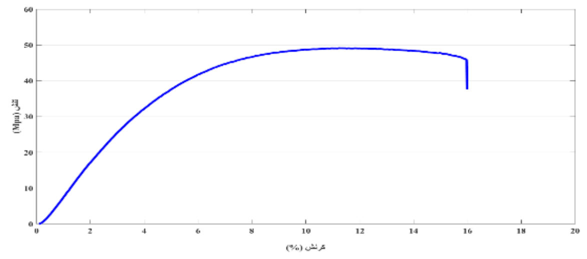


پیک‌های اضافی نشان‌دهنده خلوص مونومر به‌دست‌آمده است.

شکل ٤- طیف ^1H NMR مربوط به مونومر سولفونه sBFPS

۳-۲- خواص مکانیکی

پس از تهیه غشاهای مناسب و بدون نقص از پلیمرهای سنتز شده، آزمون کشش بر روی غشاهای به‌دست‌آمده انجام شد [۶] . برای مطالعه‌ی مقاومت کششی نمونه‌های به‌دست‌آمده، منحنی‌های تنش- کرنش غشاها در دمای محیط و در حالت خشک با ۳ بار تکرار آزمون به دست آمد. غشاهای ساخته‌شده با درصد سولفونه بالاتر خواص مکانیکی بهتری نشان می‌دهند

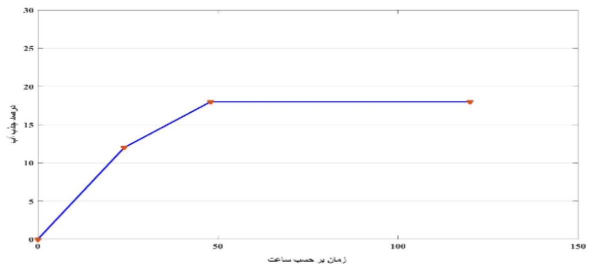


درصورتی‌که ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۵ نمونه با درصد سولفوناسیون ۴۰٪ بالاترین استحکام کششی را نشان داد. این نمونه به‌عنوان نمونه‌ی بهینه در آزمون کشش انتخاب شد.

شکل ٥. منحنی تنش-کرنش غشای پلی اتر سولفون سولفونه

۳-۳- جذب آب

مطابق شکل ۶ افزایش گروه‌های سولفونیک اسیدی سبب افزایش مقدار جذب آب می‌شود، این امر به دلیل افزایش آب‌دوستی پلیمرها با افزایش میزان مونومر سولفونه است. میزان



جذب آب این غشا ۱۷٪ است که در مقایسه با غشاهای نفیونی با جذب آب حدود ۳۰٪ ، مقدار قابل قبولی است. برای مطالعه‌ی مقدار جذب آب بلند مدت ، این آزمون به مدت یک ماه ادامه یافت. تغییر محسوس و قابل‌توجهی در میزان جذب آب غشا رخ نداد که نشان‌دهنده پایداری مناسب غشاها در محیط مرطوب بود.

شکل ٦. منحنی درصد جذب آب برحسب ساعت

۳-۴- ظرفیت تبادل یون

مطابق جدول ۱ اندازه‌گیری IEC نشان داد همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش گروه‌های سولفونیک اسیدی بر روی زنجیره کو پلیمرها، IEC نیز افزایش پیدا می‌کند که به‌سادگی به علت افزایش گروه‌های یونی موجود در زنجیر پلیمر است.

۳-۵- هدایت پروتون

هدایت پروتونی غشا تهیه شده به‌وسیله طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۲۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد موردمطالعه قرار گرفت (شکل ۷). در جدول ۱ همان‌گونه که انتظار می‌رفت افزایش درجه سولفوناسیون هدایت پروتونی را افزایش داد که به علت افزایش ظرفیت تبادل یونی غشا این نتیجه حاصل شد. هدایت پروتونی همه غشاها در دمای بالا بیشتر بود که این موضوع به دلیل انرژی بیشتر یون‌های هدایت‌کننده در دماهای بالا و همین‌طور مقاومت کمتر غشا در این دماها رخ می‌دهد.

شکل۷. سل ساخته شده برای اندازه گیری هدایت پروتون

جدول ۱. هدایت پروتونی و ظرفیت تبادل یونی غشاء تهیه شده

نام پلیمر	درصد سولفوناسیون (٪)	ظرفیت تبادل یون (meq/mol)	هدایت پروتون (s/cm)
F ۴۰	٪۴۰	۱/۲۷۵	۰/۱۵۵ (۸۰ °C) ۰/۰۸۱(۲۵°C)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش سه سری کوپلیمر سولفونه تصادفی پلی-اتر سولفونی با درصد سولفونه‌های ۳۵٪، ۴۰٪ و ۴۵٪ طی واکنش پلیمریزاسیون تراکمی با تنظیم دقیق استوکیومتری واکنش برای دست‌یابی به پلیمر با جرم مولکولی مناسب سنتز شدند. از آزمون ^{1}H NMR برای تأیید ساختار شیمیایی مونومر سولفونه‌ی سنتز شده استفاده شد. ارزیابی خواص مکانیکی غشاها توسط آزمون کشش و هم‌چنین امکان تهیه‌ی غشای منعطف از پلیمرها نشان‌دهنده دست‌یابی به پلیمر با جرم مولکولی مناسب بود. نتایج نشان دادند که غشاهای ساخته شده با درصد سولفونه بالاتر جذب آب، IEC، هدایت پروتونی و خواص مکانیکی بهتری نشان می‌دهند. درنهایت طبق نتایج به‌دست‌آمده غشاء با درصد سولفوناسیون ۴۰٪ به‌عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب شد و مشخص شد که خواص بدست آمده با نفیون تجاری قابل مقایسه می باشد.

منابع

[1] Srensen, B., et al., Renewable energy focus handbook. 2009.

[2] Baker, R.W. and U.b. Staff, Membrane technology. Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000.

[3] Sørensen, B., Breeze, P., Suppes, G. J., El Bassam, N., Silveira, S., Yang, S. T., … & Broussely, M. (2008). Renewable energy focus handbook. Academic Press.

[4] Alberti G, Casciola M, "Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects". Solid State Ionics, 145(1), 3-16, 2001.

[5] Oroujzadeh, M., Mehdipour-Ataei, S., & Esfandeh, M. (2015). Proton exchange membranes with microphase separated structure from dual electrospun poly (ether ketone) mats: producing ionic paths in a hydrophobic matrix. Chemical Engineering Journal, 269, 212-220

[6] Devi, A. U., Muthumeenal, A., Sabarathinam, R. M., & Nagendran, A. (2017). Fabrication and electrochemical properties of SPVdF-co-HFP/SPES blend proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. Renewable Energy, 102, 258-265.

Preparation and characterization of new types of polysulfones with potential application as fuel cell membrane

Zahra Salahshouri, Shahram Mehdipour-Ataei*, Samal Babanzadeh
Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI)

Abstract

The increasing consumption of energy in the world, the ending of fossil energy sources, and pollution from these fuels, have pushed researchers of the energy sector to look for technologies to convert energy with more efficiency and less pollution. The fuel cell can be a good solution. Fuel cells have been introduced in recent years as a new energy conversion system and every day, they place in a more prominent position and get more importance. One of the most important challenges for the production and development of this technology is the production of polymeric membranes instead of Nafion in the polymeric fuel cells. The aim of this study was to provide poly(ether sulfone) membranes as proton exchange membrane to replace Nafion in fuel cells. In this study, the synthesis of sulfonated monomer was done via electrophilic aromatic sulfonation reaction of dihalide monomer. The ^{1}HNMR spectroscopy confirmed the structure and purity of synthesized sulfonated monomer. Then synthesis of sulfonated poly (arylene ether sulfone)s with 35%, 40% and 45 wt% degree of sulfonation were achieved via condensation polymerization reaction of dihalide, sulfonated dihalide, and diol. Eventually measurements of mechanical properties, intrinsic viscosity, water uptake, ion exchange capacity and proton conductivity were performed as initial evaluation and membrane with 40% sulfonation for placement in fuel cell environment and performance study showed favorable results.

Keywords: polymer membrane, fuel cell, synthesis, degree of sulfonation, copolymer

*Corresponding author: S.Mehdipour@ippi.ac.ir

تهیه، شناسایی و بررسی خواص غشاهای پلی (آریلن اتر سولفونی) جهت کاربرد در نمک زدایی از آب

زهرا استوار، سامال بابان‌زاده*، شهرام مهدی‌پور عطایی
تهران - کیلومتر ۱۵ اتوبان کرج - بلوار پژوهش - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده

با توجه به محدود بودن منابع آبی و تغییرات آب وهوا، فناوری تصفیه آب توسط غشاها توجه زیادی را به خود جلب کرده است.یکی از مهم ترین چالش ها جهت تولید و توسعه ی این فناوری، بهبود عملکرد غشاهای پلیمری جهت تصفیه و نمک زدایی از آب است.بنابراین هدف از اجرای این پژوهش سنتز و شناسایی غشاهای پلی(آریلن اتر سولفونی) است که ضمن داشتن پایداری حرارتی، خواص مکانیکی وشیمیایی مناسب، قابلیت استفاده به صورت غشا جهت شیرین سازی آب را نیز داشته باشد. در این راستا با استفاده از واکنش پلیمریزاسیون تراکمی بیس(۴- هیدروکسی فنیل) سولفید و بیس(۴- کلروفنیل) سولفون ، در حضور پتاسیم کلسیم و حلال دی متیل استامید، پلیمر پلی(آریلن اتر سولفون) سنتز شد. از آزمون های FT-IR و ^{1}H-NMR جهت تایید ساختار پلیمر سنتزی استفاده شد.در ادامه از پلیمر سنتز شده غشاهای متراکم تهیه گردید. آزمون هایGPC، DSC ، استحکام کششی و جذب آب جهت بررسی رشد وزن مولکولی، رفتار حرارتی، خواص مکانیکی و میزان آبدوستی نمونه های سنتز شده استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی غشاهای متراکم تهیه شده از آزمون FE-SEM استفاده شد. در نهایت تست عملکردی از غشا بهینه تهیه شده در سیستم فیلتراسیون جریان متقاطع انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده از غشاهای با غلظت بهینه (۱۰٪ وزنی)خواص قابل مقایسه ای با پلیمر تجاری اولتراسون S خریداری‌شده از شرکت BASF نشان داد.

واژه‌های کلیدی: *غشای پلیمری، پلی(آریلن اتر سولفون)،نمک زدایی از آب، شار آب*

مقدمه

امروزه فناوری های غشایی از جایگاه و کاربرد وسیعی در صنایع مختلف برخوردارند. فناوری غشایی یکی از روش های جداسازی است که به دلیل دوستدار محیط زیست بودن، صرف انرژی پایین و خواص مناسب جداسازی بسیار مورد توجه است. یکی از مشکلات جهانی،آلودگی و کمبود منابع آبی قابل شرب است که توسط پساب های شهری، صنعتی و کشاورزی آلوده می شوند. فناوری های غشایی می تواند نقش کلیدی در خالص سازی و شیرین سازی آب ایفا کند. با توجه به اینکه مصرف انرژی نیزازاهمیت ویژه ای برخوردار است، فناوری های غشایی در مقایسه با سایر روش های تصفیه آب نظیر روش های حرارتی، انرژی کمتری مصرف می کنند و هم چنین بازده بالاتری نیز نسبت به روش حرارتی دارند[۱-۲] . پلی سولفون ها یکی از مهم ترین مواد پلیمری هستند که به طور گسترده در

* نویسنده مسئول: s.babanzadeh@ippi.ac.ir

بحث جداسازی مورد استفاده قرار می گیرند. غشا های پلی سولفون پایداری هیدرولیزی،گرمایی، اکسایشی و خواص مکانیکی خوبی از خود نشان داده اند. مجموعه ای از عوامل نظیرترکیب(غلظت، حلال، افزودنی) و دمای محلول پلی اتر سولفون، غیرحلال یا مخلوطی ازغیرحلالها و حمام انعقاد، محیط و غیره روی ساختار نهایی غشا تأثیر دارد. از غشا های پلی سولفون جهت نمک زدایی از آب استفاده می شود. این غشاها توانایی جداسازی را تاحدود ۹۹/۸٪ دارند. با توجه به ساختار پلی سولفون ها و خواص مناسب آن ها،استفاده از آن ها در دمای بالا و بازه ی PH گسترده امکان پذیر است، در حالی که در نمونه های مشابه از جنس سلولز استات و یا پلی آمید،چنین امکانی وجود ندارد[۳]. در سال های اخیر روی ساختار این غشا ها در جهت افزایش آب دوستی،شارو بهبود گزینش پذیری آن، مطالعات زیادی صورت گرفته است.

۱- بخش تجربی

۱-۱- مواد، واکنشگرها و حلال‌ها

منومرها شامل بیس(۴- کلروفنیل) سولفون با درجه خلوص ۹۸٪ وبیس(۴- هیدروکسی فنیل) سولفید با خلوص ۹۸٪ ازشرکت مرک تهیه شدند. این منومر ها پیش از استفاده در آون خلاء در دمای ۸۰°C خشک شدند. واکنشگرها شامل پتاسیم کربنات از شرکت مرک و با درجه خلوص ۹۹٪ تهیه شد و به عنوان باز ضعیف مورداستفاده قرار گرفت و پیش از استفاده به مدت یک شبانه روز در آون خلا در دمای ۱۰۰°C خشک شد. N،N-دی متیل استامید(DMAc) بعنوان حلال در واکنش پلیمریزاسیون بین منومرها و تهیه محلول‌های پلیمری جهت تهیه غشاء استفاده شد. همچنین از حلال تولوئن جهت خروج آب از سامانه واکنش از طریق ایجاد آزئوتروپ با آب و همچنین جهت خالص سازی مونومربیس (۴-کلروفنیل سولفون) استفاده شد.

۱-۲- سنتز پلیمر پلی (آریلن اتر سولفونی)

مقادیر ۶ میلی مول بیس(۴- هیدروکسی فنیل) سولفید، ۶ میلی مول بیس(۴- کلروفنیل) سولفون و ۳/۵۱۸ گرم پتاسیم کربنات به بالن سه دهانه‌ای مجهز به ورودی نیتروژن، رابط دین‌استارک، و دماسنج اضافه شد. ۲۵ میلی‌لیترDMAc خشک به‌عنوان حلال واکنش و ۱۰ میلی‌لیترتولوئن به‌عنوان حلال آزئوتروپ دهنده نیز به مخلوط اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پس‌ازآن دما به ۱۷۰ درجه سانتی‌گرادافزایش یافت و واکنش به مدت ۴۲ ساعت دیگر در این دما ادامه یافت تا محلول پلیمری ویسکوز حاصل شود. آنگاه محلول تا دمای محیط سرد شد و مخلوط به‌دست‌آمده به‌آرامی درون آب مقطر اضافه شد و رسوب پلیمری حاصل جمع‌آوری شد. پلیمر حاصل به مدت یک‌شبانه روز در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد درون آب مقطر به هم خورد تا نمک‌های اضافی از آن خارج و پلیمر عاری از حلال شود.

۱-۳- تهیه غشا متراکم از پلیمرسنتز ی

محلول پلیمری با غلظت های ۵٪ وزنی و۱۰٪ وزنی از پلیمر سنتزی و پلیمر تجاری Ultrason S در حلال دی متیل استامید تهیه شد. برای تهیه غشاهای متراکم محلول پلیمری با فیلم کش بر روی شیشه تخت و تمیز، کشیده شد. سپس به مدت ۶ ساعت در آون با دمای ۷۰-۶۰ درجه سانتی گراد گذاشته شدند و در نهایت جهت اطمینان از خروج کامل حلال، غشاهای به دست آمده در آب غوطه ور شدند. بدین ترتیب غشاهای پلیمری متراکمی با ضخامت ۵۰-۴۰ میکرومتر تهیه شدند.

۲- آزمون‌ها و اندازه‌گیری‌ها

۲-۱- شناسایی ساختار

شناسایی ساختار پلیمر سنتز شده به‌وسیله ^{1}H-NMR (در حلال $DMSO-d_6$) و FT-IR انجام شد.

۲-۲- اندازه گیری خواص مکانیکی

استحکام مکانیکی غشاهای تهیه‌شده با استفاده از آزمون استحکام کششی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون با سرعت ۵ میلی‌متر بر دقیقه و تحت شرایط ذکر شده در استاندارد ASTM-D 882 برای فیلم‌های پلیمری انجام شد. حداقل سه نمونه به شکل مستطیل به ابعاد mm×۱۰mm ۶۰ برای هر اندازه‌گیری استفاده شد.

۲-۳- اندازه‌گیری جذب آب

برای اندازه‌گیری جذب آب نمونه‌ها طبق معادله (۱) از وزن نمونه‌ها در حالت خشک و تر (در مدت زمان معین) استفاده شد.

$$water\ absorption\ (\%) = (W_w - W_d)/W_d * 100 \quad (۱)$$

که در آن W_w و W_d به ترتیب وزن نمونه در حالت خشک و در حالت تر هستند.

۲-۴- اندازه گیری جرم مولکولی پلیمر سنتزی

جرم مولکولی پلیمرسنتزی در حلال THFبا استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی تعیین گردید.

۲-۵- خواص حرارتی پلیمر سنتزی

پایداری حرارتی و رفتار حرارتی پلیمر سنتزی به ترتیب با TGA وDSC در اتمسفر هوا با سرعت حرارت دهی ۱۰C/min مطالعه شد.

۲-۶- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبش- FE-SEM)

به منظور بررسی مورفولوژی غشاهای تهیه شده از آزمون SEM استفاده شد.

۲-۷- بررسی عملکرد غشا

عملکرد غشا اسمز معکوس در یک سیستم جریان متقاطع مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی شار آب از میان غشا، از آب مقطر به‌عنوان خوراک در سیستم استفاده گردید. با اندازه‌گیری حجم آب در زمان های متفات و فشارمعین میزان شار آب نفوذ کرده با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد.

$$J = \frac{V}{A*\Delta t} \quad (۲)$$

در این رابطه (J) شار آب ، (V) حجم آب نفوذ کرده ،(A) سطح ویژه غشا ، (Δt) زمان نفوذ می باشد.

۲-۸- تعیین میزان نفوذ پذیری نمک

میزان نفوذپذیری نمک(P_S) با استفاده از یک سل غشایی اندازه گیری شد. سل دهنده با محلول NaCl یک مولار و سل پذیرنده با آب دیونیزه پر می شود و از مگنت جهت هموزن کردن محلول ها استفاده می شود. میزان نفوذ پذیری نمک در دمای محیط و فشار اتمسفر و با استفاده از معادله (۳) اندازه گیری شد [۴].

$$P_S\, t = -\frac{V_R*L}{2A}\, ln\left[1 - \frac{2C_R^{[t]}}{C_D^{[0]}}\right] \quad (۳)$$

میزان نفوذپذیری نمک(P_S)؛ زمان(t)؛ حجم سل غشایی(V_R)؛ ضخامت غشا(L)؛ مساحت غشا(A)؛ غلظت آب مقطر در هر لحظه($C_R^{[t]}$)، غلظت آب نمک در لحظه اول($C_D^{[0]}$) میباشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-تهیه و شناسایی پلیمر پلی (آریلن اتر سولفونی)

پلیمر پلی (آریلن اتر سولفونی) از طریق واکنش پلیمریزاسیون تراکمی بیس(۴-هیدروکسی فنیل) سولفید و بیس(۴-کلروفنیل) سولفون با نسبت مولی برابر تهیه شد. ساختار پلیمر سنتزی با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR و ^{1}H-NMR تأیید شد.

۳-۲- تعیین جرم مولکولی پلیمر سنتزی

در جدول ۱ اعداد مربوط به متوسط عددی جرم مولکولی(M_n)، متوسط وزنی جرم مولکولی(M_w) و (M_w/M_n) آورده شده است .این اطلاعات نشاندهنده این‌است که پلیمر سنتز شده (A) از جرم مولکولی متناسب و قابل مقایسه با نمونه تجاری برخوردار است و این جرم مولکولی منجر به تشکیل فیلم با خواص مطلوب خواهد شد.

نمونه	M_n	M_w	PDI
A	۱۸۱۶۵	۶۷۰۰۰	۳/۷
Ultrason S	۱۶۲۱۶	۶۰۰۰۰	۳/۷

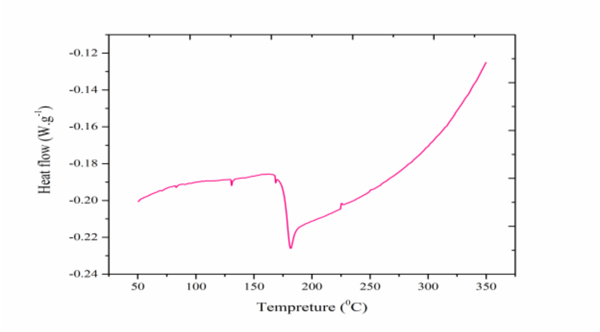
جدول ۱- داده های استخراج شده از کروماتوگرافی ژل تراوایی

۳-۳- آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

داده های آزمون های حرارتی در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که نمونه پلیمر جدید نسبت به نمونه تجاری Ultrason S از پایدار حرارتی بیشتری برخوردار است. مقادیر T_g حاصل از آزمون DSC نشان می‌دهدکه دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر سنتز شده (شکل۱) بالا و قابل مقایسه با نمونه تجاری است.

جدول۲- داده‌های استخراج‌شده از آزمون‌های حرارتی

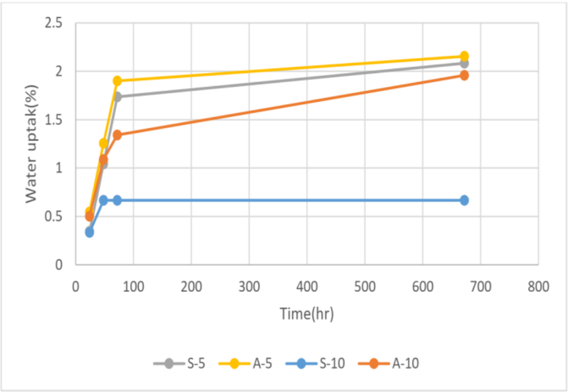
نمونه	$T_{10\%}$	T_g
A	۴۹۰	۱۸۵
Ultrason S	۳۲۰	۱۸۷



شکل ۱- منحنی DSC پلی(آریل اتر سولفون) سنتزی

۳-۴- جذب آب

تغییرات جذب آب بر حسب زمان برای نمونه های سنتزی و تجاری در شکل ۲ نشان داده شده است. نمونه سنتزی جذب آب قابل مقایسه با نمونه تجاری دارد.

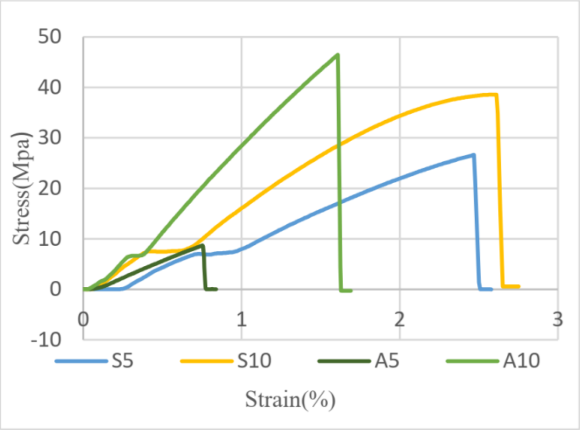


شکل ۲- تغییرات جذب آب بر حسب زمان برای نمونه های سنتزی و تجاری

۳-۵- بررسی خواص مکانیکی

جهت بررسی استحکام کششی از محلول های پلیمری با غلظت متفاوت(۵ و ۱۰ درصد) فیلم تهیه شد. نتایج نشان داد(شکل۳) که غشای A-10% به دلیل همبستگی بیشتر بین زنجیر های پلیمری استحکام کششی بالاتری در مقایسه با هم نمونه ۵ درصد

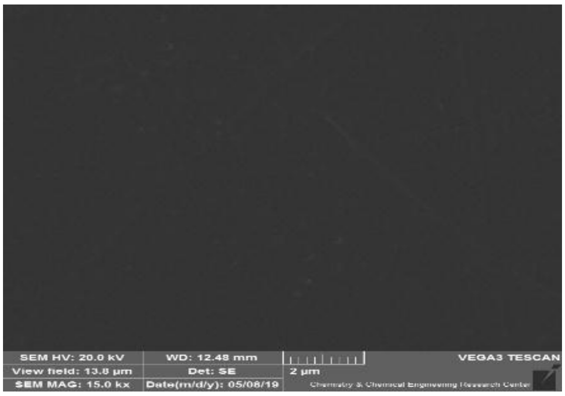
و هم نمونه تجاری (S) دارد لذا خواص مکانیکی قابل قبولی برای تولیدیک غشای شیرین‌سازی آب را دارا بوده و امکان انجام آزمون‌های عملکردی آن‌ها وجود دارد.



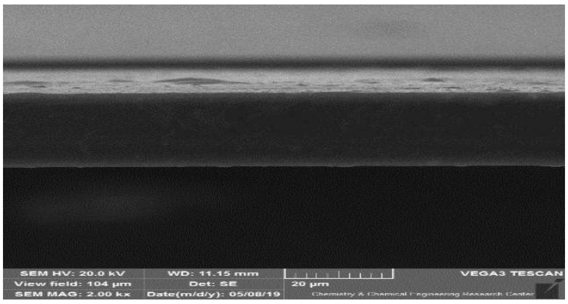
شکل ۳- نمودار تنش-کرنش پلیمرسنتزی و تجاری با غلظت های متفاوت

۳-۶- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی(FE- SEM)

همان‌طور که از تصاویر سطح و سطح مقطع نمونه A-10% (شکل ۴) مشاهده می‌شود، غشا تهیه شده کاملا یکنواخت و متراکم است و این لایه متراکم نقش مهمی را در انتقال مولکول های آب و طرد یون های نمک می تواند ایفا کند.



الف



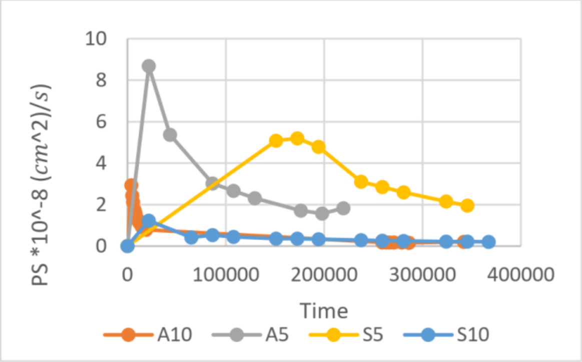
شکل٤-تصویر FE-SEM از سطح(الف) و سطح مقطع(ب) نمونه - A 10%

۳-۷- بررسی عملکرد غشا در انتقال مولکول های آب

جهت بررسی عملکرد غشا از محلول پلیمری ۱۰ درصد وزنی به روش حرارتی غشا یکنواخت متراکمی تهیه شد. غشا تهیه شده در سیستم فیلتراسیون جریان متقاطع مورد آزمون عملکردی قرار گرفتند. در شرایط عملیاتی ۱۵ بار و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و خوراک آب دیونیزه طبق معادله ۲ شار آب ۴۳۲.۳۵ $\frac{l}{m^2 \cdot h}$ به دست آمد.

۳-۸- بررسی نفوذپذیری نمک

میزان نفوذپذیری محاسبه شده از معادله ۳ بر حسب زمان برای غشای سنتزی و تجاری در شکل ۵ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که نمونه غشا تهیه شده از محلول با غلظت ۱۰ درصد میزان نفوذ پذیری نمک کمتری را در مقایسه با نمونه تجاری Ultrason S دارد.



شکل۵- نمودار میزان نفوذ پذیری نمک از غشاهای سنتزی و تجاری

نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام‌شده و نتایج حاصل از آزمون‌های مختلف در این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت نمونه پلی سولفون سنتز شده از واکنش تراکمی بین دو منومر دی هیدروکسی دی فنیل سولفید و دی کلرو دی فنیل سولفون خواص حرارتی، مکانیکی، جذب آب و شار آب و نفوذپذیری نمک مطلوبی در مقایسه با نمونه تجاری Ultrason S نشان داد.

منابع

[1] Srensen, B., et al., *Renewable energy focus handbook.***2009**.

[2] Wang Y., Chen KS., Mishler J., Chan Cho S., CordobesAdroher X., "A review of polymer electrolyte membrane Fuel Cell: Technology, applications, and needs on fundamental research", Applied. Energy., 88, 981-1007, **2011**.

[3] Baker, R.W. and U.b. Staff, *Membrane technology.* Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **2000**.

[4] Sørensen, B., Breeze, P., Suppes, G. J., El Bassam, N., Silveira, S., Yang, S. T., … &Broussely, M. (**2008**). Renewable energy focus handbook. Academic Press.

Preparation, characterization and properties of poly(arylene ether sulfone) membranes for application in water desalination

Zahra Ostovar, Samal Babanzadeh*, Shahram Mehdipour-Ataei
Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI)

Abstract

Due to limited water resources and climate changes, water treatment technology by the membranes has attracted much attention. One of the most important challenges for the production and development of this technology is the improvement of the performance of polymeric membranes for the purification and desalination of water. The purpose of this research is to synthesize and identify poly(arylene ether sulfone) membranes while having the appropriate thermal, mechanical, and chemical stability, can also be used in membranes for desalination water. From the condensation polymerization of bis(4-hydroxyphenyl) sulfide and bis(4-chlorophenyl) sulfone in the presence of potassium carbonate and dimethyl acetamide, the poly(arylene ether sulfone) were synthesized. FT-IR and H-NMR were used to confirm the structures. Then densed membranes were prepared from the polymers. GPC, DSC, tensile strength, and water uptake were performed to study the growth of molecular weight, thermal behaviour, mechanical properties, and hydrophilicity of the synthesized samples. For investigation of the morphology of the prepared densed membrane, FE-SEM test were used. Finally, the operation test was done for the optimized membrane via cross-flow filtration system. The results showed that membranes of optimum concentration (10 wt%) had comparable properties with commercially available Ultrason S polymers from BASF.

Keywords: polymeric membrane, poly(arylene ether sulfone), desalination, water flux

Corresponding author: s.babanzadeh@ippi.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

قوانین حاکم بر پلیمرهای حافظه دار و بهبود خواص آنها توسط کامپوزیت سازی

زهره زنگی‌آبادی، رضا فرجی،محمدجعفر هادیان فرد*

دانشگاه شیرا،شیراز،ایران.

چکیده

پلیمرهای حافظه‌دار، پلیمرهایی با بازده بالا هستند که با توجه به شرایط تغییر می‌کنند. چنین موادی می‌توانند به تعدادی از عوامل مانند دما، رطوبت و pH و طول موج یا شدت نور یا میدان مغناطیسی و الکتریکی که در آن قرار دارند حساس باشند. همچنین این پلیمرها، می‌توانند به روش‌های مختلف واکنش نشان دهند مانند تغییر در رنگ یا شفافیت. تبدیل شدن به رسانا، یا تغییر شکل. اغلب اوقات تغییرات اندک در محیط کافی هستند تا تغییرات بزرگی در ویژگی‌های پلیمرها به وجود آورند. پلیمرهای حافظه شکلی قابلیت به خاطر سپردن شکل اولیه و بازگشت به آن را حتی پس از تغییر شکل‌های نسبتا زیاد دارند. در ابتدا این پلیمرها به طور معمول فراورش می‌شوند تا شکل دائمی آنها مشخص شود. آنگاه با گرم کردن آنها تا بیش از دمای انتقال (T_g یا T_m) در اثر کار مکانیکی، شکل جدید دلخواهی می‌یابند که با کاهش دما به زیر دمای انتقال، این شکل جدید یا موقت می‌تواند حفظ شود. در این حالت، شکل دائمی در نمونه بالقوه ذخیره می‌شود، در حالی که شکل موقت نمونه به نمایش گذاشته شده است که این فرایند را برنامه ریزی می‌خوانند. گرم کردن مجدد پلیمر تا بیش از دمای انتقال باعث بازگشت آن به شکل دائمی ذخیره و ازبین رفتن شکل موقت می‌شود. این سازوکار می‌تواند با توجه به دمای انتقال پلیمر استفاده شده، کاربردهای اختصاصی داشته باشد. از جمله کاربردهای آن در صنعت پزشکی، هوا فضا، منسوجات، مهندسی، لیتوگرافی و محصولات خانگی و غیره می‌باشد.

واژه های کلیدی: *پلیمرهای حافظه دار، کامپوزیت، تغییر شکل، مدل سازی*

مقدمه

امروزه بشر همان طور که درصدد تخصصی‌تر کردن کارها و به کارگیری نیروی کار متخصص برای انجام امور است، به دنبال اختراع و تولید دستگاه‌ها و موادی است که قابلیت انجام کاری را به طور تخصصی و هوشمندانه داشته باشند. هم‌زمان با پیشرفت سایر شاخه‌های علم در این زمینه، دانشمندان پلیمر نیز به پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در زمینه پلیمرهای هوشمند با قابلیت‌ها و کاربردهای فراوانی دست یافته‌اند. اولین پلیمر حافظه‌دار در کمپانی شیمی CFD فرانسه در سال ۱۹۸۴میلادی با نام تجاری پلی‌نوربورن[1] تولید شد [۱].

۱– مواد حافظه شکلی و انواع آن

مواد با حافظه شکلی به دسته مواد بسیار هوشمند تعلق دارند که می‌توانند شکل اولیه خود را به خاطر بسپارند. این

[1] Polynorbornene

* نویسنده مسئول: hadianfa@shirazu.ac.ir

مواد شامل آلیاژهای حافظه شکلی[۲]، سرامیک‌های حافظه شکلی[۳]، ژل‌های حافظه شکلی[۴] و پلیمرهای حافظه شکلی[۵] هستند[۲]. مواد پلیمری به علت دانسیته پایین، مقاومت خوب در برابر خوردگی، قیمت نسبتا ارزان و دمای انتقالی پایین‌تر نسبت به فلزات و تعدد بیشتر روش‌های تحریک سبب گشته است که این مواد بیشترین کاربرد را در ساخت مواد هوشمند پلیمری داشته باشند. همچنین اثر حافظه شکلی در پلیمرهای حافظه شکلی در دمای پاسخ پایین امکان پذیر است، بنابراین در کاربردهای پزشکی و زیستی که استفاده از دمای بالا مجاز نیست، اهمیت به سزایی دارند[۳].

۱-۲- پلیمرهای حافظه‌دار

پلیمرهای حافظه شکل (SMPs) مواد پلیمری هستند که ممکن است از یک حالت تغییر شکل به شکل اصلی یا "پیکربندی دائمی" از طریق یک محرک خارجی بازگردانده شوند. راه‌های تحریک پلیمرهای حافظه‌دار شامل دما، میدان الکتریکی و مغناطیسی، نور، آب و تغییر pH می‌باشد[۴].

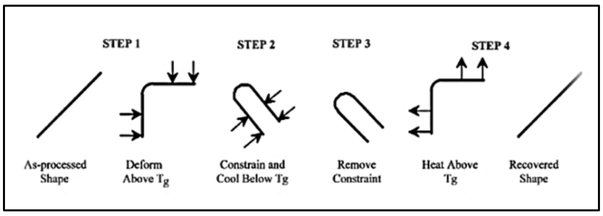
۱-۲-۱- ساختار پلیمرهای حافظه‌دار

ساختار پلیمرهای حافظه شکلی متشکل از دو قسمت سخت و نرم است و اسلوب حافظه شکلی حرارتی در پلیمرها، برپایه‌ی این نوع ساختار است. ناحیه سخت می‌تواند شامل ساختار بلوری، اتصالات عرضی فیزیکی) و اتصالات عرضی شیمیایی باشد. قسمت نرم نیز می‌تواند متشکل از نواحی بلوری یا آمورف باشد که مانند نوعی کلید عمل می‌کند و عامل اصلی ایجاد اثر حافظه شکلی است. درصورتی که دما به بالاتر از دمای انتقال بخش‌های کلید(نرم) افزایش یابد، این بخش‌ها منعطف خواهند شد و پلیمر به صورت الاستیک تغییر شکل خواهد داد. در دماهای بالاتر از دمای انتقال فاز نرم، با اعمال نیرو، پلیمر می‌تواند به راحتی دچار تغییر شکل شود و به شکل ثانویه درآید. با کاهش دما و اعمال نیروی لازم برای حفظ تغییر شکل اعمال شده، تحرک زنجیره‌ها کاهش یافته، بلورینگی در آن القا می‌شود و شکل ثانویه در نمونه تثبیت می‌گردد. یعنی حتی با حذف نیرو، نمونه شکل ثانویه‌ی خود را حفظ می‌کند. با افزایش مجدد دما به بالاتر از دمای انتقال بخش نرم، تحرک زنجیره‌ها افزایش می‌یابد و زنجیره‌ها تمایل به بازگشت به حالت اولیه پیدا می‌کنند، بنابراین شکل اولیه‌ی نمونه بازیابی می‌شود[۲،۵].

۲- اصول عملکردی پلیمرهای حافظه‌دار

۲-۱- سیکل ترمومکانیک پلیمرهای حافظه‌دار

سیکل ترمومکانیکی آلیاژ حافظه‌دار در شکل ۱ آورده شده است. بر اساس شکل در مرحله اول دما تا محدوده دمای شیشه‌ای افزایش داده شده و به طور همزمان نمونه نیرو اعمال شده است. در مرحله دوم و در حالی که نیرو بر روی ماده است، دما تا زیر دمای شیشه‌ای کاهش می‌یابد. در مرحله سوم نیرو را از روی نمونه برداشته و دما افزایش داده و در مرحله چهارم نمونه به شکل اولیه خودش بازمی‌گردد[۵].



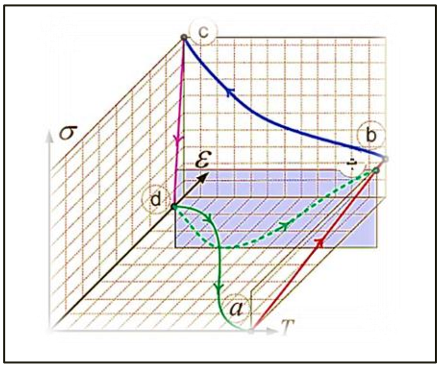
شکل ۱- رفتار ترمومکانیکی پلیمرهای حافظه دار[۵].

با توجه به شکل ۲، سیکل از نقطه a شروع می‌شود. در این وضعیت نمونه در یک حالت اولیه فاقد تنش و کرنش در دمای بالا قرار دارد. نمونه تحت بارگزاری کاملا مکانیکی قرار می‌گیرد و به نقطه b می‌رسد در این نقطه نمونه رفتار الاستیک

---

[2] Shape memory alloys
[3] Shape memory ceramics
[4] Shape memory gels
[5] Shape memory polymers

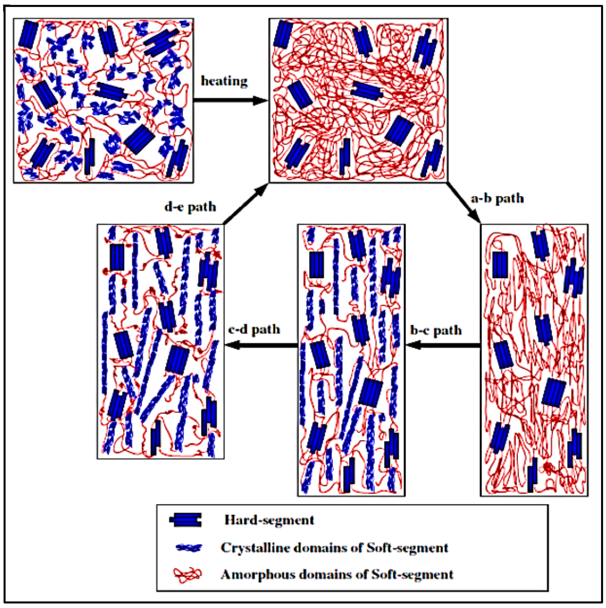
از خود بروز می‌دهد. با حفظ بارگزاری مکانیکی دما کاهش داده می‌شود. در حوالی دمای شیشه‌ای شدن، ماده تغییر رفتار داده و از فاز لاستیکی به فاز شیشه‌ای تبدیل می‌شود. در واقع رفتار ماده در دمای انتقال، ترکیبی از رفتار ماده در فاز لاستیکی و شیشه‌ای می‌باشد. حداکثر کاهش دما در نقطه c رخ می‌دهد و تغییر شکل ماده در نقطه c ذخیره می‌شود در این دما بارگزاری مکانیکی خارجی حذف شده و آهسته در نقطه d به صفر می‌رسد در این نقطه ماده در شکل موقت خود است. با افزایش دما، ماده شکل اولیه خود را به یاد آورده و به وضعیت اولیه(a) می‌رسد[۵].



شکل۲- سیکل تنش-کرنش- حرارت پلیمرهای حافظه دار[۵].

۲-۲- تغییرات ریزساختار پلیمرهای حافظه‌دار در حین حرارت‌دهی و افزایش طول

در هنگام بروز رفتار حافظه‌داری تغییرات ریزساختاری در ماده ایجاد می‌شود. طبق شکل ۳ در تصویر سمت چپ ریز ساختار شکل اولیه پلیمر حافظه‌دار آورده شده است. با اعمال حرارت (a-b) قسمت‌های کریستالی به قسمت‌های آمورف تبدیل می‌شوند و در همین حین با اعمال نیرو، قسمت‌های نرم کشیده می‌شوند و با کاهش دما (b-c) قسمت‌های کریستالی در جهت اعمال نیرو تشکیل می‌شوند. با حذف نیرو اعمال (c-d) مقداری از تغییر شکل به واسطه جهت‌گیری حوضه‌های کریستالی در ماده باقی می‌ماند. با اعمال حرارت (d-e) مجددا به شکل آمورف خود باز می گردد[۵،۶].



شکل ۳- ریزساختار پلیمر حافظه‌دار در حین بروز رفتار حافظه‌داری[٦].

۳ – مزایا و معایب پلیمرهای حافظه‌دار

به واسطه وجود مزیت‌هایی در پلیمرهای حافظه‌دار کاربردهای خاصی برای ین دسته مواد تعریف شده است که جمله این مزایا می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. اثر حافظه‌داری شکلی در تغییر فرم‌های زیاد
۲. روش‌های ساخت ارزان و مرسوم
۳. خاصیت زیست‌سازگاری
۴. قابلیت تطبیق دمای بازیابی
۵. نیروی لازم برای تحریک پلیمرهای حافظه‌دار به مراتب کمتر از آلیاژهای حافظه‌دار است[۷،۶،۸].

۴-۲- مدل‌های ارائه شده برای بررسی رفتار پلیمرهای حافظه‌دار

بررسی رفتاری پلیمرهای حافظه‌دار به صورت آزمایشگاهی- محدود به گستره کرنش‌های کوچک و به صورت یک بعدی از سال ۱۹۹۶ توسط توبوشی و همکارانش آغاز شد و بر این اساس، یک مدل ویسکوالاستیسیته خطی برمبنای نتایج

آزمایشگاهی ارائه شد[۹]. این مدل با افزودن اثرات دمایی به صورت کامل‌تر در سال ۲۰۰۰ توسط توبوشی و همکارانش ارائه گردید[۱۰]. لیو و همکارانش نیز در سالهای ۲۰۰۳ و ۲۰۰۴ نتایج آزمایشگاهی تک محوره را برای نوعی از پلیمرهای حافظه‌دار ارائه دادند[۱۱،۱۲]. همچنین در سال ۲۰۰۶ لیو و همکارانش مدلی سه بعدی را برمبنای تغییر فاز داخلی ارائه کردند که اولین مدل سه بعدی ارائه شده برای پلیمرهای حافظه‌دار بود. این مدل برای شرایط بارگذاری تک محوره اعتبارسنجی شده است و یکی از مدلهای پایه‌ای برای پلیمرهای حافظه‌دار می‌باشد به‌طوری که تعداد قابل توجهی از مدلهایی که پس از سال ۲۰۰۶ ارائه شده‌اند فرضیات اساسی این مدل را در بردارند[۱۳].

در سالهای ۲۰۱۲ و ۲۰۱۳ باغانی و همکارانش، به کمک ترمودینامیک محیطهای پیوسته، مدلی سه بعدی برای پیش‌بینی رفتار پلیمرهای حافظه‌دار در تغییر شکل‌های کوچک و بزرگ ارائه کردند .آنها با استفاده از روش اجزا محدود، رفتار چند سازه مختلف از جنس پلیمرهای حافظه‌دار را تحت بارگذاری‌های مختلف بررسی نمودند[۱۴-۱۶]. در زمینه بررسی سازه‌های پلیمری حافظه‌دار نیز مطالعات مختلفی در سال‌های اخیر انجام گرفته است .مسئله پیچش میله‌ای با مقطع مستطیلی توسط دیانی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ به صورت آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت[۱۷]. باغانی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ برای فنرهای مارپیچ کششی و فشاری ساخته شده از جنس پلیمرهای حافظه‌دار حل تحلیلی ارائه کردند و مسئله پیچش یک لوله استوانه‌ای و پیچش میله‌ای با مقطع مستطیلی را تحت بارگذاری‌های چرخه‌ای به روش اجزا محدود مورد بررسی قرار دادند[۱۸]. باغانی و همکاران در سال ۲۰۱۴ یک حل تحلیلی استاتیکی برای پلیمرهای حافظه دار با در نظر گرفتن تئوری تیر اویلر-برنولی ارائه نمودند[۱۹]. باغانی و طاهری همچنین حل ارائه شده را برای تیرهای کامپوزیتی پلیمری حافظه‌دار توسعه دادند[۲۰]. در سال ۲۰۱۳ گوش و همکارانش براساس مدل رفتاری ارائه شده توسط تئوری تیر اویلر-برنولی را برای تیرهای از جنس پلیمر حافظه‌دار توسعه دادند و المان تیر چهار درجه آزادی را نیز برای حل اجزا محدود آن معرفی کردند[۲۱]. باغانی و همکاران در سال ۲۰۱۷ براساس مدل ساختاری خود یک المان تیر چهار درجه آزادی را با استفاده از تئوری تیر اویلر- برنولی ارائه دادند [۲۲].

۵- طراحی پلیمرهای حافظه شکلی

چهار دسته کلی از SMP ها وجود دارند که براساس ماهیت اتصال عرضی و T_{trans} طبقه‌بندی می‌شوند[۱۱].

۱- گرماسخت‌های بی شکل
۲- گرماسخت‌های نیمه‌بلوری
۳- الاستومرهای گرمانرم بی شکل
۴- الاستومرهای گرمانرم نیمه‌بلوری[۱۱].

۵-۱- معرفی چهار دسته‌های SMP

۵-۱-۱- گرما سخت‌های بی‌شکل

اولین دسته SMP ها، شبکه‌های با اتصال عرضی شیمیایی بی‌شکل هستند T_g به عنوان کلید حافظه شکلی به کار برده می‌شود. به عنوان نمونه، این گروه از SMP ها سامانه‌های بر پایه اپوکسی بوده و خواص حافظه شکلی بسیار عالی نشان داده‌اند[۱۱،۱۲].

پلی‌یورتان‌ها **(PUs)** به دلیل طیف گسترده خواص، به عنوان SMP ها استفاده می‌شوند. با انتخاب مناسب قطعه‌های سخت و نرم، PUs را می‌توان با محیط سازگار ساخت. Buckley و همکاران سامانه پلی‌یورتانی با خواص حافظه شکلی استثنایی با استفاده از عامل اتصال دهنده عرضی سه عاملی (۱،۱،۱ - تری

متیلول پروپان)، (متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات) و پلی تتراهیدروفوران درشت‌دی‌ال را گزارش کردند [۱۱،۱۲].

۵-۱-۲- گرماسخت‌های نیمه‌بلوری

دسته دوم از SMP ها، پلیمرهای نیمه بلوری دارای اتصال عرضی با دمای انتقال وابسته به T_m هستند. این مواد به طور ذاتی دارای مدول ثابتی هستند که مقدار آن کمتر از مدول الاستومرهای گرمانرم است [۱۱،۱۲]. این شبکه‌های پلیمری را می‌توان با استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی چندظرفیتی یا به‌وسیله اتصال عرضی پیش پلیمرهای خطی یا شاخه دار سنتز کرد. از نمونه‌های متداول SMP های نوع دوم، پلی اتیلن‌های با اتصال عرضی، پلی‌اتیلن وینیل استات و پلی سیکلواکتن را می‌توان نام برد[۱۳].

۵-۱-۳- الاستومرهای گرمانرم بی شکل

در دسته سوم، SMP ها نقاط اتصال عرضی فیزیکی بوده و ناشی از برهمکنش‌های بین مولکولی برگشت‌پذیر نظیر پیوندهای هیدروژنی، واندروالسی و دوقطبی-دوقطبی است [۱۴]. در اینجا T_{trans}در ارتباط با T_g قطعه نرم است که در واقع بسیار کمتر از بالاترین انتقال فاز گرمای برگشت پذیر مربوط به قطعه سخت برای جلوگیری از لغزش‌های زنجیر در دمای کار است. دسته سوم از SMPها به طور ذاتی دارای خواص مکانیکی ضعیف‌تر در مقایسه با دسته‌های اول و دوم، به‌علت اختلال در قطعه سخت هنگام تغییرشکل مکانیکی هستند[۱۵،۱۶].

۵-۱-۴- الاستومرهای گرمانرم نیمه‌بلوری

دسته آخر SMP ها کوپلیمرهای نیمه‌بلوری با اتصال عرضی فیزیکی هستند. نقطه اتصال عرضی فیزیکی با برهمکنش‌های بین مولکولی حفظ می‌شود. در حالی که رفتار تغییر فاز به‌وسیله T_mقطعه نرم نیمه‌بلوری تعیین می‌شود. با توجه به ماهیت شیمیایی بسیار متنوع پلی‌یورتان‌ها، این سامانه‌ها از جمله این دسته از SMP ها به حساب می‌آیند[۱۷،۱۸].

۶- کامپوزیت‌های پلیمری و مزیت آن

پلیمرهای حافظه شکلی با وجود مزایایی که دارند، استحکام و سفتی کمی دارند و سفتی کم منجر به نیروی بازیابی کوچک می‌شود. به عنوان مثال استحکام مکانیکی برای آلیاژ حافظه شکلی بر پایه مس حدود **MPa** ۸۰۰ است، در حالی که برای پلیمر حافظه شکلی در محدوده **MPa** ۱۰۰ است[۱۹]. بدین منظور در سالهای اخیر، تلاشهای زیادی جهت بهبود خاصیت حافظه شکلی پلیمرهای حافظه دار صورت گرفته است که از جمله آن می‌توان به الیاف کربن، ، الیاف شیشه، سیلیکات کربن، نانو خاک رس، نانولوله‌های کربن و غیره اشاره کرد. استفاده از مواد تقویت کننده و ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری راه حلی مناسب برای افزایش استحکام این مواد با حفظ دیگر خصوصیات می‌باشد. به طور کلی هدف از ساخت نانوکامپوزیت‌های حافظه شکلی پلیمری[6] عبارت است از:

۱. بهبود خواص مکانیکی و نیروی بازیابی شکلی
۲. ایجاد حالت‌های جدید اثرات حافظه شکلی نظیر داشتن دو شکل موقت
۳. ایجاد عملکرد حافظه شکلی در کامپوزیت با استفاده از مواد فاقد حافظه شکلی
۴. افزودن کلیدهایی مثل الکتریسیته، میدان مغناطیسی، نور (مرئی، مادون قرمز و فرابنفش) و رطوبت به پلیمرهای حافظه شکلی دارای کلید گرما.
۵. ارتقای خواص حافظه شکلی نظیر نرخ ثبات، نرخ بازیابی کرنش، تنش بازیابی شکلی و سرعت بازیابی.
۶. تنظیم دمای کلید و گسترش دامنه آن[۲۱،۲۰،۲۲].

[6]Shape Memory Polymer Nanocomposites

کارایی نانوکامپوزیت‌ها بستگی به نوع، اندازه، نحوه‌ی پخش و میزان فاز تقویت‌کننده، میزان برهمکنش‌های بین سطحی نانوذرات و زمینه پلیمری و توانایی انتقال تنش بین سطحی دارد[۲۳]. بنابراین میزان پراکندگی نانوذرات و مورفولوژی، موضوعی حائز اهمیت بشمار می‌آید. روش‌های مختلف برای بهبود پراکندگی نانوذرات در زمینه وجود دارد مانند: پلیمره شدن درجا، اکسایش یا عامل دارکردن شیمیایی سطح ذرات مورد استفاده و غیره می‌باشد که با توجه به نوع کاربرد و روش تولید به منظور بهبود کیفیت پخش و انتقال تنش بین نانوذرات و زمینه پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد[۲۴].

۶-۱- ایجاد خواص غیر منتظره در SMP با کامپوزیت سازی

کامپوزیت‌های حافظه شکلی یکی دیگر از اعضای خانواده SMPs هستند که از اختلاط فیزیکی SMPs با سایر مواد حاصل می شوند. امروزه، پژوهش در باره نانوکامپوزیت‌های SMPs به منظور افزایش کارایی و عملکرد بهتر آنها، به ویژه ایجاد سایر روشهای پاسخگویی به محرك گرما در حال توسعه هستند [۲۵].

هدف از افزودن نانوذرات اغلب افزایش خواص مکانیکی، حساسیت به محرک‌های غیرگرمایی نظیر الکتریسیته، میدان مغناطیسی، رطوبت-آب، نور و غیره و اثر حافظه شکلی، تنظیم دمای کلیدزنی وگسترش محدوده آن و بالاخره عملکردهای جدید مثل اثر خودترمیمی در آن هاست. به دلیل خواص مطلوب مکانیکی، گرمایی و الکتریکی نانوساختارهای کربنی، این مواد به‌طور گسترده در تهیه نانوکامپوزیت‌های SMP حساس به میدان الکتریکی و نور استفاده می‌شوند. گرمامغناطیس یا الکترومغناطیس ناشی از SME در نانوکامپوزیت‌هایSMP با ترکیب فلزات یا پرکننده‌های اکسید فلزی شامل آهنIII (اکسید، ذرات فرومغناطیس، ذرات NdFeB)، تک‌بلورهای نیکل-منیزیم –گالیم و پودر نیکل به دست آمده است [۲۶-۲۸]. با وجود این عملکرد نانوکامپوزیت‌ها به نسبت، پراکندگی و نوع نانومواد استفاده شده وابسته است. مطالعات بنیادی بیشتر نیازمند پژوهش‌های گسترده‌تر شامل مطالعه سامانه SMP، انواع نقاط کنترل، عملکرد، فرایندها و انواع پرکننده‌هاست. افزون بر این، اغلب پرکردن ساده فیزیکی SMPs با انواع پرکننده‌ها سبب خواص حافظه شکلی و مکانیکی رضایت بخشی در SMPs به طور همزمان نمی‌شود. پرکننده‌هایی که پیوند شیمیایی با زنجیرهای SMP دارند ممکن است در عملکرد حافظه شکلی SMP بیشتر مفید واقع شوند[۲۹].

۷- نمونه‌هایی از پلیمرهای حافظه دار

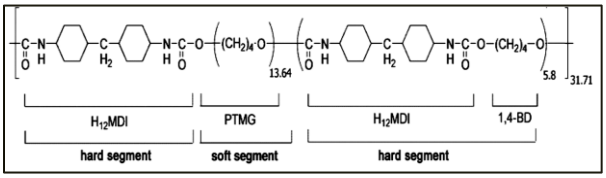
۷-۱ پلی‌نوربورنن

از اولین پلیمرهای حافظه شکلی می‌توان به پلی‌نوربورنن اشاره کرد (شکل ۶) این پلیمر متشکل از یک شبکه سه بعدی از زنجیرهای درهم رفته بلند است که مسئول نگهداری شکل ثابت اصلی اولیه در کنار دنباله آزاد زنجیرها به عنوان بخش نرم و دارای دمای انتقال شیشه‌ای شدن بین دمای ۳۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. از معایب این ماده زیاد بودن وزن مولکولی‌شان است که سبب فرایندپذیری سخت در آن‌ها می‌شود[۳۰].

۷-۲- پلی‌یورتان

پلیمرهای حافظه‌دار معمولاً از پلیمرهای دسته‌ای نظیر، پلی‌یورتان‌ها ساخته می‌شوند که دارای دو دمای انتقال T_b و T_a هستند ($T_a<T_b$). در واقع می‌توان یک شکل دائم ساختار پلیمر ایجاد کرد که بعد از هر تغییر شکل موقت قادر است، مجدداً شکل دائم خود را بازیابی کند[۳۱]. این پلیمرها در تهیه تجهیزات الکترونیکی، ابزار و لوازم پزشکی، کشت سلولی، لوازم ساختمان سازی، نخ ماهیگیری، در تولید پارچه‌های هوشمند ضدآب، لباسهای ورزشی و نخ بخیه تجزیه‌پذیر هوشمند کاربرد دارد[۲۱،۲۸،۳۲،۳۳].

پلی‌یورتان از دو جز اصلی پلی‌ال و ایزوسیانات تشکیل شده است که به پلی‌ال سگمنت نرم و به ایزوسیانات سخت می گویند. شکل ۶ ساختار شیمیایی نوعی پلی‌یورتان به نام Tecoflex EG-72D را نشان میدهد[۳۴] .



شکل٦- ساختار شیمیایی پلیمر Tecoflex EG-72D [٣٤].

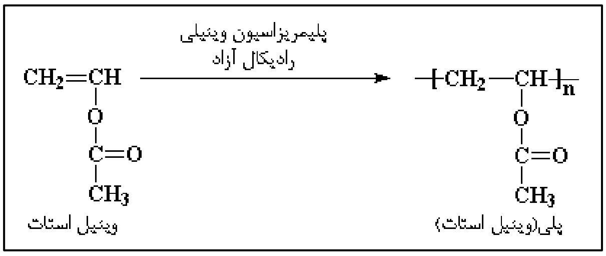
معمولاً بخش نرم می‌تواند هم از پلی‌اتر (پلی ترامتیلن گلیکول، PTMG، یا پل پیروپیلن گلیکول،PPG) و هم پلی استر(پلی اتیلن آدیپات، PEA ، یا پلی کاپرولاکتون،PCL) به خاطر قطبیت کم آنها تشکیل شود [۳۴،۳۵].

بخش سخت می‌تواند شامل دی ایزوسیانات‌ها (MDI)، ایزوفورن دی ایزوسیانات(IPDI)، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)، هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI)، زنجیرافزاها (1و-4بوتان دی ال،هگزان دی ال) برای قطبیت زیاد گروه های تشکیل شدۀ اوره- یورتان باشد. نکته قابل ذکر این است که تفاوت کلیدی بین قطعات سخت و نرم، قطبیت آنهاست. افزون بر قطبیت، عامل پیوند هیدروژنی که بین گروههای کربونیل و گروه‌های آمین در بخش سخت است، می‌تواند جدایی فاز را که باعث تشکیل نواحی سخت و نرم می‌شود القا کند [۳۶،۳۷].

۷-۳- پلی وینیل استات[7]

برای تولید پلی وینیل استات باید وینیل استات را پلیمره کرد. شکل۷ فرمول ساختاری این ماده را نشان می‌دهد[۳۸]. از جمله مشخصات این ماده می‌توان به مدول و استحکام پایین و در حین حال قابلیت تغییر شکل بسیار بالای آن اشاره کرد. بنابراین با آلیاژسازی این پلیمر با پلیمرهای دیگر مانند پلی لاکتیک، می‌توان یک آلیاژ حافظه‌دار با خواص مکانیکی مطلوب و دمای انتقال شیشه‌ای دلخواه (نزدیک به دمای بدن) طراحی کرد.

پلی لاکتیک از استحکام و مدول بالایی برخوردار است اما این پلیمر بسیار شکننده است و قابلیت تغییر شکل کافی برای بسیاری از کاربردهای حافظه شکلی را ندارد. پس با آلیاژسازی توسط این دو پلیمر می‌توان به خواص مطلوب رسید. از سوی دیگر اضافه کردن نانوصفحات گرافن به این آلیاژ نه‌تنها موجب بهبود خواص مکانیکی آن شده، بلکه باعث شده رفتار حافظه‌داری این آلیاژ از حافظه‌داری دوگانه به رفتار حافظه‌داری سه‌گانه ارتقا یابد. همچنین رسانایی الکتریکی بالای گرافن باعث شده آلیاژ نهایی علاوه بر حساسیت به دما، نسبت به جریان الکتریکی نیز حساسیت داشته باشد. از جمله کاربردی که برای این آلیاژ پلیمری وجود دارد می‌توان به تولید استنت اشاره کرد[۳۹].



شکل۷ فرمول ساختاری پلی وینیل استات[۳۹].

نتیجه‌گیری

ساختار پلیمرهای حافظه شکلی متشکل از دو قسمت سخت و نرم است و اسلوب حافظه شکلی حرارتی در پلیمرها، بر پایه‌ی این نوع ساختار است. ناحیه سخت می‌تواند شامل ساختار بلوری، اتصالات عرضی فیزیکی مانند گره خوردگی‌ها و اتصالات عرضی شیمیایی باشد. قسمت نرم نیز می‌تواند متشکل از نواحی بلوری یا بی شکل آمورف باشد که مانند نوعی کلید عمل می‌کند و عامل اصلی ایجاد اثر حافظه شکلی است. درصورتی که دما به بالاتر از دمای انتقال بخش‌های کلید نرم افزایش یابد، این بخش‌ها منعطف خواهند شد و پلیمر به صورت

[7]Polyvinyl Acetate

الاستیک تغییر شکل خواهد داد. در دماهای بالاتر از دمای انتقال فاز نرم، با اعمال نیرو، پلیمر می‌تواند به راحتی دچار تغییر شکل شود و به شکل ثانویه درآید. با کاهش دما و اعمال نیروی لازم برای حفظ تغییر شکل اعمال شده، تحرک زنجیر هها کاهش یافته، بلورینگی در آن القا می‌شود و شکل ثانویه در نمونه تثبیت می‌شود. یعنی حتی با حذف نیرو، نمونه شکل ثانویه خود را حفظ می‌کند. با افزایش مجدد دما به بالاتر از دمای انتقال بخش نرم، تحرک زنجیر هها افزایش می‌یابد و زنجیره‌ها تمایل به بازگشت به حالت اولیه مارپیچ پیدا می‌کنند، بنابراین شکل اولیه ی نمونه بازیابی می‌شود.

تقدیر و تشکر

تشکر میکنم از اساتید گرانقدر بخش مواد دانشگاه شیراز مخصوصا جناب آقایان دکتر هادیانفرد و دکتر زبرجد که همواره و در همه حال حامی و پشتیبان علمی تمام رهپویان علم می‌باشند.

منابع

[1] Golbang A., Smart Nanocomposite Systems, based on Shape Memory Polymers., MSc Seminar, Tarbiat Modares University, February **2009**.

[2] Hu J., zhu Y., Huang H., Lu J., “Recent Advancesin Shape Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications”, *Progress in Polymer Science*, **2012** ,37: 1720– 1763.

[3] Meng Q., Hu J., “A Rreview of Shape Memory Polymer Composites and Blends”. *Applied Science and Manufacturing*, **2009**, 40: 1661–1672.

[4] Hu J., zhu Y., Huang H., Lu J., “Recent Advances in Shape Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications”, *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37: 1720– 1763.

[5] D. Ratna, J. K. Kocsis, " Recent advances in shape memory polymers and composites:a review ", J.Master.Sci. , **2008**,43: 254-269.

[6]K. Gall, M. L. Dunn, Y. Liu, D. Finch ." Shape memory polymer nanocoposites ", Acta Materialia, **2002**, 50: 5115- 5126,.

[7] J. Foster, S. Singamaneni, R. Kattumenu, " Dispersion and phase separation of carbon nanotubes in ultrathin polymer films ", Jornal of Colloid and Interface Science , **2005**, 287: 167-172.

[8] S. Farshid, M. Karimi, S. A. Mosavi Shoshtari, “Effect of solvent on carbon nanotube distribution in shape memory polyurethanes “,The 3rd National Conference on Textile and Clothing Engineering- Yazd - April **2011**.

[9] W. Yin, J. Liu, J. Leng, Deformation analysis of shape memory polymer for morphing wing skin under airflow, *Frontiers of Mechanical Engineering in China*, **2009**, 4: 441- 447.

[10] H. Tobushi, T. Hashimoto, S. Hayashi, E. Yamada, Thermomechanical constitutive modeling in shape memory polymer of polyurethane series, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **1997**, 88: 711-718,.

[11] H. Tobushi, N. Ito, K. Takata, S. Hayashi, Thermomechanical constitutive modeling of polyurethane-series shape memory polymer, *Proceeding of Trans Tech Publications*, **1999**, 343-346.

[12] Y. Liu, K. Gall, M. L. Dunn, P. McCluskey, Thermomechanical recovery couplings of shape memory polymers in flexure, *Smart Materials and Structures*, 2003, 126: 947-952.

[13] J. Diani, P. Gilormini, C. Frédy, I. Rousseau, Predicting thermal shape memory of crosslinked polymer networks from linear viscoelasticity, *International Journal of Solids and Structures*, **2012**, 49: 793-799.

[14] Y. Liu, K. Gall, M. L. Dunn, A. R. Greenberg, J. Diani, Thermomechanics of shape memory polymers: uniaxial experiments and constitutive modeling, *International Journal of Plasticity*, **2006**, 22: 279-313.

[15] M. Baghani, R. Naghdabadi, J. Arghavani, A large deformation framework for shape memory polymers: Constitutive modeling and finite element implementation, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **2012**, 24: 21-32.

Polymerization Method”, *J. Polym. Sci. Part B*, **2007**, 45: 444-457.

[27] Cramér H., *Mathematical Methods of Statistics (PMS-9)*, Princeton University, New Jersey, **2016**,166-180.

[28] Maitland D.J., Medical Device Applications of Shape Memory Polymers, Medical Technology Program, Lawrence Livermore National Laboratory, **2007**.

[29] Rousseau I.A., Challenges of Shape Memory Polymers: A Review of the Progress Toward Overcoming SMP's Limitations, *Polym. Eng. Sci.*, **2008**,48: 2075-2089.

[30] Xie T. and Rousseau I.A., Facile Tailoring of Thermal Transition Temperatures of Epoxy Shape Memory Polymers, *Polymer*, **2009**, 50:1852-1856,.

[31] Buckley C.P., Prisacariu C., and Caraculacu A., Novel Triol- Crosslinked Polyurethanes and their Thermorheological Characterization as Shape-Memory Materials, *Polymer*, **2007**, 48:1388- 1396.

[32] Mather P.T., Luo X., and Rousseau I.A., Shape Memory Polymer Research, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2009**, 39: 445-471.

[33] Burgess S.K., Kriegel R.M., and Koros W.J., Carbon Dioxide Sorption and Transport in Amorphous Poly(ethylene furanoate), *Macromolecules*, **2015**,48: 2184-2193,.

[34] Liu Y., Du H., Liu L., Leng J., “Shape Memory Polymers and Their Composites in Aerospace Applications: a Review”, *Smart Materials and Structures*,**2014**, 23: 123-131.

[35] Kim B.K., Lee S.Y., and Xu M., Polyurethanes Having Shape Memory Effects, *Polymer*, **1996**, 37:5781-5793.

[36] Li F., Zhang X., Hou J., Xu M., Luo X., Ma D., and Kim B.K., Studies on Thermally Stimulated Shape Memory Effect of Segmented Polyurethanes, *Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 64: 1511-1516,.

[37] Buckley P.R., McKinley G.H., Wilson T.S., Small W., Benett W.J., Bearinger J.P., and Maitland D.J., Inductively Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **2006**,53: 2075-2083.

[16] M. Baghani, R. Naghdabadi, J. Arghavani, S. Sohrabpour, A thermodynamically-consistent 3D constitutive model for shape memory polymers, *International Journal of Plasticity*, **2012**, 35: 13-30.

[17] M. Baghani, R. Naghdabadi, J. Arghavani, A semi-analytical study on helical springs made of shape memory polymer, *Smart Materials and Structures*, **2012**, 21: 45-51.

[18] M. Baghani, H. Mohammadi, R. Naghdabadi, An analytical solution forshape-memory-polymer Euler–Bernoulli beams under bending, *InternationalJournal of Mechanical Sciences*, **2014**,84: 84-90.

[19] M. Baghani, A. Taheri, An analytic investigation on behavior of smart devices consisting of reinforced shape memory polymer beams, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **2015**, 26: 1385-1394.

[20] P. Ghosh, A. Srinivasa, A two-network thermomechanical model of a shape memory polymer, *International Journal of Engineering Science*, **2011**, 49: 823-838.

[21] P. Ghosh, J. Reddy, A. Srinivasa, Development and implementation of a beam theory model for shape memory polymers, *International Journal of Solids and Structures*, **2013**, 50: 595-608.

[22] M. Baghani, R. Dolatabadi, M. Baniassadi, Developing a finite element beam theory for nanocomposite shape memory polymers with application to sustained release of drug, *Scientia Iranica*, **2017**, 24: 249-255.

[23] Kalita H., Karak N., “Bio-based Hyperbranched Polyurethane/Fe3O4 Nanocomposites as Shape Memory Materials”, *Polymers Advanced Technologies*, **2013**, 24: 819-823.

[24] Liu Y., Du H., Liu L., Leng J., “Shape Memory Polymers and Their Composites in Aerospace Applications: a Review”, *Smart Materials and Structures*, **2014**,23: 230 236.

[25] Otsuka, Kazuhiro, and Clarence Marvin Wayman, eds. “*Shape memory materials”*. Cambridge university press, **1999**.

[26] Chen S., Hu J., Liu Y., Liem H., Zhu Y., and Liu Y., “Effect of SSL and HSC on Morphology and Properties of PHA Based SMPU Synthesized by Bulk

[38] Tobushi H., Hayashi S., Hoshio K., and Ejiri Y., Shape Recovery and Irrecoverable Strain Control in Polyurethane Shape-Memory Polymer, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2008**.

[39] Y.-F. Han; D. Kumar; C. Sivadinarayana & D.W. Goodman. "Kinetics of ethylene combustion in the synthesis of vinyl acetate over a Pd/SiO2 catalyst", Journal of Catalysis,**2004**, 224: 60–68.

Rules governing shape memory polymers and improving their properties by compositing

Zohreh Zangiabadi,Reza Faraji, Mohammad Jafar Hadianfard *

Department of the materials engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

Abstract:

Shape memory polymers are polymers with high performance that change their properties with their conditions. Such materials can be sensitive to a number of factors, such as temperature, humidity and pH, and the wavelength or light intensity of the magnetic or electrical field in which they are located. Also, these polymers can react in different ways, such as change in color or transparency .Becoming conductors, or deformation often, small changes in the environment are enough to make major changes to the properties of polymers. Memory polymers have the ability to memorize the original shape and return to it even after changing relatively large shapes .Initially, these polymers are typically recycled to determine their permanent shape. Then by heating them up to a transition temperature (T_m or T_g) by mechanical means, they will find a new shape that can be maintained by lowering the temperature to below the transition temperature. In this case, the permanent shape is stored in the potential sample, while the temporary form of the sample is displayed, which reads the process .Re-heating the polymer up to the transfer temperature causes it to be permanently stored and destroyed in the temporary form. This mechanism can have special applications due to the polymer transfer temperature used. Their applications contain the medical industry, aerospace, textiles, engineering, lithography and household products, and so on.

Keywords: shape memory polymer, composite, shape change, modeling

*Corresponding author: hadianfa@shirazu.ac.ir

مروری بر کاربرد نانوکامپوزیت های هیدروکلوئیدی در صنعت غذا

کورش اق بلاغ شریفی*[۱]، سجاد پیرسا[۱]، جمال محمودمینه[۱]

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

امروزه نگهداری و حمل و نقل مواد غذایی یکی از مهم ترین دغدغه های تولید کنندگان و مصرف کنندگان مواد غذایی در سراسر دنیا می باشد. در طی نگهداری و حمل و نقل مواد غذایی این مواد دچار افت کیفیت، صدمه مکانیکی و صدمات بیولوژیکی زیادی می شوند لذا پیدا کردن روش های نوین و با امنیت غذایی بالا بسیار پر اهمیت می باشد. استفاده از پوشش های خوراکی تولید شده از پلیمر های زیستی یکی از روش های ارزان قیمت و سلامت در این زمینه می باشد. با استفاده این روش ها مهندسان و متخصصان صنایع غذایی توانسته اند در راستای حفظ کیفیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مواد غذایی به پیشرفت های چشمگیری برسند. یکی از این پلیمر های زیستی هیدروکلوئید ها می باشند که با خواص ممتاز خود نظیر خواص فیزیکی مطلوب، خواص ضد میکروبی و مهار تبخیر آب مواد غذایی توانسته اند یکی از اصلی ترین مواد مورد استفاده در این زمینه باشند. قابلیت امتزاج این هیدروکلوئید ها با نانوذرات که باعث افزایش کارایی آن ها می شود یکی دیگر از دلایل مصرف گسترده آن ها می باشد. این نانوکامپوزیت ها می توانند بر خواص فیزیکی مانند مقاومت کششی تاثیر گذار باشند و باعث افزایش آن ها شوند. از دیگر ویژگی های مطلوب این نانوکامپوزیت ها توانایی مهار رشد باکتری های پاتوژن می باشد.

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، هیدروکلوئید، صنعت غذا، پلیمر زیستی، ضدمیکروبی.*

مقدمه

امروزه صنایع غذایی دارای روش های نوین و جدیدی است که می تواند سلامت فیزیکی و بیولوژیکی محصول را تضمین کند. مصرف کنندگان در سرتاسر دنیا تمایل به مصرف ماده غذایی دارند که علاوه بر تامین تغذیه ای مورد نیازشان دارای ظاهر و سلامت کامل از لحاظ میکروبی باشند. میوه ها و غذا های صادراتی امروزه بازار قابل توجهی در صنعت غذا در جهان دارند و جابجایی و حمل و نقل طولانی آن ها می تواند باعث افت کیفیت فیزیکی و میکروبی آن ها شوند. با تحقیقات گسترده در این زمینه و با دستیابی به خواص منحصر به فرد هیدروکلوئید ها که علاوه بر اینکه دوست دار محیط زیست و تخریب پذیر می باشند دارای خواص تکنولوژیکی منحصر به فردی هم هستند که سبب استفاده گسترده از آن ها در این فناوری می شود.

نانوکامپوزیت های هیدروکلوئیدی دارای خواص بیشتری نسبت به هیدروکلوئید ها می باشند که این خواص را نانوذرات به هیدروکلوئید ها اضافه می کنند که برخی از این خواص شامل

Email: st_k.sharifi@urmia.ac.ir

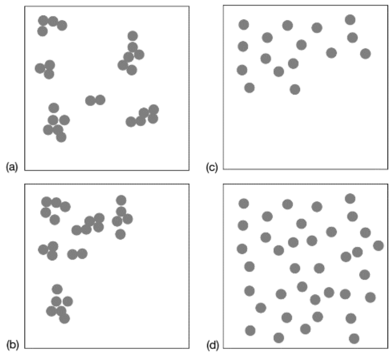
خواص ضد میکروبی، افزایش مقاومت کششی و عدم اجازه خروج بخار آب از سطوح مواد غذایی می باشد.

۱- نانوکامپوزیت

کامپوزیت‌ها موادی دو یا چند فازه هستند که از دو جزء (دو فاز) مهم اولی زمینه و دومی فاز پرکننده یا تقویت‌کننده تشکیل شده‌اند. فاز دوم در فاز اول (زمینه) پراکنده می‌شود تا خواص جدیدی در فاز زمینه ایجاد کند که قبل از آن، در فاز زمینه به تنهایی موجود نبوده است. همان‌گونه که مشخص شد علت استفاده از کامپوزیت، ایجاد یا بهبود خواصی است که در حالت عادی در ماده زمینه به تنهایی وجود ندارد. اما در بسیاری مواقع در ازای ایجاد یا بهبود این خواص ممکن است تعدادی دیگر از خواص مطلوب ماده تضعیف شوند. به‌عنوان مثال، استفاده از فیلرهای با ضریب یانگ بالا در کامپوزیت‌ها موجب افزایش سفتی ماده موردنظر می‌شود، اما در ازای ایجاد این خاصیت، دو ویژگی دیگر یعنی تنش تسلیم و چقرمگی کاهش می‌یابد. نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با کامپوزیت‌ها این مزیت را دارند که با افزودن نانوفیلر، مدول یانگ افزایش می‌یابد ولی وضعیت تنش تسلیم و چقرمگی چندان نامطلوب نمی‌شود. حتی در مواردی در نانوکامپوزیت‌ها هر دو پارامتر تنش تسلیم و چقرمگی (نسبت به ماده زمینه) نیز بهبود می‌یابد. این نوع ویژگی که بهبود یک ویژگی مفید، ویژگی مفید دیگری را کاهش ندهد برتری نانوکامپوزیت‌ها بر کامپوزیت‌هاست. علت این برتری در نانوکامپوزیت‌ها به سطح زیاد و اندازه کوچک نانوفیلرها مربوط است که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد. یکی از عواملی که نانوکامپوزیت‌ها را از کامپوزیت‌ها متمایز می‌سازد میزان زیاد فصل‌مشترک بین فیلر و زمینه به دلیل نانوابعاد بودن فیلر است. چون ارتباط نانوفیلر و زمینه از طریق سطح صورت می‌گیرد، هر چه سطح بیشتر باشد تاثیر نانوفیلر بیشتر خواهد بود. به‌طور مثال، انتقال بار مکانیکی از طریق فصل‌مشترک دو فاز صورت می‌گیرد و در نانوکامپوزیت‌ها بدلیل سطح بسیار بالا این انتقال بار بسیار موثرتر است.یکی دیگر از عوامل برتری نانوکامپوزیت‌ها، ابعاد کوچک فیلر و همچنین امکان مهندسی ساختار در مقیاس نانومتری است. موجب حفظ شفافیت نانوکامپوزیت نسبت به میکروکامپوزیت می‌شود. علت این پدیده ابعاد کوچک نانوفیلر است که موجب می‌شود پراکندگی نور مرئی در این حالت کمتر از میکروکامپوزیت باشد [۱].

۱-۱- ساخت نانوکامپوزیت

برای داشتن یک نانوکامپوزیت با کیفیت و دارای ویژگی‌های مطلوب، ضرورت‌هایی وجود دارد که در هنگام ساخت نانوکامپوزیت‌ها باید مدنظر قرار گیرد.پخش‌شد خوب و توزیع مناسب نانوفیلرها در کل زمینه پلیمری یکی از نیازهای ضروری است. منظور از پخش‌شدگی، جلوگیری از کلوخه‌ای شدن و منظور از توزیع مناسب، پراکندگی مناسب کل ذرات در زمینه است. شکل ۱ شرایط مختلف توزیع و پخش‌شدگی را نشان می‌دهد. در شکل a پخش‌شدگی ضعیف ولی توزیع مناسب است. در b هر دو پارامتر وضعیت مناسبی ندارند. در c پخش‌شدگی نانوفیلرها خوب است ولی نانوفیلرها توزیع مناسبی ندارند و در آخر در d هر دو پارامتر وضعیت مناسبی دارند، نوشته شود



شکل ۱- نمایش حالات مختلف توزیع و پخش‌شدگی نانوفیلرها

۱-۲- تاثیر نانوکامپوزیت بر سلامت

مسیر احتمالی اصلی ورود ذرات در اندازه میکرو و نانو به بدن از طریق مصرف آب و غذا است. اندازه بسیار کوچک ترکیبات غذایی و افزودنی‌های نانویی ممکن است باعث عبور راحت‌تر این ترکیبات از دیواره سیستم گوارشی شود که اجازه عبور به بسیاری از ترکیبات غذایی با اندازه معمول را از دیواره

خود نمی‌دهد. این افزایش جذب و فراهمی زیستی می‌تواند منجر به افزایش مواجهه سیستم داخلی بدن با غلظت پلاسمایی بالاتر شود. قابل ذکر است که هر خطر بالقوّه‌ای که نانومواد غذایی می‌توانند بر سلامت انسان داشته‌باشند به تعدادی از فاکتورها از جمله غلظت نانوذرات مهندسی‌شده در محصول غذایی مورد نظر، تعداد دفعات مصرف محصول غذایی و مهم‌تر از همه به طبیعت فیزیکوشیمیایی، مصرف، انتقال و فراهمی زیستی نانوذرات مهندسی‌شده به‌کار رفته در محصول وابسته خواهد بود. در حال‌حاضر فقدان اطلاعات کافی در ارتباط با رفتار، برهم‌کنش‌ها، تأثیرات سمی نانوذرات مهندسی‌شده در داخل و خارج از مسیر دستگاه گوارشی وجود دارد. این امر محتمل است که اکثر نانوذرات مهندسی‌شده افزوده‌شده به مواد غذایی به دلایلی همچون کلوخه شدن، اتصال با دیگر ترکیبات غذایی و واکنش با اسید معده یا دیگر آنزیم‌های گوارشی در شکل آزاد باقی نخواهند ماند. همچنین قابل ذکر است که بیشتر شواهد کنونی نشان می‌دهد که تأثیرات بعضی از نانوذرات مهندسی می‌تواند از طریق استنشاق صورت گیرد [۳_۴].

۲– هیدروکلوئید

هیدروکلوئید به‌عنوان یک سیستم کلوئیدی تعریف می‌شود که در آن ذرات کلوئیدی، پلیمرهای آبدوست یا هیدروفیلی پراکنده در آب باشند. هیدروکلوئید دارای ذرات کلوئید پخش شده در سراسر آب موجود در آن، و بسته به مقدار آبی که در دسترس دارد، می‌تواند در حالتها مختلفی چون ژل، موس، آبکی یا جامد را بخود بگیرد.هیدروکلوئیدها می‌توانند به صورت برگشت‌ناپذیر (تک حالته) یا برگشت‌پذیر باشند.. بسیاری از هیدروکلوئیدها از منابع طبیعی مشتق شده‌اند. برای مثال ژلاتین توسط هیدرولیز پروتئین گاو تولید می‌شود و پکتین از پوست مرکبات حاصل می‌آید.هیدروکلوئیدها در صنایع مواد غذایی و به‌طور عمده برای تأثیر بر ویسکوزیته محصولاتی چون سُس ها بکار می‌روند [۵].

۲–۱– ویژگی های هیدروکلوئید ها

بسته بندی های زیست سازگار بر پایه فیلم های خوراکی عمدتا از پلی ساکارید ها، پروتئین ها و چربی ها ساخته می شوند [۶]. از طرفی خواص مکانیکی و ممانعت کنندگی ضعیف بسپار های زیست تخریب پذیر، استفاده از آن ها را در صنعت بسته بندی با مشکل جدی روبرو کرده است. کاربرد نانو تکنولوژی در فیلم های بر پایه بسپار های زیست تخریب پدیر می توانند روش نوینی نه تنها برای بهبود خصوصیات آن ها فراهم کنند بلکه هزینه های آن هارا نیز کاهش دهد [۷]. استفاده از این ترکیبات باعث بهبود ویژگی های بازدارندگی، حرارتی و مکانیکی فیلم های نانوکامپوزیتی نسبت به بسپار خالص می شود. بهبود خواص بسپار ها در اثر استفاده از نانو پرکننده ها مربوط به اندازه نانومتری ذرات آن ها است که نسبت بعد، ناحیه بین سطحی و توانایی پخش بالایی دارند و در نتیجه با تشکیل پیوند های قوی با شبکه بسپار باعث بهبود خواص نانوکامپوزیت ها می شوند [۸].

۳– نانو کامپوزیت پوشش داده بر پایه کاراگینان و نانو ذرات ZnO برای حفظ کیفیت انبه

انبه یک میوه گرمسیری است که در اندونزی یک کالای اصلی برای صادرات می باشد که در حین توزیع و صادرات آن دچار زوال فیزیکی و بیولوژیک می شود. یک روش پوشش دادن به منظور کاهش دادن یا از بین رفتن کیفیت انبه استفاده شده است. در ابتدا پوششی مرکب از کاراگینان و نانو ذره ZnO با مقادیر متفاوت (نانو ذره اضافه شده به کاراگینان (CZ) با در صد های 0% ، 0.5% و 1%) پوشش داده شد. اولین نتیجه این بود که خاصیت مقاومت کششی و مهار تبخیر آب را به صورت معناداری کاهش داد و همچنین این نانو ذره سبب افزایش خواص ضد میکروبی نسبت به اشرشیاکلی شد. و به طور کلی می توان گفت استفاده از این نانو کامپوزیت می تواند باعث افزایش عمر نگهداری محصول، حفظ بافت میوه در طی حمل و نقل و افزایش خواص ضد میکروبی آن شود [۹].

۳–۱– کاراگینان

یکی از پلیمر های طبیعی که می توان به عنوان عامل پوشش دهنده برای مواد غذایی استفاده کرد کاراگینان ها می باشند. کاراگینان یک هیدروکلوئید محلول در آب می باشد که از جلبک قرمز استخراج شده و دارای پتانسیل و توانایی برای تولید فیلم های خوراکی می باشد.این پلی ساکارید به خوبی برای پوشش دادن انبه مورد استفاده قرار می گیرد که توانایی خوبی در ایجاد پیوند های هیدروفیلیک دارد و می تواند خروج بخار آب از سطح میوه را به خوبی کنترل کند [۱۰].

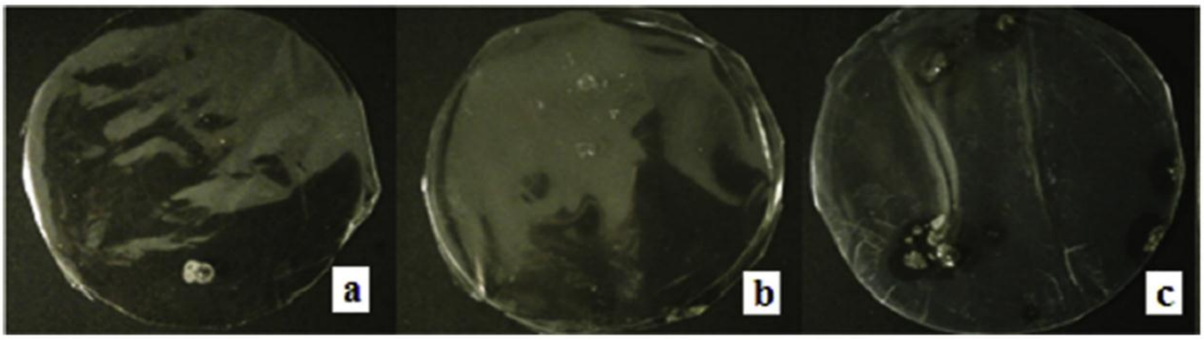
تعیین مقاومت پوشش در مواجهه با شرایط شدید(برخورد و اصطکاک)

در طول توزیع انبه مورد بررسی قرار گرفت. با مراجعه مجدد به جدول شماره ۱ می توان تغییرات در این پارامتر هارا مشاهده نمود. اثرات متفاوت بر روی استحکام کششی و طول کشیدن

مسیر های پیچشی برای مولکول های آب از طریق ماتریس فیلم با افزودن نانوذرات می باشد. غلظت بالای نانو ذرات در ماتریس می

جدول ۱- خواص مکانیکی (مقاومت کششی، کشیدگی) و WVTR برای کاراگینان و نانوکامپوزیت ها

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	WVTR ($g\ m^{-2}\ 24\ h^{-1}$)
CZ 0	84.83 ± 4.67[a]	60.94 ± 6.03[a]	65.88 ± 1.55[b]
CZ 0.5	121.53 ± 6.57[b]	65.48 ± 1.49[a]	61.36 ± 0.92[a]
CZ 1	113.07 ± 4.66[b]	65.91 ± 2.49[a]	59.94 ± 0.87[a]



شکل ۲- (a) کاراگینان (CZ 0) و نانوکامپوزیت، (b) CZ 0.5 ، (c) CZ 1.

۳-۲- WVTR

توانایی فیلم در اجازه دادن به عبور بخار آب را می توان با اندازه نشان دهنده توانایی یک فیلم WVTR تعیین کرد. WVTRگیری برای مقاومت برابر رطوبت می باشد. این پدیده ناشی از شکل گیری

۳-۳- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی مطلوب نشان دهنده توانایی پوشش مواد برای مهار تغییرات فیزیکی و شیمیایی انبه است. علاوه بر این، پارامتر کشش و مقاومت کششی به عنوان یک رویکرد برای

تواند تعداد مسیر های پیچشی مولکول های بخار آب را برای عبور از آن افزایش دهد و از این رو WVTR کاهش می یابد [۱۱]. نتایج حاصل از کاهش این شاخص با اضافه کردن نانو ذره در جدول شماره ۱

۱آمده است و همچنین درشکل ۲ ظاهر فیلم های تهیه شده هم نشان داده شده است.ممکن است نشان دهد که ترکیب NPN های ZnO باعث تغییر ساختاری مورفولوژیکی پلیمر ها می شود[۱۱].

استحکام کششی بالاتر از فیلم های نانوکامپوزیت ممکن است با افزایش سطح تماس بین ماتریس پلیمر و نانوذرات توضیح داده شود [۱۲]. در دیگر تحقیقات مشخص شد که نانوذرات می توانند به پر کردن شکاف بین پلیمر های زنجیره ای بپردازند و همچنین حرکات ماتریکس را کنترل کنند که این باعث افزایش استحکام می شود [۱۳].

۳-۴- فعالیت ضد میکروبی

از روش تماسی برای سنجیدن خواص ضد میکروبی نانو ذرات ZnO استفاده شد که نشان داد نانوذرات توانایی اثر ضد میکروبی بر روی باکتری های گرم منفی از جمله اشریشای اکلی را دارند. این اثر ضد میکروبی به توانایی عبور نانوذره از دیواره سلولی میکروب بر می گردد که دیواره باکتری های گرم منفی یک لایه نازک از پپتیدوگلیکان می باشد، ولی در باکتری های گرم مثبت دیواره سلولی میکروب شامل لایه های ضخیم پپتیدوگلیکان می باشد که از زنجیر خطی پلی ساکارید متصل به پپتید های کوتاه تشکیل شده که این ساختار برای جلوگیری از نفوذ نانو ذرات به سلول شناخته شده است [۱۲].

۴- منابع

[1] Kar, Kamal K., S. Rana, and J. Pandey. Handbook of polymer nanocomposites processing, performance and application. Verlag Berlin, Heidelberg: Springer, 2015

[2] Ajayan, Pulickel M., Linda S. Schadler, and Paul V. Braun. Nanocomposite science and technology. John Wiley & Sons, 2006

[3] Baeumner A. Nanosensors identify pathogens in food. Food Technol. 2004. 58(8):51–5

[4] H. Bouwmeester, S. Dekkers, M. Noordam, W. Hagens, A. Bulder, C. de Heer, S. ten Voorde, S. Wijnhoven and A. Sips; “Health Impact of Nanotechnologies in Food Production”, Report 2007

[5] Pieranski, P. Colloidal Crystals. Contemporary Physics. 1983

[6] Rhim, J. W. and Ng, P. K. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. Crictal reviews in food science and nutrition, 2007. 47(4), 411-413

[7] Espitia, P. J. P., Soares, N. D. F. F., dos Reis Coimbra, J. S., de Andrade, N. J., Cruz, R. S. and Medeiros, E. A. A. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. Food and Bioprocess Technology, 2012. 5(5), 1447-1464

[8] Paraliker, S. A., Simonsen, J. and Lombardi J. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. Journal of Membrane Science, 2012. 320(1), 248-258

[9] Meindrawan, B., Suyatma E. N., Nanocomposite coating based on carrageenan and ZnO nanoparticles to maintain the storage quality of mango. Food Packaging and Shelf Life. 2018

[10] Plotto, A., Narciso, J. A., Rattanapanone, N., & Baldwin, E. A. Surface treatments

and coating to maintain fresh-cut mango quality in storage. Journal of the Science of Food and Agriculture, (2010). 90, 2333–2341

[11] Kanmani, P., & Rhim, J. W. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. Carbohydrate Polymers, (2014). 106, 190–199

[12] Rhim, J. W., & Wang, L. F. Mechanical and water barrier properties of agar/κ-carrageenan/konjac glucomannan tertiary blend hydrogel film. Carbohydrate Polymers, (2013). 96, 71–81

Application of hydrocolloid nanocomposites in the food industry

Kourosh agh balagh Sharifi[a*], Sajad Pirsa[b], Jamal MahmoodMineh[c]

[a] *Master's degree in Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran*

[b] *Associate Professor of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran*

[c] *Bachelor of Science in Food Science & Technology, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

Today, keeping and transporting food is one of the most important concerns of food producers and consumers around the world. During storage and transportation of food, these materials have a high quality, mechanical damage and many biological damage. Therefore, it is very important to find new methods and high food safety. The use of oral coatings made from bio-based polymers is one of the most inexpensive and safe methods in this field. By using these methods, engineers and food industry experts have made significant progress in maintaining the physical, chemical and biological quality of food. One of these biochemical polymers is hydrocolloids, which have been one of the main materials used in this field with its superior properties, such as desirable physical properties, antimicrobial properties and food evaporation control. The ability to mix these hydrocolloids with nanoparticles, which increases their efficiency, is another reason for their widespread use. These nanocomposites can affect physical properties, such as tensile strength, and increase them. Other desirable properties of these nanocomposites are the ability to inhibit the growth of pathogenic bacteria.

Keywords: Nanocomposite, Hydrocolloid, Food Industry, Biopolymer, Antimicrobial

*Corresponding author: st_k.sharifi@urmia.ac.ir

حذف بهینه داروی سیتوتوکسیک از محلول آبی با استفاده از جاذب زیستی ریز جلبک *Anabaena sp.*

فرناز کوچکپور[*۱]، ناز چائی بخش[۱]، اکرم سادات نعیمی [۳]

۱- دانشکده علوم پایه، گروه شیمی
۲- دانشکده علوم پایه، گروه زیست شناسی

چکیده

داروها و محصولات مراقبت شخصی، در زمره‌ی مهم‌ترین آلاینده‌های نوظهوری هستند که در سال‌های اخیر به لحاظ ویژگی‌های زیست محیطی از جمله راه‌های ورود به طبیعت و مسیرهای انتقال و سرنوشت، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. روش‌های شیمیایی مختلفی برای تصفیه با توجه به ساختار شیمیایی و تعداد حلقه‌های آروماتیک ماده دارویی انتخاب می‌شوند. این روش‌ها معمولا هزینه بالایی داشته و سبب تولید محصولات جانبی می‌شوند که ممکن است بر انسان و محیط زیست اثرات مخربی داشته باشند. یک روش موثر برای حذف این آلاینده‌ها استفاده از ریزجلبک‌ها می‌باشد. در این تحقیق، از ریزجلبک Anabaena sp. برای حذف داروی سیتوتوکسیک فلوتامید استفاده شد. تاثیر سه پارامتر زمان، مقدار جلبک وpH بر روی حذف دارو مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط بهینه برای حذف دارو با غلظت ۲۵ mg/l در زمان ۵۰ min ، با مقدار جلبک $۱۷/۰۸ \times ۱۰^{۷}$ cells/ml و pH ، ۴/۰۳ بدست آمد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه، حذف دارو تا بیش از ٪۶۹ می‌تواند حاصل شود.

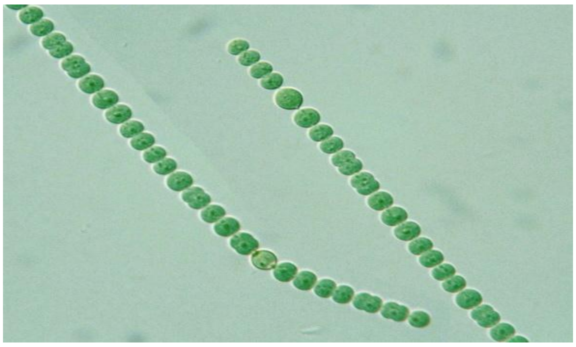
واژه های کلیدی: *جذب زیستی، Anabaena sp. ، داروی سیتوتوکسیک، فلوتامید، بهینه سازی.*

مقدمه

داروها و محصولات مراقبت شخصی، در زمره‌ی مهم‌ترین آلاینده‌های نوظهوری هستند که در سال‌های اخیر به لحاظ ویژگی‌های زیست محیطی از جمله راه‌های ورود به طبیعت و مسیرهای انتقال و سرنوشت، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. [۱]. مهم‌ترین دلیل بررسی و کنترل آلاینده‌های دارویی در محیط‌زیست، ورود این آلاینده‌ها به چرخه غذایی و مقاومت‌های دارویی است که مخاطرات زیست‌محیطی فراوانی را به‌دنبال دارد. روش‌های شیمیایی مختلفی برای تصفیه با توجه به ساختار شیمیایی و تعداد حلقه‌های آروماتیک ماده دارویی انتخاب می‌شوند. این روش‌ها معمولا هزینه بالایی داشته و سبب تولید محصولات جانبی می شوند که ممکن است بر انسان و محیط زیست اثرات مخربی داشته باشند. یک روش موثر برای حذف این آلاینده‌ها استفاده از ریزجلبک‌ها می‌باشد. هزینه بسیار پایین استفاده از این روش در مقایسه با روش‌های شیمیایی و سازگار بودن آن با محیط زیست موجب می‌شود که استفاده از آن بر سایر روش‌های حذف مواد آلی از پساب ارجحیت داشته باشد. فرآیند فتوسنتز توسط جلبک‌ها سبب افزایش اکسیژن

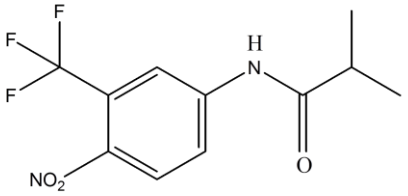
* نویسنده مسئول: Farnaz.kp1373@gmail.com

می‌شود و اکسیژن تولید شده به مصرف میکروارگانیسم‌ها می‌رسد و این میکروارگانیسم‌ها مسئولیت تجزیه نمودن بقایای مواد آلی را در فاضلاب‌ها به عهده دارند. آنابنا یک ریزجلبک رشته‌ای هتروسیست‌دار می‌باشد که فتوسنتز اکسیژنی انجام می‌دهد. آنابنا به صورت رشته‌های بلند در سلول‌های رویشی رشد می‌کند و دارای سلول‌های تخم‌مرغی یا مکعب‌مستطیلی شکل بوده و عموما فاقد غلاف ژلاتینی و بدون انشعاب است.



شکل ۱- نمایی از ریزجلبک *Anabaena sp.*

سرطان، بعد از بیماری‌های قلبی–عروقی دومین علت اصلی مرگ و میر در سراسر جهان است [۲].یکی از رایج ترین درمان های سرطان، شیمی درمانی است، که با استفاده از داروهایی با وزن مولکولی پایین به صورت انتخابی سلول‌های توموری را از بین می‌برد و یا مانع تکثیر آن‌ها می‌شود [۳]. داروهای ضد سرطان از طریق فاضلاب‌های خانگی، فاضلاب های بیمارستانی و پساب کارخانه‌های تولیدی این داروها وارد محیط زیست می‌شوند [۴]. با توجه به جدید بودن صنعت تولید داروهای ضد سرطان در کشور، تحقیقات چندانی در زمینه حذف این داروها از پساب کارخانه‌های تولیدی در ایران انجام نشده است. هدف از این تحقیق بررسی کارآیی زیست توده زنده ریزجلبک سبز آنابنا در حذف داروی سیتوتوکسیک فلوتامید و بهینه سازی فرآیند جذب زیستی با استفاده از روش بهینه‌سازی سطح پاسخ (RSM) می‌باشد. از مزایای این روش کاهش تعداد آزمایشات و بررسی اثر متقابل پارامترها است. فلوتامید یک ترکیب غیراستروئیدی با خواص ضد آندروژنی است که از طریق مهار برداشت و یا اتصال آندروژن‌ها در بافت‌های هدف عمل می‌کند. این دارو برای درمان سرطان پروستات کاربرد دارد.



شکل ۲- ساختار شیمیایی داروی فلوتامید($C_{11}H_{11}F_3N_2O_3$)

لازم به ذکر است که تاکنون گزارشی درباره استفاده از جلبک آنابنا برای حذف داروی سیتوتوکسیک فلوتامید و اثر پارامترهای مختلف بر راندمان حذف این دارو به وسیله روش سطح پاسخ در منابع علمی ارائه نشده است.

بخش تجربی

۱. مواد شیمیایی : قرص فلوتامید با نام تجاری Medochemie LTD از داروخانه خریداری شد. سولفامیک اسید از شرکت سیگماآلدریچ و گرد روی، استیل استون، کلیه نمک‌ها، وسایر مواد اولیه و حلال‌های آلی از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲. آماده سازی نمونه دارو : در ابتدا قرص فلوتامید کاملا ساییده شد و به پودر تبدیل شد. ۲/۵ mg از پودر قرص به دقت توزین و به یک بشر ۱۰۰ ml انتقال داده شد. سپس ۵ ml متانول به آن اضافه و به مدت ۵ دقیقه همزده شد تا داروی فلوتامید حل شود. سپس به یک بالن ۱۰۰ ml منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانیده شد.

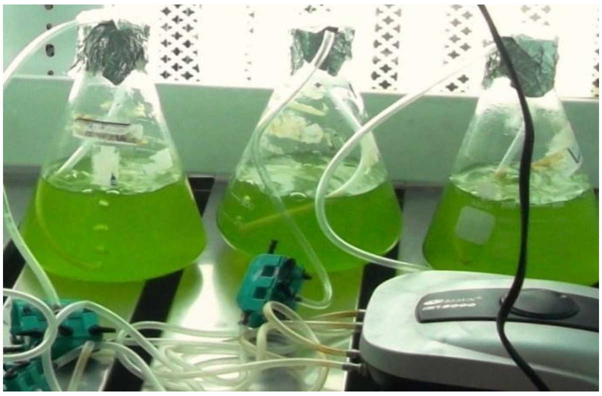
۳. آماده سازی نمونه برای آنالیز اسپکتروفتومتر UV-Vis : مقدار فلوتامید موجود در نمونه تصفیه شده با روش اسپکتروفتومتری بر اساس دی آزو شدن فلوتامید احیاء شده، مورد بررسی قرار گرفت. میزان حذف دارو با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل JENWAY 7315 اندازه گیری و درصد حذف آن با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف دارو} = \frac{A0 - As}{A0} \times 100$$

معادله(۱)

A_0 جذب نمونه قبل از انجام آزمایش و A_s جذب نمونه بعد از انجام آزمایشات می‌باشد. جذب هر نمونه در طول موج ماکزیمم ۴۱۰ نانومتر اندازه گیری و آزمایش سه بار تکرار شد و مقادیر میانگین بدست آمد [۵].

۴. کشت مقدماتی ریز جلبک : نمونه‌ی اولیه ریز جلبک سبز آنابنا از موسسه بین المللی تحقیقات ماهیان خاویاری (ISRI) ، رشت، ایران تهیه شد. ترکیب محیط کشت مایع زاندرمثبت جهت کشت ریزجلبک آنابنا استفاده شد. جهت حذف آلودگی‌های میکروبی و قارچی، محیط کشت مورد نظر با استفاده از دستگاه اتوکلاو مدل OMRON TYPE H2A در فشار ۱ اتمسفر، دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه استریل شد[۶].پس از این مرحله، انتقال ریزجلبک به درون ارلن‌های ۱۰۰۰ml حاوی محیط کشت در شرایط استریل انجام گرفت. پس از تلقیح، درب ارلن با فویل و پارافیلم به منظور ممانعت از نفوذ آلودگی و تبخیر مسدود شد. جهت رشد بهتر، ارلن‌ها به اتاقک کشت منتقل و در شرایط پایه ۲± ۲۶ درجه سانتی گراد و شدت نوری ۶۰ میکرومول فوتون بر مترمربع بر ثانیه با دوره‌ی نوری ۱۲ ساعت نور و ۱۲ ساعت تاریکی و با هوادهی قرار گرفتند [۷]. سلول های جلبک پس گذشت ۱۴ روز در فاز لگاریتمی رشد خود قرار گرفتند.



شکل ۳_نمایی از اتاقک کشت مورد استفاده برای ریزجلبک

۵. آنالیز حذف دارو با استفاده از ریز جلبک آنابنا : ۵۰ ml از محلول دارو با غلظت ۲۵ mg/l در یک بشر ۱۰۰ ml ریخته شد. پس از آن، طبق طراحی آزمایشات روش سطح پاسخ، هریک از شرایط مورد بررسی قرار گرفت. محلول بدست آمده پس از حذف دارو سانتریفوژ شد و پس آماده سازی، میزان جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ماکزیمم اندازه گیری شد.

۶. مدلسازی و بهینه سازی حذف دارو: برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف دارو از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر (CCRD) دارای سه متغیر استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل مقدار جلبک آنابنا، pH و زمان تماس،که در محدوده $۱۰^۶ \times ۲۷$ تا $۱۰^۶ \times ۲۷۰$ cells/ml برای جلبک، ۴ تا ۸ برای pH و ۵ تا ۵۰ دقیقه برای زمان، آزمایش شدند. مجموع کل آزمایشات، ۱۶ آزمایش می‌باشد. از داده‌های روش طراحی جهت تعیین تناسب معادله رگرسیون چند جمله‌ای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \left(\sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} x_i x_j\right)_{i<j}$$

معادله(۲)

که در آن y پاسخ (حذف دارو)، x متغیرهای مستقل، β ضرایب مدل می‌باشند.

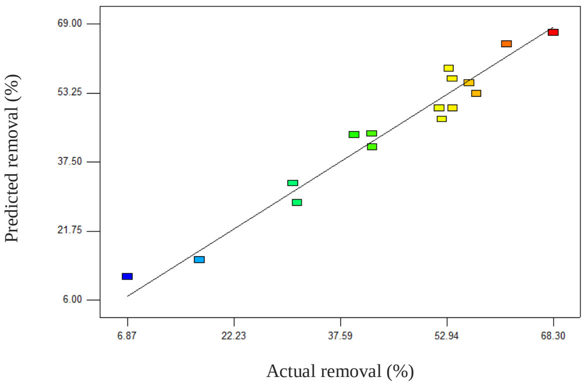
نتایج و بحث

۱. مدلسازی و آنالیز آماری : تطبیق داده‌های تجربی بدست آمده با انواع مدل‌های خطی (درجه ۲،۱ و۳) و آنالیز واریانس آن‌ها نشان می‌دهد که بهترین مدل برای توصیف حذف دارو مدل درجه دوم با معادله زیر می‌باشد :

درصد حذف دارو = $+49.24 - 9.36A + 20.18B + 12.98C + 0.92AB + 2.26AC - 9.96BC - 22.81B^2$

معادله(۳)

که درآن A، B و C به ترتیب مقدار pH، مقدار جلبک و زمان بوده و ضریب تعیین (R^2) مدل بدست‌آمده ۰/۹۵۸۳ می‌باشد. تطابق داده‌های حذف دارو تجربی و پیشگویی شده با مدل در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آنالیز واریانس نشان می‌دهد که هر سه متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی دار بر

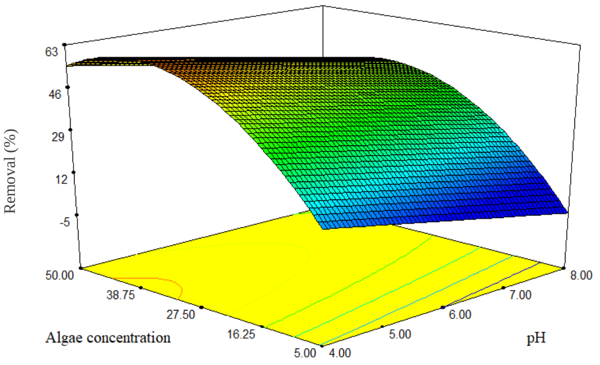


حذف دارو می‌باشند.

شکل ٤_ نمودار تطابق داده های تجربی و پیشگویی شده توسط مدل

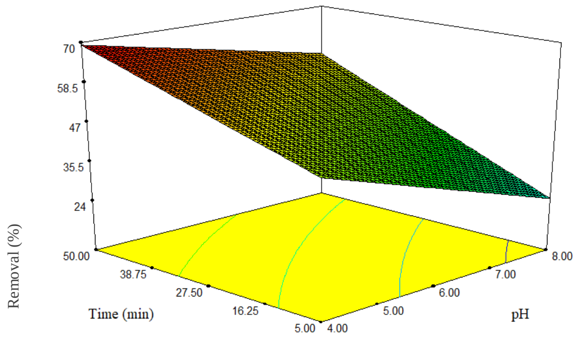
۲. تاثیر پارامترهای مختلف بر حذف دارو :

الف) اثر pH و مقدار ریزجلبک بر میزان حذف دارو :
اثرات مقدار جاذب زیستی و pH های متفاوت بر حذف فلوتامید در شکل ۵ نشان داده شده است. بیشترین مقدار حذف فلوتامید در اسیدی ترین pH بدست آمد. افزایش حذف دارو با افزایش مقدار ریزجلبک به دلیل در دسترس بودن بیشتر جایگاه‌های فعال سطحی جاذب برای اتصال با فلوتامید است.



شکل ٥- نمودار سه بعدی اثر متقابل فاکتورهای مقدار زیست توده و pH بر روی جذب زیستی فلوتامید

ب) اثر زمان بر میزان حذف دارو : همان طور که در شکل



۶ مشخص است در pH بهینه با افزایش زمان تماس راندمان حذف به دلیل افزایش تماس جاذب و دارو افزایش پیدا می‌کند.

شکل ٦- نمودار سه بعدی اثر متقابل فاکتورهای زمان و pH بر روی جذب زیستی فلوتامید

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فرایند حذف دارو با استفاده از ریزجلبک آنابنا یک روش مناسب برای حذف داروهای سیتوتوکسیک از محلول‌های آبی است. راندمان حذف دارو 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 دارو در شرایط بهینه مقدار جلبک $۱۷/۰۸ \times ۱۰^{۷}$ cells/ml، pH برابر ۴/۰۳ و زمان ۵۰ دقیقه حاصل شد. راندمان حذف دارو در این شرایط ٪۶۹/۲۱ بدست آمد. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که این روش می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پساب‌های حاوی داروهای سیتوتوکسیک بکار رود.

منابع

[1] صیادی اناری، احمدرضا ؛ اسدپور، محمد ؛ شعبانی، زیبا ؛ صیادی اناری، محمدحسین. برهمکنشی داروهای موجود در

محیط‌زیست و اثرات آن بر سلامت جامعه، مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان، ۱۳۹۱، (۲)۱۱: ۱تا۱۶.

[2] Siegel, R. L., Miller, K. D., & Jemal, A. (2015). Cancer statistics, 2015. *CA: a cancer journal for clinicians*, *65*(1), 5-29.

[3] Nussbaumer, S., Bonnabry, P., Veuthey, J. L., & Fleury-Souverain, S. (2011). Analysis of anticancer drugs: a review. *Talanta*, *85*(5), 2265-2289.

[4] Zhong, Y., Liang, X., Tan, W., Zhong, Y., He, H., Zhu, J., & Jiang, Z. (2013). A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *372*, 29-34.

[5] Deepakumari, H. N., & Revanasiddappa, H. D. (2012). Spectrophotometric estimation of flutamide in pure and in pharmaceutical preparations. *ISRN Spectroscopy*, *2012*.

[6] Krzemińska, I., Pawlik-Skowrońska, B., Trzcińska, M., & Tys, J. (2014). Influence of photoperiods on the growth rate and biomass productivity of green microalgae. *Bioprocess and biosystems engineering*, *37*(4), 735-741.

[7] Chia, M. A., Lombardi, A. T., Maria da Graça, G. M., & Parrish, C. C. (2013). Lipid composition of Chlorella vulgaris (Trebouxiophyceae) as a function of different cadmium and phosphate concentrations. *Aquatic toxicology*, *128*, 171-182.

Optimized Removal of a Cytotoxic Drug from Aqueous Solution by the Biosorbent, *Anabaena* sp. Microalgae

Farnaz Kouchakpour*, Naz Chaibakhsh, Akram Sadat Naeemi

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract: Pharmaceuticals and personal care products are among the most important emerging pollutants in recent years in terms of environmental impacts including the entry to the environment and their nature and fate, and have attracted a lot of attention. Several chemical methods for the treatment of these compounds based on their chemical structure and the number of aromatic rings have been proposed. These methods usually have high costs and due to the production of transformation products may have a devastating impact on humans and the environment. An effective method to remove these contaminants is the use of microalgae. In this research, the microalgae, *Anabaena* sp., has been applied for the removal of Flutamide, a cytotoxic drug. The effects of three parameters including time, pH and microalgae amount on the drug removal have been studied. In order to optimize the removal efficiency, response surface methodology (RSM) was employed. Optimum condition for the removal of the drug with concentration of 25 mg/l was obtained at 50 min, 17.08×10^7 cells/ml of microalgae, and pH 4.03. The results showed that at the optimum conditions, a removal efficiency of more than 69 % could be obtained.

Keywords: Biosorption; *Anabaena* sp.; Cytotoxic drug; Flutamide; Optimization

*Corresponding author: Farnaz.kp.1373@gmail.com

بررسی میکروامولسیون‌ها به عنوان سیستم‌های رهایش دارو

عاطفه پورجاهد*, حبیب اله عباسی

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی جندی شاپوردزفول

چکیده

میکروامولسیون‌ها مخلوط‌های پایدار، شفاف و ایزوتروپیکی از روغن، آب، سورفکتانت در ترکیب با یک کوسورفکتانت هستند. میکروامولسیون‌ها توانایی محافظت از داروهای ناپایدار، رهایش کنترل شده دارو، افزایش قابلیت انحلال دارو و افزایش دسترسی زیستی دارو را از خود نشان داده‌اند. به علاوه، امکان آماده سازی فرمولاسیون‌های مناسب در شکل‌های مختلف مصرف، از سیستم‌های خوراکی و موضعی گرفته تا رهایش از طریق چشم و بینی فراهم می‌کنند. همچنین در سال‌های اخیر هدف‌مند سازی میکروامولسیون‌ها برای رهایش دارو در یک بافت خاص، مانند تومورها و مغز مورد مطالعه قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: *میکروامولسیون، روغن، آب، رهایش دارو*

مقدمه

میکروامولسیون‌ها ابتدا حدود ۶۵ سال پیش توسط هوار و شولمان معرفی شدند[۱]. این ترکیبات درکاربردهای بسیاری از جمله در مایع‌های تمیز کننده خشک، رنگ‌کاری، ترمیم ماده فلزی، لوازم آرایشی، کشاورزی، نوشیدنی‌ها و دارورسانی به سرعت مورد استفاده و توجه قرار گرفتند. میکروامولسیون‌ها یک ترکیب ترمودینامیکی پایدار و از نظر ایزنتروپیک شفاف هستند، که از پخش دو مایع امتزاج ناپذیر در هم، مانند آب و روغن، به وجود می‌آیند و به کمک یک فیلم سطحی از ملکول‌های سورفکتانت پایدار می‌شوند[۲-۱]. ملکول‌های سورفکتانت دارای رفتار ویژه‌ای هستند که به تشکیل میکروامولسیون‌ها کمک می‌کند؛ این ملکول‌ها، ابتدا در فصل مشترک دو مایع جذب می‌شوند، جایی که می‌توانند از طریق گروه‌های آب‌دوست در فاز آبی و از طریق گروه‌های آب‌گریز در روغن، اتصال برقرار کنند و در مرحله دوم، ناسازگاری با حلال را از طریق فرآیند میسلیزاسیون از بین می‌برند. فاز پراکنده ایجاد شده معمولاً از ملکول‌های کوچک یا قطره‌ها با محدوده اندازه ۵ تا ۲۰۰ نانومتر تشکیل می‌شود که کشش سطحی بسیار کمی بین آب و روغن دارد[۲].

به دلیل کشش سطحی کم، پایداری ترمودینامیکی بالا، سطح مشترک بالا، عدم نیاز به انرژی بالا برای سنتز و قابلیت انحلال ترکیبات امتزاج ناپذیر، در سال‌های اخیر میکروامولسیون‌ها در صنایع دارویی و غذایی مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند[۱].

* نویسنده مسئول: atpourjahed@jsu.ac.ir

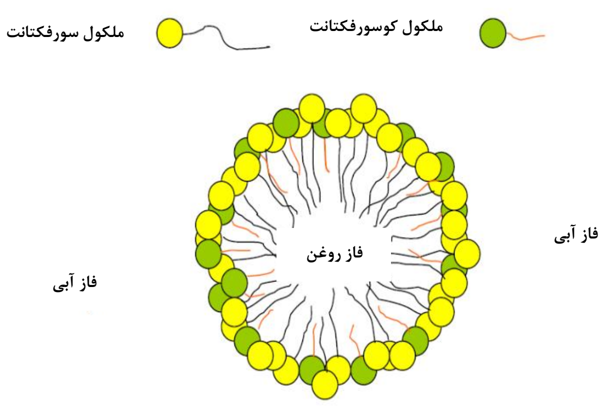
تفاوت اصلی بین امولسیون‌ها و میکرواولسیون‌ها بر مبنای تفاوت بین اندازه و شکل ذرات است که در فاز پیوسته پخش می‌شوند. اندازه ذرات امولسیون‌های متداول بین ۱ تا ۲۰ میکرومتر، در حالی که اندازه ذرات میکروامولسیون بین ۱۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. از نظر شکل قطرات امولسیون‌ها کاملاً کروی هستند، در حالی که میکروامولسیون‌ها می‌تواند شکل‌های مختلفی از میسل‌های متورم شبیه قطره گرفته تا ساختارهای دوفازی بی‌نظیر داشته باشد. تفاوت مهم دیگر آن‌ها، در ظاهر است که میکروامولسیون‌ها شفاف بوده ولی امولسیون‌ها ظاهری کدر دارند. به علاوه تفاوت عمده‌ای در روش آماده سازی امولسیون‌ها و میکروامولسیون‌ها وجود دارد؛ به این ترتیب که برای آماده سازی امولسیون‌ها نیاز به انرژی بالایی وجود دارد در حالی که برای آماده سازی میکروامولسیون‌ها چنین نیست که این امر منجر به کاهش هزینه‌های تولید تجاری میکروامولسیون‌ها شده است[۲].

انواع میکروامولسیون‌ها

میکروامولسیون‌ها را می‌توان برحسب ترکیب فاز آن‌ها به چند دسته مهم تقسیم‌بندی کرد، که شامل میکروامولسیون‌های روغن در آب، آب در روغن و میکروامولسیون‌های دو فازی هستند[۱، ۳ و۴]. در همه انواع میکروامولسیون‌ها، فصل مشترک به کمک ترکیبی از مواد سورفکتانت و کوسورفکتانت تثبیت می‌شود[۱].

میکروامولسیون‌های روغن در آب

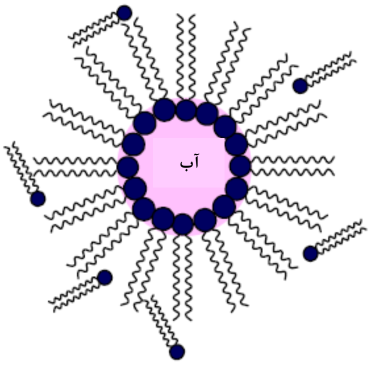
میکروامولسیون‌های روغن در آب، از یک فاز روغنی احاطه شده با ملکول‌های سورفکتانت تشکیل شده‌اند که در فاز آبی پراکنده شده است[۲و۵]. دلیل اصلی استفاده از میکروامولسیون‌های روغن در آب در رهایش داروها، محافظت از ملکول‌های دارویی محلول در آب، به ویژه پپتیدها و پروتئین‌ها در برابر متابولیسم و برای غلبه بر موانع فیزیکی است. همچنین از این میکروامولسیون‌ها می‌توان برای فرمولاسیون داروهای حساس به دما استفاده کرد، زیرا این میکروامولسیون‌ها نیاز به دمای بالایی برای تولید ندارند[۱].



شکل ۱- شمایی از تصویر مقطع عرضی یک قطره کروی میکروامولسیون روغن در آب[۵]

میکروامولسیون های آب در روغن

میکروامولسیون‌های آب در روغن، وقتی تشکیل می‌شوند که آب در یک فاز پیوسته بر پایه هیدروکربن پخش می‌شود[۲و۶]. میکروامولسیون‌های آب در روغن به طور وسیعی برای افزایش انحلال و بهبود دسترسی زیستی داروها مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ البته این میکروامولسیون‌ها به ندرت برای محصولات غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند[۱].



شکل ۲- شمایی از تصویر مقطع عرضی یک قطره کروی میکروامولسیون آب در روغن[۶]

میکروامولسیون‌های دوفازی

این نوع از میکروامولسیون‌ها زمانی تشکیل می‌شود که میکرودانه‌هایی از روغن و آب درون سیستم پخش شده باشد[۲].

کاربرد میکروامولسیون در دارورسانی

میکروامولسیون‌ها یک سیستم دارویی قابل هستند که به شکل دوزهای متنوع دارویی می‌توانند تهیه شوند. با استفاده از میکروامولسیون‌ها، سرعت جذب نسبت به سایر دوزهای دارویی افزایش می‌یابد. استفاده از میکروامولسیون‌ها همچنین موجب بهبود انحلال داروهای چربی دوست و دسترسی زیستی داروها می‌شود. میکروامولسیون‌ها را می‌توان به شکل دوزهای مختلف دارویی مانند موضعی، خوراکی و تزریقی تهیه کرد که مصرف این دوز که حالت مایع دارد، برای بیمار راحت‌تر است. میکروامولسیون‌ها باعث نفوذ موثرتر و سریع‌تر دارو در خون و بافت‌ها شده و به بهترشدن طعم و مزه داروها کمک می‌کنند. همچنین به این دلیل که دارو در فاز روغنی قرار می‌گیرد، در مقابل هیدرولیز و اکسیداسیون محافظت می‌کند. همچنین باید توجه کرد که برای تهیه این سیستم‌های رهایش دارو، نیاز به انرژی زیادی نخواهیم داشت[۲، ۳و ۷].

دارویی که در میکروامولسیون‌ها بارگذاری می‌شود، بیشتر در فاز داخلی آن‌ها قرار می‌گیرد. رهایش دارو از میکروامولسیون‌ها به طور عمده به نسبت فاز روغن- آب، اندازه قطره و توزیع دارو در فازهای میکروامولسیون بستگی دارد[۸].

رهایش خوراکی

میکروامولسیون‌ها پتانسیل بهبود انحلال پذیری داروهای با حلالیت پایین و غلبه بر مشکلات مربوط به دسترسی زیستی داروها را در سیستم گوارش دارد. این سیستم‌ها می‌توانند از داروها در برابر اکسیداسیون و تخریب آنزیمی محافظت کرده و نفوذپذیری غشا را بهبود بخشند[۹].

رهایش موضعی

مصرف موضعی داروها، مزایایی نسبت به سایر روش‌ها دارد، که یکی از آن‌ها عدم عبور داروها از متابولیسم کبدی، بزاق و معده وهمچنین اثرات سمی مربوط به آن است. مزیت دیگر، رهایش مستقیم و هدف‌مندی دارو برای تاثیر در نواحی از پوست است. در حال حاضر مطالعاتی در زمینه نفوذ دارو به پوست، به کمک میکروامولسیون‌ها صورت گرفته است. میکروامولسیون‌ها هم قادر به درون پوشانی داروهای آب‌دوست (مانند ۵- فلوراسیل، آپومورفین هیدروکلراید، دیفن هیدرامین هیدروکلراید و تتراکائین هیدروکلراید) و داروهای آب‌گریز (مانند استرادیول، فینااستراید، کتوپروفن، ملوکسیکام و فلودیپین) هستند و قابلیت نفوذ هر دو این داروها را بهبود میبخشند. از آنجا که تهیه میکروامولسیون نیازمند غلظت بالایی از سورفکتانت است،

استفاده طولانی مدت از میکروامولسیون‌های موضعی ممکن است باعث تحریک پوستی گردد[۹].

رهایش چشمی

در دوزهای چشمی متداول، داروهای قابل حل در آب در یک محلول آبی و داروهای نامحلول در آب، به عنوان سوسپانسیون یا پماد، تهیه می‌شوند. دسترسی زیستی کم به قرنیه و عدم تاثیر در بخش پشتی بافت چشم، مشکلات جدی این فرمولاسیون‌ها هستند. میکروامولسیون‌ها به عنوان یک دوز امیدوار کننده برای کاربرد چشمی معرفی شده‌اند. کلرامفنیکل، آنتی‌بیوتیکی که در درمان تراخم و التهاب قرنیه به کار می‌رود، اگر به شکل قطره‌های معمول چشمی تهیه شود، به راحتی هیدرولیز می‌شود. الوی و همکاران، میکروامولسیون‌هایی متشکل از اسپن ۲۰، توئین ۲۰، ایزوپروپیل‌میریستات و آب را به عنوان یک سیستم رهایش داروی چشمی به صورت قطره تهیه کردند. کلرامفنیکل در میکروامولسیون روغن در آب بدون الکل محبوس شد. نویسندگان نشان دادند که محتوای بسیار پایین‌تری از گلیکول (محصول اصلی هیدرولیز) از فرمولاسیون میکروامولسیون نسبت به قطره‌های تجاری در پایان آزمایش‌های سریع به دست آمد. بنابراین افزایش قابل توجهی در پایداری کلرامفنیکل در فرمولاسیون میکروامولسیون مشاهده شد[۹].

رهایش از طریق بینی

در سال‌های اخیر، میکروامولسیون‌ها به عنوان یک سیستم رهایشی برای بهبود جذب دارو از طریق مخاط بینی مطالعه شده‌اند. به علاوه، پلیمرهای مخاط چسب در طولانی کردن زمان ماند روی مخاط کمک می‌کنند. لیانلی و همکاران، اثر دیازپام را روی درمان اورژانسی صرع وضعیتی بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که جذب دیازپام از طریق بینی، با دوز ۲ میلی‌گرم/کیلوگرم با ماکزیمم غلظت دارو در پلاسما طی ۲ تا ۳ دقیقه صورت می‌گیرد[۹].

رهایش هدف‌مند

هدف‌مند سازی رهایش دارو به یک بافت خاص در بدن، یک پارامتر مهم در طراحی سیستم‌های کنترل شده رهایش دارو محسوب می‌شود. از طریق تغییر فارماکوکینتیک و توزیع زیستی داروها و محدود کردن اثر آن‌ها به یک بافت هدف، بازده اثر دارو افزایش و اثرات سمی آن کاهش می‌یابد. شیوکاوا و همکاران، یک فرمولاسیون میکروامولسیون را برای هدف‌گیری بافت توموری با داروی آنتی‌بیوتیک چربی دوست ضدتومور آکلینومایسین آ معرفی کردند. در این گزارش بیان شد که میکروامولسیون‌های لینک شده با فولات امکان رهایش هدف‌مند این دارو را فراهم می‌کنند. همچنین اتصال فولات روی میکروامولسیون‌ها با یک زنجیره پلی‌اتیلن‌گلیکول به اندازه کافی بلند، یک روش موثر برای هدف‌مند سازی میکروامولسیون به سلول‌های توموری است[۹].

همچنین میکروامولسیون‌های مخاط چسبی طراحی شده است که قادرند با رهایش دارو در بینی، داروهای مربوط به صرع را به صورت هدف‌مند از سد خونی مغز عبور داده و به مغز برسانند[۹].

نتیجه گیری و بحث

میکروامولسیون‌ها ترکیبات تجاری ساده‌ای برای تحویل دارو هستند که جذب دارو را افزایش و اثرات جانبی آن را کاهش می‌دهند. همچنین از این فرمولاسیون‌ها می‌توان برای بهینه سازی هدف‌مندی دارو بدون افزایش جذب سیستماتیک آن کمک

گرفت. میکروامولسیون‌ها توانایی محافظت از داروهای ناپایدار، رهایش کنترل شده دارو، افزایش قابلیت انحلال دارو و افزایش دسترسی زیستی دارو را از خود نشان داده‌اند. به علاوه، امکان آماده سازی فرمولاسیون‌های مناسب در شکل‌های مختلف مصرف، از سیستم‌های خوراکی و موضعی گرفته تا رهایش از طریق چشم و بینی فراهم می‌کنند. در سال‌های اخیر، تحقیقات متعددی برای بهبود رهایش دارو از میکروامولسیون‌ها صورت گرفته است. به دلیل استفاده از درصد بالای سورفکتانت برای تشکیل میکروامولسیون، ارزیابی سمیت میکروامولسیون می‌تواند در آینده یک زمینه تحقیق گسترده و چالشی باشد.

منابع

[1] Kumar, A., Kushwaha, V., Kumar Sharma, P., 2014. “Pharmaceutical microemulsion: formulation, characterization and drug deliveries across skin”. *International Journal of Drug Delivery & Research*, 6(1), pp. 1-21.

[2] Saini, JK., Nautiyal, U., Kumar, SM., Singh, D., Anwar, F., 2014. “Microemulsions: A potential novel drug delivery system”. *International Journal of Pharmaceutical and Medicinal Research*, 2(1), pp. 15-20.

[3] Jha, SK., Dey, S., Karki, R., 2011. “Microemulsions- Potential Carrier for Improved Drug Delivery”. *Asian Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 1 (1), pp. 5-9.

[4] Mishra, A., Panola, R., Rana AC., 2014. “Microemulsions: As drug delivery system”. *Journal of Scientific and Innovative Research*, pp. 3(4), 467-474.

[5] McEvoy, E., 2008. “The development and application of oil in water microemulsion liquid and electrokinetic chromatography for pharmaceutical analysis”. *The thesis for the doctoral of philosophy, Waterford institute of technology*.

[6] Malik, MA., Wani, MY., Hashim., 2012. “Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials”. *Arabian Journal of Chemistry*, 5, pp. 397–417.

[7] Giriprasad, M., Nagaraju D, Chaitanya, GK., Kanth, KS., Nama, S., Rao, CB., 2013. “An overview of new drug delivery system: microemulsion”. *International Journal of Pharmaceutical Research and Bioscience*, 2(2), pp. 276-290.

[8] Hegde, RR., Verma, A., Ghosh, A. 2013. “Microemulsion: New insights into the ocular drug delivery”. *ISRN Pharmaceutics*, 2013, pp. 1-12.

[9] Muzaffar, M., Singh, UK., Chauhan, L., 2013. “Review on microemulsion as futuristic drug delivery”. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5(3), pp. 39-53.

Microemulsions as drug delivery systems

***Atefeh Pourjahed*[a] *, *Habib-Allah Abbasi*[b]

[a] *Chemical Engineering Department, Jundi-Shapur University of Technology, Dezful*

[b] *Chemical Engineering Department, Jundi-Shapur University of Technology, Dezful*

Abstract:

Microamulsions are stable, clear, and isotropic mixtures of oil, water, and surfactants in combination with a cosurfactant. Microemulsions have the ability to protect unstable drugs, controlled drug release, increase drug dissolution and increase bioavailability of the drug. In addition, it is possible to prepare appropriate formulation in various forms of consumption, from oral and topical systems to the release through the eyes and nose. In recent years, the goal of microemulsions has been studied for drug release in a specific tissue, such as tumors and brain.

Keywords: Microemulsion; Oil; Water; Drug Delivery.

*Corresponding author: atpourjahed@jsu.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

ترکیبات ضدمیکروبی طبیعی و روش‌های افزایش پایداری و عملکرد آن‌ها در نگهداری مواد غذایی

فرین همتخواه[۱]، هادی الماسی[۱*]

۱. گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

امروزه ترکیبات ضد میکروبی طبیعی به عنوان جایگزین ترکیبات مصنوعی برای اطمینان از ایمنی و کیفیت غذا مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، استفاده عملی از این مواد نگهدارنده در صنایع غذایی به دلیل تاثیر منفی آنها بر بو و طعم محصولات غذایی، از دست دادن عملکرد اولیه به دلیل انتشار سریع و تعامل با اجزای مواد غذایی محدود است. در این مقاله مروری، ترکیبات ضد میکروبی شیمیایی مشتق شده از منابع طبیعی و فعالیت آنها در برابر طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا مربوط به غذا، همراه با اثرات آن بر خواص ارگانولپتیک مواد غذایی و عوامل موثر بر فعالیت ضد میکروبی این ترکیبات مورد بحث قرار گرفته است. ترکیبات ضد میکروبی به تنهایی یا همراه سایر فناوری‌های جدید استفاده می‌شوند. ترکیب مواد ضد میکروبی طبیعی با پوشش های خوراکی برای کنترل انتشار ترکیبات فعال و حفظ غلظت آن‌ها روی سطح مواد غذایی و همچنین سیستم‌های نانوانکپسوله و چندلایه/نانولامینه به عنوان ابزار امیدوار کننده برای افزایش کارایی پوشش های خوراکی بررسی شده‌اند. در این مقاله به تأثیر این فناوری ها در افزایش کارایی نگهدارنده های طبیعی پرداخته شده است.

واژه های کلیدی: *ترکیبات ضدمیکروبی، اسانس‌ها، باکتریوسین، پوشش‌ها خوراکی ، انکپسولاسیون*

مقدمه

مواد غذایی بسیار حساس به آلودگی میکروبی هستند که ممکن است بر ویژگی های کیفی آنها اثر بگذارد و ارزش غذایی خود را از دست دهند. تعدادی از تکنیک های نگهداری غیر متعارف در حال توسعه برای پاسخ‌گویی به تقاضای مصرف کننده با توجه به جنبه های تغذیه ای و حسی مواد غذایی است. به طور کلی، غذاها از ۶۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان چند ثانیه تا چند دقیقه به منظور تخریب میکروارگانیسم ها ، حرارت داده می‌شوند. در طول این دوره درمان، مقدار زیادی انرژی به مواد غذایی منتقل می شود. با این حال، این انرژی می تواند واکنش‌های ناخواسته‌ای ایجاد کند، منجر به اثرات نامطلوب ارگانولپتیک و تغذیه‌ای می‌شود. اگرچه قارچ کش های مصنوعی، به ویژه نیتریت و سولفید، در برابر انواع مختلف میکروارگانیسم های بیماریزا در غذاها بسیار موثر بوده اند، اما تاثیر منفی آنها بر سلامت انسان ها ثابت شده است. حصول اطمینان از ایمنی غذا و در عین حال حفظ تغذیه و ویژگی های کیفی منجر به افزایش علاقه به تکنیک های نگهداری جایگزین برای غیر فعال کردن میکروارگانیسم ها و آنزیم ها در غذاها

* نویسنده مسئول: h.almasi@urmia.ac.ir

شده است. ویژگی های کیفی مهم عبارتند از: عطر و طعم، بو، رنگ، بافت و ارزش غذایی. این افزایش تقاضا ابعاد جدیدی برای استفاده از نگهدارنده های طبیعی از گیاهان، حیوانات و یا میکرو فلورا باز کرده است [۱]. طیف گسترده‌ای از ترکیبات ضدمیکروبی طبیعی از جمله اسانس‌های حاصل از گیاهان، آنزیم‌های با منشا حیوانی (لیزوزیم، لاکتوفرین)،لاکتوپروکسیداز (شیر)، لیزوزیم (سفیده تخم مرغ، انجیر)، ساپونین ها و فلاونوئیدها (گیاهان و ادویه جات)، باکتریوسین ها (LAB) و کیتوزان (پوسته های میگو) برای پتانسیل ضد میکروبی آن‌ها در برابر عوامل بیماریزا و باکتری های فاسد در محصولات غذایی مختلف آزمایش شده است که می توان از یک یا چندین و یا یک ترکیب با سایر تکنولوژی های غیر گرمایی استفاده کرد. ترکیبات ضد میکروبی موجود در غذاها می توانند عمر مفید مواد غذایی فرآوری شده را با کاهش میزان رشد و یا زنده ماندن میکروبی افزایش دهند [۲،۳]. شکل ۱ طبقه بندی ترکیبات ضدمیکروبی طبیعی را نشان می دهد.

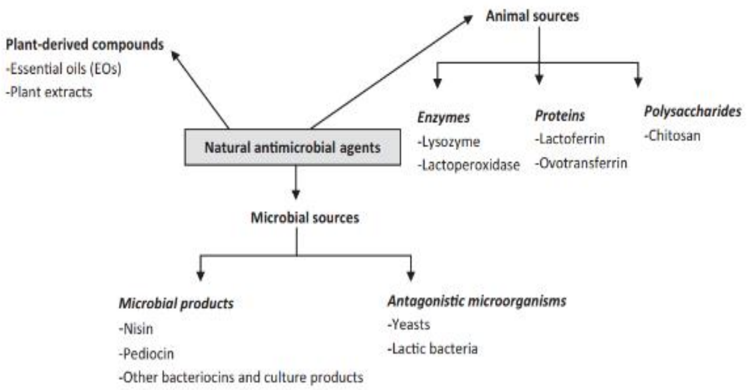
تحقیقات گسترده ای در زمینه استفاده بالقوه از عوامل ضد میکروبی طبیعی در حفظ مواد غذایی انجام شده است. در این مقاله مروری، ترکیبات ضد میکروبی و اجزای شیمیایی و بیوشیمیایی آنها از طیف وسیعی از منابع طبیعی و کاربردهای آنها در سیستم های غذا مورد بررسی قرار گرفته اند.

ترکیبات ضدمیکروبی با منشا گیاهی:

گیاهان خوراکی، دارویی، اسانس‌های مشتق شده از آنها و ترکیبات جدا شده شامل تعداد زیادی از متابولیت های ثانویه است که برای مهار رشد باکتری ها، مخمر ها و قارچ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسیاری از این ترکیبات تحت بررسی هستند و هنوز به طور تجاری مورد استفاده قرار نمی گیرند. ترکیبات ضد میکروبی در اسانس‌های مشتق شده از برگ (رزماری، مریم گلی، ریحان، پونه، آویشن و مرزنگوش)، گل ها یا جوانه ها (گل میخک)، پیاز (سیر و پیاز)، دانه (زیره، رازیانه و جعفری)، ریزوم، میوه ها (فلفل و هل) یا سایر قسمت های گیاه وجود دارند [۴،۵]. این ترکیبات ممکن است به سلول های میکروبی کشنده باشند یا ممکن است تولید متابولیت های ثانویه را مهار کنند. مقابل باکتری‌های گرم مثبت بهتر از باکتری‌های گرم منفی عمل می‌کنند. در حالی که این امر برای بسیاری از غذاها صادق است، عوامل متعددی وجود دارد که در برابر هر دو گروه مؤثر هستند، از جمله پونه، گل میخک، دارچین و سیترال(آلدپید آبگونه که از روغن لیمو به دست می-آید). اجزای اصلی اسانس ها با اثرات ضد میکروبی که در گیاهان و ادویه جات یافت می شود ترکیبات فنلی، ترپن ها، الکل ها، آلدئیدها، کتون ها، اسیدها و ایزوفلاوونئید ها هستند. تجزیه و تحلیل شیمیایی طیف وسیعی از اسانس ها نشان داد که مولکول های اصلی شامل کارواکرول، تیمول، سیترال، اگنول و پیش سازهای آنها است. گزارش شده است که برخی از اجزای غیر فنولی اسانس‌های گیاهی نسبت به باکتری های گرم منفی مانند الیل ایزوتیوسیانات (AIT)و روغن سیرکاملا موثر هستند. علاوه بر این، الیل ایزوتیوسیانات نیز در برابر بسیاری از قارچ ها موثر است. به طور کلی، اثر ضد میکروبی اسانس‌های گیاهی وابسته به ساختار شیمیایی اجزای آن و همچنین غلظت آن است. در نتیجه، گیاهانی که سطوح بالایی از اقدامات ضد میکروبی را آشکار می کنند، ممکن است منبع ترکیباتی باشند که مانع رشد پاتوژن های غذایی می شوند. استفاده از اسانس‌های گیاهی برای کنترل رشد پاتوژن های غذایی و باکتری های عامل فساد غذا نیاز به ارزیابی دامنه فعالیت علیه ارگانیسم های مربوط به یک محصول خاص و همچنین اثرات خواص ارگانولپتیک غذایی دارد. اسانس‌های گیاهی معمولا مخلوط چندین اجزاء هستند. روغن با سطوح بالای Eugenol (فلفل فرنگی، جوانه گل میخک و برگ دارچین)، سینام آلدپید (دارچین و روغن کاسیا) و سیترال معمولا از مواد ضد میکروبی قوی هستند. ترپن های فرار کارواکرول، p-cymene، γ-terpinene و thymol به فعالیت ضد میکروبی پونه و آویشن نسبت داده شده اند. فعالیت ضد میکروبی مریم گلی و رزماری می تواند به بورنئول و سایر ترکیبات فنلی در کسر ترپن نسبت داده می‌شود. عصاره چای

سبز و سیر به عنوان آنتی باکتریال ها در برابر طیف وسیعی از پاتوژن‌ها کاربرد گسترده ای دارد. عصاره

محیط آزمایشگاهی مورد نیاز است. در نهایت، مقادیر کم pH (از محدوده ۵) به نظر می رسد که بیشترین تاثیر را بر افزایش اثر ضد میکروبی اسانس‌ها در *L.monocytogenes* داشته باشد. به نظر



شکل ۱-طبقه بندی ترکیبات ضدمیکروبی طبیعی [۶]

چای گزارش شده است که فعالیت ضد میکروبی علیه *E.coli* دارد [۷]. گیاهان علفی مانند زیره و گشنیز اثرات مهار کننده ای بر روی ارگانیسم هایی نظیر Aeromonas hydrophila، Pseutdomonas fluorescens و Staphylococcus aureus ، مرزنگوش و ریحان دارای فعالیت بالایی نسبت به B.cereus، Enterobacter aerogenes ، Escherichia coli و Salmonella و بادرنجبو و مریم گلی به نظر می رسد فعالیت کافی در برابر S.aureus، *L.monocytogenes* نشان می‌دهند [۸،۹].

فاکتورهایی که فعالیت ترکیبات ضد میکروبی با منشا گیاهی را تحت تاثیر قرار می‌دهند:

فعالیت ضد میکروبی اسانس ها تحت تاثیر تعدادی از عوامل از جمله منبع گیاهی، زمان برداشت، مرحله توسعه و روش استخراج است. معمولا ترکیبات با گروه های فنلی موثر هستند. اکثر مطالعات مربوط به اثرات ضد میکروبی اسانس‌ها در محیط آزمایشگاهی انجام شده است. در نتیجه، در مورد اثربخشی آنها در مورد سیستم های پیچیده غذا، درک کمتری وجود دارد. اثر اسانس‌ها به دلیل تعامل با اجزای مواد غذایی کاهش می‌یابد. به طور کلی، غلظت های بالاتر اسانس در مواد غذایی نسبت به

می رسد مقادیر پایین pH هیدروفوبیت اسانس‌ها را افزایش دهند، در نتیجه اجازه می دهدکه آسان تر در چربی های غشاء سلولی باکتری های هدف حل شوند [۱۰].

ترکیبات ضدمیکروبی با منشا حیوانی:

سیستم های ضد میکروبی متعدد از حیوانات وجود دارد، به طوری که اغلب آنها به عنوان مکانیسم های دفاع میزبان تکامل یافته اند. لیزوزیم یک آنزیم باکتریولیتیک است که به طور تجاری از سفیده تخم مرغ تهیه می شود که گزارش شده است که مانع از رشد اسپورهای Clostridium tyrobutyricum در پنیر نیمه سخت می‌شود [۱۱]. لیزوزیم کاربردی تجاری پیدا کرده است؛ گفته می شود که inovapure در مقابل طیف گسترده ای از عوامل فساد در غذا موثر است و می تواند به طور موفقیت آمیز برای افزایش طول عمر محصولات غذایی مختلف، از جمله گوشت خام و فرآوری شده، پنیر و سایر محصولات لبنی استفاده شود. سیستم لاکتوپراکسیداز، که به طور طبیعی در شیر فعال است، دارای اثرات ضد میکروبی قوی علیه باکتری و

قارچ است. طیف گسترده ای از باکتری گرم منفی و باکتری گرم مثبت توسط سیستم لاکتوپراکسیداز مهار می شود. با این حال، مطالعات نشان داده اند که باکتری های گرم منفی به طور کلی حساس‌تر از گونه‌های گرم مثبت در معرض مواد غذایی حاوی لاکتوپراکسیداز هستند [۱۲،۱۳]. بسیاری از عوامل ضد میکروبی ذاتی حیوانات به شکل پپتیدهای ضد میکروبی (پلی پپتید) هستند.

مواد ضدمیکروبی برای اولین بار از منابع طبیعی جدا شدند. نایسین از باکتری های اسید لاکتیک برای استفاده بالقوه به عنوان یک نگهدارنده غذا جدا شد. سپس پپتید های ضد میکروبی از سایر منابع طبیعی مانند گیاهان، حشرات، دوزیستان، خرچنگ‌ها و موجودات دریایی جدا شدند. پپتیدهای ضدمیکروبی تولید شده توسط سلول های حیوانی: MSI-78، K4s4(1-14)، PR-39، spheniscin، pleurcidin، dermaseptin، cecropin P1، melittin، LL-37، clavanin A، curvacin A.

پپتیدهای ضد میکروبی یک راه حل امیدوار کننده برای مشکل مقاومت آنتی بیوتیکی هستند؛ زیرا بر خلاف عوامل ضد میکروبی سنتی، سایت های خاص مولکولی هدف قرار نمی گیرند و تخریب سریع غشاهای آنها اجازه نمی دهد زمان کافی برای رشد باکتری های ایجاد شود.

بعضی از آنتی باکتریال‌های بالقوه با منشا حیوانی که می توانند به عنوان مکمل های غذایی مورد استفاده قرار گیرند:

Pleurocidin: یک پپتید ۲۵ اسیدهای آمینه جدا شده از پوست غشای موکوسی(pleuronectes americanus)در مقابل باکتری های گرم مثبت و گرم منفی فعال است. در مقابل حرارت و نمک پایدار و غیر حساس به غلظت فیزیولوژیکی منیزیم و کلسیم است. با این حال pleurocidin ، توسط منیزیم و کلسیم مهار می‌شود که ممکن است استفاده از این پپتیدهای ضد میکروبی را در محیط های غنی از این کاتیون ها محدود کند [۱۴]. در مقابل ارگانیسم های خوراکی مانند Vibrio parahemolyticus، L.monocytogenes، E. coli، Saccharomyces cerevisiae و *Penicillium expansum* موثر است [۱۵].

Defensins: گروه دیگری از پپتیدهای ضد میکروبی هستند که به طور گسترده ای در طبیعت یافت می شوند از جمله سلول های اپیتلیال پستانداران مرغ، بوقلمون و غیره. گزارش شده که آنها فعالیت های ضد میکروبی علیه باکتری‌های گرم مثبت، گرم منفی، قارچ و ویروس ها دارند [۱۶،۱۷،۱۸].

Lactoferrin: لاکتوفرین فعال و گاوی یک گلیکوپروتئین اتصال دهنده آهن موجود در شیر، دارای فعالیت ضد میکروبی علیه طیف گسترده ای از قارچ ها و باکتری مثبت و منفی و انگل‌ها و قارچ‌ها است [۱۷]. لاکتوفرین در محصولات گوشتی مورد استفاده قرار گرفته است، زیرا اخیرا استفاده از آن در گوشت گاو توسط ایالات متحده تأیید شده است [۱۹،۲۰].

آنتی‌میکروبیال‌های پپتیدی دیگر: پروتامین، مانند salmine و clupeine که از ماهی جدا شده است و بر علیه باکتری های گرم منفی و گرم مثبت، مخمر ها و قارچ‌ها موثر است. پپتیدهای Magainin جدا شده از قورباغه ها [۲۱] در برابر تعدادی از پاتوژن های مرتبط با غذا موثر بوده اند [۲۲].

Chitosan :کیتوزان، یک بیوپلیمر طبیعی به دست آمده از پوشش خارجی خرچنگ و بندپایان است که به علت خاصیت پلی کاتیونی آن شناخته شده است و به عنوان ماده فعال برای فعالیت ضد قارچی و فعالیت ضد باکتری است. Liu و همکاران [۲۳] در مطالعه‌ای ثابت کردند که کیتوزان علیه *E.coli* موثر است و نتیجه گرفتند که کیتوزان با وزن مولکولی کم برای کنترل رشد موثر است. فعالیت ضد باکتری قوی کیتوزان نیز در برابر *S.aureus*، مشاهده شد. در حالی که وزن مولکولی آن پارامتر قابل توجهی است که فعالیت آن را تعیین می کند [۲۴].

لیپیدها: مانند چربی های منشاء گیاهی، چربی های حیوانی، فعالیت ضد میکروبی را علیه طیف وسیعی از میکروارگانیسم ها دارند. نشان داده شده است که اسیدهای چرب آزاد در سطوح مخاطی برای غیرفعالسازی *S.aureus* استفاده می‌شوند. لیپید شیر

فعالیتی را برای غیر فعال کردن باکتری های گرم مثبت گرم منفی از خود نشان می‌دهند. eicosapentaenoic acid و docosahexaenoic acid که در بافت های حیوانی (از جمله ماهی و صدف) تشکیل می‌شوند اما در بافت‌های گیاهی تشکیل نمی‌شوند، فعالیت آنتی‌باکتریال از خود نشان می‌دهند [۲۵].

ترکیبات ضد میکروبی با منشا میکروبی:

باکتری ها بسیاری از ترکیبات فعال در برابر باکتری های دیگر را تولید می کنند که می توانند برای جلوگیری از رشد فساد بالقوه توسط میکروارگانیسم های بیماریزا موثر باشند. اینها شامل محصولات نهایی تخمیر مانند اسیدهای آلی، پراکسید هیدروژن و دی استیل، باکتریوسین و سایر ترکیبات مانند reuterin [۲۶].

هر دو باکتری گرم منفی و گرم مثبت باکتریوسین تولید می کنند. هدف از فعالیت آنها غشای باکتری است. با توجه به ارگانیسم تولید کننده ،باکتریوسین ها را می توان به گروه های مختلف طبقه بندی کرد. اکثریت به کلاس های I و II تقسیم می شوند که به شدت مورد تحقیق قرار گرفته اند. گروه I، به نام lantibiotics پپتیدهای کوچک هستند که محتوای آنها با چندین اسید آمینه غیر معمول مشخص می شود. باکتریوسین گروه II کوچک، غیر قابل تغییر، پپتیدهای مقاوم در برابر حرارت است [۲۷].

تعداد زیادی از باکتریوسین ها از باکتری های اسید لاکتیک جدا شده اند و بعضی از آنها به عنوان مواد نگهدارنده غذایی بالقوه به دلیل اثر آن بر پاتوژن های مهم بدست آمده اند. بسیاری از باکتریوسین ها علیه پاتوژن های خوراکی و باکتری های فاسد فعال هستند. مهمترین آنها عبارتند از: nisin، diplococcin، acidophilin، bulgarican، helviticin، lactacin، plantaricin [۲۸].

Reuterin: (β-hydroxypropionaldehyde) یک متابولیت غیر پروتئینی گلیسرول محلول در آب است که توسط برخی از گونه های لاکتوباسیلوس reuteri ساخته شده است و فعالیت آن در برابر باکتری های گرم منفی و گرم مثبت، مخمرها و قارچ ثابت شده است[۲۹]. رتورین توسط Talarico and Dobrogosz [۳۰] شناسایی شده و در طیف گسترده ای از مقادیر pH فعالیت می کند و مقاوم به فعالیت پروتئولیتیکی و لیپولیتیکی است. گزارش شده است که رتورین فعالیت ضد باکتری در برابر Listeria monocytogenes، E.coli، Y. enterocolitica، C. jejuni را نشان می دهد [۳۱].

Pediocin: توسط گونه های Pediococcus acidilactic و *P.* pentosaceus تولید می‌شود. ارگانیسم معمولا از سوسیس های تخمیر شده جدا می شود.

Natamycin: یک ضد قارچی تولید شده توسط streptomyces natalensis است که در برابر تقریبا تمام قارچها و مخمرها موثر است اما تاثیر کمی بر روی باکتری ها دارد.

Nisin: نایسین تنها پپتید ضد میکروبی طبیعی است که به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرد. توسط FDA برای استفاده به عنوان نگهدارنده غذا تایید شده است؛ با این حال دارای طیف محدودی از فعالیت است [۳۲، ۳۳]. باکتری های گرم منفی و قارچ ها را مهار نمی کند، و تنها در pH پایین موثر است. نایسین توسط تخمیر محیط شیر تغلیظ شده با برخی از گونه های باکتری لاکتیک اسید لاکتوکوکولاکتیس تولید می شود. نایسین با تعامل با فسفولیپید ها در غشای سیتوپلاسمی باکتری ها، عملکرد غشا را مختل می کند و مانع از رشد اسپور ها با مهار فرایند تورم جوانه زنی می شود. در برابر بسیاری از باکتری های گرم مثبت بسیار فعال است و به طور خاص در صنعت پنیرسازی برای کنترل رشد گونه‌های کلستریدیوم استفاده می‌شود [۳۴]. تحقیقات قابل توجهی در مورد اثربخشی نایسین در برابر پاتوژن های مختلف و استفاده از آن برای محصولات غذایی مختلف انجام شده است. نایسین برای جلوگیری از رشد میکروبی در گوشت گاو، سوسیس ، تخم مرغ مایع و مرغ مورد استفاده قرار گرفته است. گزارش شده است که مقدار لیستریا مونو سیتوژنز را کاهش داده است [۳۵،۳۶].

شکل۲- خاصیت عملکردی پوشش‌های خوراکی [۶]

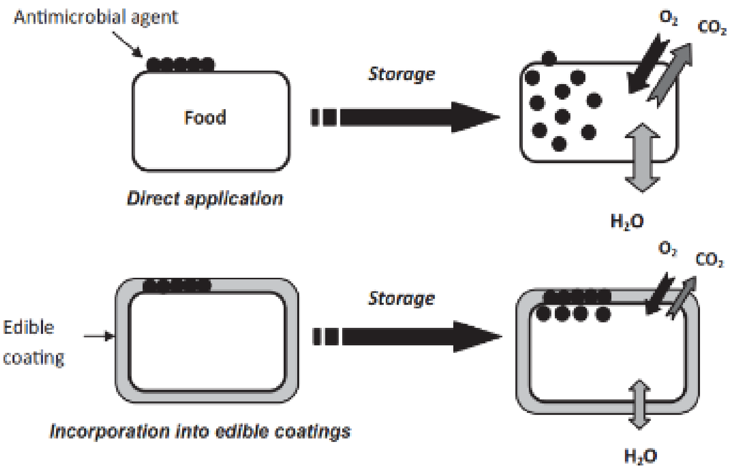
عوامل مختلفی می توانند اثر ضد میکروبی باکتریوسین ها را تحت تاثیر قرار دهند. اینها عبارتند از:

استفاده از باکتریوسین ها در ترکیب با سایر موانع نگهداری (hurdle) برای کاهش مقاومت به باکتریوسین در سویه های هدف و یا افزایش مهار توسط آن به گونه های گرم منفی پیشنهاد شده است. تعاملات بین باکتریوسین و ماتریکس غذا ممکن است موجب کاهش کارایی باکتریوسین شود. ترکیبی از باکتریوسین‌ها با سایر تکنولوژی های حفاظت حداقل یا غیر گرمایی ممکن است برای کاربردهای عملی مفید باشد [۲۶].

پوشش های خوراکی به عنوان حامل ترکیبات ضد میکروبی

اگر چه برخی از محققان اثربخشی عوامل ضد میکروبی طبیعی را هنگامی که به طور مستقیم به سیستم های غذایی اضافه می شوند در کاهش آلودگی های میکروبی، انتشار سریع این عوامل دربخش عمده ای از مواد غذایی گزارش کرده اند اما تعامل احتمالی آنها با مواد غذایی ممکن است فعالیت آنتی بیوتیکی آنها

را در حین ذخیره سازی و در نتیجه کاربردهای عملی آنها را در صنایع غذایی محدود می کند.درنتیجه استفاده از پوشش های خوراکی به عنوان ماتریکس های پلیمری برای جذب عوامل ضد میکروبی طبیعی به عنوان یک جایگزین امیدوار کننده برای



غلبه بر این محدودیت ها با کاهش انتشار مواد فعال بر روی غذا سطوح و در نتیجه حفظ غلظت آنها در یک سطح دلخواه برای مهار رشد میکروبی در طول دوره های طولانی ذخیره سازی در نظر گرفته شود. علاوه بر این، در مقایسه با کاربرد مستقیم، این رویکرد می تواند یک اثر کاربردی بسیار موضعی را بدون تاثیر بر خواص ارگانولپتیک آن به ارمغان بیاورد. علاوه بر این، پوششهای خوراکی ممکن است به عنوان یک مانع برای محافظت از مواد غذایی در برابر رطوبت، مهاجرت محلول، تبادل گاز، تنفس و واکنش های اکسیداتیو عمل کنند[۳۷]. شکل۲ مکانیسم عمل پوشش های خوراکی را نشان می دهد.

پوشش های خوراکی لایه های نازک تهیه شده از پلیمر طبیعی و بر روی سطوح مواد غذایی توسط روش های مختلف مکانیکی، مانند اسپری، brushing، و فرو بردن و یا با رسوب الکترواستاتیک اعمال می‌شود [۳۸]. به طور کلی ویژگی های عملکردی پوشش های خوراکی به عوامل مختلف شامل ویژگی های پوشش (ترکیب، ساختار شیمیایی، ویسکوزیته ، ضخامت پوشش، درجه پیوند)، شرایط پوشش (دما، pH، نوع حلال) و نوع و غلظت افزودنی ها بستگی دارد .

مطالعات متعدد نشان داده است که توانایی پوششهای پلی ساکارید به عنوان حامل مواد ضد میکروبی طبیعی، به طور عمده در ترکیبات گیاهی، برای حفظ کیفیت بعد از برداشت و کاهش

آلودگی میکروبی میوه های تازه و به حداقل رساندن ضایعات تولید با کاهش میزان تنفس، کاهش وزن، حفظ بافت موثر هستند [۳۹].

سیستم‌های ضدمیکروبی در مقیاس نانو برای حفاظت غذا:

اگر چه مطالعات متعددی اثربخشی ترکیبات ضد میکروبی طبیعی در هنگام ترکیب شدن با پوشش های خوراکی را در مقایسه با ترکیب مستقیم آنها در محصولات غذایی گزارش کرده اند، برخی مقالات در مورد پدیده desorption مواد زیست فعال از فیلمها ، انتشار سریع این ترکیبات با کاهش سریع فعالیت آنها نشان دادند [۴۰]. با این حال، اثربخشی فیلم ها و پوشش های ضد میکروبی می تواند توسط اتصال شبکه ماکرومولکولی و نیروهای بین مولکولی بین مواد پوشش داده شده و مواد ضد میکروبی تحت تاثیر قرار بگیرد. علاوه بر این، چسبندگی ضعیف پوشش‌های خوراکی به سطح هیدرولیکی مواد غذایی همچنین می تواند کاربرد عملی پوشش های خوراکی معمولی را به عنوان سیستم های تحویل اثرات ضد میکروبی در صنایع غذایی محدود سازد. در نتیجه، تکنولوژی microencapsulation بر اساس جذب عوامل ضد میکروبی داخل یک میکروکپسول با قطر متوسط ۱ میکرومتر تا چند صد میکرومتر به عنوان یک ابزار امیدوارکننده برای تأخیر و کنترل desorptionترکیبات ضد میکروبی مورد بررسی قرار گرفته است، در عین حال محافظ آن‌ها در برابر واکنش های شیمیایی و تعاملات نامطلوب با سایر مواد غذایی است. اگر چه برخی از محققان کارایی این سیستم های میکروانکپسولاسیون را در کنترل رشد میکروبی و افزایش عمر مفید مواد غذایی مستعد فساد را گزارش کرده‌اند [۴۱،۴۲]. امروزه سیستم‌های نانوانکپسولاسیون و سیستم های چند لایه (نانو کامپوزیت) به عنوان نسل جدیدی از سیستم های ضد میکروبی برای افزایش ایمنی میکروبی و حفظ کیفیت غذا ظهور کرده اند. در حقیقت، با توجه به نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها، این نانوساختارها ممکن است غلظت آنتی بیوتیک را در مناطق غذایی با بار میکروبی بالا افزایش دهند و مکانیسمهای جذب سلولی منفعل را افزایش دهند که منجر به افزایش فعالیت ضد میکروبی می‌شوند.

سیستم های ضد میکروبی مبتنی بر نانوانکپسولاسیون برای حفظ مواد غذایی:

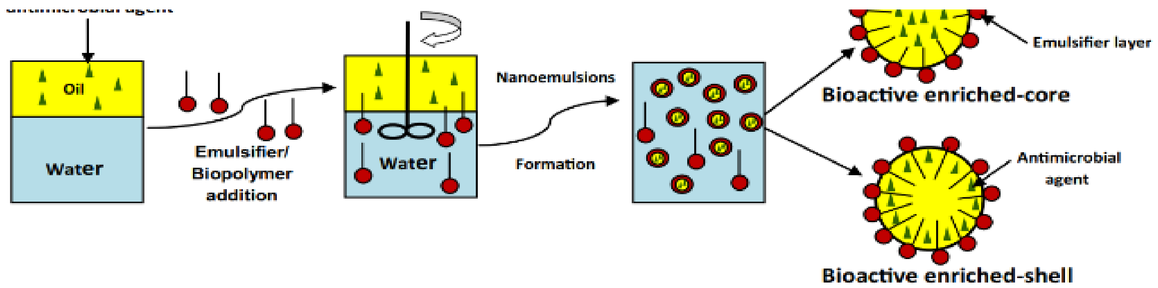
در میان سیستم های nanoencapsulation ، نانو امولسیون ها توجه ویژه ای را به خود جلب کرده اند، زیرا می توانند با مواد غذایی طبیعی تهیه شوند و روند تولید آنها به راحتی قابل مقیاس پذیری در صنعت می باشد.

نانوامولسیون‌ها به عنوان سیستم های ناهمگن در اندازه نانومتری (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) متشکل از ۲ مایع ناسازگار (روغن و آب) تعریف می شود که برای ساخت یک مرحله ی همگن و یا پایدار با استفاده از امولسیفایر مناسب می باشند. به طور خاص، نانوامولسیون های روغن در آب، که به عنوان سیستم های مواد غذایی توجه فراوانی به خود جلب می کنند، شامل قطرات روغن در اندازه نانوهستند که در یک فاز پیوسته آب پخش می شوند و هر نانوذره با یک لایه نازک از یک امولسیفایر مواد غذایی یا بیوپلیمر پوشش داده شده است [۴۳].

امولسیفایر ها با کاهش تنش بین فضایی و جلوگیری از تجمع نانوذره ها از طریق ایجاد نیروهای مخالف نقش مهمی در نانو ذرات روغن بازی می کنند. توانایی نانو امولسیون ها به عنوان ماتریکس برای جذب و انتشار کنترل شده ترکیبات تنها به ویژگی های مولکولی مولکول های وارد شده بستگی ندارد ، بلکه همچنین بر ترکیب، ریزساختار و خواص نانو امولسیون ها بستگی دارد. ترکیبات بیولوژیکی می توانند در فاز روغن داخلی (هسته غنی شده با زیست فعال) یا لایه خارجی امولسیفایر (پوسته غنی از زیست فعال)، همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، قرار بگیرند [۴۴].

انکپسولاسیون ترکیبات در داخل قطرات روغن با هدف محافظت از مولکول های وارد شده از تخریب شیمیایی با کنترل

شکل ۳- نانو امولسیون روغن در آب به عنوان سیستم نانو انکپسوله‌کننده برای عوامل ضد میکروبی لیپوفیلی [٦]



خواص لایه امولسیفایر اطراف آنها است. از سوی دیگر، کپسوله کردن ترکیبات باعث می‌شود که مکانیزم آزاد سازی را کاهش دهد. نانو امولسیون ها به عنوان حامل کننده های ضد میکروبی لیپوفیل

و آمفیفیلی برای حل مشکلات مربوط به حلالیت نامطلوب آنها در سیستم های غذایی و در عین حال بهبود زیست پذیری و اثر ضد میکروبی آنها مورد استفاده قرار می گیرند.در واقع، این نانو امولسیون ها به عنوان "نانو تانک ها" برای عوامل ضد میکروبی

عمل می کنند، پراکندگی آنها را در محیط های آبی افزایش می دهد و در طول مدت طولانی، غلظت پایدار ترکیبات مشتق شده را با پخش مداوم مولکول های فعال جدید از امولسیون قطرات

فراهم می‌کنند. به علاوه، با توجه به اندازه ذره های کوچک آنها، نانو امولسیون ها می توانند انتشار مولکول های فعال از طریق غشای

بیولوژیکی را تسهیل کند ، در نتیجه قابلیت دسترسی بیولوژیک ترکیبات زیست فعال و اثر ضد میکروبی آن‌ها افزایش می یابد. علاوه بر این، داشتن سینتیکی پایدار و روشن ، این نانو امولسیون ها را برای ترکیب با محصولات غذایی بدون تاثیر بر خواص حسی آنها مناسب کرده است. در چند سال گذشته، نانو امولسیون های ضد میکروبی توسط صنایع غذایی برای پتانسیل آنها به عنوان سیستم های ضد میکروبی برای کنترل فساد در غذای خوراکی ، میکروارگانیسم های فاسد غذایی و حفظ صفات کیفی محصولات غذایی و نوشیدنی‌ها مورد بررسی قرار گرفته اند.

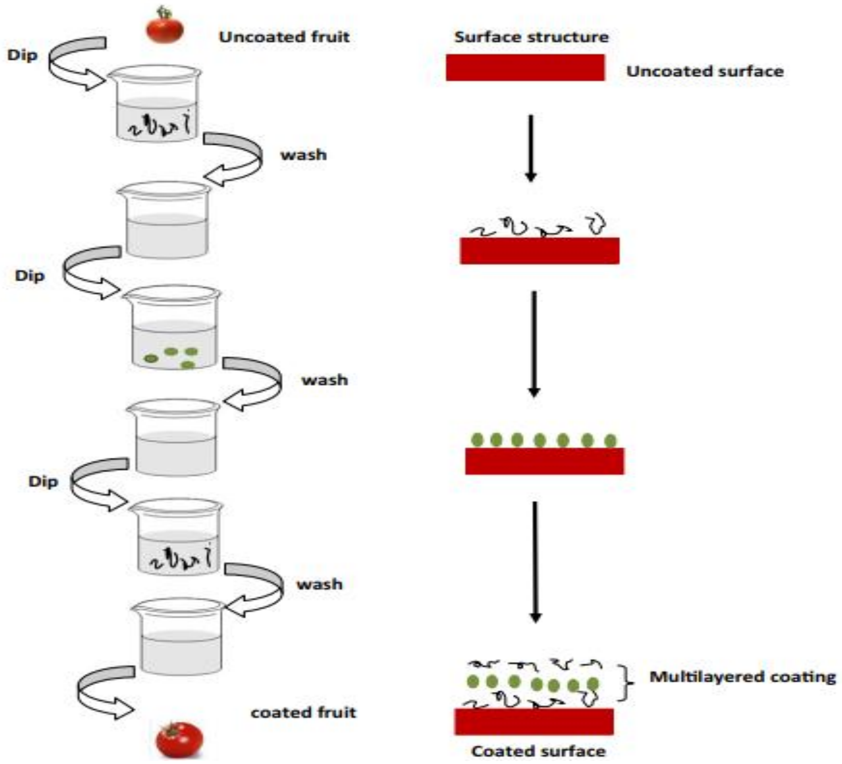
در این راستا، Bhargava و همکاران [۴۵] خواص آنتی باکتریال نانوامولسیون اسانس پونه کوهی را در برابر باکتری‌های کاهو های تازه نگهداری شده در دمای ۴ درجه سانتیگراد برای ۷۲ ساعت مورد ارزیابی قرار دادند. آنها توانایی این نانوامولسیون‌ها را در غلظت ۰/۱٪ برای کاهش شمارش اولیه Salmonella Typhimurium، L. monocytogenes و E. coli O157: H7 بیش از ۳/۲۶، ۳/۵۷، ۳/۳۵ log CFU / g ثابت کردند.

پوشش های چند لایه ضد میکروبی برای حفظ مواد غذایی:

پوشش های چند لایه ضد میکروبی یکی دیگر از روش های امیدبخش برای حفاظت از ترکیبات ضد میکروبی با یک مکانیزم آزادسازی کنترل شده است. این رویکرد نوآورانه برای ترکیبات ضد میکروبی در سیستم های چند لایه / نانولامیناتی (لایه کنترل / لایه ماتریس / لایه مانع) تشکیل شده توسط روش رسوب الکترواستاتیک است که شامل غوطه ور کردن بسترهای جامد در

محلول های تشکیل فیلم ، مرحله خشک کردن برای حذف محلول اضافی متصل به سطح پس از هر مرحله غوطه ور شدن است. شکل۴ شماتیک پوشش دهی چندلایه میوه را نشان می‌دهد.

این ساختارهای چند لایه می توانند به لطف لایه های درونی و مانع آنها و کنترل میزان انتشار ترکیبات ضد میکروبی که در لایه



شکل٤-ارائه ی طرح یک پوشش پوشش چند لایه در سطح میوه [٦]

ماتریس قرار دارند و جلوگیری از مهاجرت آنها به خارج از بسته به عنوان سیستم های موثر ضد میکروبی عمل کنند و می تواند کیفیت و ثبات محصولات غذایی پوشش داده شده را بهبود بخشند [۴۶]. به طور کلی، فرآیند انتشار عوامل ضد میکروبی از طریق پوشش چند لایه بستگی به ضخامت ، مسیر انتشار و تعامل بین پلیمر و عامل ضد میکروبی دارد. به تازگی، تکنیک LbL به عنوان یک استراتژی جدید برای پوشش دادن غذاهای مستعد فساد مثل میوه های تازه و محصولات گوشتی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این زمینه، Mantilla و همکاران [۴۷] پتانسیل بالایی از پوشش های خوراکی چند لایه را که از NaAlg، پکتین و کلرید کلسیم ساخته شده بودند در ترکیب با یک ماده

ضد میکروبی (بتا سیکلوکودکسترین و ترانس سینامالدئید) به شکل نانو امولسیون ها برای کنترل رشد میکروبی، حفظ رنگ و بافت آناناس تازه، و افزایش عمر مفید آنها تا ۱۵ روز در دمای ۴ درجه سانتیگراد گزارش دادند.

در مطالعه دیگری Sipahi و همکاران [۴۸] نشان دادند که استفاده از یک پوشش خوراکی چند لایه براساس آلژینات ٪۱ (w / w)، ٪۲ (w / w) یک مجموعه ضد میکروبی طبیعی (بتا سیکلوکودکسترین و ترانسینامالدئید) و ٪۲ (w / w)پکتین در هندوانه تازه کاهش افت وزن بیش از ۶۰ درصد، کاهش کولیکفرم و مخمر و قارچ، به ترتیب ۱.۵ log CFU / g و ۴ log CFU / ml، و افزایش مدت زمان نگه‌داری به مدت ۱۵ روز در ذخیره سازی در یخچال ، بدون تأثیرمنفی بر خواص حسی ارائه دادند.

نتیجه‌گیری:

طیف گسترده ای از ترکیبات ضد میکروبی به طور طبیعی مشتق شده از منابع حیوانی، گیاهی و میکروبی به عنوان جایگزینی برای مصنوعات برای تأمین ایمنی مواد غذایی مورد بررسی قرار گرفته است. با وجود اینکه نمونه های موفقیت آمیز استفاده از ترکیبات ضد میکروبی طبیعی به عنوان نگهدارنده های مواد غذایی در این مرورگزارش شده است، کاربرد عملی آنها در صنایع غذایی به دلیل تأثیر زیادی بر ویژگی های حسی محصولات غذایی، انتشار سریع آنها در غذا و تعامل احتمالی آنها با مواد غذایی همچنان با محدودیت هایی مواجه است. تحقیقات آینده باید بیشتر روی تحقیقات مربوط به خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم های نانوذره‌ای و همچنین تعاملات آنها با ماتریکس مواد غذایی تمرکز کنند. از سوی دیگر، مدلهای ریاضی برای پیش بینی سینتیک رهایش ترکیبات زیست فعال از نانوساختارها باید مورد بررسی قرار گیرند تا به درک بهتر از عملکرد سیستمهای نانو و بهبود عملکرد آنها کمک کنند.

منابع:

[1] Hugas, M.; Garriga, M.; Aymerich, M. T.; Monfort, J. M. Inhibition of *Listeria* in dry fermented sausages by the bacteriocinogeni *Lactobacillus sake* CTC494. *J. Appl. Bacteriol*. 1995, 79 (3), 322–330.

[2] Deans, S. G.; Noble, R. C.; Hiltunen, R.; Wuryani, W.;Penzes,L.G.Antimicrobial and antioxidant properties of *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & Perry: impact upon bacteria, fungi and fatty acid levels in ageing mice. *Flavour Frag*. J. 1995, 10, 323–328.

[3] Kim, H. Y.; Lee, Y. J.; Hong, K.-H.; Kwon, Y.-K.; Sim, K.-C.;Lee,J.-Y.; Cho, H.-Y.; Kim, I.-S.; Han, S.-B.; Lee, C.-W.; Shin,I.-S.; Cho, J. S. Isolation of antimicrobial substances from natural products and their preservative effects. *FoodSci.Biotechnol*. 2001,10 (1), 59–71.

[4] Nychas, G. J. E.; Skandamis, P. N. Chapter 9: Antimicrobials from Herbs and Spices. *In Natural Anti Microbials for the MinimalProcessing of Foods*; Roller, S., Ed.; WoodheadPublishing:Cambridge,U.K., 2003; pp 176-200

[5] Gutierrez, J.; Rodriguez, G.; Barry-Ryan, C.; Bourke,P.Efficacy of plant essential oils against food borne pathogens and spoilage bacteria associated with ready-to-eat vegetables: Antimicrobial and sensory screening. *J. Food Prot*. 2008, 71 (9), 1846–1854

[6] Aloui H, Khwaldia K. Natural antimicrobial edible coatings for microbial safety and food quality enhancement. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2016 Nov;15(6):1080-103.

[7] Kim, S.; Fung, D. Y. Antibacterial effect of water soluble arrowroot (Puerariae radix) tea extract on foodborne pathogens in ground beef andmushroom soup. J. Food Prot. 2004, 67, 1953–1956.

[8] Wan, J.; Wilcock, A.; Coventry, M. J. The effect of essential oils of basil on the growth of Aeromonas hydrophila and Pseudomonas fluorescence. J. Appl. Microbiol. 1998, 84, 152–158.

[9] Fricke, G.; Hoyer, H.; Wermter, R.; Paulus, H. Staphylococcus aureus as an example of the influence of lipophilic components on the microbiological activity of aromatic extracts. Arch. Lebensmitteltechn. 1998, 49, 107–111.

[10] Gutierrez, J.; Rodriguez, G.; Barry-Ryan, C.; Bourke, P.The antimicrobial efficacy of plant essential oil combinations and interactions with food ingredients. Int. J. Food Microbiol. 2008, 124, 91–97.

[11] Scott, D.; Hammer, F. E.; Szalkucki, T. J. Bioconversions: Enzyme Technology. In Food Biotechnology; Knorr, D., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1987; p 625.

[12] Russel, A. D. Mechanisms of bacterial resistance to nonantibiotics: food additives and food and pharmaceutical preservatives. J. Appl. Bacteriol. 1991, 71, 191–201.

[13] de Wir, J. N.; van Hooydonk, A. C. M. Structure, functions and applications of lactoperoxidase in natural antimicrobial systems.Neth. Milk Dairy J. 1996, 50, 227–244.

[14] Cole, A.; Darouiche, R.; Legarda, D.; Connell, N.; Diamond,G.Characterization of a fish antimicrobial peptide:geneexpression, subcellular localization and spectrum of activity.Antimicrob.Agents Chemother. 2000, 44, 2039–2045

[15] Burrowes, O. J.; Hadjicharalambous, C.; Diamond, G.;Lee,T.C.Evaluation of antimicrobial spectrumand cytotoxic activity of pleurocidin for food applications. J. Food Sci. 2004, 69 (3), 66–71.

[16] Higazi, A. A. R.; Ganz, T.; Kariko, K.; Cines, D. B. Defensin modulates tissue-type plasminogen activator and plasminogen binding to fibrin and

[30] Talarico, T. L.; Dobrogosz, W. J. Chemical characterization of an antimicrobial substance produced by *Lactobacillus reuteri*. Antimicrob. Agents Chemother. 1989, 33, 674–679.
[31] Arques, J. L.; Fernandez, J.; Gaya, P.; Nunez, M.; Rodriguez, E.; Medina, M. Antimicrobial activity of reuterin in combinationwithnisin against food-borne pathogens. Int. J. FoodMicrobiol. 2004,95 (2), 225–229.
[32] Fella, T. J.; Karunaratne, D. N.; Hancock, R. E. W. Mode of action of the antimicrobial peptide indolicidin. J. Biol. Chem. 1996, 271, 19298–303
[33] Hancock, R. E. W.; Lehrer, R. Cationic peptides: a new source of antibiotics. Trends Biotechnol. 1998, 16, 82–88.
[34] Branby-Smith, F. M. Bacteriocins: Applications in food preservations. Trends Food Sci. Technol. 1992, 3, 133–137.
[35] Nassar, A.; Farrag, S. A. Nisin as inactivator to *L. monocytogenes* in broth and in ground beef. Assiut-Veter. Med. J. 1995, 32,198–206
[36] Mahadeo, M.; Tatini, S. R. The potential use of nisin to control *L. monocytogenes* in poultry. Lett. Appl. Microbiol. 1994, 18, 323–326.
[37] Quiros-Sauceda AE, Ayala-Zavala JF, Olivas JI, Gonz ´ alez-Aguilar J A.2014. ´ Edible coatings as encapsulating matrices for bioactive compounds: a review. J Food Sci Technol 51:1674–85.
[38Poverenov E, Zaitsev Y, Arnon H, Granit R, Alkalai-Tuvia S , PerzelaY,Weinberg T, Fallik E. 2014. Effects of a composite chitosan–gelatin edible coating on postharvest quality and storability of red bell peppers. Postharvest Biol Technol 96:106–9.]
[39] Valdes A, Burgos N, Jim ´ enez A, Garrig ´ os MC. 2015. Natural pectin ´polysaccharides as edible coatings: a review. Coatings 5:865–86.
[40] Barba C, Eguinoa A, Mate JI. 2015. Preparation and characterization of ´ β-cyclodextrin inclusion complexes as a tool of a controlled antimicrobial release in whey protein edible films. LWT - Food Sci Technol 64:1362–9.
[41] Huq T, Vu KD, Riedl B, Bouchard J, Lacroix M. 2015. Synergistic effect of gamma (γ)-irradiation and microencapsulated antimicrobials against Listeria monocytogenes on ready-to-eat (RTE) meat. Food Microbiol 46:507–14.
[42] Wu H, Xue N, Hou C-L, Feng J-T, Zhang X. 2015. Microcapsule preparation of allyl isothiocyanate and its application on mature green tomato preservation. Food Chem 175:344–9.
[43] McClements DJ, Decker EA, Weiss J. 2007. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. J Food Sci 72:R109–24.
endothelial cells. J. Biol. Chem. 1996,271, 17650–17655.
[17]Murdock, C. A.; Cleveland, J.; Matthews, K. R.; Chikindas, M.L.the synergistic effect of nisin and lactoferrin on the inhibition of *Listeria monocytogenes* and *Escherichia coli* O157:H7. Lett. Appl.Microbiol. 2007, 44 (3), 255–261.
[18]Kagan, B. L.; Ganz, T.; Lehrer, R. I. Defensins: a family of antimicrobial and cytotoxic peptides. Toxicology 1994, 87, 131–149.
[19] Al-Nabulsi, A. A.; Holley, R. A. Effects of *Escherichia coli* O157:H7 and meat starter cultures of bovine lactoferrin in broth and microencapsulated lactoferrin in dry sausage batters. Int. J.Food Microbiol. 2007, 113, 84–91.
[20] Del Olmo, A.; Morales, P.; Nunez, M. Bactericidal activity of lactoferrin and its amidated and pepsin-digested derivatives against *Pseudomonas fluorescence* in ground beef and meat fractions.J. Food Protect. 2009, 72 (4), 760–765.
[21]Zasloff, M. Antimicrobial peptides of multicellular organisms. Nature 1987, 415, 389–395.
[22] Abler, L. A.; Klapes, N. A.; Sheldon, B. W.; Klaenhammer, T.R.Inactivation of food-borne pathogens with magainin peptides.J. Food Prot. 1995, 58, 381–388.
[23] Liu, N.; Chen, Xi-G.; Park, H.; Liu, C.; Liu, C.; Hong Meng, X.;Yu, L. Effect of MW and concentration of chitosanon antibacterial activity of Escherichia coli. Carbohydr. Polym. 2006, 64, 60–65.
[24] Fernandes, J. C.; Tavaria, F. K.; Soares, J. C.; Ramos,O.S.;Monteiro, M. J.; Pintado, M. E.; Malcata, F.X. Antimicrobial effects of chitosans and chitooligosaccharides, upon *Staphylococcusaureus* and *Escherichia coli*, in food model systems. Food Microbiol. 2008, 25, 922–928.
[25] Shin, S. Y.; Bajpai, V. K.; Kim, H. R.; Kang, S. C. Antibacterial activity of bioconverted eicosapentaenoic (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) against food borne pathogenic bacteria. Int.J. Food Microbiol. 2007, 113, 233–236.
[26] Daeschel, M. A. Antimicrobial substances from lactic acid bacteria for use as food preservatives. Food Technol. 1989, 43 (1), 164–167.
[27] Nes, I. F.; Holo, H. Class II antimicrobial peptides from lactic acid bacteria. Biopolymers 2000, 55, 50–61.
[28] Nettles, C. G.; Barefoot, S. F. Biochem and genet characteristics of bacteriocins of food associated lactic acid bacteria.J. Food Prot. 1993, 56, 338–356.
[29] Nom, M. J. R.; Rombouts, F. M. 'Fermentative Preservatron of Plant Foods' in 1. Appl. Bacterial Symp. Suppl. 1992, 73, 1365– 1478.

[44] McClements DJ, Decker EA. 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactionsin heterogeneous food systems. J Food Sci 65:1270–82.
[45] Bhargava K, Conti DS, da Rocha SRP, Zhang Y. 2015. Application of an oregano oil nanoemulsion to the control of foodborne bacteria onfresh lettuce. FoodMicrobiol 47:69–73.
[46] Karam L, Jama C, Dhulster P, Chihib N. 2013. Study of surface interactions between peptides, materials and bacteria for setting up antimicrobial surfaces and active food packaging. J Mater Environ Sci 4:798–821.
[47] Mantilla N, Castell-Perez ME, Gomes C, Moreira RG. 2013. Multilayered antimicrobial edible coating and its effect on quality and shelf-life of fresh-cut pineapple (Ananas comosus). LWT - Food Sci Technol 51:37–43.
[48] Sipahi RE, Perez MEC, Moreira RG, Gomes C, Castillo A. 2013. Improved multilayered antimicrobial alginate-based edible coating extends the shelf life of fresh-cut watermelon (Citrullus lanatus). LWT - Food Sci Technol 51:9–15.

Natural antimicrobial compounds and their stability/performance increasing methods in food preservation

Farrin Hemmatkhah[a], **Hadi Almasi**[b]*
[a] *Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Iran*

Abstract:

Natural antimicrobial compounds are considered as an alternative to synthetic compounds to ensure food safety and quality. However, the practical use of these preservatives in the food industry is limited due to their negative impact on the smell sensory properties of food products, the loss of primary function due to rapid release and interaction with food components. In this study, chemical and biochemical antimicrobial compounds derived from natural sources and their activity against a wide range of foodborne pathogenic microorganisms, along with its effects on the organoleptic properties of foods and the factors affecting antimicrobial activity. The compounds are discussed. Antimicrobial compounds are used alone or in combination with other new technologies. The combination of natural antimicrobial agents with edible coatings has been investigated to control the release of active compounds and maintain their concentration on the food and nano-capsule and multilayer/nanolamines systems as a promising tool for increasing the effectiveness of edible coatings.

Keywords: antimicrobials; essential oils; edible coating; bactericins; encapsulation

*Corresponding author: h.almasi@urmia.ac.ir

مروری بر بسته بندی های هوشمند در صنایع غذایی: انواع، ویژگی ها و کاربردها

فرین همتخواه[۱]، هادی الماسی[۲*]

۱. گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

بسته بندی یکی از اقدامات اصلی برای حفظ کیفیت محصولات غذایی در طی حمل و نقل، ذخیره سازی و استفاده مصرف کننده است، خرابی محصول رابه تاخیر می‌اندازد و باعث می شود توزیع و بازاریابی کارآمدتر باشد. در پاسخ به تقاضای مصرف‌کنندگان برای موادغذایی حداقل فرآیند شده با کمترین مواد نگهدارنده، الزامات قانونی بیشتر، جهان شمول شدن عرضه، نگرانی در مورد ایمنی موادغذایی و تهدید اخیر بیوتروریسم موادغذایی، توسعه بسته‌بندی‌های جدید با عملکردهای بهتر از اهمیت بیشتری برخوردار شده است. بسته‌بندی هوشمند جدیدترین فناوری در زمینه بسته بندی مواد غذایی است. با وجود این که این تکنولوژی هنوز در حال رشد است و به طور کامل به صورت تجاری قابل قبول نیست، پتانسیل زیادی برای بهبود ایمنی، کیفیت و ردیابی محصولات غذایی دارد. در این مقاله مروری هر دو جنبه فنی و کاربردهای تجارتی فناوری های هوشمند -نشانگرها، حامل های داده ها و سنسورها مورد بحث قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: *بسته بندی هوشمند، سنسور، نشانگر، بارکد.*

مقدمه:

بسته بندی هوشمند جدیدترین فناوری در زمینه بسته بندی مواد غذایی است. با وجود این که این تکنولوژی هنوز در حال رشد است و به طور کامل در سطح بین المللی در دسترس نیست، پتانسیل زیادی برای بهبود ایمنی، کیفیت محصولات غذایی و همچنین راحتی آن برای مصرف کنندگان دارد. مواد بسته بندی هوشمند "موادی هستند که وضعیت مواد غذایی بسته بندی شده یا محیط اطراف مواد غذایی را نشان می‌دهند [۱]. به معنای وسیع تر، بسته بندی هوشمند به عنوان علم و فن آوری تعریف شده است که از ارتباطات سیستم بسته بندی از طریق نظارت بر تغییرات در محیط داخلی و خارجی و برقراری شرایط مواد غذایی بسته بندی شده استفاده می شود. بسته به سیستم بسته بندی فعال، بسته بندی هوشمند به طور مستقیم برای افزایش طول عمر مواد غذایی عمل نمی کند، بلکه به انتقال اطلاعات مربوط به کیفیت غذا به ذینفعان زنجیره های عرضه مواد غذایی (به عنوان مثال تولید کنندگان، خرده فروشان و مصرف کنندگان) کمک می‌کنند [۲]. به عنوان مثال، یک سیستم بسته بندی هوشمند می تواند زمانی که محصول غذایی تازه است یا اینکه

* نویسنده مسئول: h.almasi@urmia.ac.ir

آیا عمر مفید آن منقضی شده است نشان دهد؛ می تواند درجه حرارت غذا را با استفاده از جوهر های ترموکروم یا شاخص های مایکروویو (MDI) نشان دهد؛ و می تواند تاریخچه درجه حرارت مواد غذایی را با استفاده از نشانگرهای دما- زمانی (TTI)، نمایش دهد [۳]. علاوه بر این، بسته بندی هوشمند می تواند برای بررسی اثربخشی سیستم های بسته بندی فعال استفاده شود. به عبارت دیگر، بسته بندی فعال بخشی است که برخی از اقدامات را انجام می دهد، در حالی که بسته بندی هوشمند اطلاعات را در اختیار دارد وآن‌ها را به اشتراک می گذارد [۴]. بسته بندی هوشمند و بسته بندی فعال در کنار هم می توانند باعث تولید آنچه که به عنوان بسته بندی "هوشمند" تعریف شده است، یعنی مفهوم کل بسته بندی که ترکیبی از مزایای ناشی از فناوری فعال و هوشمند است بشوند.

کاربرد بسته بندی هوشمند ضبط، تشخیص، سنجش، ردیابی و ارتباط دادن اطلاعات برای افزایش عمر مفید، ارائه اطلاعات، بهبود کیفیت و هشدار دادن به مشکلات داخلی یا خارجی محصول می باشند [۵].

بسته بندی هوشمند در مواد غذایی:

اصطلاح "هوشمند" شامل یک عملکرد سوئیچینگ " ON /OFF" بر روی بسته در پاسخ به تغییر محرک های خارجی / داخلی به منظور برقراری ارتباط وضعیت محصول با مصرف کنندگان نهایی است. در عمل یک سیستم بسته بندی هوشمند با ترکیب یک جز مجزای خارجی در بسته نهایی، مانند فیلم دو بعدی یا اشیاء سه بعدی تولید می شود. به طور گسترده ای پذیرفته شده است که با سیستم های بسته بندی هوشمند سه تکنولوژی اصلی تحقق می یابد:

۱) نشانگر هایی که هدف آن ایجاد راحتی بیشتر و اطلاع رسانی به مصرف کنندگان در مورد کیفیت مواد غذایی است.

۲) حامل داده و اطلاعات مواد غذایی، مانند بارکد و برچسب شناسایی رادیویی (RFID)، که مخصوصا برای اهداف ذخیره سازی، توزیع و ردیابی در نظر گرفته شده است.

۳) و) سنسورها، برای تعیین و شناسایی سریع و قطعی مقدار و اجزای مواد غذایی [۶].

نشانگرها:

نشانگرها اطلاعات را به مصرف کننده انتقال می دهند که با وجود یا عدم وجود یک ماده، میزان واکنش بین دو یا چند ماده یا غلظت یک ماده یا نوع ماده خاصی مرتبط است. اغلب این اطلاعات با تغییرات بصری فوری نمایش داده می شود، برای مثال، شدت رنگ های مختلف و یا انتشار رنگ در طول نشانگر. یکی از مشخصه های نشانگرها، نوع اطلاعات مربوط به آن است که ماهیت کیفی یا نیمه کمی دارد. به رغم انواع مختلف شاخص ها، همه آنها را می توان به طور منطقی در سه دسته گنجاند: شاخص های دما، شاخص های تازگی و شاخص های گاز. همه آنها در دسته اصلی "کیفیت محصول و سیستم های بهبود ارزش" قرار دارند که بدون شک وسیلهٔ وسیعی برای استفاده از بسته بندی مواد غذایی می باشند [۳].

نشانگرهای دما:

دما عامل مهمی برای کیفیت و ایمنی محصولات غذایی در طول توزیع و ذخیره سازی است. دشواری در کنترل و نظارت بر تاریخچه دمایی محصولات مواد غذایی پیش بینی عمر مفید رامشکل کرده است. دو نوع نشانگر درجه حرارت وجود دارد: نشانگرهای درجه حرارت ساده و نشانگر های دمای زمان (TTI).

نشانگرهای دما-زمان در زمانی که موادغذایی در معرض دماهای نامناسب قرار گیرند، میتوانند به مصرف کننده درباره احتمال زنده ماندن میکروارگانیسم ها و دناتوره شدن پروتئین در طی فرایندهای انجماد یا یخ زدگی اطلاع دهند. اگر یک ماده غذایی در معرض دماهای بالاتر از مقدار توصیه شده قرار گیرد، کیفیت ماده غذایی میتواند سریعتر از بین برود [۷].

نشانگرهای دما-زمان گاهی اوقات به عنوان integrators نامیده می شوند، نسل اول نشانگرهایی هستند که برای نظارت بر هر گونه تغییر مضر در درجه حرارت (به عنوان مثال، بالاتر یا کمتر از یک مقدار بحرانی مرجع) در طول ازنجیره تامین عمل

می‌کنند. عملیاتی اساسی بر اساس تغییرات مکانیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی، آنزیمی یا میکروبیولوژیکی است که معمولا به عنوان یک پاسخ قابل مشاهده در قالب تغییر شکل مکانیکی، توسعه رنگ یا حرکت رنگ است. نشانگر های دما- زمانی یک خلاصه بصری از یک تاریخچه زنجیره ی انباشته شده ی محصول را تهیه می کنند و اثرات هر دو زمان و دما را ثبت می کنند.با توجه به نقش اساسی هر دو زمان و درجه حرارت در اثر سینتیک زوال فیزیکی و شیمیایی، افزایش علاقه برای به دست آوردن اطلاعات در مورد تاریخچه دمای مواد غذایی بسته بندی شده در طول زمان، در نتیجه جلوگیری از هر گونه سوء استفاده و / یا سوء استفاده نشانگرهای دما-زمان به عنوان دستگاه های کاربر پسند و قابل استفاده شناخته شده اند که اطلاعات آنها به آسانی توسط مصرف کنندگان قابل درک است. معمولا، آنها شامل برچسب های کوچک، چسبنده به بسته های مجاز یا پیکربندی بزرگتر هستند [۸].

نشانگرهای دما زمان موجود در بازار عبارتند از:

Monitor Mark™ by 3M (USA) شکل ۱, Fresh-Check® by Lifelines Technologies Inc. (USA), CoolVu™ and OnVu™ by Freshpoint (Switzerland), Checkpoint® by Vitsab International AB (Sweden), Tempix® by Tempix AB (Sweden), Timestrip® by Timestrip Plc (UK), Smartpak® by Trigon Smartpak Ltd (UK), and Insignia Cold Inspection Intelligent Labels™ by Insignia Technologies Ltd (UK) [9,10]

نشانگرهای تشخیص تازگی:

توسعه ی نشانگرهای تشخیص تازگی در طول دو دهه گذشته ناشی از افزایش تقاضای مصرف کنندگان برای غذاهای تازه و سالم است.

شکل ۱–The 3M Monitor Mark [۱۱]

نشانگرهای تازه باید به عنوان دستگاه های هوشمند در نظر گرفته شوند تا نظارت بر کیفیت محصولات غذایی در طول ذخیره سازی و حمل و نقل را انجام دهند. از بین رفتن تازگی ممکن است به علت قرار گرفتن در معرض شرایط مخرب و یا اتمام طول عمر مفید باشد. نشانگرهای های تازه اطلاعات کافی درباره کیفیت محصول با توجه به رشد میکروبی و یا تغییرات شیمیایی نشان می‌دهند [۱۲].

به عنوان مثال، نشانگرهای تشخیص تازگی برای غذاهای دریایی بر اساس مقدار کل نیتروژن پایدار فرار (TVB-N)، یعنی آمین های فرار است که به عنوان ضایعات غذا شکل می گیرند و می توانند با روش های مختلف، مانند تغییرات هدایت سنجی و pH، شناسایی شوند [۱۳].

شاخص های سولفید هیدروژن را می توان برای تعیین کیفیت محصولات گوشتی استفاده کرد. سولفید هیدروژن که از طریق ماتریس گوشت در طول سالها آزاد می شود با رنگ میوگلوبین ارتباط دارد که به عنوان یک ویژگی کیفی برای محصولات گوشت در نظر گرفته می شود. شاخص های دیگر تشخیص تازگی نسبت به سایر متابولیت های میکروبی نظیر اتانول، دی استیل و دی اکسید کربن مبتنی هستند [۱۴].

استفاده تجاری از شاخص های تشخیص تازگی شامل ®Toxinguardتولید شده توسط .Toxin Alert Inc، برای نظارت بر رشد .Pseudomonas sp و™SensorQ تولید شده توسط .FQSI Inc، که حساس به فساد در محصولات گوشتی و مرغ تازه است [۱۵].

نشانگر رسیدن ™RipeSense به وسیله شناسایی اجزای عطر و یا گازهایی که در فرایند رسیدن (به عنوان مثال، اتیلن) منتشر شده توسط میوه انتخاب می شود، میوه را انتخاب کنید که بهترین طعم ها را برای طعم آن ها انتخاب کنید.

نشانگرهای تشخیص غلظت گاز:

نشانگر های تشخیص غلظت گاز، به شکل برچسب، در داخل بسته بندی قرار می گیرند تا تغییرات در محیط داخل را به دلیل پدیده نفوذ در مواد بسته بندی، متابولیسم میکروارگانیسم ها و واکنش های آنزیمی یا شیمیایی در ماتریس مواد غذایی نمایش دهند. نشانگر های گاز نیز برای ارزیابی اثربخشی اجزای بسته بندی فعال (به عنوان مثال، جاذب O_2 و CO_2)یا برای تشخیص وقوع نشت ها استفاده می شود. از آنجا که شاخص ها در داخل بسته بندی قرار می گیرند، در هنگام طراحی این دستگاه ها، مواردی مانند نامحلول بودن در آب و غیر سمی بودن باید رعایت شود (این اجزاء باید گواهی تماس با مواد غذایی را داشته باشند) [۱۶]. اغلب نشانگر های تشخیص غلظت گاز را برای بررسی غلظت اکسیژن و دی اکسید کربن می‌شناسند. با توجه به اهمیت این گازها در برنامه های غذایی، تحقیقات زیادی برای توسعه نشانگر های O_2 و CO_2 در دهه گذشته و در سال های اخیر اختصاص داده شده است.

اکثر دستگاه ها بر پایه رنگ های رنگین کمان (مانند متیلن بلو، (2,6-dichloroindophenol, N,N,N',N'- tetramethyl- *p*-phenylenediamine)یا یک ترکیب احیا کننده (به عنوان مثال، قندهای احیاکننده) و یک ترکیب آلکالین (مثلا هیدروکسید سدیم) هستند. با این وجود، این نشانگرها پس از تماس با رطوبت موجود در فضای بسته از بین می روند. آخرین تحولات مربوط به نشانگرهای اکسیژن رنگی UV فعال با اشعه ماوراء بنفش بسیار محدود است که به واسطه تکنولوژی پوشش یا انکپسولاسیون استفاده می شود.

نام های تجاری برای چندین نشانگر تجاری عبارتند از:

™Ageless Eyeتولید شده توسط Mitsubish Gas Chemical .Co، Shelf-Life Guard تولید شده توسط UPM، ®Vitalon توسط Toagosei شرکت شیمی، Tuffle GS توسط Sealed Air .Ltdو Freshilizer توسط .Toppan Printing Co.

حامل داده ها:

سیستم‌های حامل داده، همچنین به عنوان دستگاه های شناسایی خودکار شناخته می شود، جریان اطلاعات را در زنجیره تامین مواد غذایی کارآمد تر می کند، که به نفع کیفیت و ایمنی مواد غذایی است. به طور خاص، سیستم‌های حامل داده ها هیچ گونه اطلاعاتی در مورد وضعیت کیفیت مواد غذایی ارائه نمی دهند، بلکه برای اتوماسیون، ردیابی، پیشگیری از سرقت یا محافظت از تقلب در نظر گرفته شده اند [۱۷]. علاوه بر این، حامل های اطلاعاتی اغلب روی بسته بندی های ثانویه قرار می گیرند (مانند ظروف چند جعبه، جعبه های حمل و نقل، پالت ها، بسته های کاغذی بزرگ). مهمترین حامل های داده در صنایع بسته بندی مواد غذایی برچسب های بارکد و برچسب هایRFID هستند که متعلق به دسته های اصلی سیستم های هوشمند هستند [۳].

بارکدها:

بارکدها ارزانترین و رایجترین شکل حاملهای اطلاعاتی میباشند. بارکد UPC (کد جامع فرآورده) در دهه ۱۹۷۰ ارائه شد، بنابراین در فروشگاههای خواروبار، برای تسهیل کنترل موجودی کالا، سفارش دوباره موجودی انبار و وارسی، فراگیر شده اند. برای فعالسازی بارکدها به منظور ارتباط با اسکنر و چاپگر، طی سالها استانداردهای بسیاری بصورت زبانهای قابل قبول تحت عنوان "نمادشناسی"، توسعه یافتهاند، اگرچه که امروزه کمتر از ۲۰عدد از آنها مورد استفاده قرار میگیرند. بارکد یک الگوی فضاهای موازی و میله ای است که نشان دهنده ۱۲ رقم داده است.

بارکدها به صورت (1-D) می باشند. ظرفیت ذخیره سازی بارکد نسل اول محدود بود، مانند شماره شناسایی سازنده و شماره مورد. بارکدهای فضای کاهش یافته (RSS) به طور پیوسته برای رمزگذاری داده های بیشتر در فضای کوچکتر توسعه داده شد [۱۸].

بارکدهای دو بعدی شکل (2-D) با ترکیب نقطه ها و فضاهای مرتب شده در یک آرایه یا ماتریس، به جای میله ها و فضاهای اجازه می دهد مقدار بیشتری از اطلاعات را در مقایسه با بارکد های یک بعدی ذخیره کنند،شکل ۲-b.

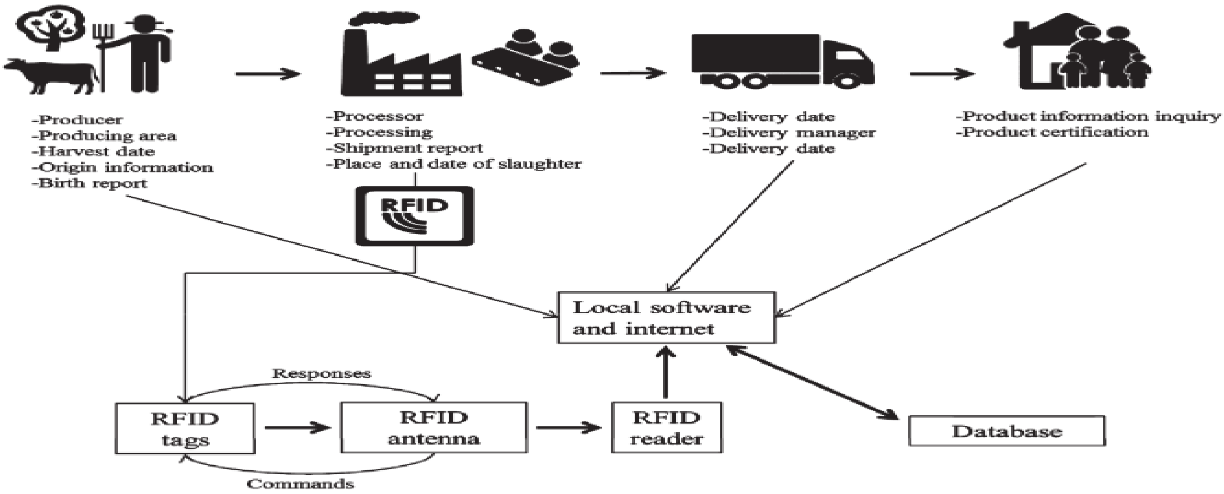
شکل۲– a) بارکد تک بعدی b) بارکد دو بعدی [۱۹]

اطلاعات کد شده توسط یک اسکنر بارکد نوری که آنها را به یک سیستم که در آن ذخیره و پردازش شده ، منتقل کرده و خوانده می شود. ابتدا بارکد های یک بعدی (1-D) ایجاد شده است. اصل کار پایه همان یک پرتو لیزر است که یک قطعه افقی را از میله های کد عمودی برش می دهد. همانطور که پرتو بر روی نماد حرکت می کند شکل ۲-a. نسبت زمان را که میله های سیاه و فضاهای خالی را اسکن می کند را محاسبه می‌کند. سپس از یک جدول جستجوگر برای رمزگشایی مشخصات از آن زمان، استفاده می شود. به دلیل خط پرتو لیزر، این نوع

برچسبهای تشخیص فرکانس رادیویی:

نوارهای RFID یک شکل پیشرفته از حاملهای اطلاعاتی، برای تشخیص اتوماتیک فرآورده و ردیابی هستند. اگرچه RFID سالهای زیادی است که برای رهگیری اقلام گران قیمت و دامها در دسترس بوده است، اما کاربرد گسترده آن در بسته بندی، تنها در سالهای اخیر آغاز شده است. در یک سیستم نمونه RFID

،یک ریدر برای گرفتن اطلاعات از یک نوار RFID ،امواج رادیویی ساتع میکند و سپس اطلاعات برای آنالیز و تصمیم گیری، به کامپیوتر میزبان (که ممکن است به شبکه منطقهای یااینترنت متصل باشد) منتقل میشوند شکل۳. در نوار RFID یک ریزتراشه بسیار کوچک متصل به یک آنتن کوچک وجود دارد.



شکل۳–نمودار مفهومی RFID پیشنهاد شده در زنجیره تامین مواد غذایی [۲۰]

یک سیستم RFID شامل سه عنصر اصلی است: یک تگ که توسط یک میکروچیپ متصل به یک آنتن کوچک ساخته شده است؛ خواننده ای که سیگنال های رادیویی را منتشر می کند و پاسخ ها را از برچسب دریافت می کند و middleware) یک شبکه محلی، سرور وب و غیره) که سخت افزار RFID و برنامه های سازمانی را پیاده می کند [۲۱،۲۲].

دو ویژگی متمایز از تکنولوژی RFID عبارتند از: تعداد زیادی کدهای مختلف که می توانند در تگ ذخیره شوند و امکان انتقال اطلاعات حتی در یک فاصلهای طولانی باشد، به این ترتیب باعث بهبود شناسایی خودکار محصولات و قابلیت ردیابی آنها می شوند. امروزه تکنولوژی RFID دارای دو نوع برچسب است: برچسب های فعال و غیر فعال؛ تفاوت اصلی این است که برچسب های فعال بر روی یک باتری تکیه می کنند در حالی که برچسب های غیرفعال این چنین نیستند. در حالی که تکنولوژی RFID به مدت طولانی شناخته شده است، نفوذ در بازار این دستگاه ها در حالی که تکنولوژی RFID به مدت طولانی شناخته شده است، نفوذ بازار این دستگاه ها بارکد را پشت سر گذاشته است، عمدتا به دلایل هزینه.عقب مانده است [۲۳].

سنسورها:

سنسورها تکنولوژی نوید دهنده و نوآورانه برای سیستم های بسته بندی هوشمند آینده محسوب می شوند. حسگر یک دستگاه یا سیستم با کنترل الکترونیکی و پردازش الکترونیک، شبکه اتصال و نرم افزار است [۲۴]. سنسور برای تشخیص، تعیین یا اندازه گیری انرژی یا ماده ، با دادن یک سیگنال برای اندازه گیری یک مشخصه فیزیکی یا شیمیایی برای دستگاهی که پاسخ می دهد، به کار میرود. در عمل، یک سنسور به یک مشخصه شیمیایی یا فیزیکی پاسخ می دهد تا یک خروجی قابل اندازه

گیری که متناسب با مقدار است، تولید کند. اکثر سنسورها از چهار جزء اصلی تشکیل شده‌اند: شکل ۴

۱) اولین گیرنده است، یعنی بخش حسگر سنسور، که توسط یک منطقه نمونه برداری (به طور کلی یک پوشش شیمیایی انتخابی) که در آن شیمی در سطح رخ می دهد، نشان داده شده است. در اینجا، اطلاعات تحلیلی از جذب آنالیت هدف در لایه شناخت حاصل می شود. تغییر انرژی در ارتباط با تشخیص آنالیت باعث تغییر یک ویژگی از گیرنده از نظر، به عنوان مثال، پتانسیل بازسازی، pH، دما و یا نور است.

شکل۴– نمایی از اصول کارو اجزای یک حسگر[۱۹]

۲) عنصر انتقال، یعنی بخش اندازه گیری سنسور (به عنوان مثال یک الکترود) است که قادر به انتقال تغییر انرژی و اطلاعات فیزیکی یا شیمیایی به یک سیگنال تحلیلی مفید است (به عنوان مثال، الکتریکی، نوری، حرارتی یا شیمیایی).

۳) الکترونیک پردازش سیگنال

۴) یک واحد نمایش سیگنال [۲۵].

سنسور ایده آل باید دارای ویژگی های زیر باشد:

۱) اختصاصی برای گونه های هدف (یعنی انتخابی)

۲) حساسیت به تغییرات در غلظت گونه های هدف

۳) زمان پاسخ سریع

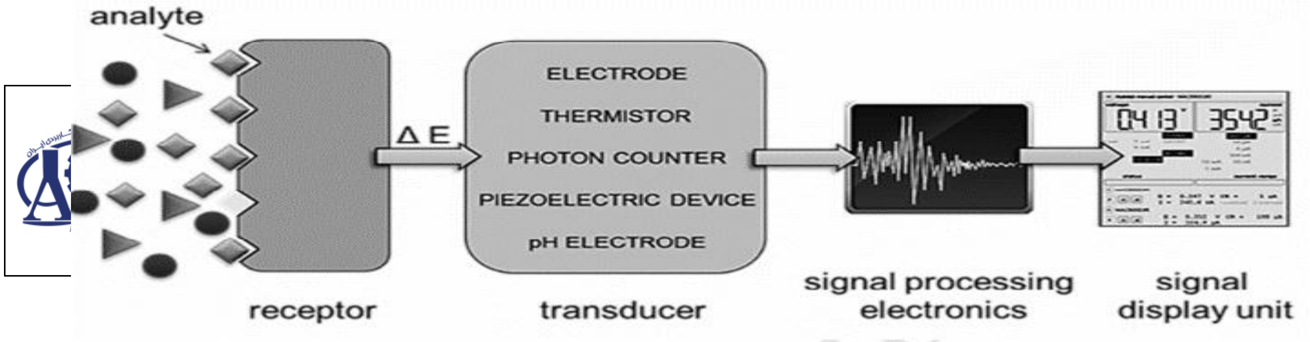
۴) طول عمر طولانی حداقل چند ماه

۵) اندازه کوچک با هزینه کم تولید.

در سال های اخیر، انواع سنسورهایی که برای کاربردهای غذایی طراحی شده اند، مانند سنسورهای الکتروشیمیایی و سنسورهای لومینسانس. سنسورهای الکتروشیمیایی یک طبقه ی مهم از سنسورهای شیمیایی را نشان می دهند که در آن یک الکترود به عنوان عنصر انتقال استفاده می شود. اصل کار سنسورهای الکتروشیمیایی بر مبنای واکنش های بازآفرینی است که در رابط الکترود / آنالیت بر روی یک ولتاژ با استفاده از یک پتانسیواستات انجام می شود. انتقال الکترون ها بین الکترود و گونه‌های فعال الکتریکی منشا را به یک جریان که متناسب با غلظت آنالیت است، می دهد [۲۶].

در سنسورهای لومینسانس، سیگنال های فلورسنتس، فسفرسنجی یا سیلیومینسانس منتشر شده پس از آنکه آنالایزر در یک بستر جامد ساکن می شود، منشأ آن را به صورت فلورسانس جامد فاز (SPL)یا به معادله ماتریس جامد (SML) معادل آن اندازه گیری می شود. در شرایط خاص، این سیگنال های تحلیلی می تواند مربوط به غلظت آنالیت در نمونه باشد [۲۷].

با این حال، بیشتر این پیشرفت‌ها مربوط به تشخیص اجزای مواد غذایی و آلاینده ها در ماتریس مواد غذایی است. یکی از فن آوری های پیشرفته سنسور که می توانند دستگاه های هوشمند را به بسته بندی متصل کنند، بیو سنسورها هستند.



بیوسنسورها:

بسیاری از عفونت های غذایی مداوما در طی زمان تغییر میکنند، اغلب پاتوژنهای شناخته شده کنترل میشوند و انواع جدید ظاهر میگردند. درک سریع، دقیق ، برای آنالیز محل آلوده کننده‌ها، تعیین و تشخیص آن‌ها و کنترل پارامترهای کیفی غذایی پس از فرآوری، بصورت یک نیاز تلقی میگردد. تفاوت اصلی سنسورهای شیمیایی و بیوسنسورها در لایه تشخیص است. در حالی که در سنسورهای شیمیایی گیرنده یک ترکیب شیمیایی است، لایه تشخیصی بیوسنسورها از مواد بیولوژیکی مانند آنزیم ها، آنتی بادی ها، آنتی ژن ها، فاژ ها و اسیدهای نوکلئیک تشکیل شده است [۲۶]. در کل، بیوسنسور یک وسیله آنالیز کننده فشرده است که اطلاعات مربوط به واکنشهای بیوشیمیایی را تشخیص داده، ثبت نموده و منتقل میسازد. این وسیله هوشمند دارای دو جزء اولیه است: یک بیورسپتور که آنالیت هدف را تشخیص میدهد و یک مبدل که سیگنال‌های بیوشیمیایی را به پاسخ الکتریکی قابل اندازه‌گیری تبدیل میکند. بیورسپتور یک ماده ارگانیک یا بیولوژیکی است، نظیر یک آنزیم، آنتی‌ژن، میکروب، هورمون یا اسید نوکلئیک. مبدل، بر اساس پارامترهای مورد اندازه‌گیری، میتواند به فرمهای مختلفی (نظیر الکتروشیمیایی، اپتیکال، صوتی) وجود داشته باشد [۴].

فن آوری SIRA (ایالات متحده آمریکا) یک سیستم محافظتی غذا (یک بارکد بسته بندی شده) طراحی کرده است که می تواند به مشتریان و خرده فروشان هنگامی که یک محصول در معرض شرایط نامطلوب قرار می گیرد، هشدار دهد و بنابراین ایمنی آن را تحت تاثیر قرار دهد. این فن آوری بر پایه ی یک بیوسنسور است که یک آنتی‌بادی از یک پاتوژن خاص را در قالب غشای متصل به بارکد حمل می کند. در حضور باکتری های آلوده، یک جوهر درون بیوسنسور به رنگ قرمز تبدیل می شود و بارکد قادر به ارسال اطلاعات در هنگام اسکن نمی شود [۴].

نتیجه‌گیری:

علاقه به سیستم های بسته بندی نوآورانه برای دستیابی به کیفیت غذایی و ایمنی بالاتر، راحتی مصرف کنندگان و مدیریت (یعنی ذخیره سازی، توزیع و ردیابی) در طول زنجیره تامین مواد غذایی، توسعه دستگاه های هوشمند را در قالب برچسب ها، تگ‌ها و جوهر هایی که عملکرد های مختلفی را انجام می دهند. گرچه مزایای بالقوه ناشی از چنین فن آوری ها به طور گسترده ای مورد بررسی و ثبت قرار گرفته است، هنوز شکاف موجود در برنامه های بازار وجود دارد. به همین علت، تحقیقات آینده باید برخی از جنبه های مهم را در نظر بگیرند تا سیستم های هوشمند را قابل فروش تجاری و در نهایت به کالاهای بسته بندی روزمره تبدیل کنند. به عنوان مثال، هزینه نهایی سیستم های بسته بندی هوشمند باید حداقل هزینه کل بسته بندی را پرداخت کند. با توجه به فناوری درگیر، هزینه مربوط به دستگاه های هوشمند ۵۰-۱۰۰٪ از کل هزینه بسته نهایی تخمین زده می شود. با این حال، برای اکثر محصولات غذایی هزینه مصرف بسته بندی نباید بیش از ۱۰٪ کل هزینه کالاها در قفسه ها باشد، در صورتی که مزایای ادعا شده به وضوح نشان داده شود که هزینه های اضافی احتمالی ناشی از تکنولوژی جدید را

بیش از حد افزایش دهد. این ناپیوستگی بین تکنولوژی جدید و نفوذ بازار در نهایت منجر به هزینه / سود منفی می شود.

منابع

[1] European Commission. Directorate-General for Employment, Social Affairs. Directorate D.. Industrial Relations in Europe. Office for official publications of the European communities; 2004.

[2] Restuccia D, Spizzirri UG, Parisi OI, Cirillo G, Curcio M, Iemma F, Puoci F, Vinci G, Picci N. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. Food control. 2010 Nov 1;21(11):1425-35.

[3] Robertson, G. L. (2012). Food Packaging: Principles and Practice, (3rd Edition). United States of America: Taylor & Francis.

[4] Yam KL, Takhistov PT, Miltz J. Intelligent packaging: concepts and applications. Journal of food science. 2005 Jan;70(1):R1-0.

[5] Ramos B, Miller FA, Brandão TR, Teixeira P, Silva CL. Fresh fruits and vegetables—an overview on applied methodologies to improve its quality and safety. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2013 Oct 1;20:1-5.

[6] Kerry JP, O'grady MN, Hogan SA. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. Meat science. 2006 Sep 1;74(1):113-30.

[7] Pault, H. (1995). Brain boxes or simply packed? Food Processing UK 64, 23–24, 26.

[8] Pereira Jr VA, de Arruda IN, Stefani R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as time–temperature indicators for application in intelligent food packaging. Food Hydrocolloids. 2015 Jan 1;43:180-8.

[9] Kuswandi B, Wicaksono Y, Abdullah A, Heng LY, Ahmad M. Smart packaging: sensors for monitoring of food quality and safety. Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety. 2011 Dec 1;5(3-4):137-46.

[10] Han, J. H., Ho, C. H. L., & Rodrigues, E. T. (2005b). Intelligent packaging. In Han, J. H. (Ed.), Innovations in Food Packaging (p. 139). Amsterdam: Ed. Elsevier Academic press.

[11] https://www.google.com/ example-of-3M-Monitor-MarkR-TTI indicator.

[12] Siro, I. (2012). Active and intelligent packaging of food. In Bhat, R., Alias, A. K., & Paliyath, G. Progress in Food Preservation (pp. 23–48). New York: John Wiley and Sons Inc

[13] Kuswandi B, Oktaviana R, Abdullah A, Heng LY. A novel on-package sticker sensor based on methyl red for real-time monitoring of broiler chicken cut freshness. Packaging Technology and Science. 2014 Jan;27(1):69-81.

[14] Pereira de Abreu, D. A., Cruz, J. M., & Paseiro Losada, P. (2011). Active and intelligent packaging for the food industry. Food Reviews International, 28, 146–187.

[15] O'Grady MN, Kerry JP. Smart packaging technologies and their application in conventional meat packaging systems. InMeat biotechnology 2008 (pp. 425-451). Springer, New York, NY.

[16] Mills A. Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food. Chemical Society Reviews. 2005;34(12):1003-11.

[17] McFarlane D, Sheffi Y. The impact of automatic identification on supply chain operations. The international journal of logistics management. 2003 Jan 1;14(1):1-7.

[18] Yam, K. L., Takhistov, P. T. W., & Miltz, J. W. (2009). Intelligent packaging. In Yam, K. (Ed.), The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 3rd edn, (p. 609). New York: John Wiley and Sons Inc.

[19] Ghaani M, Cozzolino CA, Castelli G, Farris S. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. Trends in Food Science & Technology. 2016 May 1;51:1-1.

[20] Lee SY, Lee SJ, Choi DS, Hur SJ. Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2015 Nov;95(14):2799-810.

[21] Kumar, P., Reinitz, H. W., Simunovic, J., Sandeep, K. P., & Franzon, P. D. (2009). Overview of RFID technology and its applications in the food industry. Journal of Food Science, 74, R101–106.

[22] Sarac, A., Absi, N., & Dauzère-Pérès, S. (2010). A literature review on the impact of RFID technologies on supply chain management. International Journal of Production Economics, 128,77-95

[23] Preradovic S, Karmakar NC. Multiresonator-based chipless RFID: barcode of the future. Springer Science & Business Media; 2012 Jan 7.

[24] Patel, P. D., & Beveridge, C. (2003). In-line sensors for food process monitoring and control. In Tothill, E. (Ed.). Rapid and on-line instrumentation for food quality assurance (p. 215). Cambridge: CRC Woodhead Publishing Limited

[25] Neethirajan, S., Jayas, D. S., & Sadistap, S. (2009). Carbon dioxide (CO_2) sensors for the agri-food industry—A review. Food and Bioprocess Technology, 2, 115–121.

[26] Wang, J. (2006). Analytical Electrochemistry. New York: John Wiley & Sons Ltd., (Chapter 6).

[27] Ibañez, G. A., & Escandar, G. M. (2011). Luminescence sensors applied to water analysis of organic pollutants—An update. Sensors, 11, 11081–11102.

A review of intelligent packaging in food industry: types, properties and applications

Farrin Hemmatkhah[a], **Hadi Almasi**[b]*

[a] *MSc Student of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Iran*

[b] *Associate Professor of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Iran*

Abstract*:*

Packaging is one of the main proceedings to maintain the quality of food products during transportation, storage and consumer use, delays product degradation and makes distribution and marketing more efficient. In response to consumer demand for minimal processed foods with the least preservatives, more legal requirements, universalization of supply, concern about food safety and the recent threat to food bioterrorism, the development of new packaging with better performance has become more important. Intelligent Packaging is the latest technology in the field of food packaging. Although this technology is still growing and is not fully commercially acceptable, it has great potential for improving the safety, quality and traceability of food products. In this review, both the technical aspects and the commerical uses of intelligent technologies-indicators, data carriers, and sensors are discussed.

Keywords: intelligent packaging, sensor, indicator, barcode

---

*Corresponding author: h.almasi@urmia.ac.ir

اندازه‌گیری غلظت یون‌های سولفات، کلراید و فلوراید در منابع آب آشامیدنی استان کهگیلویه و بویراحمد با روش‌های کدورت‌سنجی، تیترسنجی و اسپکتروفتومتری

راضیه اکبرزاده[۱]، مهدی امیریان[۲*]، سیامک نصیری کوخدان[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه یاسوج، یاسوج
۲- آزمایشگاه دامپزشکی و صنایع غذایی پارس، یاسوج

چکیده

این مطالعه با هدف تعیین غلظت یون‌های سولفات، کلراید و فلوراید در منابع آب آشامیدنی استان کهگیلویه و بویراحمد در زمستان سال ۱۳۹۷ صورت گرفت. در این مطالعه ۱۰ نمونه از شبکه توزیع آب آشامیدنی استان کهگیلویه و بویراحمد مورد آزمایش قرار گرفتند. همچنین با توجه به اهمیت حضور کافی یون فلوئور در آب آشامیدنی و رژیم غذایی انسان که می تواند نقش موثری در استحکام دندانها و جلوگیری از پوسیدگی آنها داشته باشد، میزان فلوراید در ۵ نمونه از آب معدنی‌های تولیدی شرکت‌های مختلف در این استان اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری غلظت یون‌های سولفات، کلراید و فلوراید به ترتیب با روش‌های کدورت سنجی، تیترسنجی و اسپکتروفتومتری انجام گرفت. نتایج نشان داد که غلظت یون سولفات در یکی از چاه های مورد مطالعه در شهر دهدشت، و غلظت یون کلراید مربوط به یک چاه در شهر سی‌سخت، بالاتر از حداکثر مطلوب و مجاز بود. اما در بقیه نمونه‌ها در حدود مجاز استاندارد ملی ایران و سازمان سلامت جهانی می باشند. همچنین، غلظت یون فلوراید در نمونه‌های آب معدنی کمتر از محدوده مجاز استاندارد می‌باشد که استفاده از آنها را برای دراز مدت، محدود می‌کند.

واژه های کلیدی: *سولفات، فلوراید، کلراید، آب، کهگیلویه و بویراحمد.*

مقدمه

کیفیت آب از جمله مسائلی است که با سلامتی، بهداشت فردی و عمومی جامعه نسبت مستقیم دارد. لزوم پایش آب و تأمین شرایط بهداشتی و استاندارد برای آشامیدن باعث شده که کنترل کیفیت آب از اهمیت بالایی برخوردار باشد[۱]. سولفات یکی از آنیون‌های اصلی در آب آشامیدنی بوده و تعیین میزان سولفات برای پایش منبع آبی در طی یک دوره زمانی ضروری می‌باشد. بعد از بی‌کربنات‌ها یون سولفات فراوان‌ترین آنیون محلول در آب است. سولفات‌های سدیم و پتاسیم به مقدار زیاد در آب وجود دارند و باعث بالا بردن سختی دائم آب می‌شوند.

در آب‌هایی که pH آنها بیش از ۸ باشد، اکسیژن محلول در آب سولفیت‌ها را به سولفات تبدیل خواهد کرد. بنابراین برای جلوگیری از این عمل در موقع نمونه برداری pH آن را پایین می‌آورند. فاضلاب‌های صنعتی یکی از منابع مهم سولفات است. از منابع دیگر سولفات باران اسیدی و معادن فلزات می‌باشد. اندازه‌گیری یون سولفات به روش‌های وزنی، کدورت‌سنجی و حجمی انجام می‌شود که با توجه به هزینه‌های تهیه کیت تجاری و وابستگی مداوم به خرید، تهیه بافر مناسب و استفاده از ماده واکنشگر کلرید باریم به همراه کالیبراسیون توسط غلظت‌های مشخص سولفات (روش کدورت‌سنجی) به عنوان روشی

* نویسنده مسئول: Parsyasouj.lab@gmail.com

کارآمد و دارای هزینه مواد مصرفی کم پیشنهاد می‌گردد. طبق رهنمود سازمان جهانی بهداشت و آخرین استاندارد ملی کشور، حداکثر مجاز یون سولفات در آب آشامیدنی۲۰۰mg/l می‌باشد[۲].کلر معمولاً در آب به صورت کلرایدهای قلیایی و قلیایی خاکی یافت می‌شود. میزان یون کلراید موجود در آب‌های مختلف به علل گوناگون متغیر است. مثلا ریزش باران در مناطق خشک و بیابان‌ها باعث می‌شود که زمین‌هایی را که دارای مواد قلیایی است شسته و در نتیجه آب جاری مقدار زیادی کلرایدهای مختلف را دارا باشد. همچنین وجود کلرایدها ممکن است، ناشی از نفوذ آب دریا به ذخائر آب زیرزمینی، تخلیه فاضلاب‌های انسانی یا حیوانی در آب‌ها، پساب صنعتی کارخانجات مختلف، چاه‌های نفت و پالایشگاه‌های مواد نفتی و ... باشد. افزایش کلراید باعث طعم نامطبوع آب و فرسودگی لوله‌های آب می‌گردد. تحقیقات نشان داده است که همواره مقدار ثابتی کلراید در آب باقی می‌ماند. به‌طور کلی کلراید برای سلامتی انسان ضرری ندارد و حد مجاز آن از طرف اداره بهداشت آمریکا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر توصیه شده است [۳]. چنانچه از این مقدار بیشتر باشد طعم آب تغییر کرده و ازدیاد تدریجی آن باعث شوری آب می‌گردد. روش‌های مختلف اندازه‌گیری یون کلراید عبارتند از روش مور یا روش آرژنومتریک، روش نیترات جیوه، روش پتانسیومتریک و روش سیانور آهن می‌باشند. با توجه به تحقیقات بدست آمده در اکثر آزمایشگاه‌ها از روش مور برای تعیین یون کلراید استفاده می‌شود.

فلوئور از عناصر ضروری بدن انسان است که در سلامت دندان‌ها نقش اساسی دارد. میزان مطلوب فلوراید در آب آشامیدنی تابع دمای محیط است و بر اساس استانداردها ۱/۵-۰/۵ میلی‌گرم در لیتر توصیه شده است. کمبود فلوراید در بدن انسان باعث پوسیدگی دندان‌ها و افزایش جذب آن در بدن، موجب لکه‌دار شدن دندان‌ها و بیماری فلوئوروزیس می‌گردد. با توجه به اینکه بیشترین میزان دریافت این آنیون از طریق نوشیدن آب است، لذا میزان آن در آب‌های آشامیدنی اهمیت بسیار زیادی دارد. آب‌های بطری شده امروزه به عنوان یکی از منابع مهم تأمین آب آشامیدنی، اطمینان مصرف‌کنندگان را به خود جلب نموده است به‌طوریکه در برخی از مناطق استفاده از آب‌های بطری شده جایگزین آب آشامیدنی شبکه توزیع شده است. در ایران نیز صنعت تولید آب های بطری شده همانند اکثر کشورهای جهان رشد قابل توجه‌ای نموده است. فلوراید موجود در آب با دو روش اسپکتروفتومتری (به وسیله معرف Spands) و الکترود منتخب قابل اندازه‌گیری است که با توجه به هزینه‌های مورد نیاز، روش اسپکتروفتومتری متداول‌تر است [۴].

این مطالعه با هدف بررسی غلظت یون‌های سولفات و کلراید در منابع آب آشامیدنی استان کهگیلویه و بویراحمد در زمستان سال ۱۳۹۷ به ترتیب با استفاده از روش‌های کدروت‌سنجی و تیترسنجی صورت پذیرفت. در این مطالعه ۱۰ نمونه از شبکه توزیع آب آشامیدنی استان کهگیلویه و بویراحمد مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین میزان فلوراید در ۵ نمونه از آب معدنی‌های تولیدی شرکت‌های مختلف در این استان اندازه‌گیری شد. جهت نمونه‌برداری از بطری‌های پلی اتیلن به حجم یک لیتری استفاده شد. نمونه‌های برداشت شده سریعاً جهت تعیین میزان یون‌های مورد نظر به آزمایشگاه ارسال گردید.

بخش تجربی

اندازه گیری یون سولفات:

یون سولفات در شرایط کنترل شده‌ای به باریم سولفات معلق تبدیل می‌شود. کدورت حاصل به وسیله یک کدورت‌سنج تعیین و با منحنی رسم شده توسط محلول‌های استاندارد سولفات مقایسه می‌شود.

تهیه منحنی کالیبراسیون:یک محلول شاهد و یک سری محلول استاندارد از ppm ۴۰-۰ در بالن‌های ۵۰ میلی‌لیتری به کمک محلول استاندارد سولفات سدیم بدون آب (ppm ۱۰۰) تهیه شد. به هر یک از محلول‌ها ۱۰ میلی‌لیتر بافر استات و ۰/۱۵ گرم کلراید باریم افزوده و به مدت ۱ دقیقه خوب هم‌زده شد. سپس هریک از محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه درون دستگاه

کدورت‌سنج قرار داده شد و عدد کدورت دستگاه به ما نشان داده شد. نمودار غلظت (میلی‌گرم در لیتر (ppm)) بر حسب کدورت رسم گردید.

۵۰ میلی‌لیتر نمونه مورد آزمایش صاف شده، توسط پیپت داخل بشر منتقل و در صورت لزوم حجم محلول با آب مقطر تا ۵۰ میلی‌لیتر رقیق شود. ۱۰ میلی لیتر بافر استات و ۰/۱۵ گرم کلراید باریم اضافه گردید و به مدت ۱ دقیقه خوب مخلوط شد. سپس نمونه به مدت ۵ دقیقه درون دستگاه کدورت سنج قرار داده شد تا عدد کدورت دستگاه به ما نشان داد شود. غلظت سولفات با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد.

اندازه گیری یون کلراید:

یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری کلراید، روش مور می‌باشد. کلرید در آب‌های خنثی یا کمی قلیایی در حضور معرف کرومات پتاسیم با نیترات نقره واکنشی می‌دهد که نقطه پایانی آن با تشکیل کرومات نقره قرمز رنگ مشخص می‌شود.

۵۰ میلی‌لیتر نمونه مورد آزمایش یا یک قسمت رقیق شده تا ۵۰ میلی‌لیتر داخل ارلن ریخته شد و به کمک اسیدسولفوریک و سود ۰/۱ نرمال، pH نمونه بین ۸/۵-۶/۴ تنظیم شد. سپس ۱ میلی‌لیتر معرف کرومات پتاسیم افزوده و با نیترات نقره تیتر شد. نقطه پایانی با ظاهر شدن رنگ آجری مایل به قرمز تعیین شد.

غلظت کلراید موجود در نمونه با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$Cl^{-}\ (\text{mg/l}) = \frac{A \times N \times 35450}{V(ml)}$$

A = میلی‌لیتر نیترات نقره مصرفی برای نمونه

N = نرمالیته نیترات نقره

V = حجم نمونه مورد آزمایش

اندازه گیری یون فلوراید:

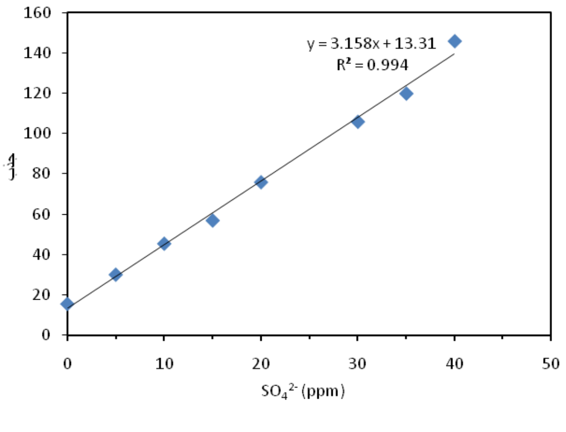
اندازه‌گیری میزان فلوراید بر روی نمونه‌های آب معدنی به وسیله مقدار اثر رنگ‌بری بر روی معرف SPANDS با دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد.

تهیه منحنی کالیبراسیون: دریک سری شش‌تایی بالن اندازه‌گیری ۵۰ میلی لیتری، یک محلول شاهد و محلول‌های استاندارد ppm ۱/۲-۰ به کمک محلول استاندارد فلوئور سدیم (۱۰۰ ppm) و محلول استوک I (۱۰ ppm) تهیه می‌شود. به هر بالن ۱۰ میلی‌لیتر معرف اسید زیرکونیوم- SPANDS افزوده و به منظور حذف کلر آزاد دو قطره آرسنیت سدیم اضافه شد. فتومتر برای صفر درصد جذب آماده گردید و با قرائت اعداد مربوط به محلول‌های استاندارد در طول موج ۵۷۰ nm، منحنی جذب بر حسب غلظت فلوراید ترسیم شد.

به ۵۰ میلی‌لیتر نمونه مورد آزمایش یا یک قسمت رقیق شده تا ۵۰ میلی‌لیتر دو قطره آرسنیت سدیم و ۱۰ میلی‌لیتر معرف اسید زیرکونیل- SPANDS افزوده و خوب هم زده شد. جذب محلول توسط اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۷۰nm اندازه‌گیری شد. غلظت فلوراید با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین شد.

نتایج و بحث

منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه‌گیری غلظت سولفات در شکل ۱ نشان داده شده است. غلظت‌ها بر حسب میلی‌گرم در لیتر (ppm) سولفات در محور افقی و مقادیر تناسب کدورت آن که بوسیله کدورت‌سنج اندازه گیری شده است، درمحور عمودی قرار می‌گیرد. غلظت سولفات با استفاده از منحنی کالیبراسیون مربوطه تعیین می‌گردد.



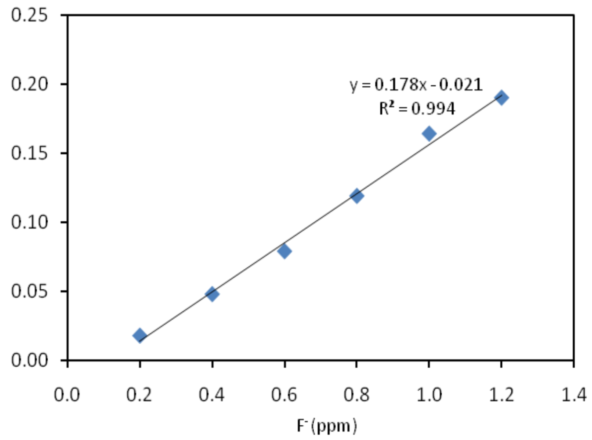
شکل ۱- منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه‌گیری غلظت سولفات

داده‌های مربوط به غلظت سولفات و کلراید در ۱۰ نمونه آب آشامیدنی در فصل زمستان در نقاط مختلف استان کهگیلویه و بویراحمد، در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که از این جدول استنباط می‌شود، غلظت سولفات در نمونه شماره ۱۰ که مربوط به یکی از چاه‌های مورد مطالعه در شهر دهدشت می‌باشد، ۲۷۲ میلی گرم بر لیتر بود که بالاتر از حداکثر مطلوب است در بقیه نمونه‌ها میزان این یون در حد محدوده مجاز و مطلوب قرار داشت. همچنین غلظت یون کلراید در تمام نمونه‌ها بر اساس استاندارد توصیه شده در حد مجاز می باشد. فقط در یک نمونه (شماره ۹) که مربوط به یک چاه در شهر سی‌سخت می‌باشد، ۴۲۹ میلی گرم بر لیتر بود که از حداکثر مطلوب و مجاز بالاتر است. علت افزایش کلراید در این نمونه می‌تواند به دلایلی از جمله تخلیه فاضلاب‌های انسانی یا حیوانی در آب‌ها و یا پساب صنعتی کارخانجات مختلف نسبت داده می‌شود.

در شکل ۲ منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه‌گیری غلظت فلوراید ارائه شده است. روش اسپکتروفتومتری بستگی به واکنش بین فلوراید و رنگ زیرکونیوم (با رنگ قرمز) دارد. به عکس بیشتر آنالیزهای فتومتری، هر چه غلظت فلوراید موجود بیش‌تر باشد رنگ زیرکونیوم بیش تر تفکیک شده و کمپلکس بی رنگ (Zrf) تولید می‌شود و محلول بی‌رنگ‌تر می‌شود در نتیجه منحنی استاندارد شیب منفی خواهد داشت. غلظت فلوراید با استفاده از منحنی کالیبراسیون مربوطه تعیین می گردد.

جدول ۱ - پارامترهای یون سولفات و کلراید در ۱۰ نمونه آب آشامیدنی در فصل زمستان در نقاط مختلف استان کهگیلویه و بویراحمد

نمونه	سولفات	کلراید
۱	۲۷	۱۷/۵
۲	۸/۸	۱۲/۲
۳	۵	۱۲/۲
۴	۱۵/۳	۱۱۰/۲
۵	۶/۴۵	۱۷/۵
۶	۶۷	۱۷/۵
۷	۴۶/۴	۸۲/۲
۸	۱۵	۹۲/۷
۹	۵۰	۴۲۹
۱۰	۲۷۲	۱۳۰



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه‌گیری غلظت فلوراید

در جدول ۲ داده‌های مربوط به غلظت فلوراید در ۵ نمونه آب معدنی تولیدی شرکت‌های مختلف در استان کهگیلویه و بویراحمد ارائه شده است. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود میزان فلوراید در نمونه‌ها در بازه‌ای از ۰/۶-۰/۲ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. لذا میزان فلوراید اندازه گیری شده در نمونه‌ها به طور میانگین کمتر از حدود توصیه شده در استاندارد ملی ایران و سازمان سلامت جهانی می‌باشد.

جدول ۲ - پارامترهای فلوراید، سولفات و کلراید در ۵ نمونه آب معدنی تولیدی شرکت های مختلف در استان کهگیلویه و بویراحمد

نمونه	فلوراید	سولفات	کلراید
۱	۰/۴۵	۱۶/۷	۱۲/۲
۲	۰/۳۱	۳/۵	۷
۳	۰/۲۳	۵/۳	۱۵/۷
۴	۰/۵۴	۳/۵	۷
۵	۰/۲۴	۳/۹	۱۲/۲

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که غلظت یون سولفات در یکی از چاه‌های مورد مطالعه در شهر دهدشت، و غلظت یون کلراید مربوط به یک چاه در شهر سی‌سخت، از حداکثر مطلوب و مجاز بالاتر است. اما در بقیه نمونه‌ها در حدود مجاز استاندارد ملی ایران و سازمان سلامت جهانی می‌باشند. در نتیجه منابع آب آشامیدنی استان کهگیلویه و بویر احمد از لحاظ یون‌های سولفات و کلراید در وضعیت خوب قرار دارند ولی با این وجود حفاظت از منابع آب زیرزمینی در برابر ورود آلاینده‌ها و همچنین ارایه برنامه‌های عملی جهت تسریع در اجرای شبکه‌های جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب و تعیین حریم بهداشتی چاه‌ها، به منظور جلوگیری از بالاتر رفتن مقادیر این یون‌ها در آب، ضروری به نظر می‌رسد. همچنین، از یافته‌های این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که میانگین میزان فلوئور در آب‌های بطری شده این استان، کمتر از حد استاندارد است. لذا از این لحاظ جایگزین کردن دائم آب‌های بطری شده به عنوان آب آشامیدنی، در دراز مدت برای سلامت انسان مطلوب نمی‌باشد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از زحمات کلیه عزیزانی که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند، از جمله کارشناسان آزمایشگاه اداره کل استاندارد استان کهگیلویه و بویراحمد و آزمایشگاه دامپزشکی پارس تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

[1] Drinking water in Khoy city in **2007**. Research Conference on Rural Water Quality and the challenges **2008**, Urmia, Iran.

[2] Kalantari, N.; Alijani, F., Research of Under Ground water quality of Abbas Khozestan plain. *jscu* **2008**,19: 84-100.

[3] Standard Test Methods for chloride Ion In Water, *ASTM D* **2012,**512.

[4] Amanlou, M.; Hosseinpour M.; Azizian, H.; Khoshay, M. R. Navabpoor, M.; Souri, E., Determination of Fluoride in the Bottled Drinking Waters in Iran, *Iran. J. Pharm. Res.* **2010,** 9(1): 37–42,

Investigation of Sulfate, Chloride and Fluoride Concentration in Drinking Water Resources in Kohgiloyeh and Boyerahmad Province Using Turbidimetric, Titration and Spectrophotometric Methods

Raziyeh Akbarzadeh[a], Mehdi Amirian[b]*, Syamak Nasiri Kokhdan[a]

[a] *Chemistry Department, Yasouj University, Yasouj 75918-74831*

[b] *Pars Veterinary and Food Industry Laboratory, Yasouj*

Abstract*:*

The aim of this study was to investigate the sulfate and chloride concentration in drinking water resources in Kohgiloyeh and Boyerahmad province in the winter of 1397. In this study, 10 samples of the drinking water distribution network of Kohgiluyeh and Boyerahmad provinces, were tested. Also, due to the importance of sufficient fluoride ion in drinking water and human diet that can play an effective role in tooth firmness and prevent their decay, fluoride content in 5 samples of mineral water produced by different companies in the province, was measured. Measurement of sulfate, chloride and fluoride ions was performed by turbidation, titration and spectrophotometric methods, respectively. The results show that the concentration of sulfate ions in one of the wells in Dehdasht city and the concentration of chloride ion associated to a well in the city of Sisakht is higher than the maximum allowed. But for the remaining samples, they are within the limits of the national standard of Iran and the World Health Organization. Also, fluoride ion concentration in mineral water samples is less than the standard range that limits their use for the long term.

Keywords: Sulfate; Fluoride; Chloride; Water; Kohgiloyeh and Boyerahmad

*Corresponding author: Parsyasouj.lab@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بازیافت آب بهداشتی از فاضلاب صنایع لبنی در یک بیوراکتور منفرد غشایی تقویت شده با التراسوند

آذر اسدی*[۱]، علی اکبر زینتی زاده

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

چکیده

در سال های اخیر، منابع آب با گسترش صنایع و افزایش جمعیت، بسرعت در حال آلوده شدن می باشند. از اینرو، استفاده مجدد از فاضلاب راهکار مناسبی در کل جهان در نظر گرفته می شود. به منظور کاهش سرعت آلودگی، قوانین سخت گیرانه ای جهت رها سازی فاضلاب به محیط زیست وضع شده است. تکنولوژی های مختلفی جهت تصفیه گستره وسیعی از فاضلاب توسط محققین مورد پژوهش قرار گرفته اند مانند: تصفیه بیولوژیکی فاضلاب،تکنولوژی غشایی، اکسیداسیون پیشرفته و انعقاد و لخته سازی. هدف این پژوهش، تولید آب بهداشتی از فاضلاب لبنی با استفاده از تلفیق فرایندهای بیولوژیکی و غشایی می باشد. بیوراکتور پیشنهادی، بیوراکتور منفرد با سرعت بالا می باشد که قابلیت حذف همزمان کربن، نیتروژن و فسفر را دارا می باشد. بیوراکتور غشایی تقویت شده با التراسوند شامل بیوراکتور هوازی، انوکسیک و بی هوازی با بستر لجن با جریان رو به بالا همراه با التراسوند و غشای نانوفیلتراسیون می باشد. بیوراکتور در شرایط بهینه که در مقاله قبلی بدست آمد راهبری شد و خروجی از ست آپ غشایی عبور داده شد. همچنین تست میکروبی جهت برآورد کیفیت خروجی از غشا نانوفیلتراسیون انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده کدورت خروجی از نانوفیلتراسیون صفر می باشد و همچنین کلیفرم مدفوعی در خروجی مشاهده نشد.

واژه های کلیدی: *بیوراکتور منفرد، آب بهداشتی، نانوفیلتراسیون، فاضلاب لبنی، التراسوند.*

مقدمه

افزایش جمعیت و ارتقا سطح فرهنگ و زندگی، نیاز جوامع بشری به آب را هر روز بیشتر می کند و نیاز به تصفیه فاضلاب و استفاده مجدد از آب را پر رنگتر می کند. بطور کلی در تصفیه فاضلاب حذف COD با تجزیه پذیری آهسته که معمولا نیاز به فرایند بی هوازی قبل از فرایند هوازی دارند و همچنین حذف مواد مغذی که نیاز به سه مرحله ی هوازی، انوکسیک و بی هوازی دارند باید در نظر گرفته شوند. ساده ترین رویکرد برای تصفیه بی هوازی / هوازی استفاده از سیستم های متعارف مانند برکه های تثبیت هوازی، لاگون های هوازی و بی هوازی می باشد. سیستم های بی‌هوازی / هوازی معمولا شامل اتصال پوندهای بزرگ بصورت سری می باشد که از جمله ویژگی های آنها زمان های ماند هیدرولیکی بالا، بارگذاری پائین موادآلی با حجم های وسیع و هاضم های بزرگ می باشد. بطور خلاصه، تصفیه خانه های متعارف فاضلاب از مشکلات مربوط به فضای بزرگ مورد نیاز، نشست گازها به محیط زیست از راکتورهای بزرگ باز، راندمان کم، لجن تولیدی زیاد و انرژی

* نویسنده مسئول: azarasadi_88@yahoo.com

مورد نیاز بالا رنج می برند.

تکنولوژی های جدیدی در سالهای اخیر برای غلبه بر معایب سیستم های متعارف هوازی / بی هوازی گسترش یافته اند. سیستم هوازی/ بی هوازی با استفاده از بیوراکتور های با سرعت بالا از نظر فنی و اقتصادی برتری دارند. در سالهای اخیر، بیوراکتورهای یکپارچه با سرعت بالا به دلیل فضای مورد نیاز کمتر و تولید کمتر بو و لجن مورد توجه محققین تصفیه فاضلاب قرار گرفته اند. بیوراکتورهای یکپارچه و منفرد از نظر اقتصادی، بازده وحجم، موثرتر و بهتر از سیستم های هوازی/ بی هوازی جدا از هم عمل می کنند[۱]. به این منظور، راکتور منقطع مرحله ای (SBR) به عنوان یک گزینه خوب در نظر گرفته می شود. این راکتور نیازی به تانک ته نشینی و یکنواخت ساز جریان ندارد و بنابراین هزینه های راهبری آن کمتر از سیستم های با رژیم پیوسته می باشد. [۲, ۳]. دسته جدیدی از راکتورهای SBR آنهایی هستند که با خوراک پیوسته و تخلیه منقطع راهبری می شوند که به CFID مشهور هستند. راکتور CFID فاضلاب را در تمام مراحل تصفیه دریافت می کنند[۴-۷]. در این مطالعه، از یک راکتور جدید بی هوازی/ هوازی/ انوکسیک با جریان رو به بالا (UAAASB) مشتق شده از طراحی CFID که با فرآیندهای غشایی و اولتراسوند به منظور افزایش کیفیت خروجی همراه شده است جهت حذف کربن و مواد مغذی از فاضلاب با هدف استفاده مجدد استفاده می شود. لازم به ذکر است که امواج اولتراسوند استفاده شده در این طرح با فرکانس بالا (۱.۷ مگاهرتز) می باشد. در مطالعات قبلی از امواج اولتراسوند با فرکانس پایین جهت تخریب غشا سلولی (هضم لجن) استفاده شده است.

بخش تجربی

- تعیین مشخصات کیفی فاضلاب

فاضلاب مورد استفاده در این مطالعه از شرکت صنایع لبنی صحرای کرمانشاه، گرفته شد. نمونه‌ها به منظور جلوگیری از هرگونه تغییر در ترکیب آنها در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. ویژگی‌های فاضلاب لبنی صحرا در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات فاضلاب شرکت صنایع لبنی صحرا

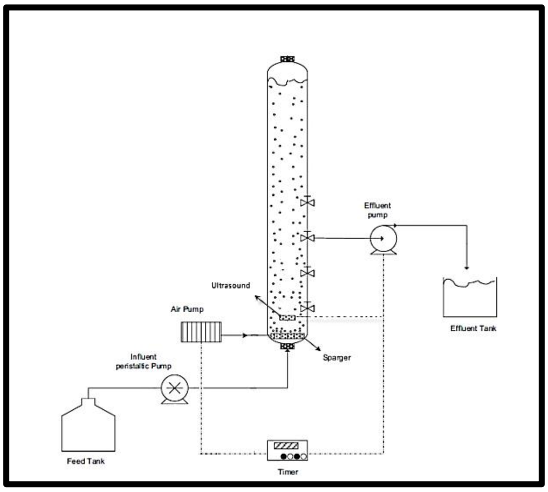
Parameters	Unit	Amount
sCOD	(mg/l)	900-1500
BOD_5	(mg/l)	640-850
TN	(mg/l)	160-180
TP	(mg/l)	48-52
TSS	(mg/l)	40-50
pH	-	6.8-7.2

-طرح بیوراکتور و راهبری

بیوراکتور ستونی با قطر داخلی ۸ سانتی‌متر، ارتفاع مایع ۱۰۰ سانتی‌متر و حجم کلی ۵ لیتر می باشد (شکل ۱) . به منظور دست یافتن به تخلیه متناوب، یک شیر کنترل اتوماتیک در وسط ستون نصب شده است. زمان ماند هیدرولیکی اساس ۲/۵ لیتر از حجم خوراک (حجمی که پر شده و تخلیه می‌شود) محاسبه شده است. راکتور با یک سنگ هوا (دیفیوزر) که متصل به یک دمنده هوا است، هوادهی می‌شود. سنگ هوا و مبدل اولتراسوند در پایین راکتور تعبیه شده اند. امواج اولتراسوند با فرکانس ۱/۷ کیلو هرتز به‌وسیله مبدل(Model ANN-2517GRL, ANNON (PIEZO TECHNOLOGY CO. LTD, China تامین می‌شود. فاضلاب لبنی به صورت پیوسته از انتهای ستون وارد بیوراکتور می‌شد در حالی‌که خروجی تصفیه شده به‌صورت متناوب در انتهای هر آزمایش از وسط ستون تخلیه می‌شد. بیوراکتور UAAASB تحت دمای اتاق (۲±۲۰ درجه سانتی‌گراد) کار می‌کرد. اکسیژن حل شده (DO) در بیوراکتور UAAASB در گستره‌ی(۲.۸-۴.۲ میلی گرم در لیتر) تنظیم شد. شرایط هوازی و بی‌هوازی و آنواکسیک با کنترل زمان هوادهی تامین شدند و اولتراسوند در زمان‌های خاموشی پمپ هواده (شرایط ته‌نشینی) اعمال می‌شد. جدول استراتژی هوادهی در مدهای مختلف هوادهی در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. استراتژی هوادهی

Aeration mode	Aeration (min)	Settling (min)
1	90	90
1.5	108	72
2	120	60



شکل ۱. بیوراکتور UAAASB

-ساخت غشای نانوفیلتراسیون

غشای نانوفیلتراسیون به روش جا به جایی فازها سنتز شد. جهت ساخت غشای نانوفیلتراسیون محلول غشاء با وزن معین، از ۲۰ درصد وزنی PES (پلی اتر سولفون) و ۱ درصد وزنی PVP به جهت حفره سازی در سطح غشاء استفاده گردید.

- بررسی تست عملکرد غشا

برای تست غشاءهای ساخته شده از سل ته بسته (dead-end) استفاده. غشاءها به قطر مؤثر ۵ سانتی متر بریده شده و در سل قرار می گرفتند. جهت تأمین نیرو محرکه در این سیستم از گاز نیتروژن استفاده می شود. ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه تحت فشار ۵ بار توسط آب خالص فشرده شده و بعد فلاکس آنها به مدت دو ساعت در فشار ۳ تا ۵ باراندازه گیری شد.

-تست میکروبی

به منظور بررسی کیفیت آب بهداشتی حاصل شده از بیوراکتور غشایی ، تست میکروبی شمارش تعداد کلیفرم مدفوعی بر روی خروجی بیوراکتور انجام شد.

-روش های اندازه گیری

تست های اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) ، نیتروژن، نیترات، نیتریت، فسفر و غلظت زیست توده موجود با روش های استاندارد انجام شد

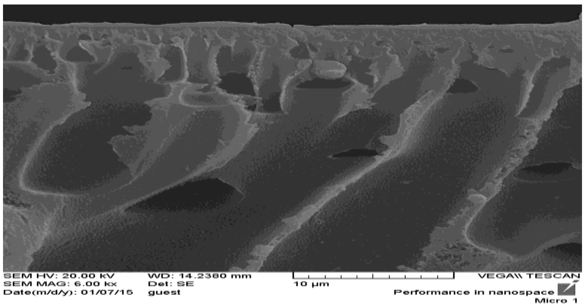
نتایج و بحث

-عملکرد بیوراکتور UAAASB

در این مطالعه اثر سه متغیر موثر مستقل زمان ماند هیدرولیکی شامل(۱۸،۱۲ و ۶ ساعت)، نسبت زمان‌دهی هوادهی (۲، ۱.۵ و ۱) و غلظت زیست توده (۱۰۰۰۰، ۷۰۰۰ و ۴۰۰۰ میلی گرم در لیتر) مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است که تمام آزمایش ها با شرایط بی‌هوازی شروع شدند و سپس با شرایط انوکسیک و هوازی بر طبق استراتژی هوادهی بطور پیوسته اعمال شدند. در شرایط بهینه (با غلظت ۴۰۰۰-۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از زیست توده و ۱۲ تا ۱۵ ساعت از زمان ماند هیدرولیکی، و مدهوادهی ۱.۵) میزان حذف COD، نیتروژن و فسفر بیشتر از ۹۰ و ۵۰ و ۵۰ درصد بدست آمد.

-مورفولوژی غشا سنتز شده

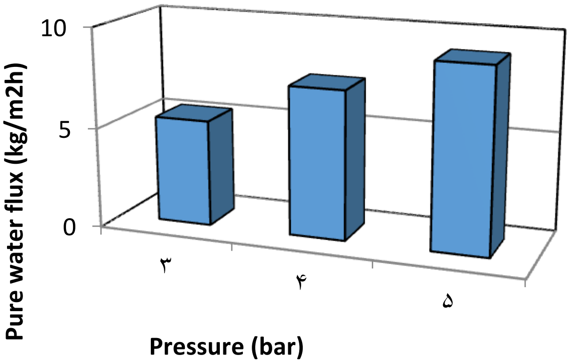
تصویری از عکس برداری الکترونی از سطح غشا (SEM) در شکل ۲ مشاهد می شود. این غشای نامتقارن دارای لایه سطحی جداکننده در سطح، لایه متخلخل پایینی و دارای حفرات انگشتی می باشد که مشخصه غشاهای سنتز شده به روش جدایی فاز می باشد.



شکل ۲. تصویر SEM مقطع عرضی غشاء

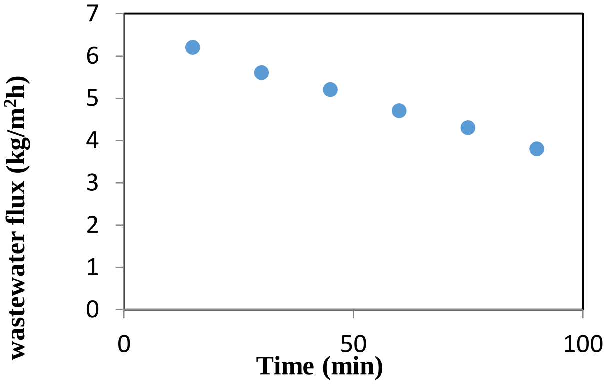
-تست عملکرد غشا

یکی از پارامترهای مهم در انتخاب غشاها برای کاربرد در فرایند های صنعتی، فلاکس عبوری بالا همراه، جداسازی مناسب، و میزان گرفتگی پایین می باشد. در این قسمت، به منظور بررسی اثر نانولوله های کربنی بر عملکرد غشاهای سنتز شده، فلاکس اب مقطر آنها در فشارهای عملیاتی ۳، ۴، و ۶ بار در دستگاه فیلتراسیون انتها بسته مورد بررسی قرار گرفت (شکل۳). بطور کلی با افزایش فشار، فلاکس عبوری افزایش می یابد.



شکل ۳. داده های فلاکس عبوری آب مقطر

در مرحله بعد خروجی راکتور بیولوژیکی را به منظور تصفیه نهایی به عنوان خوراک وارد مدول نانوفیلتراسیون کرده و در فشار عملیاتی ۴ بار به مدت ۲ ساعت عمل فیلتراسیون انجام شد. نتایج درشکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نمودار، در گذر زمان فلاکس عبوری کاهش می یابد. کیفیت خروجی بدست آمده از ست-آپ غشایی در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به اینکه کدورت خروجی صفر می باشد و کلیفرم مدفوعی در خروجی غشا مشاهده نشد، خروجی غشا به عنوان آب بهداشتی می تواند مصرف شود.



شکل ٤. داده های فلاکس عبوری فاضلاب در فشار ٤ بار

جدول ۳. کیفیت خروجی غشا نانو فیلتراسیون

COD (mg/l)	Turbidity (NTU)	MPN
21	0	Not detectable

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، تابش اولتراسوند با فرکانس بالا (۱.۷ مگا هرتز) می‌توانند کارایی سیستم در حذف sCOD، نیتروژن و فسفر را افزایش دهد.همچنین در این کار غشای نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون به روش جدایی فاز در حمام انعقاد آب سنتز گردید.نتایج میکروبی خروجی از غشاهای نانوفیلتراسون عملکرد بالای این غشاها را در حذف باکتری ها از فاضلاب نشان داد. بطور کلی از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که استفاده مجدد از آب در داخل کشور با صرف حداقل سرمایه و هزینه در یک بیوراکتور منفرد تقویت شده با فناوری های اولتراسوند و نانوفیلتراسیون قابل دستیابی می باشد.

منابع

[1] Y.J. Chan, M.F. Chong, C.L. Law, D. Hassell, A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater, *Chem. Eng. J.*, **2009**, 155: 1-18.
[2] S. Penha, M. Matos, F. Franco, Evaluation of an integrated anaerobic/aerobic SBR system for the treatment of wool dyeing effluents, *Biodeg.*, **2005**, 16: 81-89.
[3] Z. Zhang, J. Zhou, J. Wang, H. Guo, J. Tong, Integration of nitrification and denitrifying dephosphatation in airlift loop sequencing batch biofilm reactor, *Process Biochem.*, **2006**, 41: 599-608.
[4] J. Jing, J. Feng, W. Li, Y. Xu, Removal of COD from coking-plant wastewater in the moving-bed biofilm sequencing batch reactor, *Korean J. Chem. Eng.*, **2009**, 26: 564-568.
[5] G. Moussavi, M. Mahmoudi, B. Barikbin, Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR, *Water Res.*, **2009**, 43: 1295-1302.
[6] Y. Rahimi, A. Torabian, N. Mehrdadi, B. Shahmoradi, Simultaneous nitrification–denitrification and phosphorus removal in a fixed bed sequencing batch reactor (FBSBR), *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 185: 852-857.
[7] A. Asadi, A. Zinatizadeh, S. Sumathi, Simultaneous removal of carbon and nutrients from an industrial estate wastewater in a single up-flow aerobic/anoxic sludge bed (UAASB) bioreactor, *Water Res.*, **2012**, 46: 4587-4598.

Hygienic water reuse from milk processing wastewater in a single ultrasound-augmented membrane bioreactor (USMBR)

Azar Asadi[a], Ali Akbar Zinatizadeh*

[a] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran 75918-74831, Iran.*

[b]*Environmental Research Center (ERC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

Abstract*:*

In the recent years, water supplies are being polluted quickly by developing industries and increasing population. So, wastewater reuse is considered as an important goal in all over the world. In order to decrease the rate of environmental contamination, serious regulations have been passed to release wastewaters into the receiving environment. Different techniques for treating wide range of wastewaters have been investigated by researchers e.g. biological treatment, membrane technology, advanced oxidation, coagulation and etc. The aim of this project is to produce hygienic water from dairy wastewater due to integrating biological and physical processes in a single system. The suggested bioreactor is a high rate bioreactor which is capable to remove carbon, nitrogen and phosphorus from wastewaters. An ultrasound-augmented membrane bioreactor (USMBR) includes an up-flow anaerobic/aerobic/anoxic sludge bed bioreactor (UAAASB) augmented by high frequency ultrasonic irradiation and nanofiltration membrane. The bioreactor was operated at the optimum condition determined in an earlier work published elsewhere and the effluent was passed through a nanofiltration membrane. The microbiological tests were conducted to check the quality of the effluent. From the obtained results, the effluent turbidity was zero and also microbial tests of the membrane effluent were negative, indicating the high performance of nanofiltration membrane to remove pathogenic agents.

Keywords: Single bioreactor; hygienic water; nanofiltration; milk wastewater; ultrasonic irradiation.

*Corresponding author: azarasadi_88@yahoo.com

حذف همزمان کربن و مواد مغذی از فاضلاب با لجن فعال با سیکل های مرحله ای

آذر اسدی*[1]، علی اکبر زینتی زاده

۱- دانشگاه یاسوج، دانشکده نفت و گاز گچساران

۲- دانشگاه رازی، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده

حذف همزمان کربن و مواد مغذی از فاضلاب در یک بیواکتور منفرد از نقطه نظر مصرف انرژی و جنبه های راهبری مورد توجه قرار گرفته است.در این مطالعه، تصفیه فاضلاب لبنی در یک بیوراکتور منفرد لجن فعال با هوادهی مرحله ای جهت حذف همزمان کربن و مواد مغذی مورد بررسی قرار گرفت. زمان ماند هیدرولیکی (۱۶-۸ ساعت)، سرعت هوادهی (۵-۱ لیتر بر دقیقه) و غلظت لجن (۶۰۰۰-۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) بعنوان متغیرهای راهبری مستقل در نظر گرفته شده اند. در این مطالعه به منظور آنالیز فرآیند، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، حذف نیتروژن، غلظت نیترات خروجی، کدورت خروجی و شاخص حجمی لجن در طی آزمایشات اندازه گیری شدند. با توجه به نتایج، بیشترین راندمان حذف نیتروژن ۴۵٪ (۷۰ میلی گرم بر لیتر نیتروژن) در شرایطی با زمان ماند ۸ ساعت، سرعت هوادهی یک لیتر بر دقیقه و غلظت میکروارگانیسم ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیترمی باشد. درسرعت هوادهی ۱ و ۳ میلی گرم بر لیتر، فرآیند دنیتریفیکاسیون به دلیل غلظت کم اکسیژن محلول، مناطق آنوکسیک موقتی در بیوراکتور اتفاق افتاد. طبق داده های بدست آمده، دامنه کدورت خروجی و شاخص حجمی لجن در بیوراکتور به ترتیب 2-3 NTU و ۱۴۰ – ۴۲.۵ میلی لیتر برگرم می باشد. بطور کلی، بیوراکتور ICEAS را می توان بعنوان یک بیوراکتور منفرد با سرعت بالا جهت حذف همزمان کربن و مواد مغذی از فاضلاب تحت شرایط ممتد هوادهی در نظر گرفت.

واژه های کلیدی: *بیوراکتور منفرد، لجن فعال، هوادهی گسترده، فاضلاب لبنی.*

مقدمه

امروزه تصفیه فاضلاب بهنوان یک مشکل چالش برانگیز در سرتاسر جهان مطرح شده است. تکینیک های مختلف تصفیه جهت تصفیه طیف وسیعی از فاضلاب ها مورد بررسی قرار گرفت اند از جمله تصفیه بیولوژیکی، فرآیندهای غشایی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و لخته سازی و غیره. فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی به دلیل سادگی در راهبری و مقرون به صرفه بودن بعنوان فرآیند مطلوب تصفیه فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است. حجم تانک تصفیه در تصفیه بیولوژیکی مهم می باشد بنابراین بیوراکتور های با سرعت بالا با حجم کمتر توسعه یافتند[1]. بیوراکتور منقطع مرحله ای که در تصفیه خانه های کوچک مورد استفاده قرار گرفته است بیوراکتوری پر طرفدار می باشد. از جمله ویژگی های این بیوراکتور می توان به عدم نیاز به تانک ته نشینی و تانک یکنواخت ساز اشاره کرد[2]. در طی سال ها بیوراکتور SBR توسعه پیدا کرده و با سایر تکنولوژی ها ترکیب شده است. در مطالعه ای حذف فنول از فاضلاب در سیستم رشد چسبیده با بستر متحرک بیوراکتور SBR (MBSBR) مورد مطالعه قرار گرفت. زمان ماند هیدرولیکی بهینه برای سیستم MBSBR با بار فنول ۸۳.۴ گرم

* ایمیل مسئول: azarasadi-88@yahoo.com

فنول بر متر مکعب بر ساعت حدود ۴۰ ساعت گزارش شده که در این زمان ماند هیدرولیکی راندمان حذف فنول ۹۹ درصد می باشد[3]. همچنین، بیوراکتور با رشد چسبیده متحرک بیوراکتور SBR (FBSBR) جهت تصفیه فاضلاب سنتزی مشابه با فاضلاب خانگی بکار گرفته شد. در صد حذف COD ، نیتروژن و فسفر به ترتیب ۹۶-۹۰٪ ، ۸۸-۶۰٪ و ۹۰-۷۶٪ می باشند[4]. نسل جدید بیوراکتور SBR ، بیوراکتور ICEAS می باشد که در واقع فرایند لجن فعال با ورودب پیوسته وخروجی منقطع و بصورت مرحله ای می باشد که در واقع ویژگی هر دو رژیم منقطع و پیوسته را دارا می باشد. در این مقاله حذف کربن و مواد مغذی در سیستم ICEAS مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

– تعیین مشخصات کیفی فاضلاب

فاضلاب مورد استفاده در این مطالعه از شرکت صنایع لبنی صحرای کرمانشاه، گرفته شد. نمونه‌ها به منظور جلوگیری از هرگونه تغییر در ترکیب آنها در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. ویژگی‌های فاضلاب لبنی صحرا در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات فاضلاب شرکت صنایع لبنی صحرا

Parameters	Unit	Amount
sCOD	(mg/l)	900-1500
BOD_5	(mg/l)	640-850
TN	(mg/l)	160-180
TP	(mg/l)	48-52
TSS	(mg/l)	40-50
pH	-	6.8-7.2

-طرح بیوراکتور و راهبری

بیوراکتور ستونی با قطر داخلی ۶ سانتی‌متر، ارتفاع مایع ۱۲۰ سانتی‌متر است که در ارتفاع ۶۰ سانتی متری شیر تخلیه خروجی نصب شده است (شکل ۱) . از کف راکتور هوادهی بوسیله دیفیوزر هوا انجام می شود. زمان ماند هیدرولیکی بر اساس حجم حجم پر و خالی شدن ۱.۵ لیتر حساب شد. بیوراکتور از کف بصورت پیوسته خوراک دهی شد و خروجی بصورت منقطع بعد از یه دوره ۴۰ دقیقه ای از ته نشینی از میانه راکتور کشیده می شد. در ابتدا بیوراکتور در زمان ماند هیدرولیکی ۶ ساعت، سرعت هوادهی ۱ لیتر بر دقیقه و غلظت میکروارگانیسم ۶۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به منظور رسیدن به شرایط پایدار راهبری شد. در مرحله بعد بیوراکتور در آزمایشاتی که توسط نرم افزار Design expert طراحی شده اند راهبری شده است. آزمایشات بر اساس سه سطح از سه متغیر مستقل طراحی شده اند شامل: زمان ماند هیدرولیکی (۸، ۱۲ و ۱۶ ساعت)، شدت هوادهی (۱، ۳ و ۵ لیتر بر دقیقه) و غلظت میکروارگانیسم (۲۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۶۰۰۰ میلی گرم بر لیتر). آزمایشات طراحی شده و نتایج آزمایشگاهی بدست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است.

-روش های اندازه گیری

تست های آزمایشگاهی بر اساس روش های استاندارد آزمایشگاهی اندازه گیری شدند[5].

جدول شماره ۲. نتایج آزمایشگاهی بدست آمده

	Variables					
	HRT h	MLSS, mg/l	Aeration flow rate l/min	sCOD rem, %	TN rem, %	Effluent Turb, NTU
1	8	2000	1	91.63	42.23	31
2	8	2000	5	90.03	29.10	24
3	12	2000	3	82.56	26.03	23
4	16	2000	1	83.23	13.58	12
5	16	2000	5	90.74	15.31	5
6	8	4000	3	92.31	35.15	13
7	12	4000	1	95.62	21.78	1
8	12	4000	3	94.31	12.55	3
9	12	4000	5	92.45	11.23	3
10	16	4000	3	92.36	9.52	3
11	8	6000	1	94.36	26.42	10
12	8	6000	5	92.69	34.17	3
13	12	6000	3	94.78	12.37	7
14	16	6000	1	92.95	13.45	2
15	16	6000	5	87.84	4.26	7

نتایج و بحث

-حذف کربن

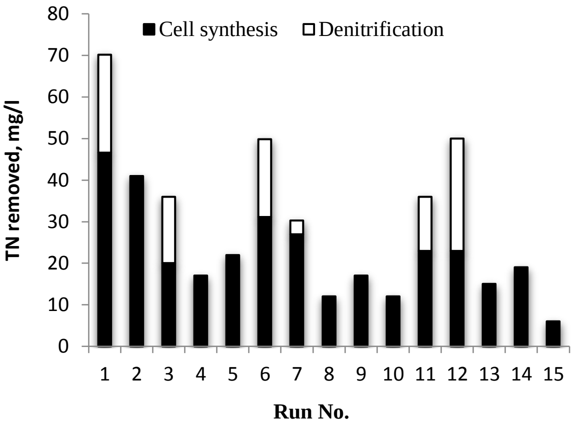
در این مطالعه درصد حذف COD بعنوان یک پاسخ در آزمایشات جهت بررسی قابلیت سیستم در حذف کربن گزارش شد. با توجه به نتایج بدست آمده (جدول ۲) در تمامی شرایط آزمایشگاهی درصد حذف COD بالای ۸۰٪ گزارش شد. قابلیت بالای حذف کربن در سیستم دو دلیل عمده دارد: الف) قابلیت تجزیه پذیری بالای بیولوژیکی فاضلاب لبنی که در حدود ۰.۷ می باشد ب) شرایط هیدرولیکی ویژه بیوراکتور که

ورودی بصورت پیوسته وارد می شود ولی خروجی بصورت مرحله ای تخلیه می شود که باعث رقت تدریجی خوراک ورودی در حین پر شدن بیوراکتور می شود.

-حذف نیتروژن

یکی از دغدغه های تخلیه فاضلاب ها خصوصا فاضلاب های صنعتی به محیط زیست ورود مقادیر زیادی نیتروژن به محیط می باشد. در شرایط مختلف آزمایشگاهی درصد حذف نیتروژن گزارش شده است. شکل ۱ سهم مقادیر حذف شده نیتروژن از طریق سنتز و همچنین فرآیند دنیتریفیکاسیون را در هر آزمایش نشان می دهد. با توجه به شکل بیشترین حذف نیتروژن ۷۰ میلی گرم بر لیتر نیتروژن است که در شرایطی با غلظت میکروارگانیسم، زمان ماند هیدرولیکی و شدت هوادهی به ترتیب ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، ۸ ساعت و ۱ لیتر بر دقیقه می باشد.

با توجه به شکل، در بیشتر شرایط آزمایشگاهی فرآیند دنیتریفیکاسیون رخ نمی دهد که باعث حذف کمتر نیتروژن می شود. فرایند دنیتریفیکاسیون در شدت های هوادهی ۱ و ۳ لیتر بر دقیقه که غلظت اکسیژن محلول کمتری دارند رخ می دهد که در واقع با بوجود آمدن نواحی آنوکسیک موقتی در بیوراکتور اتفاق می افتد. همچنین لازم به ذکر است که مقادیر خروجی نیترات و نیتریت در آزمایشات مختلف ناچیز می باشند.



شکل ۱. سهم نیتروژن مصرفی در سنتز سلول و فرآیند دنیتریفیکاسیون در آزمایشات مختلف

-کدورت خروجی

از آنجایی که در این سیستم ته نشینی داخل خود بیوراکتور اتفاق می افتد، پیمایش کدورت خروجی جهت بررسی کارایی بیوراکتور ضروری می باشد. با توجه به داده های جدول ۲، کدورت خروجی در محدوده NTU 2-32 در شرایط مختلف آزمایشگاهی بوده است. بطور کلی، در شرایطی که نسبت غذا به میکروارگانیسم (F/M ratio) بالا بوده است کدورت خروجی سیستم افزایش یافته است.

نتیجه‌گیری

عملکرد بیوراکتور ICEAS جهت تصفیه فاضلاب لبنی با تغییر دادن سه متغیر مستقل شامل زمان ماند هیدرولیکی، غلظت میکروارگانیسم و شدت هوادهی پیمایش شد. طبق داده های بدست آمده مقادیر حذف COD بالا و ثابت می باشد. بیشترین راندمان حذف نیتروژن (۷۰ میلی گرم بر لیتر) در زمان ماند هیدرولیکی ۸ ساعت، غلظت میکرارگانیسم ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و شدت هوادهی ۱ لیتر بر دقیقه اتفاق افتاد. بطور کلی می توان نتیجه گرفت بیوراکتور ICEAS توانایی ایجاد مناطق آنوکسیک موقتی را تحت شرایط هوادهی مداوم دارا می باشد که البته نیاز به تنظیم متغیرهای اصلی سیستم از جمله زمان ماند هیدرولیکی و شدت هوادهی دارد.

منابع

[1] S. Yang, F. Yang, Z. Fu, T. Wang, R. Lei, Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by a novel sequencing batch moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 175: 551-557.

[2] S. Penha, M. Matos, F. Franco, Evaluation of an integrated anaerobic/aerobic SBR system for the treatment of wool dyeing effluents, *Biodegrad.*, **2005**, 16: 81-89.

[3] G. Moussavi, M. Mahmoudi, B. Barikbin, Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR, *Water Res.*, **2009**, 43: 1295–1302.

[4] Y. Rahimi, A. Torabian, N. Mehrdadi, B. Shahmoradi, Simultaneous nitrification–denitrification and phosphorus removal in a fixed bed sequencing

batch reactor (FBSBR), *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 185: 852–857.

[5] American Public Health Association., Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington, **1999**.

An intermittent cycling extended activated sludge (ICEAS) for the simultaneous carbon and nitrogen removal from wastewater

Azar Asadi[a], **Ali Akbar Zinatizadeh**[b]

[a] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran 75918-74831, Iran.*

[b]*Environmental Research Center (ERC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

Abstract:

Simultaneous removal of carbon and nitrogen in a single bioreactor is of highly importance from energy consumption and operation aspects. Thus, treatment of milk processing wastewater in an intermittent cycling extended activated sludge (ICEAS) as a single bioreactor removing carbon and nitrogen was investigated in this study. Hydraulic retention time (HRT) of 8-16 h and air flow rate of 1-5 l/min and MLSS of 2000-6000 mg/l were selected as independent operating variables. In this study, in order to analyze the process, COD and nitrogen removal efficiency, effluent NO_3^-, effluent turbidity, and sludge volume index (SVI) were monitored throughout the experiments. From the results, it was found that the sCOD removal efficiency was higher than 80% at different operating conditions. The maximum TN removal efficiency was found to be 45% (70 mgN/l) at the condition with HRT, air flow rate, and MLSS, of 8 h, 1 l/min and 2000 mg/l, respectively. At air flow rate of 1 and 3 l/min, denitrification process was occurred at the bioreactor because of low DO level which provides some temporary anoxic zones. According to the experimental data, the range of effluent turbidity in the bioreactor was 2-32 NTU, and SVI was in the normal range (42.5-140 ml/g). As a conclusion, the ICEAS can be considered as a high rate single bioreactor for simultaneous carbon and nitrogen removal with continuous aeration.

Keywords: Single bioreactor, simultaneous carbon and nitrogen removal, dairy wastewater.

*Corresponding author: azarasadi_88@yahoo.com

بررسی طیف جذبی رزونانس پلاسمون سطح نانوذرات هسته–پوسته طلا در ناحیه مرئی

علیرضا زارعی*، کبری مردی ، فائزه جوکار
تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی

چکیده

در این مقاله هدف سنتز نانوذرات هسته-پوسته آهن-طلا و بررسی پارامترهای موثر بر سنتز این نانوذرات می‌باشد. در این ساختار بدلیل پوسته طلا بر روی سطح نانوذرات آهن، خواص مغناطیسی آهن به خوبی حفظ می‌شود. در روش های سنتزسنتز نانوذرات هسته-پوسته، آهن-طلا، برای سنتز مقدار کمی از این نانوذرات مقادیر بالا یی CTAB، ۱-بوتانول و اکتان مورد نیاز بود درنتیجه این روش دارای هزینه بالا یی بود. با بهینه‌سازی روش سنتز مصرف CTAB، ۱-بوتانول و اکتان را به طور قابل توجهی کاهش یافت. در مرحله اول، ابتدا نانوذرات آهن را سنتز شد و در مرحله دوم نشاندن طلا بر روی نانوذرات آهن را کمی تغییر داده شدکه دارای نتایج مطلوب بود. بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر سنتز نانوذرات هسته-پوسته آهن- طلا در دو مرحله انجام شد. ساختار و اندازه این نانوذرات و صحت سنتز این نانوذرات توسط SEM و EDX و XRDاندازه‌گیری و تایید شد.

برای بررسی طیف جذبی نانوذرات از دستگاه اندازه‌گیری طیف بازتاب/ عبور پخشی استفاده شد. وقتی طلا به عنوان پوشش بر روی آن قرار می‌گیرد، افزایش شدیدی در جذب مشاهده می‌شود. از آنجایی که نانوذرات هسته-پوسته طلا دارای جذب بالا می‌باشند پس می‌توان از آن به عنوان جاذب امواج راداری استفاده کرد. از این نانوذرات هسته-پوسته می‌توان به جای نانوذرات طلای خالص در پوشش‌های جاذب رادار استفاده کرد و در نتیجه مقدار طلای مصرفی بسیار کاهش می‌یابد که از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می‌باشد.

واژه های کلیدی : *هسته-پوسته، هسته آهن، پوسته طلا، احیا شیمیایی، امواج الکترومغناطیس، اندازه گیری بازتاب/عبور پخشی*

مقدمه

نانومواد با قطر متوسط یا کم تراز۱۰۰نانومتر نانوذرات نامیده می شود. در این میان نانوذرات طلا ونقره به علت خواص نوری منحصربه فرد به طورگسترده استفاده می‌شوند. نانوذرات از ده‌ها یا صدها اتم یا مولکول با اندازه‌های مختلف ساخته می‌شوند. مطالعات نشان می‌دهد اندازه ذرات روی نقطه ذوب، انحلال‌پذیری، ویژگی‌های نوری، واکنش‌پذیری شیمیایی، انرژی پیوند بین اتم‌ها، ساختار بلوری، خواص ترمودینامیکی وسینیتیکی و... تاثیرگذار است. به عنوان مثال، براساس مشاهدات بعمل آمده نقطه‌ذوب نانوذرات طلا با کاهش اندازه آنها کاهش می‌یابد .

در سال‌های اخیر حضور نانوذراتی به صورت ساختار هسته-پوسته، با توجه به قابلیت‌های بالایی همچون افزایش پایداری شیمیایی و گرمایی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این نانوذرات شامل یک پوسته‌اند که ذره‌ای را به عنوان هسته احاطه کرده‌اند، این ساختار شبیه یک تخم‌مرغ است. معمولا

نویسنده مسئول : zarei1349@gmail.com

اندازه این نانوذرات در گستره ۲۰-۲۰۰ نانومتر است. متناسب با نوع هسته یا پوسته به کار رفته می‌توان آن‌ها را در زمینه‌های گوناگون به‌کار گرفت. از سیستم‌های جالب توجه نانوذراتی که دارای ساختار هسته- پوسته‌اند می‌توان به ذراتی اشاره کرد که در آن یک پوسته غیرمغناطیس یک هسته مغناطیس را در برگرفته باشد. این نانوذرات به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. دسته اول شامل نانوذراتی که به صورت خودبه‌خود پوسته‌ای با جنس متفاوت بر سطح آن‌ها تشکیل می‌شود. به عنوان مثال اکسید تشکیل شده بر سطح نانوذرات فلزی و دسته دوم نانوفلزاتی هستند که به خاطر بدست آوردن خصوصیات جدید، ما خودمان آن‌ها را به صورت پوسته و هسته سنتز می‌کنیم. به عنوان مثال نانوذرات طلای پوشیده شده با آلومینا سیلیکات یک کاتالیزور بسیار مناسب جهت واکنش‌های هیدروژناسیون است. امروزه یکی از مهم‌ترین چالش‌هایی که در نیروهای نظامی همواره مورد توجه بوده است، مسئله رادارگریزی و اختفاست. به کمک نانوفناوری و بخصوص نانوکامپوزیت‌ها می‌توان از روش‌های جدیدی در جهت اختفای راداری استفاده نمود. جذب امواج رادار توسط بدنه‌های شناورهای دریایی یکی از روش‌هایی است که امروزه به کار گرفته شده است.

فرم هسته-پوسته نانوذرات مگنتیک با پوشش طلا از انواع نانوذراتی می‌باشند که به دلیل کاربرد وسیع و ویژگی‌های خاصشان، توجه زیادی را به خود معطوف داشته‌اند. در این قسمت طیف جذبی نانوذرات Fe_2O_3، Fe_3O_4-Au، Fe_2O_3-Au، Fe-Au مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی طیف جذبی نانوذرات در ناحیه ۵۵۰ نانومتر نمونه‌ای از هر کدام از این نانوذرات تهیه گردید. صحت سنتز این نانوذرات هسته-پوسته توسط تکنیک‌های متفاوتی مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور تهیه طیف اسپکتروفتومتری، از دستگاه اندازه‌گیری طیف بازتاب/ عبور پخشی[۱] (DRS/DTS) استفاده شد. سیستم DRS/DTSبر اساس تاباندن نور به سطح یک ماده زبر و اندازه گیری میزان بازتاب/ عبور پخشی و مقایسه با یک نمونه استاندارد عمل می‌کند. اندازه گیری بازتاب/عبور پخشی به خصوص برای ارزیابی خواص نوری مواد پودری بسیار مفید است. در این دستگاه از نمونه‌های پودری به همراه ماده مرجع (سولفات باریم) به نسبت ۱:۱۰ قرصی به ضخامت کمتر از ۱/۵ میلی‌متر ساخته شد و تحت تابش نور قرار گرفت. برای هر نمونه طیف‌های بازتاب/عبور پخشی در ناحیه ۳۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد و با محاسبات می‌توان طیف‌های جذبی آن را رسم کرد. در نهایت طیف جذبی این نانوذرات در بازه‌ی طول موجی ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر رسم شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

کلیه فرآیندهای حساس به حضور اکسیژن تحت اتمسفر گاز آرگون ۹۹/۹۹ درصد انجام شده است، واکنشگرهایی که در این کار تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفتندعبارتند از: آهن (II)سولفات هفت آبه به عنوان تامین کننده آهن، سدیم بور هیدرید ، عامل احیا کننده، ترا کلرو آئوریک اسید، تامین کننده طلا، ستیل تری متیل آمونیوم برماید(CTAB)، سورفکتانت، اکتان ، روغن سیستم مایسلی، ۱-بوتانول، کوسورفکتنت، اتانول، محلول شستشو دهنده ذرات سنتز شده است.

سنتز نانوذرات آهن-طلا

واکنش سنتز در دو مرحله انجام شد و واکنش به روش مایسل معکوس انجام گرفت در مرحله اول هدف سنتز نانوذرات آهن است و مرحله بعد شامل تشکیل پوسته طلا بر روی هسته آهن

[۱] Diffuse Reflection/Transmittance Spectroscopy

است. روش و مواد مورد استفاده برای سنتز در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. دریک بشر (A)، ۰/۳۳۳ گرم سولفات آهن در۲/۴ میلی لیتر آب دیونیزه شده حل شد و سپس با ۶ گرم CTAB و ۵گرم ۱-بوتانول و ۱۵ گرم اکتان مخلوط شد. در بشر دیگر(B)، ۰/۹گرم سدیم بور هیدرید در ۲/۴ میلی لیتر آب دیونیزه شده حل شد و سپس با ۶ گرم CTAB و ۵گرم ۱-بوتانول و ۱۵ گرم اکتان مخلوط شد.

محلول حاوی بشر A و B با هم مخلوط شد و رنگ از سبز روشن به سیاه مشاهده شد. سدیم بور هیدرید، $FeSO_4$ را کاهش داده و در نتیجه نانوذرات هسته آهن تشکیل شد. بعد از تشکیل هسته آهن، یک محلول حاوی سوسپانسیون شامل ۵ میلی لیتر $HAuCl_4$ ۰/۰۵ مولار با ۳ گرم CTAB و ۲/۵ گرم ۱-بوتانول و ۱۵ گرم اکتان به مخلوط آهن اضافه شد و سپس یک محلول حاوی $NaBH_4$ را به آن اضافه شد تا طلا (III) کاهش یابد و طلا به شکل یک پوشش بر روی سطح بیرونی نانوذرات آهن تشکیل شد. درنتیجه نانوذرات هسته-پوسته (آهن-طلا) تشکیل شد و با قرار دادن مخلوط نهایی در یک میدان مغناطیسی نانوذرات تشکیل شده جدا شد و ۳ بار توسط مخلوط ۱:۱ آب و اتانول شسته شد و پودر سیاه حاصل به مدت یک ساعت در آون خلا خشک شد.

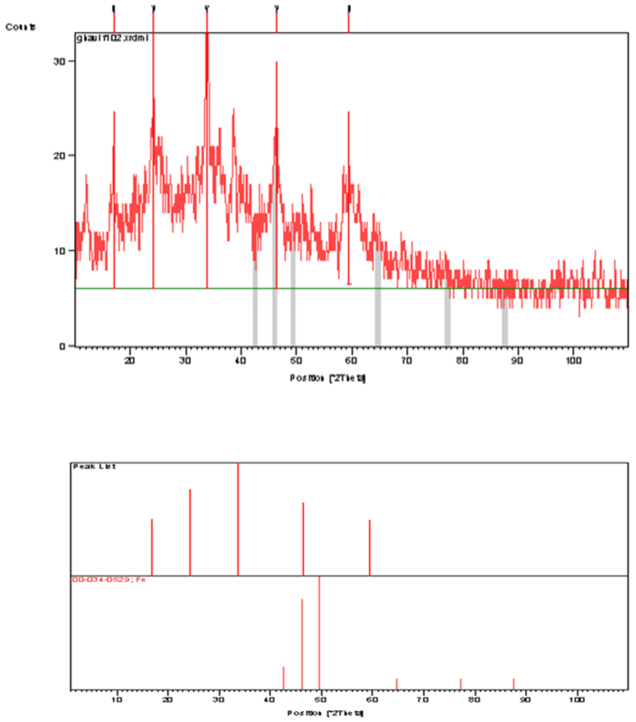
بحث و نتیجه‌گیری

آنالیز XRD هسته آهن

آهن را به آسانی می‌توان به روش احیای شیمیایی تهیه کرد، در اینجا عامل احیا کننده محلول سدیم بورهیدرید می‌باشد و به محض اضافه کردن اولین قطره رنگ محلول سیاه می‌شود که به دلیل تشکیل نانوذرات آهن می‌باشد. واکنش احیا به صورت زیر می‌باشد.

$$Fe^{2+} + 2BH_4^{-} + 6H2O \rightarrow Fe^{0} + 2B(OH)_3 + 7H_2\uparrow$$

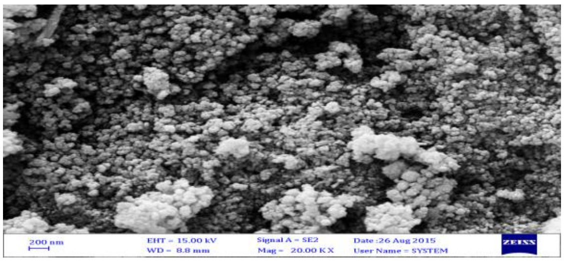
طبق معادله بالا، از افزودن تدریجی محلول احیاکننده قوی $NaBH_4$ به محلول سولفات آهن در محیطی که قبلاً از حضور اکسیژن خنثی شده، نانو ذرات فلز آهن با رنگ کاملاً سیاه تشکیل شده است. در کارت XRD شکل ۱ مربوط به فلز آهن، شش پیک استاندارد برای شناسایی آن وجود دارد که سه پیک از این پیک‌هادارای شدت بیشتر می‌باشند. پیک مشاهده شده در 2θ=۴۶ برای نمونه سنتزی که یکی از این سه پیک است، تأییدی بر سنتز فلز آهن می‌باشد.



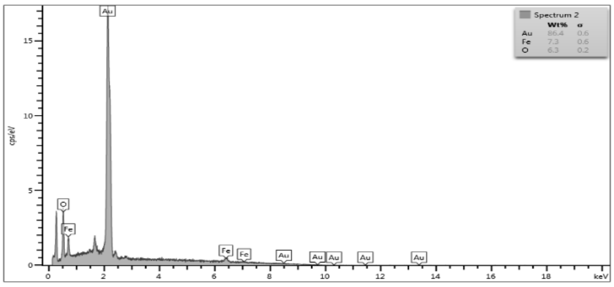
شکل ۱- تصویر XRD مربوط به نانوذرات فلز آهن سنتز شده

آنالیز SEM و EDX

به منظور بررسی سطح نانوذرات و به دست آوردن اطلاعات درباره‌ی شکل، مورفولوژی واندازه نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. از بررسی نتایج SEM شکل۲ می‌توان به نانو بودن ذرات سنتز شده پی برد و EDX شکل۳ می‌توان دریافت که نانو ذرات آهن توسط محلول طلا پوشش داده شده‌اند.



شکل۲- تصویر SEM مربوط به نانو ذرات فلز سنتز شده‌ی آهن-طلا



شکل۳- تصویر EDX مربوط به نانو ذرات فلز سنتز شده‌ی آهن-طلا

بهینه سازی پارامترهای موثر بر سنتز نانوذرات آهن–طلا

برای بهینه سازی سنتز نانوذرات آهن، متغیرهای مختلفی مانند اثر غلظت $NaBH_4$ همچنین اثر زمان بر سنتز آهن بررسی شد. برای بهینه سازی طلا نیز اثر غلظت $HAuCl_4$ بررسی شد.

بهینه سازی نانوذرات آهن

اثر غلظت $NaBH_4$

ابتدا سه بار ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ مولار سولفات آهن تهیه شد، هر بار این محلول‌ها را در داخل بالن سه دهانه ریخته و به مدت ۲۰ دقیقه نیتروژن دهی شد. ۵ و ۱۰ و ۲۰ میلی‌لیتر محلول یک مولار بورهیدرید را تهیه شد. در هر مرحله محلول‌های بورهیدرید را در مدت ۹۰ دقیقه قطره به بالن اضافه کردیم و هر بار رسوب ته بالن را به روش مغناطیسی دور ریخته شد و از محلول باقی مانده برای بررسی مقدار آهن موجود در آن، طیف ICP گرفته شد. هرچه مقدار آهن در محلول کمتر باشد نشان‌دهنده بازده بیشتر تولید نانوذرات آهن است و مطلوبتر می‌باشدنتایج حاصل از این آنالیز در جدول شماره ۱ خلاصه شده است.

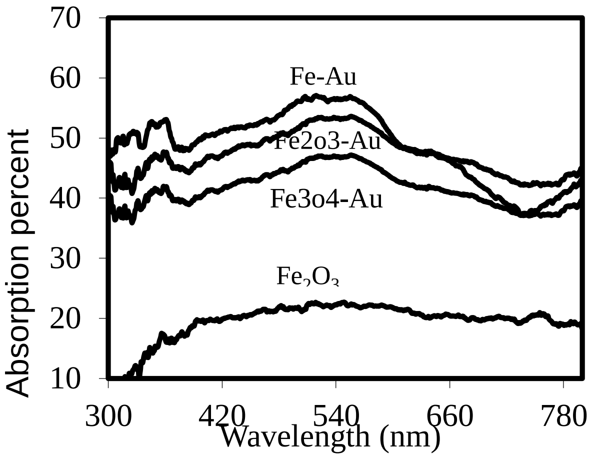
جدول۱- نتایج حاصل از اثر حجم بورهیدرید بر غلظت آهن سنتز شده

نمونه	حجم بورهیدرید (ml)	غلظت آهن (ppm)
A	۵	۵۴
B	۱۰	۲
C	۲۰	–

بررسی طیف جذبی نانوذرات هسته–پوسته آهن–طلا بر اساس پلاسمون رزونانس سطحی

شکل ۴ به ترتیب از پایین به بالا طیف اسپکتروفتومتری نانوذرات Fe_2O_3، Fe_3O_4-Au، Fe_2O_3-Au، Fe-Au را نشان می‌دهد. برای Fe_2O_3 در ناحیه طول موجی ۵۵۰ نانومتر هیچ پیک جذبی مشاهده نمی‌شود ولی وقتی طلا به عنوان پوشش بر روی آن قرار می‌گیرد، افزایش شدیدی در جذب مشاهده می‌شود. از طرف دیگر خود نانوذرات طلا در ۵۴۰ نانومتر دارای پیک جذبی می‌باشد ولی نانوذرات هسته-پوسته در ۵۵۰ نانمتر جذب دارد، پس یک جا به جایی قرمز در طول موج مشاهده می‌شود. از آنجایی که نانوذرات هسته-پوسته طلا در ۵۵۰ نانومتر دارای جذب بالا می‌باشند پس می‌توان از آن به عنوان جاذب امواج راداری در این ناحیه طول موجی استفاده کرد. همچنین به این نتیجه می‌رسیم که از این نانوذرات هسته-پوسته می‌توان به جای نانوذرات طلای خالص در پوشش‌های جاذب رادار استفاده کرد و در

نتیجه مقدار طلای مصرفی بسیار کاهش می‌یابد که از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می‌باشد.



شکل٤- طیف جذبی مربوط به نانوذراتFe_2O_3، Fe_3o_4-Au، Fe_2o_3-Au، Fe-Au.

نتیجه گیری

روش سنتز جدید بسیار کم هزینه‌تر از روش‌های سنتزی می باشد. فلز آهن در محیط آبی بسیار ناپایدار بوده و تمایل به اکسیدشدن و تبدیل به آهن دو و سه ظرفیتی دارد؛ حال آنکه در مقیاس نانو نیز باشد. ما برای پایدارسازی این نانو ذرات، از پوشش دادن آن‌ها با طلا استفاده می‌کنیم. این مرحله شامل احیای اسید کلروئوریک $HAuCl_4$ و نشاندن آن بر روی نانوذرات آهن (B) سنتز شده می‌باشد. محلول سوسپانسیون شامل $HAuCl_4$، CTAB، ۱-بوتانول و اکتان به مخلوط آهن سنتز شده در بالن سه‌دهانه اضافه شد و در حالی که نمونه داخل بالن به وسیله جریان گاز نیتروژن هم زده می‌شود عامل احیاگر اضافه شد. احیاگر باعث احیای یون‌های طلا به اتم‌های خنثی طلا (A) می‌شود، با تشکیل بیشتر اتم‌های طلا محلول فوق اشباع شده و طلا شروع به رسوب‌گذاری در محلول و تشکیل نانوذرات هسته-پوسته می‌کند

منابع

1. Kayal, S. and Vijayaraghavan Ramanujan, R. (2010), Anti-Cancer Drug Loaded Iron–Gold Core–Shell Nanoparticles (Fe@Au) for Magnetic Drug Targeting, Journal of Nanoscience and Nanotechnology . 2010, 10, pp 1–13.

2. Buzea, C. and Pacheco, I.I. and Robbie, K., Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity, Biointerphases, 2007, 2(4), pp MR17 - MR172.

3. Douglas, F. and Yan ez, R. and Ros, J. and Marı n, S. and de la Escosura-Mun iz, A. and Alegret, S. and Merkoc I, A , Silver, Gold and the Corresponding Core Shell Nanoparticles: Synthesis and Characterization, Springer Science+Business Media B.V, 2008.

4. Martinez and Ilyina, A. and Lopez, R.G. One-Step Method for Preparation of Magnetic Nanoparticles Coated with Chitosan, Journal of Physics: Conference Series.. (2009), 187, pp 12-36.

5 Chen, M. and Yu, H. and Rice, P.M. and Wang, S.X. and White, R.L. and Sun, S. (2005), Dumbbell-lik Bifunctional Au-Fe3O4 Nanoparticles, Nano Lett . 2005, 5(2), pp 379-382.

۶. محمد جوان الماسی، رضا مهرآبادی و طاهره فنایی شیخ-الاسلامی(۱۳۹۱)، بررسی انواع نانوکامپوزیت‌ها و کاربرد آنها در صنایع دریایی و نظامی، اولین همآیش ملی توسعه سواحل مکُران و اقتدار دریایی جمهوری اسلامی ایران, ۱۳۹۱, ۲۸ لغایت ۳۰ بهمن.

7. Zargar, B. and Hatamie, A , A Simple and Fast Colorimetric Method for Detection of Hydrazine in Water Samples based on Formation of Gold Nanoparticles as a Colorimetric Probe, *Sensors and Actuators B*, 2013, 182 , pp 706– 710.

8. Uzu m, C. and Shahwan, T. and Eroglu, A.E. and Lieberwirth, I. and Scott, T.B. and Hallam, K.R., Application of Zero-valent Iron Nanoparticles for the Removal of Aqueous Co^{2+} Ions under VariousExperimental Conditions, Chemical Engineering Journal, 2008, 144 , pp 213–220.

9. Rai, V.N. and Srivastava, A.K. and Mukherjee, C. and Deb, S.K. , Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Refractive Index Sensitivity of Vacuum Evaporated Nanostructured Gold thin Films, 2014, Submitted on 18 Jun.

Investigation of absorption spectra of surface plasmon resonance of gold core-shell nanoparticles in visible region

Ali Reza Zarei*, Kobra Mardi, Faezeh Jokar

Tehran - Malek-Ashtar University of Technology, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering

Abstract:

In this paper, the goal is gold-iron core-crust nanoparticles synthesis and investigating effective parameters of these nanoparticles synthesis. In this structure, the magnetic attribute of Iron is preserved because of the curst of gold on the surface of iron nanoparticles. Synthesis of gold-iron core and crust nanoparticles methods need much volumes of CTAB, Butanol and Octane for a bit of these nanoparticles, so these were high-cost methods. The amount of using CTAB, Butanol and Octane decreased significantly duo to optimization of synthesis method.

Firstly, the iron nanoparticles synthesized and then setting gold on nanoparticles changed and had desired results. Optimizing the effective parameters of gold-iron core and crust nanoparticles synthesis done in two steps. The structure and size of nanoparticles and the accuracy of synthesizing these nanoparticles measured and approved by SEM, EDX, and XRD. Transmission/reflectance measuring instrument used for investigating the nanoparticles absorption spectrum. When gold is set as a cover [shield] on that, sharp increased absorption is observed. Forasmuch as gold core-crust nanoparticles have high absorption, they can be used as radar waves absorbent. These core-crust nanoparticles can be used instead of pure gold in radar absorber covers and as a result, the amount of gold consumed decreases which is economically very cost-effective.

Keywords: core-crust, Iron core, Gold crust, Chemical regeneration, Electromagnetic waves, transmission/reflectance measuring

Corresponding author: zarei1349@gmail.com

مطالعات سینتیکی جذب سطحی رنگ کاتیونی برلیانت گرین توسط نانو کامپوزیت متشکل از مگنتیت و هماتیت و پوست لیمو(به عنوان اصلاح کننده و اتصال دهنده)

نسیم ارتقاء*[۱]، روحان رخشایی[۱]
۱- دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده

در این پژوهش به مطالعه کاربرد نانو کامپوزیت هماتیت/پوست لیمو/مگنتیت به منظور جذب سطحی رنگ کاتیونی برلیانت گرین پرداخته شد. برای پی بردن به درستی ساختار نانو کامپوزیت سنتز شده ازتکنیک شناسایی FT-IR استفاده شد. از جمله پارامترهای موثر در فرآیند جذب سطحی، مانند pH و زمان تماس بهینه، با تکنیک اسپکتروفوتومتری در $\lambda_{max} = 625\ nm$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به بررسی سینتیک های شبه مرتبه اول و دوم جذب سطحی رنگ بر روی این نانو مواد پرداخته شد.

واژه های کلیدی: *نانو کامپوزیت، برلیانت گرین، مطالعات سینتیکی، جذب سطحی*

مقدمه

برلیانت گرین نوعی رنگ تری فنیل متانی است که به طور گسترده در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد [۱]، که از آن جمله میتوان به رنگ آمیزی پارچه، چرم و کاغذ اشاره کرد. همین طور میتوان به استفاده از این رنگ در صنعت شیلات به واسطه خواص ضد باکتریایی و ضد قارچی آن نیز اشاره کرد [۲]. این رنگ به واسطه ایجاد خطراتی نظیر جهش زایی و سرطان که برای موجودات آبزی و انسان ها ایجاد میکند، به عنوان یک رنگ سمی تلقی می شود[۳]. روش های زیادی به منظور حذف رنگ از محیط های آبی وجود دارد که از این جمله می توان به روش های انعقاد،اکسیداسیون شیمیایی، فرآیند جداسازی با غشا، رزین های تعویض یونی، روش های الکتروشیمیایی، روش های میکروبی هوازی و بی هوازی، تخریب و جذب سطحی اشاره کرد، که هر یک از این روش ها دارای محدودیت هایی هستند. به طور کل و به لحاظ تکنولوژی این روش ها می توانند به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم شوند. از میان این روش ها، جذب سطحی به دلیل سادگی و به صرفه بودن، حائز اهمیت قرار دارد، ظرفیت جاذب یکی از فاکتورهای مهم در این روش می باشد، به همین دلیل جاذب های مختلفی مورد سنجش قرار گرفته است [۴]. نانو مگنتیت (Fe_3O_4) یکی از اکسید های آهن است که به دلیل سطح ویژه ی بالا به عنوان جاذب مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات بسیاری برای اصلاح سطح این نانوذرات به منظور کاربرد بهتر آنها در جذب مواد شیمیایی، از جمله رنگ، در محیط آبی انجام شده است [۵]. یکی دیگر از اکسید های آهن، هماتیت است ($\alpha - Fe_2O_3$) و با توجه به اینکه این

* ایمیل مسئول: n.ertegha@gmail.com

نانوذره به عنوان جاذب کاربرد ندارد، اما در این مطالعه نشان داده شد که بعد از اصلاح سطح این نانو ذره توسط پوست لیمو ترش، نتایج مورد بحثی را راجع به موضوع جذب سطحی بوجود آورد. در این مطلب از پوست لیموترش که به عنوان ضایعات محسوب می شود، به منظور استفاده مجدد از این ماده دور ریختنی و همین طور به عنوان اصلاح کننده سطح نانو ذرات مگنتیت و هماتیت و عامل اتصال این دو در سنتز نانو کامپوزیت، بکار برده شد.

بخش تجربی

مواد مورد نیاز در این آزمایش در جدول ۱- نشان داده شده است.

جدول ۱- مواد مورد استفاده

مواد بکار برده	فرمول	شرکت سازنده
ضایعات پوست لیمو		
آب مقطر		
کلرید آهن ۳ شش آبه	$Fecl_3.6H_2O$	Merk
سولفات آهن ۲ هفت آبه	$Fecl_2.4H_2O$	Merk
نیترات آهن ۳ نه آبه	$FeNO_3.9H_2O$	Merk
آمونیاک ۲۵%	NH_4OH	Merk
اتانول ۹۶%	C_2H_5OH	Merk

روش آماده سازی نانوذرات و اجزای کامپوزیت ها

آماده سازی پوست لیمو ترش

مقداری پوست لیمو ترش بدون پالپ در دمای ۴۰ خشک و با میکسر خانگی خورد و تا رنگ زدایی کامل با آب و اتانول شستشو داده شد و پس از خشک و خورد کردن مجدد، در ازمایش مورد استفاده واقع شد.

سنتز مگنتیت (Fe_3O_4)

ابتدا ۶ گرم $Fe\,cl_3.6H_2O$ و ۴ گرم $Fe\,SO_4.7H_2O$ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده وپس از حرارت تا دمای ۹۰ فورا ۵۰ میلی لیتر NH_4OH 25% به محلول اضافه شده تا $pH = 10$ گردد و پس از ۳۰ دقیقه حرارت دیدن در دمای ۸۰ و تشکیل رسوب های سیاه رنگ نانوذرات مگنتیت ، با آب و اتانول شستشو داده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ خشک شد.

سنتز کامپوزیت هماتیت–پوست لیمو ($\alpha-Fe_2O_3/LP$)

در این سنتز ابتدا ۳ گرم پوست لیموی آماده شده را به همراه ۷.۴ گرم $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ با ۸۰ میل لیتر آب مقطر هم زده شد سپس به محلول آمونیاک اضافه شد تا $pH = 9$ گردد و پس از آن ۲۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. محلول حاصل به اتوکلاو ۱۲۰ میلی لیتری انتقال و در آون با دمای ۷۰ به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت زمان مورد نظر و خارج کردن اتوکلاو از آون و منتظر ماندن برای رسیدن به دمای محیط، رسوب حاصل توسط کاغذ صافی جدا و با آب و اتانول ۹۶٪ شستشو داده و سپس در دمای ۵۰ به مدت ۸ ساعت خشک شد

سنتز کامپوزیت هماتیت– پوست لیمو– مگنتیت ($\alpha-Fe_2O_3/pectin/Fe_3O_4$)

ابتدا کامپوزیت $\alpha-Fe_2O_3/LP$ و نانو ذرات Fe_3O_4 با روش گفته شده، به صورت مجزا سنتز و پس از خشک شدن، مقدار **۰.۵** گرم $\alpha-Fe_2O_3/LP$ و ۰.۲۵ گرم Fe_3O_4 توزین

گردید.در این مرحله مقدار توزین شده از /LP $\alpha - Fe_2O_3$ با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و بعد از این زمان مقدار مشخص Fe_3O_4 اضافه و به مدت یک ساعت مورد هم زدن قرار گرفت. در آخر، پس از جمع آوری رسوب توسط کاغذ صافی، آن را با آب و اتانول ۹۶٪ شستشو داده و در دمای ۵۰°C خشک گردید.

روش های شناسایی

با کمک روش FT-IR هم به تایید صحت سنتز نانوذرات و هم برای پی بردن به اتصال اجزای نانوکامپوزیت پرداخته شد .

مطالعه جذب سطحی رنگ

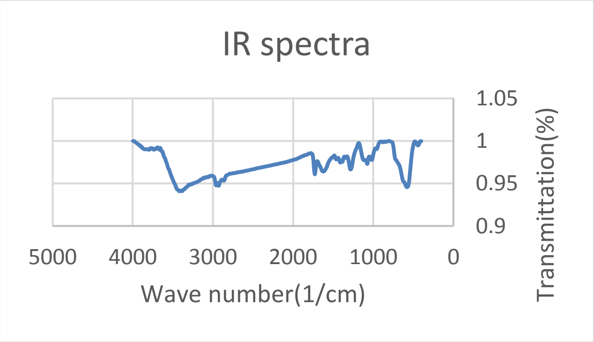
در این مطالعه تاثیر پارامتر های pH ، زمان تماس بر راندمان جذب و همچنین مطالعات سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده توسط تکنیک FT-IR

طیف FT-IR نانوکامپوزیت سنتز شده، در شکل ۱- آورده شده است. حضور پیک در $۳۴۱۷.۱cm^{-1}$ نشان دهنده ی جذب آب توسط اکسیدهای آهن می باشد. پیک های ظاهر شده در گستره ی $۳۶۰۰\text{-}۳۰۰۰\ cm^{-1}$ می تواند مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H موجود در ساختار پوست لیمو ترش باشد. پیک قوی و تیز $۱۶۲۶.۲۳\ cm^{-1}$ گویای اتصال ساختار پوست لیمو به نانو ذرات است. پیک های $۱۲۸۴.۰۹cm^{-1}$ و $۱۳۸۳.۲۰cm^{-1}$ را می توان به ارتعاش پیوند های O-H و C-O موجود در COOH بعد از اتصال ارتباط داد. پیک های $۲۹۲۸.۴۷cm^{-1}$ و $۲۸۶۳cm^{-1}$ نشانه ی کشش های نامتقارن و متقارن پیوند های C-H آلیفاتیک می باشند. پیک های های $۱۶۲۳.۳۶cm^{-1}$ و $۱۴۱۰.۸۱cm^{-1}$ می تواند گویای ارتعاش های کششی نامتقارن و متقارن کربوکسیل موجود در ساختار پوست لیمو باشد. در نتیجه، با توجه به این پیک های جذبی، می توان به اتصال ساختار پوست لیمو به نانو ذرات هماتیت و مگنتیت پی برد [۶ و ۷]

شکل ۱- طیف FT-IR



نتایج بررسی تاثیر پارامتر های pH و زمان تماس بهینه بر راندمان جذب و همچنین بررسی سینتیک های شبه مرتبه اول و دوم در ادامه شرح داده شده است.

تاثیر pH بر راندمان جذب سطحی رنگ کاتیونی برلیانت گرین

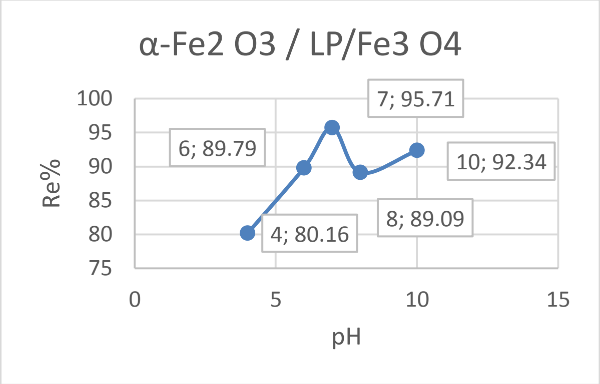
تمام نتایج بدست آمده نمودار ۱- که در آنها اثر pH بر رندمان جذب سطحی گزارش شده است، به تاثیر جاذبه ی الکترواستاتیکی ما بین نانومواد و رنگ می پردازد.

پتانسیل نقطه صفر (pzc) ، عددی است که نشان دهنده ی صفر بودن بار سطح ماده می باشد [۸].

این تعریف به تفسیر تاثیر جاذبه ی الکترواستاتیکی ما بین نانو مواد و رنگ کمک می کند. در جدول ۳- پتانسیل نقطه صفر رنگ و اجزای تشکیل دهنده نانو کامپوزیت آورده شده است.

رنگ های کاتیونی و اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت مورد آزمایش از این قانون تابعیت می کنند: در $pH < pzc$ بار سطحی ماده مثبت و در $pH > pzc$ بار سطحی ماده منفی می باشد.

نمودار ۱- تاثیر pH بر راندمان جذب سطحی



تاثیر زمان بر راندمان جذب سطحی رنگ کاتیونی برلیانت گرین

و نمودار ۲- به بررسی تاثیر پارامتر زمان بر میزان راندمان جذب سطحی پرداخته شده است. همچنین از داده های حاصل از بررسی این پارامتر، برای پی بردن به نوع مدل سینتیکی فرآیند جذب سطحی بکار گرفته شد و نتایج حاصل در جدول ۴- و معادلات مربوطه در زیر آورده شده است [۹].

$$Log(q_e - q_t) = Logq_e - \left(\frac{k_{1,ads}}{2.3}\right) \qquad (۱)$$

معادله (۱) مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول می باشد. q_e ظرفیت جاذب (mg/g) در حالت تعادل، q_t ظرفیت جاذب (mg/g) در t(min)، $k_{1,ads}(min^{-1})$ ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول می باشد. مقادیر q_e و k_1 به ترتیب از روی عرض از مبدا وشیب نمودار $Log(q_e - q_t)$ در مقابل t بدست می آید. q_e موجود در عبارت $L og(q_e - q_t)$، به صورت تجربی و توسط آزمایش و توسط معادله (۲) بدست آورده شده است.

$$Q = \left(\frac{C_0 - C_e}{m}\right) \qquad (۲)$$

در معادله (۲)، $C_0(ppm)$، $C_e(ppm)$، $m(\frac{mg}{g})$، به ترتیب غلظت اولیه رنگ، غلظت نهایی رنگ پس از فرآیند جذب، مقدار دوز جاذب، می باشند.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ads}{q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (۳)$$

معادله (۳) مربوط به سینتیک شبه مرتبه دوم می باشد. q_e ظرفیت جاذب (mg/g) در حالت تعادل، q_t ظرفیت جاذب (mg/g) در t(min)، $k_{2,ads}(\frac{g}{mg.min})$ ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه دوم می باشد. مقادیر q_e و k_2 به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدا نمودار $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t بدست می آید.

در هر دونوع سینتیک، باتطبیق ظرفیت جاذب در حالت تجربی $(q_{e,exp})$ و تئوری $(q_{e,ads})$ و نزدیکی شیب خط (R^2) به عدد یک، به تبعیت از سینتیک شبه مرتبه دوم پی برده شد.

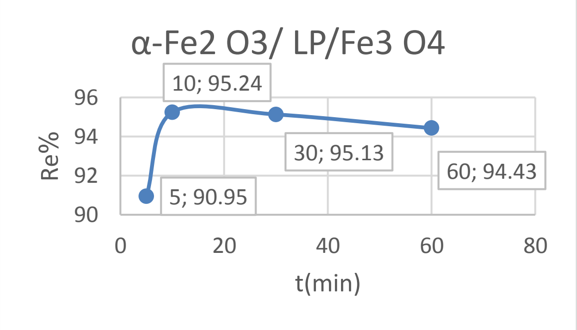
نمودار ۲– تاثیر پارامتر زمان بر میزان راندمان جذب سطحی

جدول ۳- پتانسیل نقطه صفر رنگ و اجزای کامپوزیت مورد آزمایش

			پوست لیمو			
رنگ برلیانت گرین	هماتیت	تانین	سلولز	پکتین	مگنتیت	
۶.۹	۹.۳	۸.۵	۱۲	۳.۵	۸.۲	pzc

جدول ٤- نتایج مربوط به سینتیک های شبه مرتبه اول و دوم

			سینتیک شبه مرتبه اول			سینتیک شبه مرتبه دوم	
	$q_{e,exp}(\frac{mg}{g})$	R^2	$q_{e,ads}(\frac{mg}{g})$	$k_1(\frac{1}{min}) \times 10^{-3}$	R^2	$q_{e,ads}(\frac{mg}{g})$	$k_2(\frac{gr}{mgr.min})$
کامپوزیت	۱.۲۹	۰.۰۵۵۲	۰.۰۳۷	۰.۰۰۸۰۵	۱	۱.۸۹	۲۵.۴۵



نتیجه‌گیری

در این مطالعه بحث جذب سطحی نانو کامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته شد. از بررسی طیف FT-IR به صحت کامپزیت سنتز شده پی برده شد. pH و زمان بهینه مورد بررسی قرار داده شد و با توجه به داده های زمان، به بررسی سینتیک شبه مرتبه اول و دوم پرداخته شد که نتایج نشان داده شده در جدول ۴- نشان از مطابق بودن رفتار جذب کامپوزیت مورد مطالعه،از سینتیک شبه مرتبه دوم دارد.

تقدیر و تشکر

با تشکر از دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان که امکانات آزمایشگاهی خود را برای انجام این پروژه در اختیار گذاشت.

منابع

[1]. D.F. Duxbury, The photochemistry and photophysics of triphenylmethane dyes in solid and liquid media, Chemical Reviews 93 (1993) 381-433.

[2] H. Tavallali, M. Ostovar, Trace spectrophotometric determination of brilliant green in fish farming water samples, International Journal of ChemTech Research 1 (2009) 199-203.

[3]. S. Seshadri, P.L. Bishop, A.M. Agha, Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater, Waste Management 14 (1994) 127-137.

[4]. Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. Adv. Colloid Interf. Sci. 209, 172–184

[5] , [6]. [9]. Abbas Mohammadi, Hamed Daemi, Mehdi Barikani, Fast removal of malachite green dye using novel superpsrsmsgnetic sodiumalginate-coated

Fe_3O_4 nanoparticles, Biol Macromol. 2014 [7]. Chen, X., Park, H.J., Chemical characteristics of Ocarboxymethyl chitosan related to the preparation conditions, Carbohydrate Polymers, 53: 355-359 (2003).

[8].https://en.wikipedia.org/wiki/Point_of_zero_charge

The kinetic study of adsorbed brilliance green (as a cationic dye) through the Nano-composite that consist of magnetite and hematite and lemon's peel (as a surface improvement and connector)

Nasim Ertegha[a *], **Roohan Rakhshae**[a]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of science, University of Guilan, Rasht, Iran*

Abstract:

In this study, hematite/lemon's peel/magnetite Nano-composite were prepared for removal of Brilliance Green dye in the bath system of aqueous solution. The characterization of synthesized nanoparticles have been investigated by FTIR technique. The effective parameters on adsorption process such as the optimum pH and contact time were founded by spectrophotometry technique at $\lambda_{max} = 625$. The kinetics of adsorption of Brilliance Green (BG) dye on to these nanomaterials were investigated using the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

Keywords: adsorption; Nano-composite; cationic dye; kinetics

*Corresponding author: n.ertegha@gmail.com

سنتز و اثبات ساختار یک بیو نانو کامپوزیت جدید نانو اکسید آهن/ مونت موریلونیت/ بالنگو وکاربرد آن در حذف یون های Fe^{3+} از محلول های آبی

سامیه فزونی[۱،*]، سبحان شمسی[۱]، سید مرتضی موسوی را[۲]، مریم کلانتری[۳]، هوشنگ حمیدیان[۴]

۱- بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرند، زرند، ایران.
۲- پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران
۳- بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
۴- بخش شیمی، دانشگاه پیام نور ، تهران، ایران

چکیده

در این کار یک نانو کامپوزیت جدید با استفاده از کلرید آهن در محیط یک پلی ساکارید طبیعی و خاک رس تهیه می شود. در سال های اخیر، نانوذرات مغناطیسی به علت ویژگی های منحصر به فرد و کاربرد های متنوع بسیار مورد توجه هستند. به همین جهت این نانو کامپوزیت برای اولین بار سنتز شد و به وسیله ی تکنیک های XRD, FTIR, SEM, and TGA تعیین ساختار شد. رفتار جذب این جاذب برای حذف Fe^{+3} از محلول های آبی مطالعه شد. بهترین درصد حذف در PH=1 با غلظت اولیه ppm ۵۰ ودر مدت ۲ ساعت به دست آمد.

واژه های کلیدی: *نانو کامپوزیت، جذب سطحی، بالنگو، نانو اکسید آهن*

مقدمه

بحران آب یک مشکل اساسی در سراسر جهان به ویژه در کشورهای در حال توسعه است که با توجهی دوباره به منابع آب آلوده می توان به مقابله با این مشکل پرداخت. تصفیه فاضلاب ها از دیرباز مورد توجه بشر قرار گرفته است اما آنچه در این میان اهمیت دارد بهبود کیفیت فن آوری های احیای آب و فاضلاب است. یکی از مهم‌ترین مسائل در مورد حفاظت از محیط زیست و سلامت انسانها، حیوانات و گیاهان سلامت و پاکیزگی آب است. آلاینده‌های یونی موجود در آب به دو دسته تقسیم می‌شوند الف- یون‌های فلزات سنگین مانند آرسنیک، جیوه، کادمیم کروم، کبالت، مس، سلنیوم و سرب. ب- یون‌های غیرفلزی مانند فلوراید، فسفات، نیترات و سولفید. از جمله اساسی ترین مشکلات در ارتباط با یون‌های فلزات سنگین عدم تجزیه شدن آنها در بدن موجودات زنده می باشد. این امر بدین معنی است که این یون‌ها زیست تخریب پذیر نیستند و تمایل به تجمع در بافتهای موجودات زنده دارند. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن دفع نشده بلکه در بافت‌هایی مثل چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می گردند که همین امر موجب بروز بیماریها و

نویسنده مسئول: samieh.fozooni@uk.ac.ir

عوارض متعددی در بدن می شود. در دهه گذشته ورود آلاینده‌ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین به داخل محیط های دریایی، به مقدار زیادی افزایش یافته است که به‌عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط های آبی به شمار می آیند[1-2]. مگنتیت یکی از انواع اکسید آهن است که به دلیل ویژگی های منحصر به فرد خود در مقایسه با سایر نانومواد، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است؛ این ماده کاربردهای گسترده ای در حوزه های مختلف دارد. روش های فیزیکی و شیمیایی متعددی برای تهیه نانوذرات مگنتیت وجود دارد. مگنتیت در ابعاد نانو دارای خاصیت سوپر پارامغناطیسی، نسبت سطح به حجم بالا و خاصیت زیست سازگاری است. به دلیل این ویژگی های ممتاز، نانوذرات مگنتیت در حوزه هایی نظیر طراحی کاتالیست برای واکنش های آلی، تصفیه ی آب و پساب از آلاینده هایی همچون فلزات سنگین و رنگ ها، تصویربرداری از بافت تومور، دارورسانی هدفمند و... مورد استفاده قرار گرفته اند[3]. موسیلاژ دانه بالنگو یک صمغ آنیونی با وزن مولکولی بالا (۱۰۶ × ۲۹۴/۱ دالتون) و با زنجیره نسبتا انعطاف‌پذیر بوده و بخش عمده ترکیب شیمیایی آن را کربوهیدرات تشکیل می‌دهد. حضور ۳۳/۲۰ درصد اسید اورونیک، حاکی از ماهیت پلی‌الکترولیتی و حضور مقادیر نسبی پلی‌ساکاریدهای اسیدی در ساختار این صمغ می‌باشد. بخش کربوهیدراتی صمغ دانه بالنگو عمدتا شامل قندهای آرابینوز، گالاکتوز و رامنوز (به‌عنوان اجزای مونوساکاریدی اصلی) با مقادیر کمتر زایلوز و گلوکز است. ترکیب قندی صمغ دانه بالنگو در مقایسه با دیگر صمغ‌های دانه‌ای، بسیار متفاوت بوده و به‌رغم داشتن بعضی شباهت‌های ترکیبی، پیکری و رئولوژیکی با بیشتر صمغ‌های دانه‌ای، یک صمغ گالاکتومانانی یا گلوکومانانی محسوب نمی‌شود و ترکیب مونوساکاریدی آن به بعضی از هیدروکلوئیدهای تجاری مانند صمغ عربی و صمغ گاتی شباهت دارد. مونت موریلونیت یا MMT یک کانی بسیار نرم از آلومینوسیلیکات ها با فرمول $\{(Al\ 1.67\ Mg\ 0.33)][(OH)_2\ Si_4O_{10}]\ 0.33-\}.Na\ 0.33(H_2O)_4$ است [4]. صفحات سیلیکاتی مونت موریلونیت فاصله نانومتری دارند و دارای خواص بسیار مطلوبی است که در هر محصول طبیعی دیگری یافت نمی‌شود. خاک های رس اسمکتیت برای بسیاری از کاربردها در زمینه کاتالیزور، تبادل یونی، و جذب بسیار مفید هستند. خاک رس اسمکتیت متعلق به یک خانواده از مواد معدنی لایه ای است که شامل پلاکت های مجزا با یک مرکز اکسید فلزی ساندویچ شده بین دو لایه بیرونی دی اکسید سیلیکون می باشند. در این گروه کانیهای هکتوریت، بنتونیت، مونت موریلونیت(MMT)، ساپونیت، سپیولیت، بیدلیت، نانترونیت، و ساکونیت وجود دارند. از این گروه، هکتوریت، مونت موریلونیت و بنتونیت، به خاطر ویژگیهای متورم شدن و در دسترس بودن اهمیت بیشتری دارند[5-8]. به علت اهمیت و کارایی بالای مونت موریلونیت، نانو اکسید آهن و پلی ساکارید های طبیعی در حذف فلزات سنگین، در این تحقیق بر آن شدیم تا برای اولین بار نانو اکسید آهن را در بستر بالنگو تهیه و همراه با مونت موریلونیت یک نانو کامپوزیت جدید سنتز کنیم و برای حذف آهن از این نانو کامپوزیت استفاده کنیم.

بخش تجربی

طرز تهیه نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /بالنگو

۰/۵ گرم ژل بالنگو در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه در دمای $^{\circ}C$ ۶۰ به مدت ۳ ساعت هم زده شد سپس ۱۲ میلی لیتر $FeCl_3$ ۰/۲۵مولار و ۳ میلی لیتر $FeCl_2$ ۰/۵مولار به آن اضافه شد پس از ۵ دقیقه به صورت قطره قطره آمونیاک ۱ مولار به مخلوط اضافه شد تا ذرات سیاه Fe_3O_4 تشکیل شود پس از تشکیل ذرات سیاه رنگ Fe_3O_4 ، مخلوط به وسیله استون لخته شد و با میدان مغناطیسی خارجی جدا شده و بعد از ۳ بار شستشو با آب دیونیزه خشک و پودر شد.

طرز تهیه نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت /بالنگو

۰/۵ گرم ژل بالنگو در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه در دمای $^{\circ}C$ ۶۰ به مدت ۳ ساعت هم زده شد سپس ۱۲ میلی لیتر $FeCl_3$ ۰/۲۵مولار و ۳ میلی لیتر $FeCl_2$ ۰/۵مولار به آن اضافه شد پس از ۵ دقیقه به صورت قطره قطره آمونیاک ۱ مولار به مخلوط اضافه شد تا ذرات سیاه Fe_3O_4 تشکیل شود پس از تشکیل ذرات سیاه رنگ Fe_3O_4 ، ۲/۵ گرم مونت موریلونیت کم کم به مخلوط اضافه شد بعد از ۳ساعت به محلول فرصت داده شد که به دمای محیط برسد سپس نانو کامپوزیت تشکیل شده در دما ی $۵۰^{\circ}C$ خشک و پودر شد.

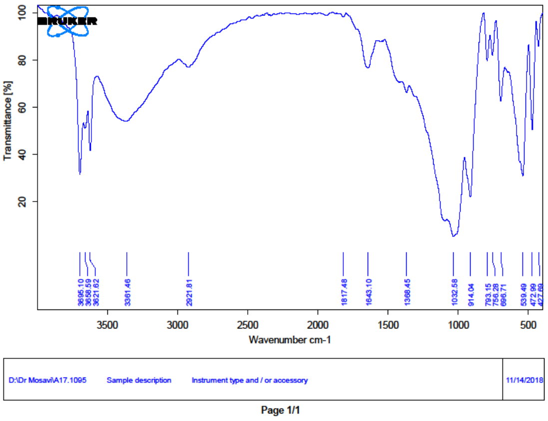
روش کلی حذف یون Fe^{3+} توسط نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت /بالنگو

در این تحقیق، آزمایش های انجام شده با استفاده از نرم افزار Design Expert 10.0 ، central composite شامل ۱۳ مجموعه آزمایش طراحی شدند. به منظورحذف Fe^{3+} ، متغیرهای غلظت اولیه، PH و زمان جذب انتخاب شدند. ۰/۲ گرم از نانو کامپوزیت به ۲۵ میلی لیتر از محلول نمک فلزی در شرایط مختلف اضافه شد. بعد از زمان مشخص غلظت Fe^{3+} به وسیله ی جذب اتمی اندازه گیری شده و درصد حذف محاسبه گردید.

نتایج و بحث

بررسی طیف IR نانو کامپوزیت :نانو اکسید آهن / مونت موریلونیت/ بالنگو:

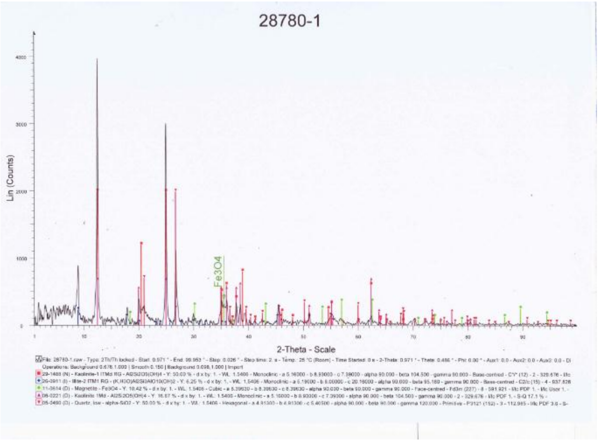
پیک های مربوط به OH مونت موریلونت در ۳۶۲۱ و ۳۶۹۵ و OH عصاره بالنگو در ناحیه ی cm^{-1} ۳۳۶۱ ظاهر شده اند. پیک موجود در ناحیه ی ۱۶۴۳ مربوط به گروه C-O، پیک موجود در۵۳۹ و ۶۹۶ مربوط به پیوند Fe-O می باشد شکل ۱.



شکل ۱: طیف IR نانو کامپوزیت :نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت/ بالنگو

بررسی نتایج طیف اشعه ایکس XRD نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت/ بالنگو:

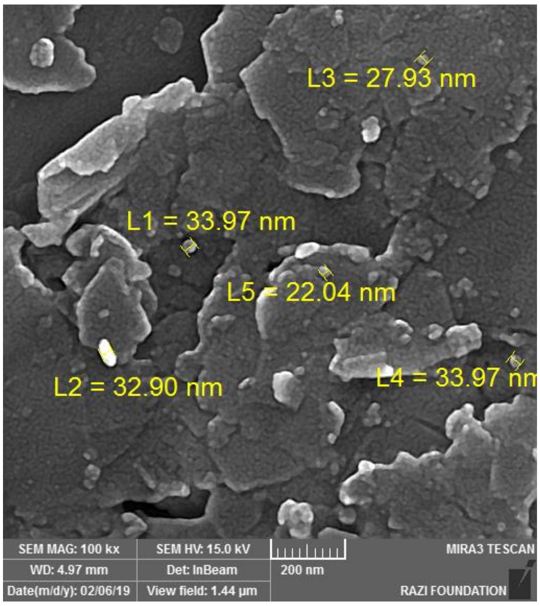
جهت تایید سنتز نانو کامپوزیت، از ماده سنتز شده طیف XRDگرفته شد با مقایسه کردن طیف XRD نانو کامپوزیت سنتز شده در آزمایشگاه با طیف های XRD موجود در کتابخانه ی دستگاه XRD سنتز نانو کامپوزیت تایید شد.



شکل ۲: طیف اشعه ایکس XRD نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن / مونت موریلونیت/ بالنگو

بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونی SEM نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت/ بالنگو:

جهت بررسی مورفولوژی خارجی نانو کامپوزیت از میکروسکوپ الکترونیکی SEM استفاده شده است این تصویر شبکه هیدروژلی و حضور نانوذرات را در شبکه پلیمری بالنگو نشان می دهد شکل ۳.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت/ بالنگو

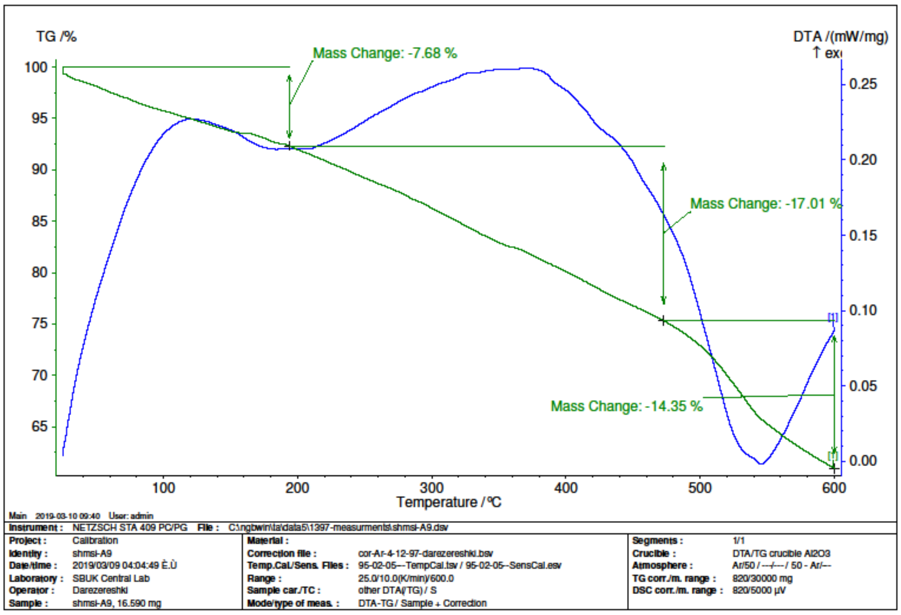
نتایج مربوط به طیف آنالیز وزن سنجی حرارتی

منحنی TGA نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن/ مونت موریلونیت/ بالنگو سه مرحله تجزیه شدن را نشان می دهد، که مربوط به سه جزء مونت موریلونیت، ژل بالنگو و نانو اکسید آهن می باشد شکل ۴.

مطالعات جذب:

قبل از انجام عمل حذف با استفاده از نرم افزار طراحی ازمایش design expert و متغیرهای داده شده تعداد آزمایشات بهینه شد. غلظت یون آهن بعد از جذب به وسیله ی جذب اتمی اندازه گیری شده و درصد حذف با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه شد. بالاترین درصد حذف در PH=1 مربوط به محلول ppm ۵۰ در ۲ ساعت به دست آمد جدول ۱.

$$\% = \frac{Ci - Ce}{Ci} \times 100$$



شکل ٤: منحنی آنالیز توزین حرارتی منحنی TGA نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن/ مونت موریلونیت/ بالنگو

Run	Factor 1 A:PH	Factor 2 B:Time(h)	Factor 3 C:C*i*(ppm)	Ce (ppm)	Removal(%)
1	1.00	2.00	400.00	293.95	26.51
2	6.00	24.00	400.00	223.11	44.22
3	1.00	2.00	50.00	18.27	63.46
4	1.00	24.00	50.00	37.62	24.76
5	3.50	12.50	225.00	178.06	20.86
6	1.00	24.00	400.00	308.79	22.80
7	3.50	12.50	225.00	184.73	17.89
8	3.50	12.50	225.00	163.21	27.46
9	3.50	2.00	225.00	122.95	45.35
10	6.00	2.00	50.00	24.51	50.98
11	6.00	2.00	400.00	213.00	46.75
12	6.00	24.00	50.00	32.48	35.04
13	3.50	12.5	225.00	117.31	47.86

جدول ۱: -ماتریس طراحی تجربی و پاسخ بر اساس آزمایش های انجام شده بر روی درصد حذف با طرح آزمایش CCD

نتیجه‌گیری

به طور کلی جذب یو نهای فلزی از محلو لهای آبی با استفاده از جاذب به دو نوع برهمکنش الکتروستاتیک و واندروالسی نسبت داده می شود. برهمکنش الکتروستاتیک به بارهای سطحی ایجاد شده روی سطح جاذب و برهمکنش واندروالسی به کوئوردینه شدن گرو ههای عاملی با یو نهای فلزی مربوط است. علاقه روز افزون برای استفاده از اکسیدهای آهن نانو مقیاس برای تصفیه فاضلاب، ناشی از توانایی زیاد آ نها در جذب، سادگی اجرا و فراوانی آ نها است . استفاده از میدان مغناطیسی خارجی برای هدایت جذ ب کنند ه های ا کسید آهن نانو مقیاس مغناطیسی، را ه حل های عملی و مناسب در اختیار پژوهشگران قرار می دهد .[9-10] در این تحقیق برای اولین بار نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن/ مونت موریلونیت/ بالنگو سنتز شد و بعد از اثبات ساختار، برای حذف Fe^{3+} از محلول های آبی به کار برده شد. این نانو کامپوزیت به علت داشتن مونت موریلونیت ، نانو اکسید آهن و بالنگو دارای سایت های زیادی برای جذب یون های فلزات سنگین می باشد.

منابع

[1] Khor E., Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise, Elsevier, Amsterdam, **2001**.

[2] باقری مرندی؛ غلام، بهارلویی؛ مریم. سنتز نانوکامپوزیت های هیدروژل آکریل آمید و ایتاکونیک اسید با استفاده از خاک رس لاپونیت و مطالعه جذب رنگ دانه بلور بنفش، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و چهارم، شماره ۶، سال **۱۳۹۰**.

[3] Horst, M.F.; Lassalle, V.; Ferreira, M.L., Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo- and antraquinonic dyes, *Frontiers of Environmental Science & Engineering, journal article (FESE)*. **2015**, 9: 746-769.

[4] www.farcolloid.ir/صمغ-دانه-بالنگو/

[5] Trindade, M.J.; Dias, M.I.; Coroado, J.; Rocha, F., Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, *Portugal. Appl. Clay Sci.* **2009**, 42: 345-355.

[6] Maes, N.; Heylen, I.; Cool, P.; Vansant, E.F., The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity, *Appl. Clay Sci.* **1997**, 12: 43-60.

[7] Farajzadeh, M.A.; Monji, A.B., Adsorption characteristics of wheat bran toward heavy metal cations, *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 38: 197-207.

[8] Rousseaux, D.D.J.; Sclavons, M.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J., Carboxylate clays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95: 1194-1204.

[9] Yanyang, Z.; Wu, B.; Xu, H.; Liu, H.; Wang, M.; He, Y., Pan. B.; Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *Nano Impact.* **2016**, 3: 22-39.

[10] هادی فکور ؛ آیدین. مروری بر تصفیه آب و فاضلاب به کمک نانو مواد، ماهنامه ی فناوری نانو، **۱۳۹۷**، ۵، ۱۷-۲۳.

The synthesis and characterization of new bio-nanocomposite nanoFe_3O_4/Montmorillonite/ Balengu and its application in removing Fe^{3+} ions from aqueous solutions

Samieh Fozooni[a,*], Sobhan Shamsi[a] , Seyyed Morteza Moosavi Rad[b], Maryam Kalantari[c], Hooshang Hamidian[d]

[a] *Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Iran*

[b] *Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran*

[c] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran*

[d] *Department of Chemistry, Payame Noor University, Kerman, Iran*

Abstract:

In this work, the fabrication of nanocomposites based on Balangu, Fe_3O_4 nanoparticles and clay was investigated by the facile one-step using montmorillonite and ferric chloride as raw materials. Magnetic nanoparticles have attracted considerable attention due to their unique properties and versatile applications. The XRD, FTIR, SEM, and TGA techniques were deployed to characterize the material. The adsorption behavior of the synthesized adsorbent for the adsorption of Fe^{+3} was studied for different adsorption parameters such as pH, contact time and initial concentration. The optimal sorption condition for the best pH, contact time and initial concentration is 1.00, 2 h and 50 ppm. respectively.

Keywords: nanocomposite, Adsorption, Balengu, nanoFe_3O_4

*Corresponding author: samieh.fozooni@uk.ac.ir

حذف یون ها ی Fe^{+3} از محلول های آبی توسط یک نانو کامپوزیت جدید اصلاح شده ی پایه پلیمری در شرایط مختلف زمان، PH و غلظت

سامیه فزونی[۱،*]، سبحان شمسی[۱]، سید مرتضی موسوی راد[۲]، مریم کلانتری[۳] ، هوشنگ حمیدیان[۴]

۱- بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرند، زرند، ایران
۲- پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران
۳- بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
۴- بخش شیمی، دانشگاه پیام نور ، تهران، ایران

چکیده

در این مطالعه یک بیونانوکامپوزیت جدید مونتموریلونیت/ نانو اکسید آهن //بالنگو/ پلی استر از طریق تولید نانو اکسید آهن در بستر مونتموریلونیت و بالنگو به روش هم رسوبی سنتز شد. سپس هیدروژل نهایی با روش گرافت کوپلیمریزاسیون فنول فتالئین و ایزوفتالوئیل کلراید در محیط نانو کامپوزیت مونتموریلونیت/ نانو اکسید آهن //بالنگو تهیه شد. کارایی این بیو نانو کامپوزیت برای حذف Fe^{+3} از محلول های آبی ارزیابی شد و ساختار آن به وسیله ی تکنیک های FTIR XRD and TEM, TGA اثبات شد. برای بهینه کردن شرایط آزمایش از روش RSM استفاده شد و با طراحی آزمایش Central Composite design (CCD) تعداد آزمایشات بهینه شد. بالاترین درصد حذف در PH=6 و غلظت اولیه ppm ۵۰ در زمان ۲۴ ساعت به دست آمد.

واژه های کلیدی : *حذف Fe^{+3} ، مونت موریلونیت*، *Central Composite Design,* ،نانو کامپوزیت اصلاح شده، بهینه سازی

مقدمه

بهره گیری از خواص ماده درمقیاس نانو، نویدبخش فواید و منافعی می باشد که موجب تحولات اساسی در زندگی انسان می شود. صرفه جویی در مصرف انرژی، صرفه جویی اقتصادی، صرفه جویی در زمان، تامین محصول بیشتر باهزینه کمتر، افزایش کیفیت محصول و در نتیجه افزایش کیفیت و استانداردهای زندگی، ایجاد زندگی سالم، کاهش وابستگی های اقتصادی به سایر تکنولوژی های پیشرفته و افزایش درآمدهای ملی از جمله فوایدی است که می توان نام برد. تجمع فلزات سنگین در آب، هوا و خاک، یک مشکل زیست محیطی بسیار مهم می باشد. فلزات سنگین به عنوان یکی از مهم ترین آلاینده های منابع آبی به شمارمی روند [1-2].روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین در آب مورد استفاده قرار گرفته اند. از جمله روشهایی که به طور گسترده برای جذب فلزات سنگین از محلول های آبی مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: رسوب شیمیایی[3]، اسمز معکوس[4] ، فیلتراسیون

Corresponding author: samieh.fozooni@uk.ac.ir

غشایی[5]، تبادل یونی و جذب[7-6]. جذب یکی از موثرترین و ساده ترین روش ها برای حذف آلاینده های سمی و مقاوم از سیستم های آبی است. نانوکامپوزیت ها یک نمونه از مهمترین جاذب ها در تصفیه فاضلاب هستند. نانوکامپوزیت ها ظرفیت جذب بهتر، گزینش پذیری، و پایداری بیشتری نسبت به نانوذرات دارند. جذب سطحی یکی از کارامدترین روش های حذف فلزات سنگین به شمار می رود[8]. هدف از انجام مطالعه حاضر، حذف یون های آهن از محلول های آبی توسط هیدروژل های بیو نانوکامپوزیتی جدید بالنگو–اکسید آهن است. هیدروژل ها شبکه های پلیمری آبدوستی هستند که قابلیت نفوذ و نگهداری مقدار زیادی آب و محلولهای آبی را حتی زیر فشار عادی دارند . اتصالات عرضی به عنوان عامل شبکه ای شدن هیدروژل ها یکی از اثرگذارترین عوامل در خواص تورمی و استحکامی هیدروژلها است . این ترکیبات به شرایط محیطی مانند pH، دما و قدرت یونی محلول حساساند. برخی محدودیت ها موجب شده است، به منظور تقویت خواص مکانیکی و گرمایی هیدروژلها، مواد کامپوزیتی از آنها ساخته شود. ذراتی مانند انواع خاکهای رس در مقیاس نانومتر به عنوان مواد پرکننده و تقویت کننده به هیدروژلها افزوده شده اند و نانوکامپوزیت های هیدروژلی تهیه شده اند. خاکهای رس ساختاری لایه ای دارند که در اثر نفوذ به هیدروژلها و تشکیل نانوکامپوزیت کاملاً از یکدیگر جدا شده و در ماتریس پلیمر پخش می شوند. نانوکامپوزیت های هیدروژلی به طور معمول در بسیاری از زمینه ها از جمله کشاورزی، مهندسی بافت، و همچنین برای حذف برخی آلاینده های زیست محیطی مثل یون های فلزات سنگین و رنگینه های سنتزی از محلولهای آبی استفاده می شوند. نانوبیوکامپوزیت ها از یک ماتریس بیوپلیمری تقویت شده با پرکننده های معدنی و یا آلی در ابعاد نانوتشکیل شده است. به دلیل نسبت بالای سطح به حجم در نانو ذرات، نانوبیوپلیمرها و نانوپلیمرها دارای خصوصیات مکانیکی بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بالا و مقاومت شیمیایی بالا می باشند.

گزار ش های فراوانی درباره استفاده از مگنت ها و مگمای ت های نانومقیاس برای جذب آرسنیک،کروم، سلنیوم، مس، سرب و نیکل از محلو ل ها و سیستم های آب طبیعی گزارش شده است. مگنت نانومقیاس هم یک جذ ب کننده مغناطیسی مهم با قیمت پایین، تغییرات ساده و دوستدار محیط زیست است. مگنتها و مگمایت های نانومقیاس با استفاده از روش سل-ژل می توانند در مقیاس زیاد ساخته شوند. فرآیند جذب آلایند ه ها عمدتاً توسط جذب خارجی صورت می گیرد که منجر به زمان جذب کوتاه می شود .علاوه بر این، جداسازی جذ ب کنند ه های مغناطیسی از آب تصفیه شده به وسیله مگنت ها به سادگی انجام می گیرد.[9]

بخش تجربی

طرز تهیه نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /بالنگو

۰/۵ گرم ژل بالنگو در ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه در دمای ۶۰ $^{\circ}C$ به مدت ۳ ساعت هم زده شد سپس ۱۲ میلی لیتر $FeCl_3$ ۰/۲۵مولار و ۳ میلی لیتر $FeCl_2$ ۰/۵ مولار به آن اضافه شد پس از ۵ دقیقه به صورت قطره قطره آمونیاک ۱ مولار به مخلوط اضافه شد تا ذرات سیاه Fe_3O_4 تشکیل شود پس از تشکیل ذرات سیاه رنگ Fe_3O_4 ، مخلوط به وسیله استون لخته شد و با میدان مغناطیسی خارجی جدا شده و بعد از ۳ بار شستشو با آب دیونیزه خشک و پودر شد.

طرز تهیه نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت /بالنگو/ پلی استر

۰/۸ گرم NaOH در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد سپس به آن ۳ گرم فنول فتالئین، ۲ گرم نانو کامپوزیت اکسید آهن/بالنگو ۴ گرم مونت موریلونیت اضافه شد و به مدت ۱ ساعت هم زده شد. از طرف دیگر ۲ گرم ایزوفتالوئیل کلریددر ۳۰ میلی لیتر ۱و۲ دی کلرواتان حل شده وبه مخلوط قبل اضافه شد به سرعت هم زده شد تا رنگ مخلوط از قرمز به سفید تغییر

رنگ دهد سپس بعد از اضافه کردن ۱۰۰میلی لیتر هگزان، رسوبات حاصله صاف، شسته و خشک شد.

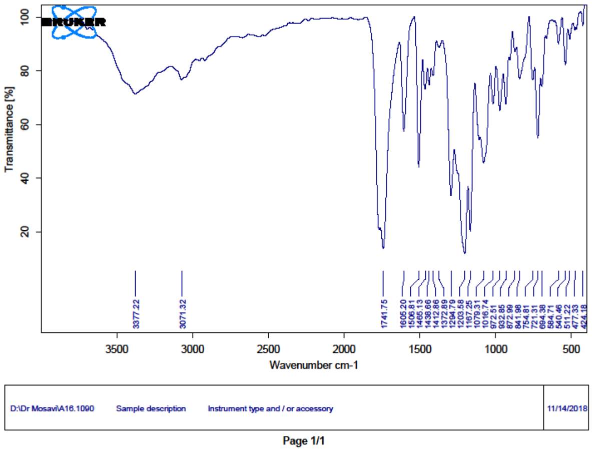
روش کلی حذف یون Fe^{3+} توسط نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت /بالنگو

در این تحقیق، آزمایش های انجام شده با استفاده از نرم افزار Design Expert 10.0 ، central composite شامل 20 مجموعه آزمایش طراحی شدند .به منظورحذف Fe^{3+}، متغیرهای غلظت اولیه، PH و زمان جذب انتخاب شدند. ۰/۲ گرم از نانو کامپوزیت به ۲۵ میلی لیتر از محلول نمک فلزی در شرایط مختلف اضافه شد. بعد از زمان مشخص غلظت Fe^{3+} به وسیله ی جذب اتمی اندازه گیری شده و درصد حذف محاسبه گردید.

نتایج و بحث

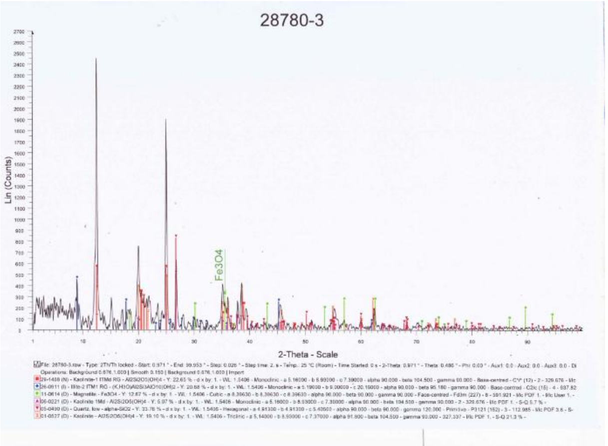
نانوکامپوزیت ها پایه آلی طبیعی یا سنتزی جاذب هایی هستند که به دلیل داشتن سطح مقطع بالا و همچنین قابلیت عامل دار شدن با گروه‌های عاملی مختلف توانایی بالایی در جذب آلاینده‌های مختلف و به ویژه یون‌های فلزات سنگین از آب را دارا می باشند. از جمله مواد زیست سازگار جهت جذب آلاینده‌ها از آب می‌توان به سلولز، کیتین، کیتوسان، کلاژن، نشاسته و پلی ساکارید های مشتق شده از غلات اشاره کرد. این جاذب ها علاوه بر توانایی بالا در جذب آلاینده‌ها به دلیل داشتن گروه‌های عاملی مناسب، دارای سازگاری کامل با محیط زیست می باشند. استفاده از این جاذب های زیست سازگار در سالهای اخیر به دلیل سازگاری با محیط زیست به طور چشمگیری افزایش یافته است[10]. در این تحقیق برای اولین بار نانو ذرات اکسید آهن در بستر یک پلی ساکارید طبیعی و مونت موریلونیت ساخته شده و سپس یک پلی استر جدید در این محیط ساخته شد . برای سنتز این پلی استر گروه های OH فنولی به عنوان نوکلئوفیل به گروه کربونیل ایزوفتالوئیل کلرید حمله کرده و با خروج گروه های کلر پیوند پلی استری تشکیل شد . سپس از این نانو کامپوزیت جدید نانو اکسید آهن/ مونت موریلونیت/ بالنگو/ پلی استر برای حذف Fe^{3+} از محلول های آبی استفاده شد. بعد از بهینه کردن شرایط، بالا ترین درصد حذف در PH=6 با غلظت اولیه ppm ۵۰ و مدت زمان ۲۴ ساعت به دست آمد.

بررسی طیف IR نانو کامپوزیت :نانو اکسید آهن / مونت موریلونیت/ بالنگو/پلی استر: پیک های مربوط به OH های فنول فتالئین و عصاره بالنگو در ناحیه ی $3377\ cm^{-1}$ ظاهر شده اند. پیک موجود در ناحیه ی۱۷۴۱ مربوط به گروه کربونیل استری و پیک موجود در ۵۴۰ و۶۹۶ مربوط به پیوند Fe-O می باشد .

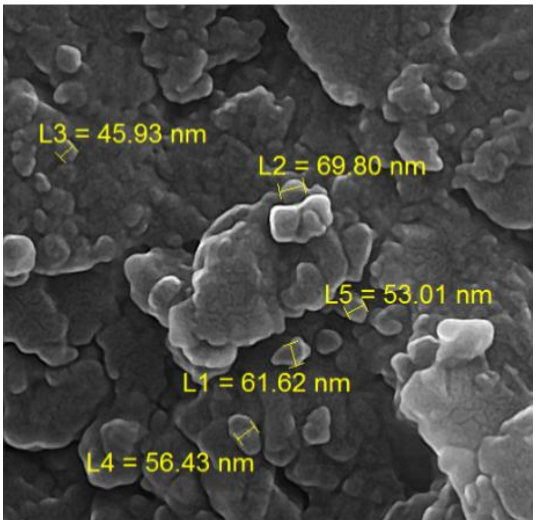


بررسی نتایج طیف اشعه ایکس XRD نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن /مونت موریلونیت/ بالنگو/پلی استر:

جهت تایید سنتز نانو کامپوزیت، از ماده سنتز شده طیف XRDگرفته شد با مقایسه کردن طیف XRD نانو کامپوزیت سنتز شده در آزمایشگاه با طیف های XRD موجود در کتابخانه ی دستگاه XRD سنتز نانو کامپوزیت تایید شد.

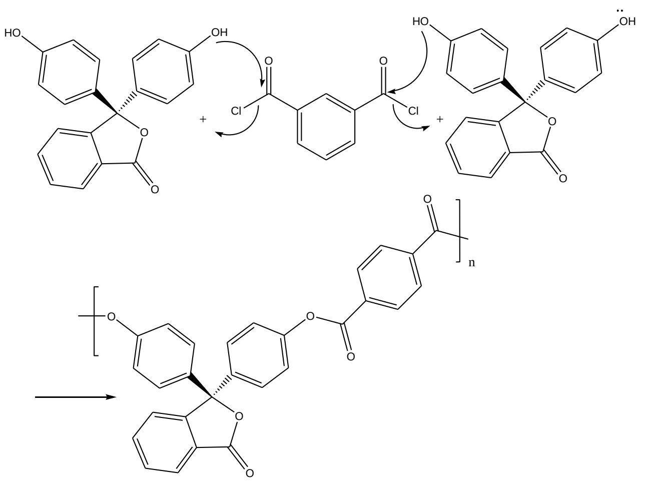


بررسی SEM آهن /مونت موریلونیت/ بالنگو/ پلی استر: جهت بررسی مورفولوژی خارجی نانو کامپوزیت از میکروسکوپ الکترونیکی SEM استفاده شده است این تصویر شبکه هیدروژلی و حضور نانوذرات را در شبکه پلیمری نشان می دهد.



نتایج مربوط به طیف آنالیز وزن سنجی حرارتی

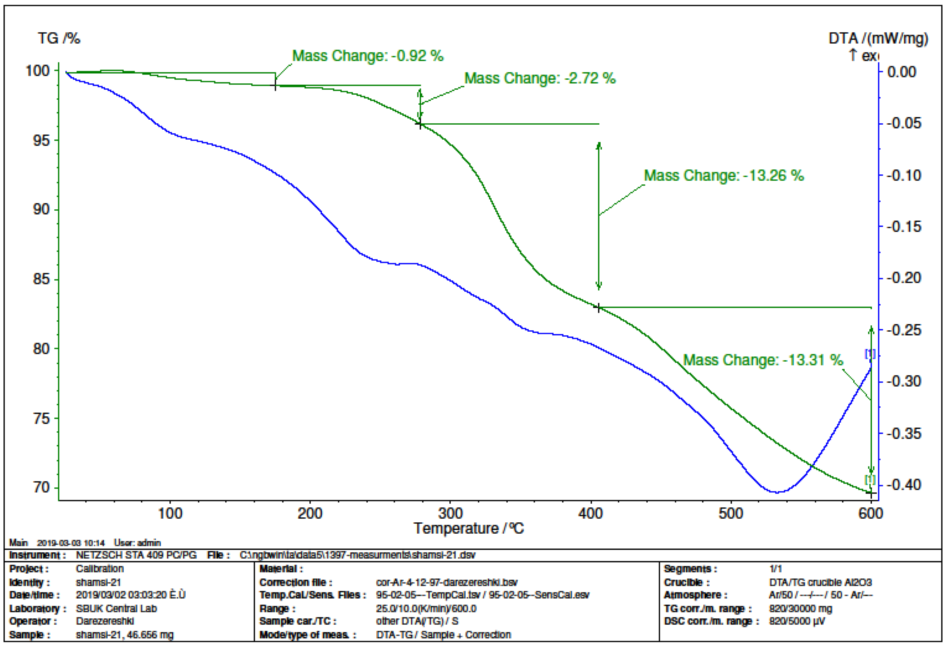
منحنی TGA نانو کامپوزیت نانو اکسید آهن/ مونت موریلونیت/ بالنگو چهار مرحله تجزیه شدن را نشان می دهد، که مربوط به چهار جزء مونت موریلونیت، ژل بالنگو، نانو اکسید آهن و پلیمر می باشد.



طراحی آزمایش:

متدولوژی سطح پاسخ، روش موثری است که با کمترین منابع و داده های کمی با طرح آزمایشی مناسب، همزمان بهینه چندین متغیر را تعیین می کند. مزیت اصلی RSM کاهش تعداد تکرار آزمایشات برای ارزیابی پارامترهای چندگانه و روابط متقابل آنهاست. هنگامی که فاکتورها و روابط زیادی روی متغیر پاسخ سطح تأثیر داشته باشند متدولوژی سطح پاسخ یکی از ابزارهای موثر برای بهینه کردن فرایند می باشد[11-12]. قبل از انجام عمل حذف با استفاده از نرم افزار طراحی ازمایش design expert و متغیرهای مختلف، تعداد آزمایشات بهینه شد. غلظت یون آهن بعد از جذب به وسیله ی جذب اتمی اندازه گیری شده و درصد حذف با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد. بالاترین درصد حذف در PH=6 مربوط به محلول ppm ۵۰ در ۲۴ ساعت به دست آمد.

$$\% = \frac{Ci - Ce}{Ci} \times 100$$



جدول ۱: -ماتریس طراحی تجربی و پاسخ بر اساس آزمایش های انجام شده بر روی درصد حذف با طرح آزمایش CCD

Run	Factor 1 A:PH	Factor 2 B:Time(h)	Factor 3 C:C*i*(ppm)	Ce (ppm)	Removal(%)
1	3.50	12.50	225.00	93.00	58.67
2	1.00	2.00	400.00	307.10	23.22
3	6.00	24.00	400.00	189.23	52.69
4	3.50	12.30	225.00	66.89	70.27
5	1.00	2.00	50.00	11.27	77.46
6	1.00	24.00	50.00	46.63	6.74
7	3.50	12.50	225.00	133.78	40.54
8	1.00	24.00	400.00	336.01	15.99
9	7.70	12.50	225.00	144.97	35.57
10	3.50	12.50	225.00	90.11	59.95
11	3.50	12.50	225.00	83.50	62.89
12	3.50	2.00	225.00	50.45	77.58
13	6.00	2.00	50.00	11.54	76.92
14	6.00	2.00	400.00	123.28	69.18
15	6.00	24.00	50.00	4.12	91.76
16	3.50	12.5	225.00	106.33	52.74

نتیجه گیری

بدون شک نانو کامپوزیت ها امیدوارکنند ه ترین کاندیداها برای گسترش نسل بعدی فناوری تصفیه آب به حساب می آیند .البته هنوز مشکلات زیادی در راه کاربردهای صنعتی نانومواد وجود دارد . اول آنکه، نانومواد معمولاً ناپایدارند و به علت نیروی واندروالس بین آ نها تمایل به انباشتگی و تجمع دارند .دوم آنکه، بازیافت نانوموادی که در تصفیه آب شرکت کرده‌اند بسیار مشکل است و این مسئله باعث می شود که استفاده از نانومواد غیراقتصادی و غیرقابل استفاده باشد و در انتها تغییرات و سمی بودن نانوذرات به وضوح فهمیده نشده است. یک رویکرد امیدوارکننده برای پیشبرد کاربردهای

نانومواد، گسترش مواد نانوکامپوزیتی است که هم از ویژگی های ماده میزبان استفاده می کنند و هم از خصوصیات نانومواد اشباع شده بر روی میزبان استفاده می کنند . میزبان هایی مثل پلیمرها، بیوپلیمرها، کربن های فعال یا غشاها می توانند پرا کندگی و پایداری نانوذرات موجود در خود را تسهیل کنند . ما معتقدیم نانوکامپوزیت ها تغییرات زیادی در فناور ی های تصفیه آب به وجود خواهند آورد . در این میان، خطرها و اثرات نانومواد در محیط زیست باید موردبررسی قرار گیرد و سنتز آ نها از راه شیمی سبز برای کم کردن اثرات مخرب زیست محیطی باید به صورت موازی پیگیری شود[10].

منابع

[1]مجلسی، منیره ،منشوری ، محمد، جلالی، مریم، نانوفناوری دانشی نوین درتصفیه آب،دوازدهمین همایش بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهیدبهشتی،آبان ماه1388.

[2] Yanyang, Z.; Wu, B.; Xu, H.; Liu, H.; Wang, M.; He,Y.; Pan. B.; Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *Nano Impact*, **2016**, 3: 22-39.

[3] Monier, M.; Abdel-Latif, D.A.; Preparation of cross linked magnetic chitosan phenyl thiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and (II) ions from aqueous solutions. *J Hazard Mater* **2012**; 209–210: 240–9.

[4] Khan, A.; Badshah, S.; Airoldi, C.; Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylene triamine. *Chem Eng J*. **2011**; 171: 159–66.

[5] Fu, F.; Wang, Q.; Removal of heavy metal ions from wastewaters: *A review*. *J Environ* **2011**; 92: 407–18.

[6] Mohsen-Nia, M.; Montazeri, P.; Modarress, H.; Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination* **2007**; 217: 276–81.

[7] Landaburu-Aguirre, J.; Pongrácz, E.; Perämäki, P.; Keiski, R.L.; Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *J Hazard Mater*. **2010**; 180: 524–34.

[8] Gode, F.; Pehlivan, E.; Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *J Hazard Mater*, **2006**; 136(2): 330–7.

[9] علیزاده، بهاره، دلنواز، محمد، شاکری، علیرضا، تصفیه فاضلاب مصنوعی حاوی کادمیوم توسط نانو کامپوزیت جدید مغناطیسی TiO_2/ کیتوسان/ EDTA، مجله مهندسی بهداشت محیط، ۱۳۹۶، ۴: ۲۸۹-۲۹۸.

[10] هادی فکور، آیدین ، مروری بر تصفیه آب و فاضلاب به کمک نانو مواد، ماهنامه ی فناوری نانو، ۱۳۹۷، ۵، ۱۷-۲۳

[11] Khuri, A. I.; Cornell, J. A. "*Response Surfaces*", New York: Dekker,1996.

[12] Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*, New York: John Wiley & Sons, 2005.

Removal of Fe^{+3} ions from aqueous solutions by the new modified polymer based nanocomposite under different contact time, pH and concentration conditions

Samieh Fozooni[a,*], Sobhan Shamsi[a], Seyyed Morteza Moosavi Rad[b], Maryam Kalantari[c], Hooshang Hamidian[d]

[a]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Higher Education Complex of Zarand, Kerman, Iran*

[b]*Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran*

[c]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran*

[d]*Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this study, a new bio-nanocomposite montmorillonite/Fe_3O_4/Lallemantia/polyester was synthesized by combining montmorillonite and Lallemantia with Fe_3O_4 through the co-precipitation. The hydrogel was prepared using the graft co-polymerization of phenolphthalein and isophethaloyil chloride onto Lallemantia/Fe_3O_4 and also, by incorporating montmorillonite into the hydrogel matrix. The performance of bio-nanocomposite was evaluated for the sequestration of Fe^{+3} from aqueous solution. The structural characterization of this bio-nanocomposite was characterized by XRD, TEM, TGA and FTIR analyses. Response surface methodology was utilized to optimize the percentage of removal with three experimental factors using Central Composite Design (CCD). The optimal conditions included: pH 6.00, initial concentration Fe^{+3}50 ppm, contact time 24 h.

Keywords: Removal of Fe^{+3}, Montmorillonite, Central Composite Design, Modified nanocomposite, Optimization.

*Corresponding author: samieh.fozooni@uk.ac.ir

حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۷ با استفاده از نانو کامپوزیت ZnO-CuO

نسترن اکبری، فریده نبی زاده چیانه *، علی عرب
دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

در پژوهش حاضر، الکترود نانوکامپوزیتی اکسید روی-مس (Ti/ZnO-CuO) با روش لا یه نشانی الکتروفورتیک (EPD) تهیه شد.از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FESEM) و روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) برای مشخصه یابی، مورفولوژی سطح الکترود مورد استفاده قرار گرفت. رنگزای راکتیو نارنجی ۷ (RO7) به عنوان آلا ینده نمونه برای ارزیابی کارایی الکترود نانو کامپوزیتی Ti/ZnO-CuO انتخاب شد. نتایج نشان داد که راندمان حذف رنگزا توسط الکترود اصلاح شده Ti/ZnO-CuO، در بعد از زمان ۵۰ دقیقه، ٪۹۷/۶۶ است.

واژه های کلیدی: *راکتیو نارنجی ۷، لا یه نشانی الکتروفورتیک، الکترود Ti/ZnO-CuO*

مقدمه

امروزه، منابع آب به دلیل فعالیت های انسانی، زباله های کشاورزی و صنعت بسیارآلوده شده است. به دلیل وجود مواد جامد معلق، فلزات سنگین، نمک های معدنی و رنگزاها تصفیه فاضلاب یک نیاز حیاتی به شمار می آید. فاضلاب های صنایع مختلف معمولا حاوی مقادیر زیادی از رنگزاهای آلی هستند که وجود این رنگزاها باعث آلودگی محیط زیست و ایجاد بیماری می شود . رنگزا ها معمولا در نورخورشید پایدار بوده و در برابر حمله میکروبی و حرارت، مقاومت بالایی دارند. بنابراین تصفیه فاضلاب ها یک امر حیاتی محسوب می شود [۱]. در سال های اخیر، فرایند های اکسایش پیشرفته (AOPs)[1] به علت تولید رادیکال هیدروکسیل و سهولت در تخریب رنگزا نسبت به سایر روش های تصفیه عملکرد بهتری داشته و به طور گسترده تر مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از زیر شاخه های AOPs، روش اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs)[2] می باشد که به دلیل انعطاف پذیری، عدم تولید آلودگی ثانویه و بازده تخریب بالا از اهمیت زیادی برخوردار است. تهیه آند با پایداری شیمیایی بالا بسیار حائز اهمیت است. بنابراین، استفاده از الکترود

[1]. Advanced Oxidation Processes (AOPs)

[2]. Electrochemical advanced oxidation processes

نویسنده مسئول: Nabizadeh@semnan.ac.ir

هایی با ابعاد پایدار(DSA)[1] به دلیل فراوانی، پایداری شیمیایی، هزینه کم، دانسیته جریان بالا و عمر طولانی بسیار مناسب است [۲].

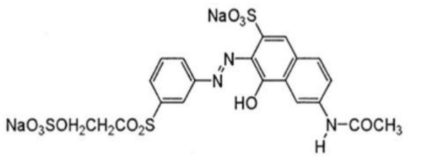
در این راستا لازم است تحقیقات بیشتری در زمینه تهیه الکترود جدید با نانو ساختارهایی منحصر به فرد صورت گیرد که اصلاح سطح تیتانیم با نانوکامپوزیتZnO-CuO می تواند برای حذف آلاینده ها نوید بخش باشد. نانوذرات ZnO به دلیل دارا بودن ویژگی های منحصر به فردی از قبیل: سمیت کم، دانسیته جریان بالا، هزینه مناسب و دوستدار محیط زیست بودن به طور گسترده استفاده می شوند. CuO یک به عنوان، نیمه هادی غیرسمی، با هدایت 10^{-4} s/cm می باشد که به راحتی در دسترس است. اکسید فلزات ZnO و CuO در سنسورها، سلول های خورشیدی، فتوکاتالیست ها، باتری ها و سلول های الکتروشیمیایی کاربرد گسترده ایی دارند [۳-۵]. روش های متعددی برای پوشش دهی نانو کامپوزیتZnO-CuO وجود دارد که در میان آنها، لایه نشانی الکتروفورتیک (EPD)[2] به دلیل مصرف انرژی پایین و هزینه کم بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. EPD یک فرایند کلوئیدی است که ذرات معلق تحت یک میدان الکتریکیDC حرکت می کنند و شامل دو مرحله است. در مرحله اول، ذرات باردار تحت میدان الکتریکی به سمت بستر با بار مخالف مهاجرت کرده و در مرحله دوم، ذرات روی سطح الکترود قرار گرفته و یک فیلم نسبتا متراکم و یکنواخت را ایجاد می کنند. اهمیت این تکنیک الکتروشیمیایی در تجهیزات ساده، توانایی افزایش حجم و اندازه محصولات است. فاکتور های مهمی در EPD تاثیر گذار است که در میان آنها اندازه ذره، هدایت سوسپانسیون، ثابت دی الکتریک مایع، ویسکوزیته سوسپانسیون، پتانسیل زتا، زمان لایه نشانی و ولتاژ اعمال شده از اهمیت بیشتری برخوردارند [۶-۷].

در پژوهش حاضر، الکترود Ti/ZnO-CuO با روش EPD تهیه شد. برای بررسی کارایی الکترود Ti/ZnO-CuO، از آن به عنوان آند برای حذف آلاینده RO7 استفاده شد و تکنیک های FESEM و EDS برای شناسایی الکترود مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مصرفی

اکسید روی (ZnO)، پودری سفید رنگ (خلوص ٪۹۹/۹، میانگین اندازه ذرات (۳۰ nm)، مساحت سطح ویژه(۴۰ m^2/g)) و اکسید مس (CuO)، پودری سیاه رنگ(خلوص ٪۹۹، میانگین اندازه ذرات (<۵۰ nm)، مساحت سطح ویژه(>۸۰m^2/g)) از شرکت نوترینو خریداری شدند وکلرید نیکل ۶ آبه (مرک)، اگزالیک اسید (مرک)، دی متیل فرمامید(DMF)[3] (کارلو- فرانسه) و رنگزای راکتیو نارنجی ۷ (RO7)[4] با خلوص ٪۹۹ از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شدند. رنگزای RO7 ($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$) با وزن مولکولی ۶۱۷/۵۴ در گروه آزو قرار دارد و ساختار مولکولی آن در شکل-۱ آورده شده است.



شکل-۱ساختار رنگزای RO7

روش تهیه الکترود

برای تهیه الکترود ورقه تیتانیم در ابعاد ۲۰ mm × ۲۰ mm برش داده شد، سپس الکترود تهیه شده در محلول حاوی اگزالیک اسید و آب (برای شست و شو آلودگی و مواد روغنی سطح الکترود) به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در مرحله بعد، الکترود در آب دو بار تقطیر درون التراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه شست و شو و در دمای محیط خشک شد. از نانو ذرات ZnO و CuO به ترتیب با نسبت های ۲

و ۱ در تهیه نانو کامپوزیت ZnO-CuO استفاده شد. در ادامه، به منظور باردار کردن ذرات موجود در سوسپانسیون، بهبود فرایند لایه نشانی و افزایش چسبندگی مقدار مشخصی کلرید نیکل در ۵۰cc حلال آلی (DMF) اضافه شد. سوسپانسیون آماده شده، مدت ۳۰ دقیقه با دستگاه اولتراسونیک پروبی (شرکت توسعه فناوری مافوق صوت KH 400 W-20) دیسپرس شد. برای فرایند پوشش دهی از سه الکترود تیتانیم، دو الکترود به عنوان آند (برای افزایش سرعت پوشش دهی) و یک الکترود به عنوان کاتد (سابستریت) استفاده شد. الکترود کاتد، بین دو الکترود آند به فاصله ۱cm، به صورت عمود قرار گرفت. پوشش دهی به وسیله منبع تغذیه (مدل DC Power 330203) و مولتی متر دیجیتال (VICTOR 86D) انجام شد. الکترود آماده شده Ti/ZnO-CuO برای تبخیر حلال، زدودن ناخالصی ها و تکمیل فرایند لایه نشانی به مدت دو ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد درون کوره (مدل AFE 1200 L-8DH) قرار گرفت.

حذف رنگزای RO7 با روش اکسایش الکتروشیمیایی

برای حذف رنگزای RO7 با استفاده از آند Ti/ZnO-CuO، ابتدا ۲۵۰cc از محلول آبی رنگزا با غلظت ۵۰ppm تهیه شد. اعمال ولتاژ از طریق منبع تغذیه (مدل MEGATEK M 3005) وکنترل جریان به وسیله مولتی متر دیجیتال (مدل VICTOR 86 D) انجام گرفت. از الکترود اصلاح شده و استیل ضد زنگ به ترتیب به عنوان آند و کاتد در فرایند حذف استفاده شد. در طی فرایند حذف، در فواصل زمانی مشخص (هر ده دقیقه) ازمحلول پساب نمونه گیری شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis مدل SHIMADZU UV-1650PC طیف جذبی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت.

با استفاده از فرمول زیر مقدار حذف رنگزا به دست آمد :

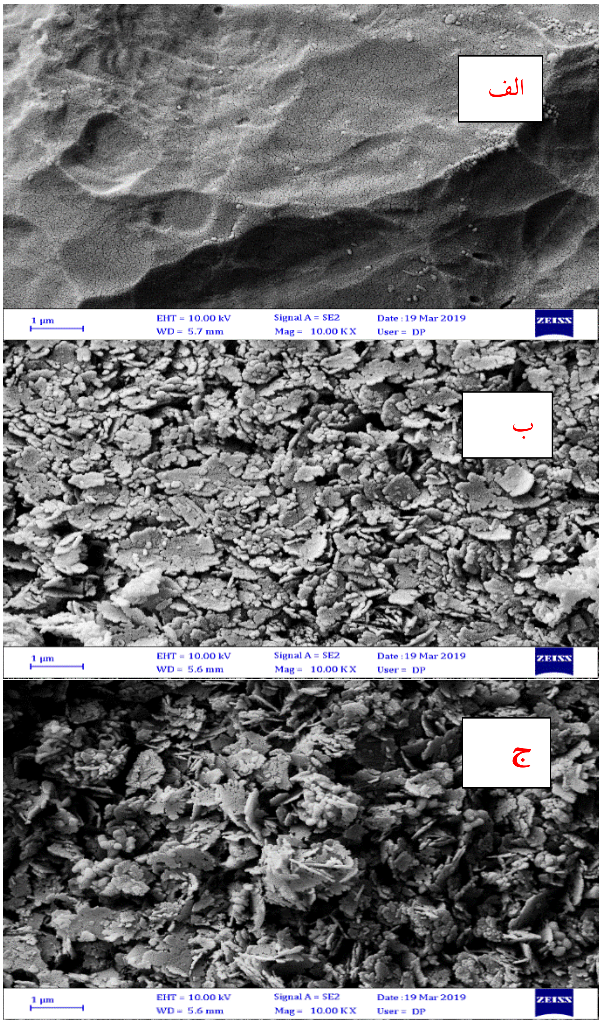
$$CR\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

در این فرمول A_0 جذب اولیه و A_t جذب در زمان مشخص است.

نتایج و بحث

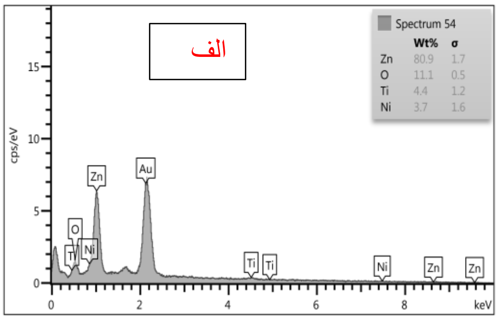
بررسی ساختار الکترودهای تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید روی و نانو کامپوزیت اکسید روی– مس

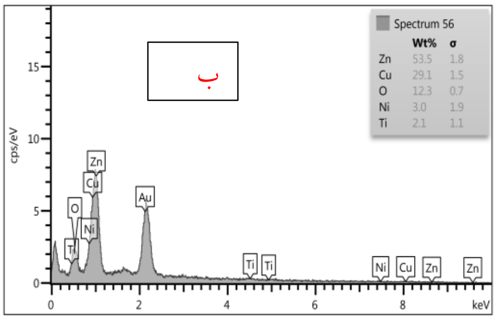
آنالیز FESEM برای بررسی مورفولوژی سطح الکترود اصلاح شده با نانو کامپوزیتZnO-CuO و نانو ذرات ZnO مورد استفاده قرار گرفت که در ادامه به تجزیه و تحلیل مورفولوژی سه الکترود Ti، Ti/ZnO وTi/ZnO-CuO پرداخته می شود.



شکل ۲- تصویر FESEM الکترود (الف) تیتانیم (Ti)، (ب) Ti/ZnO، (ج) Ti/ZnO-CuO

در شکل۲-(الف)، سطح بستر تیتانیوم نسبتا زبر و یکنواخت است که در این پژوهش برای ایجاد حفره و تخلخل بیشتر سطح، الکترود به مدت ۲/۵ ساعت با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد درون اگزالیک اسید قرار گرفت که این امر پوشش دهی نانو ذرات روی سطح تیتانیم را بهبود می بخشد [۸]. در شکل ۲- (ب)، نانو ذرات ZnO به صورت یکنواخت روی سطح تیتانیم قرار گرفتند و ساختار متخلخلی را ایجاد کردند. ظاهر الکترود گویای آن است که سطح اکترود اصلاح شده با نانو ذرات ZnO نسبت به سابستریت تیتانیم زبرتر است. شکل ۲-(ج)، نمایی از نانو کامپوزیتZnO-CuO را نشان می دهد. همانطور که از شکل مشخص است، هنگامی که CuO درون حفرات ZnO قرار می گیرد باعث تشکیل ساختار گل مانند می شود که این ساختار، انتشار الکترولیت را تسهیل می کند. نانو کامپوزیتZnO-CuO ، انعطاف پذیری بالایی دارد که این امر تخلخل و سطح ویژه را افزایش داده و باعث تسریع انتقال الکترون می شود. یکی از ویژگی های منحصر به فرد این ساختار گل مانند، بهبود فرایند الکتروشیمیایی است و همانطور که از ظاهر آن مشاهده می شود. زبری سطح الکترود اصلاح شده با نانو کامپوزیت، نسبت به الکترود Ti/ZnO افزایش یافته است [۹].





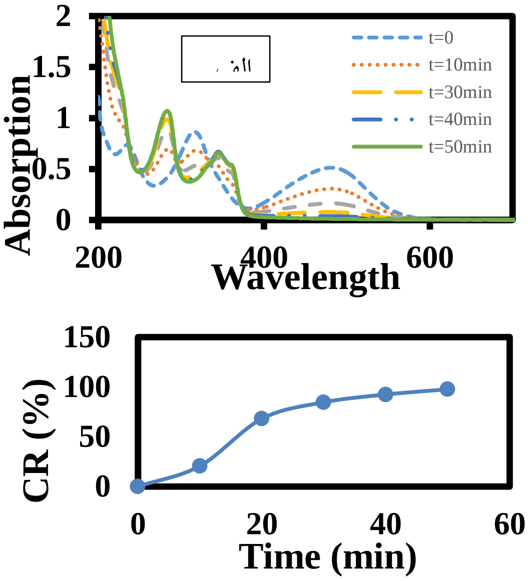
شکل ۳- الگوی EDS الکترود، (الف) Ti/ZnO، (ب) Ti/ZnO-CuO

برای بررسی تجزیه عنصری تمامی الکترود ها از EDS استفاده شد.شکل ۳-(الف)،الگو EDS حضور عناصر روی (Zn) و اکسیژن (O) را تایید کرد. درصد وزنی عناصر Zn و O به ترتیب ۸۰/۹ ، ۱۱/۱گزارش شدند. شکل۳-(ب)، الگو EDS، حضور عناصر روی (Zn)، مس (Cu) و اکسیژن (O) را در ساختار نانو کامپوزیت سنتز شده تایید می کند و گویای آن است که هیچ ناخالصی در کامپوزیت وجود ندارد. درصد وزنی عناصر Zn، Cu و O به ترتیب ۵۳/۵، ۲۹/۱ و ۱۲/۳ گزارش شدند [۱۰].

حذف رنگزای RO7 با الکترود Ti/ZnO-CuO

به منظور درک بهتر اهمیت اصلاح سطح الکترود تیتانیم توسط نانو کامپوزیتZnO-CuO و مقایسه عملکرد دو الکترود اصلاح شده Ti/ZnO-CuO با Ti/ZnO به توضیحات مختصری در این زمینه میپردازیم:

آزمایشی با شرایط مشابه برای هر سه الکترود انجام گرفت و مشاهده شد سطح الکترود تیتانیم با اعمال ولتاژ بعد از مدت کوتاهی اکسید و غیر فعال می شود. الکترود اصلاح شده با ZnO نیز پایداری بسیار کمی دارد و با اعمال ولتاژ شروع به ریختن می کند لذا به منظور افزایش پایداری، چسبندگی الکترود و رسانایی بیشتر از مقدار مشخصی CuO جهت تهیه الکترود نانوکامپوزیت Ti/ZnO-CuO استفاده شد.



شکل٤-(الف)، نمودار UV-Vis حذف رنگزای RO7، (ب) نمودار حذف محلول آبی 50ppm رنگزای RO7 توسط الکترود Ti/ZnO-CuO

همانطور که از شکل ۴- (الف و ب) مشاهده می شود با گذشت زمان به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل روی سطح الکترود اصلاح شده و فعال بودن سطح آن، درصد حذف رنگزای RO7 افزایش یافت. رادیکال هیدروکسیل موجود در سطح الکترود به آلاینده حمله کرده و باعث تخریب آلاینده می شود. تخریب رنگزای RO7 با الکترود نانو کامپوزیت-Ti/ZnO CuO از طریق فرایند اکسایش غیرمستقیم الکتروشیمیایی به صورت زیر انجام می گیرد:

$$M + H_2O \longrightarrow M\,(OH^{\circ}) + H^{+} + e^{-} \qquad (۱)$$

$$M\,(OH^{\circ}) + RO7 \longrightarrow M + CO_2 + H_2O \qquad (۲)$$

در این فرایند طی ۵۰ دقیقه میزان ٪۹۷/۶۶ حذف رنگزای RO7 گزارش شد که این نتایج نشان میدهد سطح الکترود بسیار فعال بوده و توانایی بالایی در حذف این آلاینده دارد.

نتیجه‌گیری

الکترود نانو کامپوزیتTi/ZnO-CuO با استفاده از روش لایه نشانی الکتروفورتیک تهیه شد. نتایج FESEM نشان می دهد که الکترود نانو کامپوزیتTi/ZnO-CuO به دلیل وجود نانو ذره CuO نسبت به الکترود Ti/ZnO دارای سطح ویژه بالاتر و ساختار متخلخل تری است که این امر سبب بهبود فرایند الکتروشیمیایی می شود [۹]. در این پژوهش، برای بررسی راندمان حذف رنگزا RO7 از الکترود اصلاح شده نانو کامپوزیت Ti/ZnO-CuO استفاده شده است که نتایج، راندمان حذف ٪۹۷/۶۶ را در طی ۵۰ دقیقه نشان می دهد، بنابراین استفاده از الکترود Ti/ZnO-CuO به عنوان آند می تواند در تصفیه آلاینده های آلی بسیار کار آمد باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان محترم این مقاله، از حمایت های مالی دانشگاه سمنان کمال تشکر و سپاس را دارند.

منابع

1. Martínez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Appl. Catal., B.* **2009;**87(3-4):105-45.
2. Moreira FC, Boaventura RA, Brillas E, Vilar VJ. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. Environmental. *APPL* CATAL B-*ENVIRON.* **2017;**202:217-61.
3. Samad A, Furukawa M, Katsumata H, Suzuki T, Kaneco S. Photocatalytic oxidation and simultaneous removal of arsenite with CuO/ZnO photocatalyst. *J Photochem Photobiol A Chem Title(s)*: **2016;**32597-103.
4. Shirzadi A, Nezamzadeh-Ejhieh A. Enhanced photocatalytic activity of supported CuO–ZnO semiconductors towards the photodegradation of mefenamic acid aqueous solution as a semi real sample. , J *MOL CATAL A-CHEM*. **2016;**411:222-9**.**
5. Kumar PS, Selvakumar M, Babu SG, Induja S, Karuthapandian S. CuO/ZnO nanorods: an affordable efficient pn heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants. *J* ALLOY *COMPD.* **2017;**701:562-73.
6. Corni I, Ryan MP, Boccaccini AR. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *J EUR CERAM SOC.* **2008**;28(7):1353-67.
7. Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *PROG MATER SCI.***2007**;52(1):1-61.

8. Yue H, Xue L, Chen F. Efficiently electrochemical removal of nitrite contamination with stable RuO_2-TiO_2/Ti electrodes. *APPL* CATAL B-*ENVIRON*.**2017**;206:683-91.

9. Chen X, Huang Y, Zhang X, Li C, Chen J, Wang K. Graphene supported ZnO/CuO flowers composites as anode materials for lithium ion batteries. *Funct. Mater. Lett.* **2015;**152:181-4

10. Gopinathan E, Viruthagiri G, Shanmugam N. Optical, surface analysis and antibacterial activity of ZnO–CuO doped cerium oxide nanoparticles. *Optik.* **2015;**126(24):5830-5

Removal of Reactive Orange 7 dye by using ZnO-CuO nano composite

Nastaran Akbari, Farideh Nabizadeh Chianeh*, Ali Arab
Faculty of Chemistry,Semnan Univercity, Semnan, Iran

Abstract:

In this study, the Ti/ZnO-CuO nano-composite electrode was prepared using electrophoretic deposition method. Field scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray energy dispersive spectrometry (EDS) were used to characterize the electrode surface morphology. Reactive Orange 7 (RO7) was selected as a model pollutant to evaluate the performance of the Ti/ZnO-CuO nano-composite electrode. The results showed that the color removal efficiency by the modified electrode was 97.66% after 50 minutes.

Keywords: Reactive Orange 7; Electrophoretic deposition; Ti/ZnO-CuO electrode

***Corresponding author**: Nabizadeh@semnan.ac.ir

حذف همزمان چند ماده رنگزا با استفاده از روش اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی: روش کالیبراسیون چند متغیره (حداقل مربعات جزئی)

فاطمه محمودیان، فریده نبی زاده چیانه* و سیده مریم سجادی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده

یکی از اساسی‌ترین نگرانی‌های جهان امروزی، رشد آلودگی آب‌ها توسط ترکیبات ناشی از صنعت، کشاورزی و فعالیت‌های بشری می باشد. اکثر این ترکیبات، به ویژه مواد رنگزا، آلاینده‌های آلی پایدار بوده که نسبت به روش‌های تصفیه متداول بسیار مقاوم هستند. به همین دلیل تصفیه پساب بسیار حائز اهمیت می باشد. در پژوهش حاضر نانو ذرات ZnO بر روی الکترود تیتانیوم با روش لا یه نشانی الکتروفورتیک، پوشش دهی شده و با روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی شد. الکترود اصلاح شده به عنوان آند در حذف همزمان رنگزاهای مالاشیت سبز، اسید زرد۳، اسید قرمز۳۳ و راکتیو نارنجی ۷ با فرآیند اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی به کار گرفته شد. میزان حذف رنگزاهای مالاشیت سبز، اسید زرد۳، اسید قرمز۳۳ و راکتیو نارنجی ۷ به ترتیب ۸۴/۰۶، ۷۹/۱۹، ۹۳/۵۳ و ۹۴/۲۸ درصد بوده که با استفاده از روش کالیبراسیون چند متغیره (حداقل مربعات جزئی) بدست آمد.

واژه های کلیدی: *الکترود Ti/ZnO، لا یه نشانی الکترو فورتیک، ماده رنگزا، کالیبراسیون چند متغیره.*

مقدمه

امروزه، آلودگی آب های شیرین توسط پساب های خطرناک ناشی از فرآیندهای صنعتی به عنوان یک مشکل جهانی شناخته می شود[۱, ۲]. در این راستا برای تصفیه پساب های حاوی مواد رنگزا، از تکنیک های مختلف مانند جذب، فیلتراسیون، انعقاد الکتریکی، سونولیز، تجزیه بیولوژیکی، اوزونیزاسیون، تجزیه فوتوکاتالیستی و غیره استفاده شده است. بر اساس مکانیزم حذف رنگزا ، این فرآیند ها را می توان به دو دسته کلی تقسیم نمود: روش های جدا سازی (فیزیکی و فیزیکو شیمیایی) و روش های تخریب (شیمیایی و بیولوژیکی) [۳].

در طی سال های اخیر، فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)[1] عملکرد خوبی در تخریب رنگزا ها داشته اند که این فرآیندها بر اساس تولید گونه های فعال رادیکال هیدروکسیل (OH°) می باشند. فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs)[2]، به عنوان زیر شاخه ای از فرآیندهای اکسایش پیشرفته، به علت عدم تولید آلاینده ثانویه به عنوان یک تکنولوژی بسیار کارآمد مورد توجه قرار گرفته است[۴]. طبق تحقیقات انجام شده در این زمینه، آند، یکی از پارامترهای اصلی در اکسایش الکتروشیمیایی می باشد؛ پس تهیه یک الکترود جدید با ویژگی هایی از قبیل عملکرد کاتالیزوری عالی،

* نویسنده مسئول: Nabizadeh@semnan.ac.ir

ثاباتلا، هزینه های عملیاتی کم و هدایت الکتریکی بالا برای رسیدن به بیشترین بازده در فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی بسیار پر اهمیت می باشد. در این راستا، الکترود های متعددی از قبیل گرافیت، پلاتین، الماس و آندهایی با ابعاد پایدار[1] (DSA) مانند Ti/PbO_2، Ti/SnO_2، Ti/IrO_2، Ti/RuO_2 و Ti/MnO_2 برای اکسایش آلاینده های مختلف به کاربرده شده است ، که توسعه آند ها بسیار حائز اهمیت می باشد [۵].

نانو ساختارها به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی ، شیمیایی و نوری منحصربه‌فرد، در زمینه های علمی و تکنولوژی های متنوع به ویژه فرآیند های الکتروشیمیایی، بسیار پر کاربرد می باشند. اخیرا، نانو ذرات اکسید روی (ZnO) به عنوان یک اکسید فلزی نیمه رسانا با ویژگی هایی از قبیل ثبات شیمیایی خوب، سازگاری زیستی، فعالیت الکتروشیمیایی خوب، غیر سمی بودن، مقاومت مکانیکی بالا و هزینه پایین آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است که یک ماده نوید بخش برای اصلاح سطح الکترود می باشد. همچنین این اکسید فلزی در زمینه های متعددی از جمله در دستگاه های نوری (Optical devices)، خازن ها(Capacitors) ، سنسورها (Sensors)، سلول های سوختی (Fuel cells) و کاتالیزورهای نوری (Photo catalysis) مورد استفاده قرار گرفته است[۲, ۶].

از جمله روش های مختلفی که برای لایه نشانی ذرات ZnO استفاده می شود می توان به Magnetron sputtering، CVD[2]، لایه نشانی پالسی لیزر (Pulsed laser deposition) و لایه نشانی الکتروفورتیک اشاره نمود که روش لایه نشانی الکترو فورتیک (EPD)[3] به دلیل مصرف انرژی پایین، دوستدار محیط زیست بودن ، هزینه کمتر و سرعت لایه نشانی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷, ۸].

در واقع در روش لایه نشانی الکترو فورتیک ، ذرات باردار در سوسپانسیون کلوئیدی ، تحت میدان الکتریکی به سمت بستر با بار مخالف حرکت کرده و در سطح آن لایه نشانی اتفاق می افتد. فاکتورهایی مانند ویسکوزیته سوسپانسیون، ولتاژ اعمال شده، غلظت مواد در سوسپانسیون ، زمان لایه نشانی و پایداری سوسپانسیون، پارامترهای مهم در فرآیند و تاثیر گذار بر خواص پوشش می باشند[۸, ۹].

در کار حاضر ، الکترود Ti/ZnO با روش پوشش دهی الکتروفورتیک تهیه شده و اثر آن در میزان حذف رنگزا ها از مخلوط رنگی شامل رنگ های مالاشیت سبز (MG)[4] ، اسید قرمز ۳۳ (AR 33)[5] ، اسید زرد ۳ (AY 3)[6] و راکتیو نارنجی ۷ (RO7)[7] با غلظت های متفاوت بررسی می شود. همچنین مورفولوژی سطح با روش اسکن میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)[8] بررسی شده و روش طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)[9] جهت تعیین عناصر موجود در سطح الکترود به کار برده شد. برای بررسی میزان حذف از روش اسپکتروفتومتری و روش حداقل مربعات جزئی[10] (PLS) استفاده شد. PLS یکی از روش های کالیبراسیون چند متغیره می باشد، که برای اندازه گیری همزمان چند جزء که دارای مشکل همپوشانی سیگنال دارند، استفاده می شود.

بخش تجربی

مواد مصرفی

نانو ذرات اکسید روی با خلوص ۹۹.۹٪ و میانگین اندازه ذرات ۳۰ نانومتر و مساحت سطح ویژه ۴۰ (m^2/g) از شرکت نوترینو تهیه شدند. اگزالیک اسید، سدیم هیدروکسید، کلرید نیکل ۶ آبه ($NiCl_2.6H_2O$) و سدیم کلرید از شرکت مرک خریداری شدند. مخلوط رنگی شامل رنگزاهای مالاشیت سبز و اسید

1. Dimensionally Stable Anodes

2. Chemical vapor deposition
3. Electrophoretic Deposition
4. Malachite Green
5. Acid Red 33
6. Acid Yellow 3
7. Reactive Orange 7
8. Field Emission Scanning Electron Microscopy
9. Energy Dispersive x-ray Spectroscopy
10. Partial Least Squares

زرد۳ (سیگما آلدریچ) و اسید قرمز ۳۳ و راکتیو نارنجی ۷ (با خلوص بیش از ٪۹۹ ، شرکت الوان ثابت همدان) به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد. فرمول و جرم ملکولی رنگزا ها در جدول ۱ شرح داده شده است. حلال دی متیل فرمامید (DMF)[1] (کارلو ، فرانسه) برای تهیه محلول پوشش دهی و آب دوبار تقطیر برای تهیه مخلوط رنگی استفاده شد.

جدول ۱ - فرمول و جرم ملکولی رنگزا ها

جرم ملکولی (g/mol)	فرمول ملکولی	نام رنگزا
۹۲۷/۰۱	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$	مالاشیت سبز
۵۷۹/۴۹	$C_{18}H_9NNa_3O_{11}S_3$	اسید زرد ۳
۴۶۹/۴۴	$C_{16}H_{11}N_3Na_2O_7S_2$	اسید قرمز ۳۳
۶۱۷/۵۳	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	راکتیو نارنجی ۷

روش تهیه الکترود

بستر تیتانیوم در ابعاد ۰/۵ mm × ۲۰ mm × ۲۰ mm برای تهیه الکترود، برش داده شد. الکترود تهیه شده پیش از مرحله لایه نشانی، ابتدا در محلول سدیم هیدروکسید به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در محلول اگزالیک اسید ٪۱۰ (W/V) در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲ ساعت جهت از بین بردن آلودگی ها و چربی زدایی جوشانده شد. الکترود مذکور پس از هر مرحله در حمام التراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه شست و شو داده شد.

برای لایه نشانی به روش الکتروفورتیک، محلول حاوی نانوذرات اکسید روی در حلال دی متیل فرمامید با غلظت ۰/۶ mg/mL و مقدار ناچیزی کلرید نیکل (به منظور لایه نشانی سریع تر) تهیه وسپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت التراسونیک قرار گرفت. دو الکترود تیتانیوم یکی به عنوان کاتد و دیگری به عنوان آند در سوسپانسیون تهیه شده قرار داده شد. در اثر اعمال ولتاژ در مدت زمان مشخص، پوششی از نانو ذرات ZnO، روی سطح تیتانیوم تشکیل شد. الکترود پوشش داده شده پس از خشک شدن در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت، برای چسبندگی بیشتر پوشش، درون کوره نیز قرار داده شد.

حذف الکتروشیمیایی رنگزا ها از مخلوط رنگی

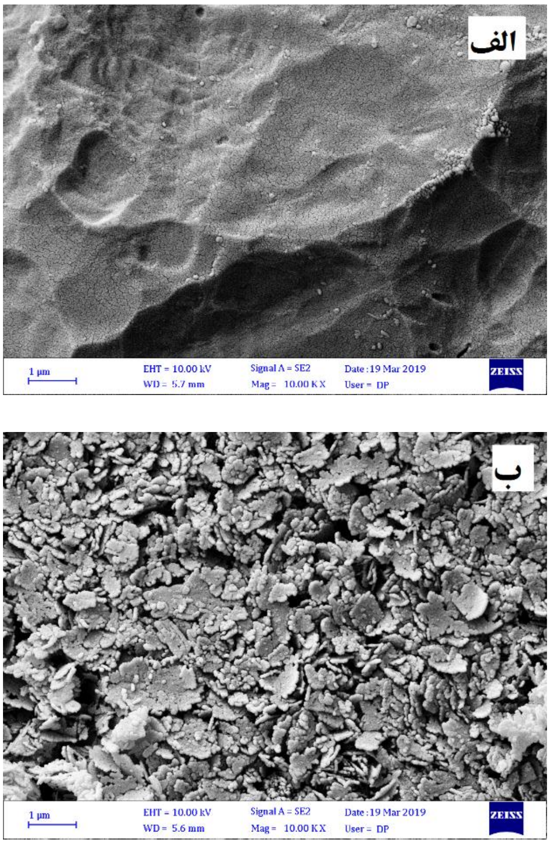
مخلوط رنگی با غلظت مشخص از رنگزا ها شامل مالاشیت سبز (۳ mg/L)، اسید زرد ۳ (۱۰ mg/L)، اسید قرمز ۳۳ (mg/L ۲۵) و راکتیو نارنجی ۷ (۲۵ mg/L) تهیه شده که تمام این رنگزاها در محدوده خطی قانون بیر لامبرت دارای جذب می باشند، سپس مقدار ۱ g/L نمک سدیم کلرید به مخلوط اضافه شده و از آن به عنوان نمونه آلاینده استفاده شد. برای ارزیابی الکترود Ti/ZnO، از این الکترود به عنوان آند به همراه استیل ضد زنگ در ابعاد ۶۰mm× ۳۰mm به عنوان کاتد با فاصله cm ۱ برای رنگبری مخلوط نمونه استفاده شد. طی حذف، در زمان های مختلف نمونه برداری شده و نمونه ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر بررسی شده و با روش PLS میزان حذف هر رنگزا محاسبه شد.

نتایج و بحث

مورفولوژی الکترود تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید روی

تصاویر FE-SEM سطوح Ti و Ti-ZnO در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی تصاویر نشان می دهد که لایه نشانی به طور کامل صورت گرفته و سطح تیتانیوم اصلاح شده است. همچنین از مقایسه تصاویر مشخص است که نانو ذراتZnO به طور یکنواخت سطح تیتانیوم را پوشش داده و یک سطح متخلخل و فعال برای واکنش های الکتروشیمیایی ایجاد کردند[۱۰].

[1]. Dimethylformamide

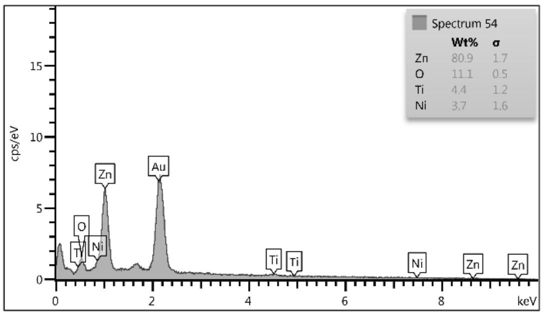


شکل ۱- تصاویر FE-SEM سطح الکترود ، (الف) تیتانیوم (Ti) ، (ب) تیتانیوم پوشش داده شده با نانو ذرات اکسید روی به روش EPD

نمودار طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) برای تعیین درصد عناصر موجود در سطح الکترود Ti/ZnO در شکل۲ نشان دادهشده است. پیک های مربوط به عناصر Zn و O در نمودار EDS نشان دهنده حضور نانو ذرات اکسید روی و پیک Au مربوط به پوشش طلا جهت آماده سازی الکترود برای گرفتن تصاویر FESEM می باشد.

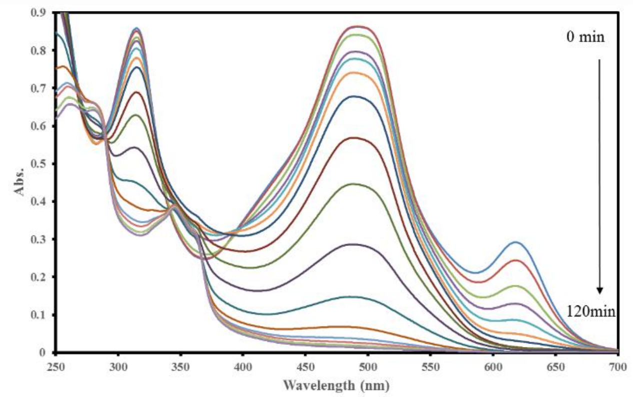
حذف مواد رنگزا با استفاده از الکترود Ti/ZnO و بررسی میزان حذف با استفاده از روش PLS

فرآیند حذف مواد رنگزا از مخلوط رنگی توسط الکترود Ti/ZnO تحت جریان ۰/۰۱ آمپر به مدت ۲ ساعت صورت گرفت که راندمان حذف رنگزا ها به ترتیب ۸۴/۰۶، ۷۹/۱۹، ۹۳/۵۳ و ۹۴/۲۸ درصد برای مالاشیت سبز، اسید زرد ۳، اسید قرمز ۳۳ و راکتیو نارنجی ۷ بدست آمد.

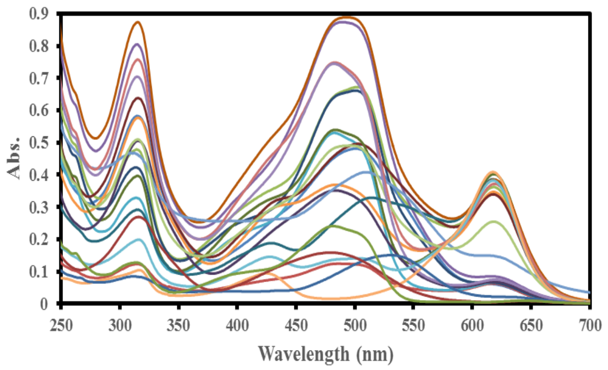


شکل ۲- نمودار EDS الکترودTi/ZO

الکترود Ti در مقایسه با الکترودTi/ZnO برای رسیدن به جریان ۰/۰۱ ، نیاز به اعمال ولتاژ بالا و مصرف انرژی زیادی دارد که پس از مدت کوتاهی منجر به غیر فعال شدن سطح آند خواهد شد. در الکترود Ti/ZnO، نانو ذرات ZnO مانع از غیر فعال شدن سطح الکترود شده و همچنین باعث افزایش رسانایی و سطح فعال بیشتر الکترود گردیده، که همین امر موجب کارایی بیشتر الکترود Ti/ZnO نسبت به الکترود Ti در حذف رنگزا ها می شود. از آنالیز داده ها به وسیله PLS، پارامتر آماری R^2 برای نمایش اعتبار کالیبراسیون، برای تمامی رنگزا ها بیش از ۰/۹۹ بود که حاکی از انطباق خوب مقادیر آزمایشگاهی و تجربی می باشد. همچنین طیف های مربوط به حذف مواد رنگزا از مخلوط رنگی در زمان های مختلف در شکل ۳ (الف) و طیف های مربوط کالیبراسیون رنگزا ها در شکل ۳ (ب) آورده شده است، که حذف رنگزا ها توسط الکترود Ti/ZnO به خوبی قابل مشاهده می باشد[۱۰].



شکل ۳ (الف)- طیف های مربوط به حذف مواد رنگزا از مخلوط رنگی در زمان های مختلف



شکل ۳ (ب)- طیف های مربوط کالیبراسیون رنگزا ها

تقدیر و تشکر

نویسندگان محترم از دانشگاه سمنان، برای پشتیبانی مالی و سایر حمایت ها تشکر می کنند.

منابع

1. Xu, M., et al., Preparation and characterization of Fe-Ce co-doped Ti/TiO 2 NTs/PbO 2 nanocomposite electrodes for efficient electrocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Electroanal. Chem*.**2018**. 823: p. 193-202.

2. Ama, O. and O.J.I.J.N.M.E. Arotiba, Synthesis, characterisation and photoelectrochemical studies of Graphite/Zinc Oxide Nanocomposites with the application exfoliated electrodes for the degradation of methylene blue, *J. Nano Med & Eng.* **2017**. 2(8): p. 145-151.

3. Nidheesh, P., M. Zhou, and M.A.J.C. Oturan, An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*.**2018**. 197: p. 210-227.

4. Song, S., et al., Electrochemical degradation of azo dye CI Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO2–Sb/PbO2 electrodes, *Electrochim. Acta.* **2010**. 55(11): p. 3606-3613.

5. Elaissaoui, I., et al., Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO2 anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye. *Chemosphere*, **2019**. 217: p. 26-34.

6. Muzvidziwa, T., et al., Electrodeposition of zinc oxide nanoparticles on multiwalled carbon nanotube-modified electrode for determination of caffeine in wastewater effluent. *In.J. Environ. Anal. Chem*, **2017**. 97(7): p. 623-636.

7. Hossein-Babaei, F., M. Ghalamboran, and E. Yousefiazari, Electrophoretic deposition of ZnO on highly oriented pyrolytic graphite substrates. *Mater. Lett.s*, **2017**. 209: p. 404-407.

8. Verde, M., et al., Electrophoretic Deposition of Transparent ZnO Thin Films from Highly Stabilized Colloidal Suspensions. *J. Colloid Interface Sci*., **2012**. 373(1): p. 27-33.

9. İpeksaç, T., F. Kaya, and C. Kaya, Hydrothermal synthesis of Zinc oxide (ZnO) nanotubes and its electrophoretic deposition on nickel filter. *Mate Lett*, **2013**. 100: p. 11-14.

10. Zhang, C., et al., Degradation of perfluorinated compounds in wastewater treatment plant effluents by electrochemical oxidation with Nano-ZnO coated electrodes. *J. Mol Liq*, **2016**. 221: p. 1145-1150.

Simultaneous removal of some dyes using advanced electrochemical oxidation method: Multivariate calibration (PLS) method

Fatemeh Mahmoudian, Farideh Nabidazeh Chianeh* and S. Maryam Sajjadi

Faculty of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran

Abstract:

One of the main current worldwide concerns is the growth of water pollution by organic compounds arising from many industrial, agricultural and urban human activities. Most of these compounds, especially dyes, are persistent organic pollutants that are very resistant to conventional treatment methods. Therefore, wastewater treatment is a very important issue. In the present study, ZnO nanoparticles were coated on a titanium electrode by an electrophoretic deposition method and examined by Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). Modified electrode, as an anode, was used for the simultaneous removal of Malachite Green, Acid Yellow 3, Acid Red 33 and Reactive Orange 7 through the advanced electrochemical oxidation process. Color removal efficiencies in dye mixture including Malachite Green, Acid Yellow 3, Acid Red 33 and Reactive Orange 7 were 84.06, 79.19, 93.53, and 94.28 % respectively, which was obtained using multivariate calibration (partial least squares).

Keywords: Ti/ZnO electrode; Electrophoretic deposition; Dye; Multivariate calibration

*Corresponding author: Nabizadeh@semnan.ac.ir

حذف آلاینده دارویی با روش اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی

فائزه عبداله پور ملاحاجلو، فریده نبی زاده چیانه *، علیرضا اصغری
دانشکده شیمی – دانشگاه سمنان

چکیده

در این مقاله، الکترود تیتانیومی پوشش داده شده با نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم-اکسید مس(Ti/TiO_2-CuO) با روش لا یه نشانی الکتروفورتیک برای تصفیه پساب حاوی آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین تهیه شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) برای تعیین مرفولوژی سطح الکترود مورد استفاده قرار گرفتند. از الکترودTi/TiO_2-CuO تهیه شده به عنوان آند درفرآیند تصفیه‌ی اکسایش پیشرفته‌ی الکتروشیمیایی برای حذف، از آنتی بیوتیک CIP به عنوان آلاینده نمونه استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که راندمان حذف آلاینده پس از ۱۲۰ دقیقه ۷۶ درصد بدست آمد.

واژه های کلیدی: *سیپروفلوکساسین،لا یه نشانی الکتروفورتیک،TiO_2-CuO، اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی*

مقدمه

یکی از نگرانی های اصلی جوامع امروزی حفظ کیفیت منابع آب به حساب می‌آید. اکثرآلاینده‌ها در برابر فرآیندهای بیولوژیکی و شیمیایی مقاوم هستند، که وجود این ترکیبات در محیط‌زیست و منابع آبی باعث به خطر افتادن سلامتی موجودات زنده به ویژه انسان‌ها می گردند. داروها،گروهی از مواد شیمیایی و زیست فعال هستند که در انسانها و حیوانات برای پیشگیری و درمان بیماری استفاده می‌شوند. در طی سالیان اخیر، حضور داروها در منابع آب به عنوان یک مسئله زیست محیطی نگران کننده مطرح شده است. این ترکیبات شبه مقاوم می توانند در درازمدت اثرات منفی برروی موجودات زنده بگذارند. دارو ها از منابع مختلف از جمله پساب شهری، بیمارستان‌ها، پساب کشاورزی و پساب صنعتی وارد منابع آبی می شوند[۱]. امروزه، یکی از داروهایی که به طور گسترده مورد پژوهش قرار گرفته است آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (CIP) می‌باشد.

* نویسنده مسئول: Nabizadeh@semnan.ac.ir

1.Ciprofloxacin(CIP)

CIP، یک آنتی‌بیوتیک مؤثر علیه باکتری های گرم مثبت وگرم‌منفی می‌باشد و برای درمان بیماری‌های تیفوئید و لژیونرمورداستفاده قرارمی‌گیرد. همچنین به دلیل خطرات متعددی که برروی سلامت انسان و موجودات زنده می‌گذارد حذف این آلاینده از محیط توصیه می‌شود [۲].

هدف اصلی در تصفیه آب ، حذف کامل آلاینده های آلی با روش ساده و مقرون به صرفه می باشد. بنابراین، انتخاب روش مناسب برای حذف و تخریب دارو بسیار مهم است.

انواع روش های تصفیه آب و پساب شامل: روش‌های فیزیکو شیمیایی، شیمیایی، میکروبیولوژیکی، تجزیه آنزیمی، اکسایش پیشرفته و الکتروشیمیایی می باشند. فرآیند اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی (EAOPs)[۲] ، یکی از روش‌های نوین تصفیه آب و پساب به منظور حذف آلاینده‌های موجود در پساب به حساب می‌آیند [۳]. از مزایای این روش می توان به بهره برداری آسان،کاربردی بودن، بازده تخریب بالا، عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته و حجم بسیار کم لجن تولیدی اشاره نمود [۴، ۵]. بازده حذف آلاینده در فرآیند اکسایش به شدت به نوع آند و پوشش آن بستگی دارد. بنابراین تهیه آندهایی با فعالیت کاتالیستی بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا و مقرون به صرفه بودن، بسیار حائز اهمیت است [۶]. در سال های اخیر تلاش‌های متعددی برای اصلاح کارهای الکترونیکی و اپتیکی از TiO_2 با خواص بهتر انجام شده است. نانوذره TiO_2 یک نیمه رسانای نوع n، با باندگپ ۳/۲ev-۳، دارای ثبات حرارتی، سختی نسبتاً بالا، دارای عملکرد نسبتاً ارزان و عمر طولانی می‌باشد. همچنین نانوذره‌های TiO_2، پتانسیل زیادی برای کاربرد در زمینه هایی از جمله تصفیه آب، سنسورها و پوشش های محافظتی ضد خوردگی دارند [۷-۱۱]. اما از آنجاکه TiO_2 بازده عملیاتی پایینی دارد، به تنهایی برای اصلاح سطح مناسب نیست، به همین جهت برای کارایی بهتردر فرآیند تصفیه‌آب و بسیاری‌دیگر از واکنشهای اکسایش، اضافه کردن نانوذره CuO به TiO_2 پیشنهاد می‌شود[۱۱]. نانوذره‌ی CuO یک نیمه رسانای نوع p ، با باندگپ ۱/۹ev-۱/۲و هزینه عملیاتی پایین می‌باشد [۱۲].

روش های متعددی برای پوشش دهی مواد روی سطح الکترود وجود دارد از قبیل: تجزیه حرارتی شیمیایی، فیلتراسیون، سل ژل، اسپری کردن و روش لایه نشانی الکتروفورتیک (EPD)[۳]. روش EPD به علت هزینه کم، قابلیت انعطاف پذیری بالا و سادگی‌عمل مورد توجه قرار گرفته‌است [۹]؛ همچنین EPD یک روش بسیار مناسب برای‌پوشش دهی‌نانوذرات می‌باشد.

در پژوهش حاضر الکترود نانوکامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO به روش EPD تهیه شد و با FESEM و EDS مورفولوژی سطح و ترکیبات عناصر موجود بررسی گردید. به منظور بررسی کارایی الکترود تهیه شده، ازآن، به عنوان آند در حذف آلاینده CIP استفاده شد.

بخش تجربی

مواد مصرفی

مواد نانو ساختار TiO_2 با خلوص۹۹/۹٪ ، اندازه ۲۰ نانومتر، مساحت سطح ویژه‌ی بیشتر ازm^2/g ۲۰۰ می‌باشند و نیز نانو ذرات CuO با خلوص ۹۹٪، اندازه کمتراز۵۰ نانومتر و مساحت سطح ویژه بیشتر از m^2/g ۸۰ ، از نوترینو (Neutrino) خریداری شدند. اگزالیک‌اسید،کلریدنیکل ۶ آبه ($NiCl_2.6H_2O$) و سدیم‌کلرید از شرکت مرک تهیه شدند. داروی CIP تهیه شده از شرکت کیمیا دارو، به عنوان آلاینده نمونه، حلال دی متیل فرمامید (DMF)[۴] به عنوان حلال جهت دیسپرس کردن نانو ذرات و سوسپانسیون پوشش دهی و از آب دوبار تقطیر برای تهیه محلول آبی آنتی بیوتیک CIP استفاده شد.

روش تهیه الکترود

ورق‌های تیتانیوم در ابعاد ۲cm ×۲cm برای تهیه الکترود، برش داده شدند. پیش از لایه‌نشانی الکترود، به منظور تمیز کردن

2. Electrochemical advanced oxidation process (EAOPs)

سطح الکترود از آلودگی‌ها در محلول اگزالیک اسید در دمای ۱۰۰درجه به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. در مرحله بعد الکترود مذکور درون بشر حاوی آب ۲ بار تقطیر به مدت ۱۵دقیقه در حمام التراسونیک شست و شو داده شد. در این راستا، برای پوشش دهی الکترود Ti/TiO_2-CuO با روش EPD سوسپانسیونی حاوی نانوذرات TiO_2وCuO با غلظت های ۰/۰۲ و ۰/۰۱ در DMF تهیه شد. همچنین مقدار کمی کلرید نیکل جهت دیسپرس کردن سوسپانسیون اضافه شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک(Elmasonic) قرار داده شد. *پس از تهیه‌ی* سوسپانسیون از دو الکترود تیتانیوم یکی به عنوان کاتد (substrate) و دیگری به عنوان آند استفاده کردند. الکترودها به صورت عمودی در فاصله‌ی ۱ cm از هم قرار گرفتند. در اثر اعمال ولتاژ ۴۵ v با استفاده از دستگاه (DC power,model=33023) یک پوشش یکنواخت از نانوکامپوزیت Ti/TiO_2-CuO تشکیل شد. الکترود تهیه شده را جهت زدودن حلال و ایجاد چسبندگی، به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس داخل کوره گذاشته شد.

حذف آلاینده CIP

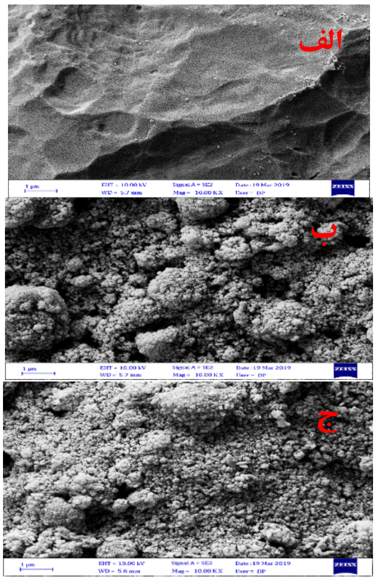
الکترود نانوکامپوزیتی Ti/TiO2-CuO با روش EPDپوشش داده شد. از الکترود اصلاح شده و استیل ضد زنگ به ترتیب به عنوان آند و کاتد در فرایند حذف آلاینده CIP استفاده شد. برای این کار یک محلول آبی با غلظت ۱۰ ppmتهیه شد. طی فرآیند حذف، اعمال ولتاژ ۳/۶ ولت از طریق منبع تغذیه (micro, model=pw-3033R) انجام شد، و در فواصل زمانی مختلف، از محلول پساب CIP نمونه گیری صورت گرفت و طیف جذبی نمونه با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Visمدل (SHIMADVUV) بدست آمد. با توجه به معادله زیر می‌توان درصد حذف آلاینده CIP در زمان‌های مختلف را به دست آورد.

$CR\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$ که در این عبارت A_0 برابر با جذب اولیه و A_t برابر با جذب در زمان مشخص می‌باشد.

نتایج و بحث

بررسی مورفولوژی و ویژگی میکرو ساختاری الکترود Ti/TiO_2

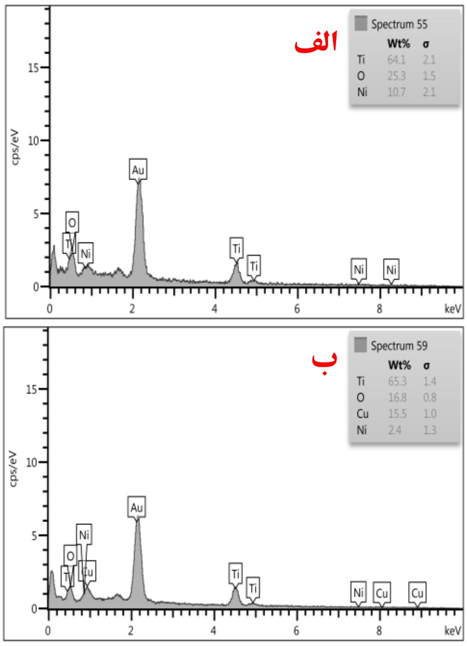
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای ، بستر الکترودهای Ti، Ti/TiO_2 و Ti/TiO_2-CuO را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصاویر FESEM از سطح الکترود ، (الف) Ti و (ب) Ti/TiO_2 (ج Ti/TiO_2-CuO

همانطور که از شکل۱ (الف) مشخص است سطح بستر Ti دارای تخلخل‌هایی است. ظاهر متخلخل در سطح این بستر به علت شست و شو با اگزالیک اسید می باشدکه منجر به چسبندگی می‌شود. با توجه به شکل ۱ (ب) زمانی که بستر Ti با نانو ذره TiO_2 پوشش داده شد یک ساختار متخلخل‌تر با پوششی از TiO_2 ایجاد می‌کند که بسیار مناسب است ولی ذرات TiO_2 روی بستر Ti به صورت ذرات درشت،کروی و ناهموار هستند و پس از مدت زمان کوتاهی در طی فرآیند حذف آلاینده، الکترود پایداری خود را از دست می‌دهد. شکل۱ (ج) نشان می‌دهدکه اضافه‌کردن نانوذرات CuO، برخلاف TiO_2که اندازه‌ای درشت و ناهمواری دارند، باعث می

شودکه، نانوکامپوزیت TiO_2-CuO منظم تری روی بستر قرار گیرد و سطح فعال الکترود افزایش پیدا کند. در نتیجه، الکترود Ti/TiO_2-CuOعملکرد بهتری‌در فرآیندEAOPs و شکافت آب برای تولید$^{\circ}$OH و گونه های فعال اکسیژن را از خود نشان می‌دهد [۵,۷,۱۳]. شکل ۲ (الف) طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) را برای Ti/TiO_2 مورد بررسی قرارداده است. تجزیه و تحلیل طیف سنجی از ترکیب عناصر نشان می دهد که درصدهای وزنی در سطح الکترود به ترتیب برا ی Ti، O و Ni به صورت ۶۴/۱ ، ۲۵/۳ ، ۱۰/۷می باشند. شکل ۲(ب) EDS الکترود نانوکامپوزیت Ti/TiO_2-CuO را نشان می دهد. براساس شکل درصدهای وزنی Ti، Cu ، O و Ni به ترتیب ۶۵/۳، ۱۶/۸، ۱۵/۵و ۲/۴ می باشند. پیک مربوط به پوشش طلا در هر دو شکل جهت آماده‌سازی الکترود برای گرفتن تصاویر FESEM قابل مشاهده است [۱۵].

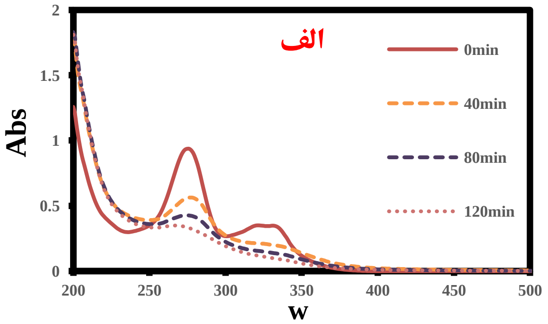


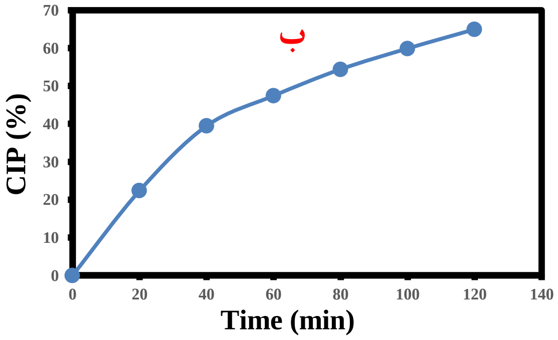
شکل ۲- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) الف) Ti/TiO_2و ب) Ti/TiO_2-CuO

که این نتایج نسبت ۱:۲ TiO_2 به CuO را در نانوکامپوزیت Ti/TiO_2-CuO تایید می کند.

حذف آلاینده‌ی CIP با استفاده از الکترود Ti/TiO_2-CuO

آزمایشی با شرایط یکسان برای سه الکترود Ti، Ti/TiO_2 ، Ti/TiO_2-CuO طراحی شد. مشخص گردیدکه سطح الکترود Ti در محلول حاوی CIP با اعمال ولتاژ معین بعد از مدت زمان کوتاهی اکسید، غیرفعال و غیرقابل استفاده می گردد. همچنین TiO_2 دراثراعمال ولتاژ بعد از گذشت مدت زمان کوتاهی پایداری خود را از دست داده و پوشش TiO_2 از سطح الکترود شروع به ریختن می‌کند؛ بنابراین دو الکترود ذکر شده برای حذف آلاینده مناسب نیستند. برخلاف الکترودهای Ti وTi/TiO_2، الکترود نانوکامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO عملکرد خیلی بهتر و بالاتری در حذف‌آلایندهCIP دارد. نتایج نشان می دهد، حضور نانو ذرات CuO باعث پایداری بهتر، رسانایی بالاتر و چسبندگی بیش‌تر الکترود نانوکامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO شده است. نتایج راندمان حذف CIP در شکل (الف) و(ب) مشهود است . همانطور که در شکل قابل مشاهده است، با گذشت زمان درصد حذف آنتی بیوتیک CIP افزایش پیدا می‌کند و تقریبا ۷۶ درصد از آلاینده CIP بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه توسط الکترود نانو کامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO حذف می‌شود.





شکل ۳- (الف) طیف UV-Vis مربوط به حذف CIP ، (ب) راندمان حذف CIP

حذف، آنتی بیوتیک CIP از الکترود نانوکامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO از طریق فرآیند اکسایش غیر مستقیم الکتروشیمیایی به صورت زیر انجام می گیرد.

$$M + H_2O \longrightarrow M\,(OH^{\circ}) + H^{+} + e^{-} \quad (۱)$$

$$M\,(OH^{\circ}) + CIP \longrightarrow M + CO_2 + H_2O \quad (۲)$$

طبق‌واکنش(۱) رادیکال هیدروکسیل(OH°) به آلاینده CIP حمله می کند و منجر به شکست آلاینده و تخریب به ترکیبات سازنده می‌گردد .اگر یک فرآیند حذف مناسب را در نظر بگیریم می توان مطابق واکنش(۲)آلاینده CIP را به کربن دی اکسید، آب و ترکیبات معدنی تبدیل کرد.

نتیجه گیری

الکترود نانوکامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO با استفاده از روش EPD تهیه شد. نتایج حاصل از FESEM و EDS نشان داد که الکترود نانو کامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO یک سطح فعال و متخلخل روی سطح Ti ایجاد می‌کند و نسبت به دو الکترود Ti و Ti/TiO_2 پایدارتر و پوشش چسبنده‌تری دارد که به دلیل حضور نانوذرات CuO می‌باشد. حذف آلاینده CIP به منظور بررسی کارایی الکترود با آند Ti/TiO_2-CuO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد،که میزان حذف ۷۶ ٪ از آلاینده CIP درطی زمان ۱۲۰ دقیقه به دست می‌آید. می‌توان نتیجه گرفت که الکترود نانو کامپوزیتی Ti/TiO_2-CuO می‌تواند به عنوان یک آند نویدبخش در تصفیه آلاینده‌های آلی با روش EAOPs ، مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان محترم، از حمایت‌های مالی دانشگاه سمنان نهایت تقدیر و تشکر را دارند.

منابع

[1] Zaghdoudi M, Fourcade F, Soutrel I, Floner D, Amrane A, Maghraoui-Meherzi H, et al. Direct and indirect electrochemical reduction prior to a biological treatment for dimetridazole removal. *J HAZARD MATER*.**2017**;335:10-7.

[2] Weller MF, Roma MJ, Wentzell SL. Removal of ciprofloxacin from water using adsorption, UV photolysis and UV/H2O2 degradation. **2011**.

[3] Martínez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. Applied Catalysis B: Environmental. **2009;**87:105-45.

[4] Li L, Huang Z, Fan X, Zhang Z, Dou R, Wen S, et al. Preparation and characterization of a Pd modified Ti/SnO2-Sb anode and its electrochemical degradation of Ni-EDTA. *Electrochimica Acta*. **2017;**231:354-62.

[5] Moreira FC, Boaventura RA, Brillas E, Vilar VJ. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *APPL CATAL B-ENVIRON*. **2017;**202:217-61.

[6] Soni BD, Ruparelia JP. Decolourization and mineralization of Reactive black-5 with transition metal oxide coated electrodes by electrochemical oxidation. Procedia Engineering. **2013**;51:335-41.

[7] Luna AL, Valenzuela MA, Colbeau-Justin C, Vázquez P, Rodriguez JL, Avendaño JR, et al. Photocatalytic degradation of gallic acid over CuOTiO2 composites under UV/Vis LEDs irradiation. *Applied Catalysis A: General*. **2016;**521:140-8.

[8] Khaki MRD, Shafeeyan MS, Raman AAA, Daud WMAW. Application of doped photocatalysts for

organic pollutant degradation-A review. *J ENVIRON MANAGE*. **2017**;198:78-94.

[9] Cabanas-Polo S, Boccaccini AR. Electrophoretic deposition of nanoscale TiO2: technology and applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016;**36:265-83.

[10] Momeni MM, Ghayeb Y, Ghonchegi Z. Fabrication and characterization of copper doped TiO2 nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-lightphotocatalyst.*CERAMINT*.**2015;**41:873541

[11] Ajmal A, Majeed I, Malik R, Iqbal M, Nadeem MA, Hussain I, et al. Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu2O-CuO/TiO2 anatase powders. *Appl Surf Sci*. **2016;**4:2138-46.

[12] Li Z, Qu Y, He G, Humayun M, Chen S, Jing L. Enhanced visible-light activities for PEC water reduction of CuO nanoplates by coupling with anatase TiO2 and mechanism. *Appl Surf Sci***.2015;**351:681-5**.**

[13] Yue H, Xue L, Chen F. Efficiently electrochemical removal of nitrite contamination with stable RuO2-TiO2/Ti electrodes *APPL CATAL B-ENVIRON*.. **2017;** 206:683-91

Removal of drug pollutant by Advanced Electrochemical Oxidation

Faeze Abdollahpour Mollahajlou, Farideh Nabizadeh Chianeh*, Alireza Asghari

Departman of Chemistry , Semnan Univercity

Abstract*:*

In this paper, a titanium electrode coated with TiO_2-CuO nanocomposite (Ti/TiO_2-CuO) was prepared by electrophoretic deposition method to treat the effluent containing ciprofloxacin. Field scanning electron microscopy (FESEM), X-ray energy dispersive spectrometry (EDS) were used to characterize the electrode surface. The prepared electrode was used as an anode in an advanced electrochemical oxidation treatment process for removal of CIP antibiotics as a model drug pollutant. The results showed that the CIP removal efficiency was 76% after 120 minutes.

Keywords: Ciprofloxacin; Electrophoretic deposition; Ti/TiO_2-CuO; Electrochemical advanced oxidation processes

*Corresponding author: Nabizadeh@semnan.ac.ir

مدل سازی و بهینه سازی عملکرد زئولیت کلینوپیتولیلایت اصلاح شده در جذب رنگ کریستال بنفش

ملیحه سرآبادان[1]، سید مهدی موسوی[2]*، حدیث بشیری[1]

۱- ایران ،کاشان ،دانشگاه کاشان ،دانشکده شیمی ،گروه شیمی فیزیک

۲- ایران ،کاشان ،دانشگاه کاشان ،دانشکده شیمی ،گروه شیمی کاربردی

چکیده

در این تحقیق، حذف رنگ سمی کریستال بنفش با جاذب ارزان قیمت زئولیت طبیعی اصلاح شده با برخی سورفکتانت ها مورد بررسی قرار گرفت . پارامترهای موثر در فرایند جذب مانندpH، دما و نسبت وزنی جذب شونده به جاذب بررسی شدند. تکنیک طراحی آزمایش و مدل‌سازی سطح پاسخ (RSM) برای طراحی آزمایشها و بهینه سازی شرایط آزمایش به کار گرفته شد. دقت وصحت مدل ایجاد شده توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادکه نسبت وزنی جذب شونده به جاذب به عنوان مؤثرترین متغیر در حذف رنگ است و همچنین تأثیر منفی روی درصد حذف رنگ دارد در حالیکهpH و دما تأثیر مثبت روی درصد حذف رنگ دارند. نتایج بهینه سازی فرایند جذب نشان دادکه در $pH = 11$ و دمای$55\ ^{\circ}C$ و نسبت جذب شونده به جاذب $0.42\ gr/gr$ بیشترین درصد حذف رنگ (99.99%) به دست خواهد آمد.

واژه های کلیدی: *جذب، زئولیت طبیعی، کریستال بنفش، مدل‌سازی سطح پاسخ*

مقدمه

فاضلابها ممکن است حاوی آلاینده های زیادی از قبیل رنگهای سمی و خطرناک باشند که می توانند موجب زیانهای اکولوژیکی و زیست محیطی فراوانی گردند. رنگ کریستال بنفش با توجه به کاربردهای زیادی که در انواع صنایع و پزشکی و نساجی و غیره دارد به طور وسیعی استفاده می‌شود. رهاسازی این رنگ در آب‌های محیطی می‌تواند برای سلامت زندگی انسان ها و حیوانات مضر و خطرناک باشد. بنابراین موضوع حذف این رنگ از فاضلاب و آب‌های طبیعی بسیار مهم و مورد توجه بسیاری از محققان از دهههای گذشته تا اکنون بوده است[1]. تاکنون جاذب‌های فراوانی اعم از طبیعی و سنتزی برای حذف این رنگ از محلول‌های آبی بکار رفته‌اند[2]. زئولیتها، آلومینوسیلیکاتهای معدنی کریستالی و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با شبکه سه بعدی هستند. بطورکلی عواملی نظیرساختمان، بافت، ترکیب شیمیایی و نیز ارزش اقتصادی زئولیت های طبیعی و فرمهای اصلاح شده، آنها را منابع بالقوهای در زمینه های گوناگون ساخته است. ظرفیت زیاد ز ئولیتها در جذب آلاینده های کاتیونی زمینه استفاده از آنها را در فر آیندهای تصفیه آب و فاضلاب گسترش داده است. ارزان بودن، بی خطر بودن برای خاک و محیط زیست و راندمان بالا

* نویسنده مسئول: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

در حذف آلاینده ها می تواند از جمله موارد با اهمیت در انتخاب این کانی طبیعی بعنوان تصفیه کننده آبهای آلوده و فاضلابها در ایران به شمار آید[۳]. طراحی آزمایشها مطالعه و بررسی توأم چندین متغیر فرایند می‌باشد. با ترکیب کردن چندین متغیر در یک مطالعه به جای انجام مطالعات مجزا برای هر یک از آنها تعداد آزمایشات مورد نیاز به میزان قابل توجهی کاهش یافته و در نتیجه درک بهتری در مورد فرایند حاصل می‌گردد و همچنین از نظر زمان و هزینه به صرفه تر است [۴] . امروزه طراحی آزمایشها در مطالعه و بررسی سیستماتیک متغیرهای فرایند و محصولات و مطالعهٔ اثر آنها روی کیفیت محصول، کاربرد گسترده‌ای دارد.

بخش تجربی

خالص سازی زئولیت طبیعی

نمونه زئولیت طبیعی از شهر سمنان تهیه شد و سایز ذرات آن در حد نانومتر و میکرومتر بود. برای خالص سازی زئولیت قبل از انجام آزمایشات جذب، ابتدا ۱۰ گرم از نمونه زئولیت در ۵۰۰ میلی لیتر در آب دوبار یونیزه شده قرار می‌گیرد سپس داخل شیکر در ۱۳۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت در دمای°C ۲۵ قرار می‌گیرد. سپس نتیجه آن فیلتر شده و چندین بار با آب دو بار یونیزه شده شسته می شود تا عاری ازگردو غبار و ناخالصی ها شود. در پایان در یک آون در دمایK ۳۷۳ خشک می شود تا برای آزمایشات جذب آماده شود. رنگ کریستال بنفش از ایران تهیه شد و بدون خالص سازی در تهیه محلولها استفاده شد.

طراحی آزمایشها

طراحی آزمایشها با تکنیک مدل سازی سطح پاسخ انجام می شوند. در تکنیک مدل‌سازی سطح پاسخ ابتدا متغیرهای مؤثر در فرایند جذب رنگ شناسایی و بررسی می‌شوند و بر اساس این متغیرها و محدوده‌های تغییر آنها یک سری آزمایشات انجام می‌شوند که پس از انجام آن‌ها درصدهای حذف رنگ برای هر آزمایش بدست می‌آید.[۵] . در این تحقیق پارامترهای موثر در فرایند جذب pH (۱۱-۳)، دما (°C ۵۵ -۲۵) و نسبت وزنی جذب شونده به جاذب (۰.۵-۰.۱ گرم بر گرم) بودند.

آزمایشات جذب

آزمایشات جذب در ۲۰ ظرف ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتری با مقدار ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ کریستال بنفش(با غلظتهای مختلف) با ۲ گرم برلیتر از زئولیت خالص در pH و دماهای مختلف انجام شدند. محلولها به مدت ۲۴ ساعت در یک شیکر در۱۳۰ rpm قرار داده شدند و پس از رسیدن به حالت تعادل محلولها به سرعت فیلتر شدند. غلظت رنگ باقیمانده در محلولها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-visible در ماکزیمم طول موج برای رنگ کریستال بنفش (۵۹۰ nm) تعیین شدند. مقدار رنگ جذب شده در حالت تعادل q_e و درصد حذف رنگ

R% به وسیله روابط زیر بدست می آیند:

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

که C_t, C_0, C_e غلظتهای رنگ در هر زمان، درحالت اولیه و درحالت تعادل هستند. W (گرم) جرم جاذب استفاده شده وV (میلی لیتر) حجم محلول است.

نتایج و بحث

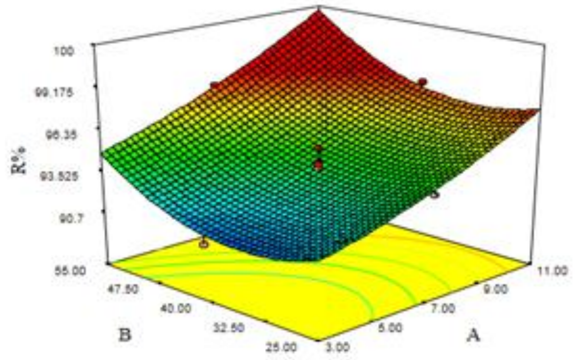
مدلسازی سطح پاسخ و آنالیز واریانس

آنالیز واریانس برای بررسی میزان تأثیر هر متغیر و همچنین تأثیر برهمکنش‌های متغیرها انجام می‌شود. این آنالیز تأثیرات مثبت و منفی متغیرها، مؤثرترین متغیر در حذف رنگ و همچنین میزان دقت و صحت مدل مورد نظر را نشان می‌دهد. در این تحقیق مقادیر۰.۰۰۰۱= p-value و f-value=۲۳.۳۷ و همچنین مقدار R^2=۰.۹۵۴۶ نشان دادند که مدل بکار رفته برای طراحی آزمایشها مدل مناسبی است و همچنین نتایج آنالیز واریانس نشان دادکه در میان متغیرهای بررسی شده نسبت وزنی جذب شونده به جاذب به عنوان مؤثرترین متغیر در حذف رنگ کریستال بنفش عمل کرده است و همچنین تأثیر منفی روی

درصد حذف رنگ دارد در حالیکهpH و دما تأثیر مثبت روی درصد حذف رنگ دارند.

منحنی های سه بعدی

منحنی های سه بعدی تأثیر برهمکنش متغیرهای مختلف را روی درصد حذف رنگ نشان می دهند. برای مثال شکل۱ اثر برهمکنش pH و دما را روی درصد حذف رنگ نشان می دهد و همانطور که مشاهده می شود pH و دما هر دو تأثیر مثبت روی درصد حذف رنگ دارند. در واقع با افزایش pH سایتهای جذب بار منفی تری خواهند داشت و تمایل رنگ کاتیونی برای نزدیک شدن به این سایتهای منفی بیشتر می شود. همچنین با افزایش دما نسبت بیشتری از مولکولهای رنگ به سایتهای خالی می روند و درنتیجه درصد حذف رنگ افزایش می یابد.



شکل۱- تأثیر برهمکنش pH (A) و دما (B) روی درصد حذف رنگ R%

بهینه سازی شرایط آزمایش

در ادامه این مدل شرایط آزمایش را بهینه‌سازی می‌کند، یعنی بهترین مقدار برای هر متغیر برای رسیدن به بیشترین بازده برای حذف رنگ را ارائه می دهد. نرم افزار طراحی آزمایش شرایطی با pH= ۱۰.۴۸ و دمایC° ۵۳ و نسبت وزنی جذب شونده به جاذب ۰.۴۲گرم برگرم را به عنوان شرایط بهینه برای به دست آوردن بیشترین درصد حذف رنگ ۹۹.۹۹٪ پیشنهاد داد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق زئولیت طبیعی به عنوان یه جاذب ارزان قیمت برای حذف رنگ کریستال بنفش از آب به کار رفت. تأثیرمتغیرهای pH و دما و نسبت وزنی جذب شونده به جاذب در درصد حذف رنگ بررسی شدند. طراحی آزمایشات با مدل سازی سطح پاسخ انجام پذیرفت. آنالیز واریانس برای بررسی دقت و صحت مدل انتخاب شده انجام شد و نتایج حاصل از آن نشان دادکه مدل مورد نظر مناسب است. بهینه سازی شرایط آزمایش انجام شد و مقادیر بهینه پارامترهای مؤثر در حذف رنگ (pH= ۱۰.۴۸ و دمایC° ۵۳ و نسبت وزنی جذب شونده به جاذب ۰.۴۲گرم برگرم) به دست آمدند. نتایج نشان دادند که نسبت وزنی جذب شونده به جاذب مؤثرترین متغیر در درصد حذف رنگ است و تأثیر منفی در حذف رنگ دارد در حالیکه pH و دما تأثیر مثبت روی درصد حذف رنگ دارند.

منابع

[1] G. K. Sarma, K. G. Bhattacharyya, Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension, *J. Environ. Manag*, **2016,** 171: 1-10.

[2] E. Alipanahpour, M. Ghaedi., A. Ghaedi, A. Asfaram, M. Jamshidi, M. Kumar Purkaitc, Application of artificial neural network and response surface methodology for the removal of crystal violet by zinc oxide nanorods loaded on activate carbon: kinetics and equilibrium study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*., **2015,** 61:1-11.

[3] N. A. Miranda, A. García, D. M. Lira, P. Sepúlveda, M. A. Rubio, D. Altbir, Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite:Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution *J. Hazard. Mater.*, **2016,** 301**:** 371-380.

[4] S. M. Mousavi, P. Nakhostin Panahi, Modeling and optimization of NH3 -SCR performance of MnO x / γ-alumina nanocatalysts by response surface methodology, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016,** 69: 68-77.

[5] A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, M. R. einejad, A. Goudarzi, M. Kumar Purkait, Response surface methodology approach for optimization of simultaneous dye and metal ion ultrasound-assisted adsorption onto Mn doped Fe3O4-NPs loaded on AC:

kinetic and isothermal studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2015,** 72: 1-12 .

Modeling and Optimization of Crystal Violet adsorption process using natural zeolite

Malihe Sarabadan[a], Seyed Mahdi Mousavi[b] and Hadis Bashiri[a]

[a] *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran*

Abstract:

In this study, the adsorption treatment of Crystal violet (CV) on natural zeolite as a low cost adsorbent was examined. Response surface methodology (RSM) was used for designing of experiments and optimizing of experiment conditions. The adsorption parameters were pH, temperature and adsorbate to adsorbent weight ratio. The accuracy of the generated model were investigated by the analysis of variance (ANOVA). Results revealed that the adsorbate to adsorbent weight ratio had the largest and negative effect on the dye removal efficiency and pH and temperature had the positive effects. The maximum dye removal efficiency (99.99%) was obtained at the pH of 11, temperature of 55°C and adsorbate to adsorbent weigh ratio of 0.42 g/g.

Keywords: Adsorption; Crystal violet; RSM; Optimization

*Corresponding author: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

زنگ زدایی بطری های پلی اتیلن ترفتالات رنگی با استفاده از اکسنده های متنوع

سید مهدی موسوی[۱]*، زهرا حیدریان[۱]

۱- ایران ،کاشان ،دانشگاه کاشان ،دانشکده شیمی ،گروه شیمی کاربردی

چکیده

پلی اتیلن ترفتالات (PET) با توجه به مقاومت حرارتی و مکانیکی بالا، مقاومت شیمیایی بالا، وضوح و پردازش پذیری بالا و همچنین قیمت مناسب، به عنوان یک پلیمری متعارف در صنایع غذایی و شیمیایی معرفی شده است. این موضوع باعث ورود پسماند های PET به جریان زباله های شهری و صنعتی شده است و در نتیجه موضوع بازیافت این پلیمر توجه همگان را به خود جلب نموده است. یکی از معضلات بازیافت این پلیمر، رنگ زدایی از آنها جهت نیاز بازار مصرف مجدد می باشد. در این تحقیق، رنگ زدایی بتری های پلی اتیلن ترفتالات رنگی توسط برخی اکسنده ها مانند هیدروژن پراکسید، اوره پراکسید در محیط های آبی و یا الکلی مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر رنگ زدایی این اکسنده ها در شرایط دمایی و زمانی متفاوت به صورت چشمی بر روی تکه های یکسان از بتری های سبز زنگ پلی اتیلن ترفتالات مشاهده و ثبت شد. همچنین وابستگی غلظت اکسنده و دما بر روی میزان رنگ زدایی مطالعه شد.

واژه های کلیدی: *پلی اتیلن ترفتالات، بازیافت، رنگ زدایی، هیدروژن پراکسید، اوره پراکسید،*

مقدمه

پلی اتیلن ترفتالات معروف ترین و پرمصرف ترین پلی استر گرمانرم خطی است. این بسپار از خانواده پلاستیک های مهندسی چند بعدی به شمار می آید و خواص مکانیکی و حرارتی عالی از خود بروز می دهد. نام این بسپار پلی اکسی اتیلن اکسی ترفتالویل است. البته، نام رایج این بسپار که بر اساس تکپارهای اولیه آن در نظر گرفته شده، عبارت است از پلی اتیلن ترفتالات (PET) این پلیمر در عمل، از اتیلن گلیکوم و دی متیل ترفتالات به دست می آید. در این حالت، تشکیل پلی استر طی دو مرحله انجام می شود که در مرحله اول، واکنش استری کردن رخ می دهد [1]. این واکنش در حضور کاتالیست و حرارت انجام می گیرد. در مرحله بعد PET از طریق واکنش تراکمی، با حذف اتیلن گلیکوم از دی هیدروکسی اتیلن ترفتالات تولید شده از مرحله اول به دست می آید.

کاربرد عمدهٔ PET ناشی از خواص ویژه آن منجمله موارد زیر می باشد [2].

- نفوذناپذیری: فیلم پلی اتیلن ترفتالات در برابر آب و در برابر گازهای حلال های آلی نفوذناپذیر است.
- مقاومت شیمیایی: پلی اتیلن ترفتالات در دمای اتاق تحت تأثیر عملکرد شیمیایی حلال هایی چون اتیل استات، استن، زایلن، دی اکسان و تری کلرواتان قرار نمی گیرد.

به همین دلایل، پلی اتیلن ترفتالات در زمینه های متنوع چون الیاف، فیلم ها، فیلم های غشاء، بطری نوشیدنی، فیلم برای

قالبگیری فشاری و صنایع بسته بندی، فیلم های رادیوگرافی، نوارهای ویدیویی مصرف می شود [3].

بازیافت فرایندی است که طی آن مواد زائد جدا و به عنوان ماده اولیه برای تولید محصولات جدید به کار برده می شود. به بیان دیگر، بازیافت عبارت است از بازگرداندن مواد قابل مصرف به چرخه تولید یا طبیعت. به طور کلی، پلاستیک ها موادی با مقاومت زیادند که با اسید، باز و مواد شیمیایی معمولی، به سختی واکنش می دهند. این مواد در برابر ریز اندام گانها کاملاً مقاومند. بنابراین، زیست تخری پذیر نیستند [4] و از بین بردن ضایعات پلاستیکی با فرایندهای عملیاتی و مایعات معموم ممکن و شدنی نیست. بنابراین، به کار بردن سیستم جمع آوری و جداسازی مناسب مواد پلاستیکی ضایعاتی و فرایندهای بازیافت در مورد آنها ضروری است.

اصلی ترین مرحله در بازیافت PET، رنگ زدایی آن جهت آزادی عمل در کاربرد مجدد آن است. تاکنون مطالعات گسترده ای جهت کاربرد اکسنده های گوناگون برای رنگ زدایی PET انجام شده است. در بین این اکینده ها، آب اکسیژنه (H_2O_2) که یک ماده با خصلت اسیدی و قدرت اکسندگی قوی است، گسترده تر بررسی شده است [5]. خصلت اکسندگی H_2O_2 ناشی از رادیکال OH آزاد شده حاصل از تجزیه آن در محیط آبی است. تجزیه H_2O_2 در محیط بازی سریع و در محیط اسیدی کند است. با این مشخصه کاربرد H_2O_2 در رنگزدایی انواع منسوجات مانند کتان، پشم و ابریشم، چوب و روغن توجیح پذیر است [6].

در تحقیق تلاش شده است ترکیبی از اکسنده های گوناگون در محیط های مختلف برای رنگ زدایی PET بررسی شود.

بخش تجربی

جهت هماهنگی این تحقیق با مقیاس صنعتی، تمامی مواد شیمیایی مصرفی از نوع صنعتی و درجه خلوص صنعتی بود. از تکه های هم اندازه بطری های PET سبز رنگ (بطری دلستر شرکت زمزم) برای رنگ زدایی استفاده شد. تمامی آزمایش های رنگ زدایی با تیکه های $0/25\ cm^2$ PET درون یک بشر $100\ cc$ بر روی هیتراستیرر انجام گرفت. محیط های آزمایش که حاوی اکسنده های گوناگون بودند، با حجم های مشخص انتخاب شد. دمای محیط آزمایش زنگ بری بسته به نوع اکسنده متفاوت در نظر گرفته شد. همه آزمایش ها با زمان یکسان ۳۰ دقیقه انجام شد و در نهایت تکه های PET از محیط آزمایش جدا و نتایج رنگ زدایی در این مرحله از تحقیق به صورت چشمی ثبت شد.

آزمایش های رنگ زدایی با اکسنده های گوناگون اوره پراکسید خشک، آب اکسیژنه ۳۵ درصد، اوره خشک، مخلوط مشخص آب اکسیژنه – اوره خشک، مخلوط آب اکسیژنه - اتانول صنعتی و مخلوط اوره خشک - آب اکسیژنه – اتانول صنعتی انجام گرفت. اکسنده اوره پراکسید با نسبت وزنی یک به یک از آب اکسیژنه و اوره تهیه شد. به این منظور جرم مشخص اوره و در حجم معینی از آب اکسیژنه حی شده و محلول تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. سپس با سرد کردن آن کریستال های اوره پراکسید حاصل شد.

نتایج و بحث

همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می شود، در حضور اکسنده اوره پراکسید، هیچگونه رنگ زدایی انجام نشده است. حتی با افزایش زمان تا ۳ ساعت و یا افزایش دما تا ۱۹۰ درجه سانتیگراد هیچ تغییری در نتایج ایجاد نشد.

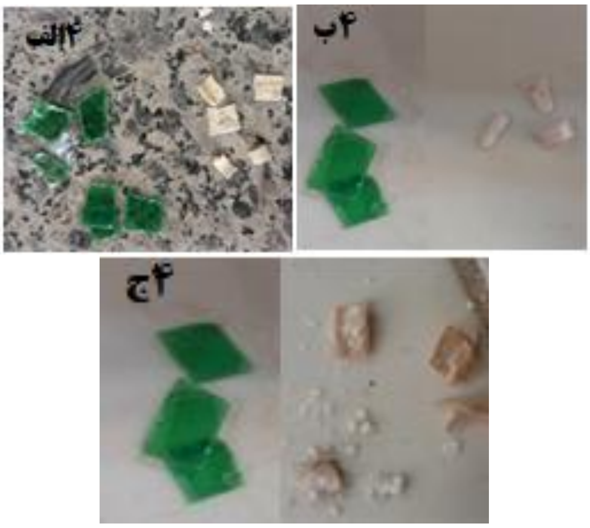
شکل ۲ – تکه های PET پس از آزمون اکسنده اوره پراکسید

در حضور اکسنده آب اکسیژنه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه، رنگ سبز تکه های PET به طور کامل ز بین رفته و

همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می شود تکه هایی کاملا شفاف از PET باقی مانده است.

شکل ۳ – تکه های PET پس از آزمون اکسنده آب اکسیژنه ۳۵٪

تکه های PET پس از آزمون رنگ زدایی با اکسنده مخلوط مشخص آب اکسیژنه - اوره، اگرچه که رنگ سبز خود را از دست دادند، اما زمینه شیری رنگ به خود گرفته اند (شکل ۴الف). مشابه این نتیجه در تست اکسنده مخلوط آب اکسیژنه – اتانول (شکل ۴ب) و همچنین مخلوط آب اکسیژنه – اوره – اتانول (شکل ۴ج) نیز مشاهده شد. دمای محیط آزمایش برای هر سه اکسنده ۱۵۰ درجه سانتی گراد انتخاب شد. تکه های PET در حضور اوره تنها در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد نه تنها هیچ رنگ زدایی نداشتند بلکه سوخته شده و کاهش حجم زیادی را داشتند.



شکل ٤ – تکه های PET پس از آزمون اکسنده های مخلوط

نتیجه‌گیری

عملکرد اکسنده های متنوع در رنگ زدایی بطری های پلی اتیلن ترفتالات در این تحقیق بررسی شد. نتایج حاصل شده نشان داد که بهترین اکسنده برای این منظور آب اکسیژنه ۳۵٪ بود. با این اکسنده رنگ زدایی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه به طور کامل انجام شد. البته ترکیب این اکسنده با اوره، اتانول نیز کارایی رنگ زدایی داشتند اما رنگ شیری باقی مانده می تواند برای کاربرد های مجدد دردساز باشد.در ادامه این تحقیق تلاش خواهد شد نتایج بهینه کمی سازی شده اکسنده حاصل شود.

منابع

[1]. Sekelik, D. J., Stepanov, E. V., Nazarenko, S., Schiraldi, D. A., Hiltner, A., Baer, E. J Polym Sci Part B: Polym Phys , (1999). 37,847-853

[2]. Olabisi, O. Handbook of Thermoplastics; Marcel Dekker: New York, (1997); p 417.

[3]. Mohit Gupta, Suneel A. Bandi, Sanjay Mehta, David A. Schiraldi, Journal of Applied Polymer Science, Vol. (2008).107, 3212–3220.

[4]. Carne Sanchez, Arnau and Collinson, Simon, R., Eur. Polym. J.,(2011). 47, 1970–1976.

[5]. JankausKaite, V., Macijauksas, G., Lygaitis, R., J.Math. Sci.,(2008). 14, 1320-1392 .

[6]. Magdy Y, A., Tariq R, S., Mohamed S, I., J. Polym.Mater., (2010) . 57, 73–80 .

Decolorization of Colored Poly-ethylene terephthalate Bottle using Various Oxidants

Seyed Mahdi Mousavi[a] and Zahra Heydarian [a]

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

Abstract:

Poly-ethylene terephthalate (PET) has become a foremost commercial polymer for use in food packaging due to its high barrier properties and relatively low price. PET also owns good thermal and mechanical properties, clarity, processability and high chemical resistance. The recycling of PET has received significant attention. Color represents a limitation to the use of recycled PET. This limitation leads to a disparity between the supply and demand for colored recycle bottle flakes. In this research, a process for the oxidative decolorization of green colored poly-ethylene terephthalate bottle flakes, using various oxidants has been developed.

Keywords: Poly-ethylene terephthalate, Recycling, Decolorization, Hydrogen Peroxide, Urea peroxide

*Corresponding author: mousavi.smahdi@kashanu.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

مروری بر ویژگی‌های نانوذرات دارای خاصیت ضدمیکروبی و کاربرد آنها در بسته بندی فعال مواد غذایی

سعیده عزیزی[۱]، هادی الماسی*[۲]

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

در طی سال‌های اخیر تمایل به گسترش و توسعه بسته بندی های نوین در صنایع غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مهمترین انواع بسته بندی های نوین غذایی، بسته‌بندی‌های فعال حاوی ترکیات نگهدارنده مختلف می باشد. مواد ضدمیکروبی از جمله مهمترین انواع ترکیبات فعالی هستند که در طراحی بسته بندی فعال مورد استفاده قرار می گیرند. انواع مختلف ترکیبات ضدمیکروبی برای این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند و نانوذرات دارای خاصیت ضدمیکروبی یک دسته مهم از آنهاست. نانوذرات فلزی مانند نانونقره و اکسید فلزی مانند دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی و همچنین برخی از نانوذرات آلی مانند نانوذرات کیتوزان خاصیت قابل توجهی از خود نشان می دهند و در طی سالهای اخیر، استفاده از آنها در تولید بسته بندی فعال برای افزایش ماندگاری محصولات غذایی مختلف گسترش یافته است. در این مقالهٔ مروری، به انواع نانومواد دارای خاصیت ضدمیکروبی که می‌توانند در تولید بسته بندی های فعال استفاده شوند اشاره گردیده است. ویژگی ها و خصوصیات شیمیایی این نانومواد، مکانیسم ضدمیکروبی آنها و همچنین مثال هایی از کاربرد آنها در بسته بندی مواد غذایی، به تفصیل مورد اشاره قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: *بسته بندی فعال، نانومواد ضد میکروبی، مکانیسم اثر، افزایش ماندگاری*

مقدمه

در طی سال‌های اخیر با پیشرفت تکنولوژی و افزایش آگاهی مصرف کننده، تمایل به استفاده از موادغذایی تازه که متحمل کمترین فرایند شده باشند، گسترش زیادی یافته است. بسیاری از روش‌های رایج فرایند و نگهداری مواد غذایی، خصوصاً برای مواد غذایی تازه (مانند گوشت تازه) مناسب نبوده و علاوه بر کاهش ارزش غذایی محصول، اثرات نامطلوبی بر کیفیت نهایی آن دارند. استفاده از بسته بندی فعال، روش نوینی برای نگهداری این نوع مواد غذایی می‌باشد و در سال‌های اخیر پژوهش‌های گسترده‌ای برای تولید و اقتصادی کردن آن انجام گشته است. بسته‌بندی فعال گروهی از بسته‌بندی‌هایی است که با اضافه کردن انواع مختلف افزودنی‌ها به فیلم بسته‌بندی و یا به داخل بسته‌بندی عمر انبارمانی محصول را افزایش می‌دهند. در واقع بسته‌بندی فعال به‌نوعی از بسته‌بندی اطلاق می‌شود که علاوه بر نقش ذاتی خود در نگهداری و حفاظت مطلوب از ماده بسته‌بندی‌شده، تغییرات مناسب دیگری نیز که یک بسته‌بندی ساده توانایی ایجاد

نویسنده مسئول: h.almasi@urmia.ac.ir

و ارائه آن را ندارد، داشته باشد و از آن طریق به حفظ کیفیت و افزایش ماندگاری محصول کمک کند. از انواع ترکیبات مختلف و با اهداف گوناگون می توان در طراحی بسته بندی فعال مواد غذایی استفاده نمود. برخی از نانوساختارها و نانومواد آلی و معدنی نیز دارای خاصیت ضدمیکروبی می باشند. در این مقاله مروری، به معرفی انواع نانومواد دارای خاصیت ضدمیکروبی و استفاده از آنها در بسته بندی فعال مواد غذایی پرداخته شده است.

تعریف بسته بندی فعال و انواع آن

در یک تعریف عمومی، بسته بندی فعال نوعی بسته بندی است که علاوه بر داشتن خواص بازدارندگی اصلی بسته‌بندی‌های معمول (مانند خواص بازدارندگی در برابر گازها و بخار آب و تنش‌های مکانیکی)، با تغییر شرایط بسته بندی، ایمنی، ماندگاری و یا ویژگی‌های حسی مادهٔ غذایی را بهبود می‌بخشد و در عین حال کیفیت ماده غذایی حفظ می‌گردد.

تکنولوژی بسته بندی فعال شامل برهم کنش‌هایی بین غذا، ماده بسته بندی (یا پوشش) و اتمسفر گازی داخل بسته می‌باشد که بایستی در عین حال که کیفیت و امنیت محصول را حفظ می‌کند، قادر به افزایش ماندگاری آن نیز باشد. بسته بندی فعّال می‌تواند نقش‌های متعددی را داشته باشد که در بسته بندی‌های رایج وجود ندارد. این نقش‌ها عبارتند از: - فعالیت ضد میکروبی (آنتی میکروبی)، - گرفتن اکسیژن، رطوبت یا اتیلن (ویژگی اسکاونجری[1]) - رها کردن مواد طعمی و یا اتانول

بسته‌بندی‌های فعال شامل طیف گسترده‌ای از انواع بسته‌بندی‌ها با خصوصیات ویژه و کاربردهای مختلف می‌باشند. از انواع ترکیبات ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدانی، انواع جاذب‌ها اعم از جاذب‌های اکسیژن، دی‌اکسید کربن، اتیلن، ترکیبات ایجادکننده طعم و بو و جاذب رطوبت در این بسته‌بندی‌ها استفاده می‌شود.

نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به عنوان ترکیبات ضدمیکروبی

فلزات از جمله ترکیباتی هستند که می توانند خاصیت ضدمیکروبی نشان دهند. خصوصیات ضدمیکروبی عناصر فلزی مختلف در منابع متعدد بررسی و گزارش شده‌اند. نقره، تیتانیوم و روی از جمله عناصر فلزی دارای خاصیت ضدمیکروبی می‌باشند. خصوصیات ضدمیکروبی این عناصر بسیار تحت تأثیر اندازه ذرات قرار می‌گیرد. به‌طوری که با کاهش اندازه و افزایش نسبت سطح به حجم این ذرات، تأثیرات ضدمیکروبی آن‌ها شدت می‌یابد. با توجه به این موضوع، در چند دهه اخیر توجه به تولید نانوذرات فلزی به دلیل بالا بردن نسبت سطح به حجم آن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. این نانوذرات بر روی باکتری‌ها، قارچ‌ها و ویروس‌ها خواص ضد رشد و مهارکنندگی و همچنین اثر کشندگی نشان داده‌اند که در ادامه به آنها اشاره می شود [1].

نانوذرات نقره

یکی از پرکاربردترین نانوذرات فلزی دارای خاصیت ضدمیکروبی، نانونقره است. نقره از ۱۰۰ سال پیش در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گرفته است. اثر ضدباکتریایی این فلز در درمان جراحات، زخم‌های عفونی مزمن و زخم‌های دیابتی، سوختگی‌ها و بیماری سفلیس به اثبات رسیده است. همچنین خاصیت ضدویروسی و ضدقارچی و همچنین اثر سینرژیستی نانونقره با آنتی‌بیوتیک‌ها نیز ثابت شده می‌باشد. به‌طور کلی، نقره بر روی طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌ها شامل باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی، کپک‌ها، مخمرها و برخی ویروس‌ها اثر کشندگی نشان داده و یک ترکیب ضدمیکروبی مؤثر به‌حساب می‌آید.

---
2. Scavenger

با کاهش اندازه‌ی ذرات نقره تا حد نانو، به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، فعالیت بیولوژیکی آن افزایش‌یافته و قدرت برهمکنش آن با سلول‌های میکروبی به‌مراتب افزایش می‌یابد. به همین دلیل، نانوذرات نقره، خاصیت ضدمیکروبی بسیار قوی‌تری نسبت به ذرات با اندازه‌ی بزرگ‌تر نشان می‌دهند. این موضوع توسط Damm و همکاران (۲۰۰۸) به اثبات رسیده است. این محققین کارایی فیلم میکروکامپوزیت پلی آمید ۶ / نقره حاوی ۱/۹ درصد نقره (PA/Ag) و فیلم نانوکامپوزیت پلی آمید ۶ / نانونقره حاوی ۰/۰۶ درصد نانونقره (PA6/AgNP) را در استفاده به‌عنوان بسته‌بندی ضدمیکروبی مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج حاصل نشان دادند که هرچند فیلم نانوکامپوزیت PA6/AgNP نسبت به فیلم میکروکامپوزیت ترکیب ضدمیکروبی کمتری دارد، با این وجود، این فیلم قادر است باکتری *E.coli* را به‌طور کامل نابود کند درحالی‌که فیلم میکروکامپوزیت PA6/Ag در همان رقت باکتری، تنها قادر است ۸۰ درصد میکروارگانیسم‌ها را نابود کند [2].

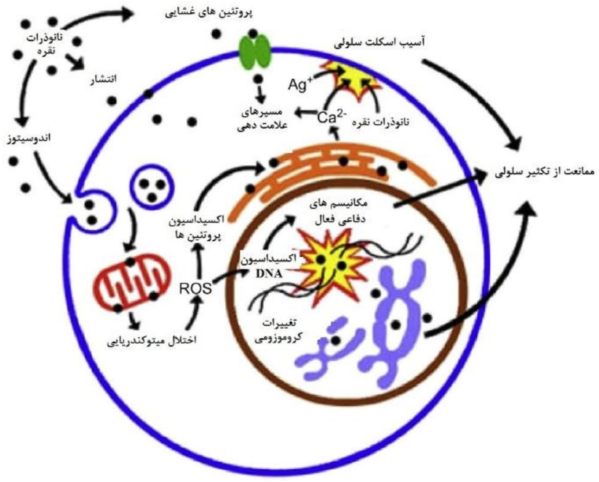
تاکنون مکانیسم اثر ضدمیکروبی نانوذرات نقره به‌طور دقیق مشخص نشده است. با این حال، به‌طورکلی، چهار مکانیسم عمده برای خاصیت ضدمیکروبی نانونقره پیشنهاد شده است که عبارت‌اند از [3]:

۱) رهایش تدریجی یون Ag^+ که منجر به توقف تولید ATP و همانندسازی DNA در سلول میکروارگانیسم می‌شود. یون Ag^+ به گروه‌های دهنده الکترون در مولکول‌های بیولوژیکی حاوی گوگرد، اکسیژن یا نیتروژن نظیر گروه‌های تیول، فسفات، هیدروکسیل و آمین در پروتئین‌های میکروارگانیسم متصل شده و بدین ترتیب باعث غیرفعال شدن آنزیم‌های میکروبی می گردد. درنتیجه‌ی دناتوراسیون آنزیم‌ها، همانندسازی DNA در سلول متوقف می‌شود.

۲) اتصال نانونقره به سطح سلول، نفوذ و آسیب به دیواره لیپوپلی‌ساکاریدی و غشای پلاسمایی و در نتیجه افزایش نفوذپذیری سلول و همچنین برهمکنش با پروتئین‌های غشایی که نتیجه آن جلوگیری از تکثیر سلولی است.

۳) نفوذ مستقیم نانونقره به داخل سلولز از طریق پدیده‌ی انتشار و یا اندوسیتوز که منجر به تغییر عملکرد میتوکندری می‌شود.

۴) تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) و رادیکال‌های آزاد به‌وسیله‌ی نانوذرات نقره و یون‌های Ag^+ که باعث آسیب پروتئین‌ها و نوکلئیک اسید در داخل سلول شده و با توقف تولید آنزیم‌های چرخه انرژی، درنهایت منجر به جلوگیری از تکثیر سلول می‌شوند. زمانی که غلظت ROS در داخل سلول به بیشتر از ظرفیت سیستم دفاع آنتی‌اکسیدانی سلول برسد، تنش اکسیداتیو رخ می‌دهد. تخلیه‌ی گلوتاتیون و گروه‌های سولفیدریل پروتئین‌ها و تغییر در فعالیت آنزیم‌های آنتی‌اکسیدانی مختلف ازجمله تأثیرات تنش اکسیداتیو به‌حساب می‌آید. یک مکانیسم سمیت مهم برای نقره به شکل یون و یا نانوذرات، واکنش آن‌ها با ماکرومولکول‌های گوگرددار نظیر پروتئین‌های میکروارگانیسم‌ها است چراکه نقره تمایل بسیار شدیدی به واکنش با گروه‌های سولفور دارد. شکل ۱ طرح شماتیک مکانیسم‌های اثر ضدمیکروبی نانوذرات نقره را نشان می‌دهد.



شکل ۱- طرح شماتیک مکانیسم‌های اثر ضدمیکروبی نانوذرات نقره [3]

اثر ضدمیکروبی نانوذرات نقره بر روی انواع مختلفی از باکتری‌ها نظیر E.Coli، Bacillus subtilis، Vibrio cholera، Psuedomonas aeruginosa، S.typhus و S.aureus مورد مطالعه قرار گرفته و به اثبات رسیده است. همچنین نانونقره بر روی گونه‌های مختلف کپکی از جنس Aspergillus، Candida و Saccharomyces و همچنین ویروس‌هایی نظیر ویروس HIV-1 اثر کشندگی نشان داده است [4]. به‌طورکلی، نانونقره بر روی بیش از ۶۵۰ نوع باکتری، کپک، مخمر و ویروس اثر ضد میکروبی نشان داده است. از جمله مزایای نانوذرات نقره علاوه بر اثر بر روی طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌ها این است که بر روی میکروب‌های مقاوم شده به مواد ضدمیکروبی مولکولی و آنتی‌بیوتیک‌ها نیز مؤثر می‌باشد. همچنین در غلظت‌های پایین مورد استفاده برای نشان دادن اثر ضدمیکروبی، برای انسان و جانداران (سلول‌های یوکاریوت) ایمن و بی‌ضرر می‌باشد. مقدار مورد نیاز نانونقره برای نشان دادن اثر باکتری‌کشی در آب، ۵۰–۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم است. مشخص‌شده که شدت اثر ضدمیکروبی نقره بر روی باکتری‌های گرم منفی بیشتر از باکتری‌های گرم مثبت می‌باشد. وجود لایه ضخیم پپتیدوگلیکان در باکتری‌های گرم مثبت باعث جذب یون‌های نقره در لایه‌های خارجی و انتقال آهسته‌تر آن‌ها به داخل سلول می‌شود که نتیجه آن اثرات ضدمیکروبی کمتر خواهد بود. بایستی به این نکته توجه داشت که غلظت نانونقره‌ی مورد استفاده در بسته‌بندی‌های فعال کمتر از حدی است که مهاجرت آن به سلامتی مصرف‌کننده آسیبی وارد کند. حد مجاز مهاجرت ترکیبات نقره از بسته‌بندی به ماده‌ی غذایی، ۰/۰۵ میلی‌گرم در کیلوگرم ماده‌ی غذایی تعیین شده است [5]. همچنین سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر غلظت مجاز نقره در آب آشامیدنی را ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده که غلظت کمتر از این میزان خطری برای سلامتی مصرف‌کننده نخواهد داشت [6]. تاکنون گزارشی مبنی بر بیشتر بودن مهاجرت نقره از بسته‌بندی‌های فعال ضدمیکروبی به بیش از این مقادیر بحرانی گزارش نشده‌است.

نانوذرات طلا

نانوذرات طلا نیز همانند نقره با ایجاد منفذ باعث مرگ میکروارگانیسم‌ها می‌شوند؛ اما جدا از این مکانیسم، نانوذرات طلا با اتصال به محتوای ژنتیکی میکروارگانیسم فرآیند رونویسی DNA را تغییر می‌دهند. تأثیر ضدمیکروبی این نانوذرات بر روی چندین نوع از باکتری‌های گرم منفی و مثبت و مخمرهایی هم چون *ساکارومایسز سرویزیه*[2] و *کاندیدا آلبیکانز*[3] گزارش شده است [7]. با این وجود، تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از نانوذرات طلا در بسته‌بندی فعال مواد غذایی وجود ندارد.

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

[2]- Saccharomyces cerevisiae
[3]- Candida albicans

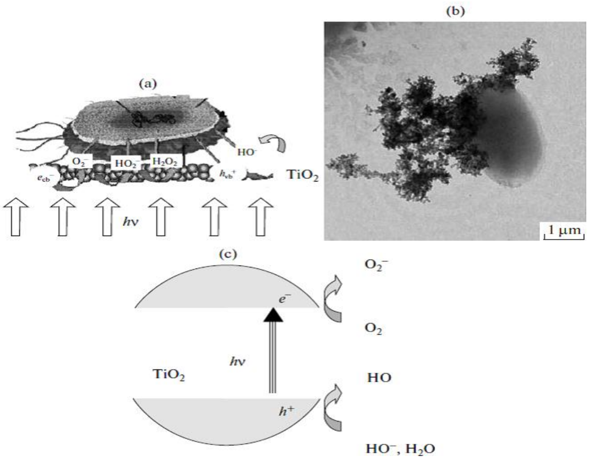
نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم[4] یکی از نانوذرات اکسید فلزی با خاصیت ضدمیکروبی قابل‌توجه می‌باشد. این نانوذره دارای خاصیت فوتوکاتالیستی است. در واقع به خاطر همین ویژگی توانایی ایجاد فعالیت ضدمیکروبی را دارد. تحت تأثیر تابش اشعه فرابنفش، نانوذرات TiO_2 قدرت اکسیدکنندگی بسیار قوی پیدا می‌کنند که باعث می‌شود این نانوذره بر روی ترکیبات آلی موجود در اسکلت ساختمانی میکروارگانیسم‌ها اثر تخریب‌کنندگی داشته باشد. زمانی که نانوذره‌ی TiO_2، تحت تابش فوتونی با انرژی مساوی و یا بالاتر از انرژی پیوندی آن (۳/۲ الکترون‌ولت) قرار گیرد؛ الکترون‌ها از لایه ظرفیت یا پیوندی به لایه هدایت برانگیخته می‌شوند. درنتیجه، جفت الکترون- حفره که محرک واکنش‌های اکسایش-کاهش است، تولید می‌شود. به عبارتی، الکترون از لایه پیوندی به لایه هدایت منتقل و جفت‌های الکترون (e^-) و حفره الکتریکی (h^+) در سطح فوتوکاتالیست تشکیل می‌شوند. الکترون‌های دارای بار منفی به روی اکسیژن انتقال یافته و سوپراکسید (O_2^-) ایجاد نموده و حفره‌های الکتریکی دارای بار مثبت به همراه مولکول‌های آب، رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ($OH^\cdot$) تولید می‌کنند. این گونه‌های واکنشی اکسیژن، سبب اکسیداسیون ترکیبات آلی و تبدیل آن‌ها به دی‌اکسید کربن (CO_2)، آب و اسیدهای معدنی می‌شود. حمله رادیکال‌های آزاد ایجاد شده به مواد آلی و تجزیه آن‌ها، ویژگی خودتمیزشوندگی[5] سطوح حاوی TiO_2 را به دنبال دارد. پیش‌بینی می‌شود که علاوه بر تولید بسته‌بندی‌های ضدمیکروبی، در آینده‌ای نزدیک از این نانوذره به‌منظور تمیز کردن و استریل کردن دستگاه‌ها و تجهیزات فرآوری مواد غذایی نیز استفاده گردد [8]. شکل ۲ تولید رادیکال آزاد طی فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 و اثر آن بر غشاء میکروب‌ها را نشان می‌دهد. حمله رادیکال‌های آزاد ایجاد شده، می‌تواند موجب اکسیداسیون فسفولیپیدهای غیراشباع در غشاء میکروب‌ها شود. در نتیجه، پیامدهای ناشی از آن مانند افزایش نفوذپذیری، تنفس و واکنش‌های فسفریلاسیون اکسیداتیو باعث مرگ سلول‌ها می‌گردد. بسته‌بندی‌های فعال حاوی نانوذرات TiO_2 برای غیر فعال‌سازی دامنه وسیعی از میکروارگانیسم‌ها شامل باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی، کپک‌ها، مخمرها و ویروس‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [8].

نانوذرات اکسید روی

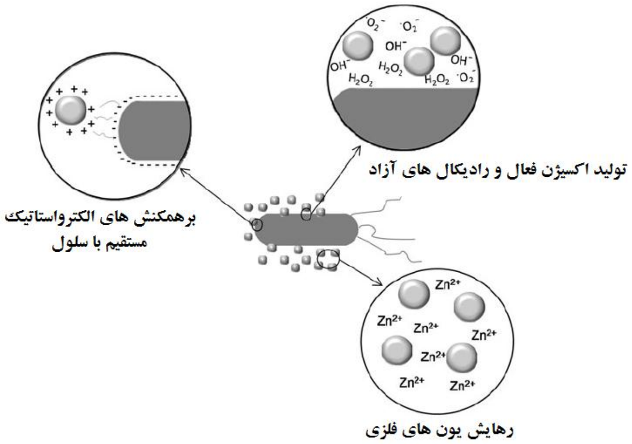
یکی دیگر از نانوذراتی که ویژگی ضدباکتریایی و ضدقارچی خوبی نشان می‌دهد، نانوذرات اکسید روی[6] (ZnO) می‌باشد. در کشاورزی، ترکیبات روی بیشتر به‌عنوان ضدقارچ مورد استفاده قرار می‌گیرند. دُز کشندگی ۵۰ درصد (LD_{50}) ZnO برای موش‌ها با ورود از طریق سیستم گوارشی، ۲۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. مسلماً با کاهش اندازه و تولید نانوذرات ZnO، این عدد کاهش می‌یابد؛ بنابراین با وجود مجاز شمرده شدن ورود ZnO به داخل ماده‌ی غذایی، مصرف غلظت‌های بالاتر آن می‌تواند برای سلامتی انسان خطرناک باشد. اعتقاد بر این است که مانند سایر نانوذرات ضد میکروبی، با کاهش اندازه‌ی نانوذرات ZnO خاصیت ضدمیکروبی آن افزایش می‌یابد. Brayner و همکاران (۲۰۰۶) بازدارندگی رشد میکروبی صد درصد را برای نانوذرات ZnO در غلظت‌های ۱۰-۳ میلی مولار گزارش نموده‌اند. مهم‌ترین مکانیسم‌هایی که برای خاصیت ضدمیکروبی نانوذرات ZnO پیشنهاد شده‌است عبارت‌اند از: ۱) تشکیل اکسیژن فعال و رادیکال‌های آزاد (ROS) در سطح نانوذرات و آسیب به لیپیدهای غشای سلولی میکروارگانیسم‌ها به‌وسیله‌ی رادیکال‌های آزاد تشکیل‌شده که

4- Titanium dioxide
5- Self Cleaning
6- Zinc oxid

درنتیجه‌ی آن تجزیه‌ی غشای سلولی میکروارگانیسم و نشت محتویات داخل سلول اتفاق می‌افتد. ۲) آزادسازی یون‌های فلزی از سطح نانوذرات که با اتصال به غشای سلولی باعث مرگ میکروارگانیسم می‌شوند. ۳) اثر ضدمیکروبی غیرمستقیم با تولید و آزادسازی H_2O_2 و نقش ضدباکتریایی این ترکیب. ۴) در مورد تأثیر ZnO بر روی باکتری E.Coli، تخریب سلولی از طریق ایجاد برهمکنش‌های الکترواستاتیک و نفوذ مستقیم نانوذرات ZnO به داخل سلول نیز گزارش شده است[9] شکل ۳ مکانیسم‌های تأثیر ضدمیکروبی ZnO را به‌صورت شماتیک نشان می‌دهد. Jones و همکاران (۲۰۰۸) خاصیت ضدمیکروبی نانوذرات ZnO را بر روی طیف وسیعی از میکروارگانیسم‌ها



شکل ۲- طرح شماتیک یک سلول باکتریایی بر روی سطح فیلم حاوی TiO_2 در برابر نور (a)، تصویر نانوذرات انبوهه شده‌ی TiO_2 در سطح سلول باکتری اشریشیا کلی (b) و مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (c) [8]



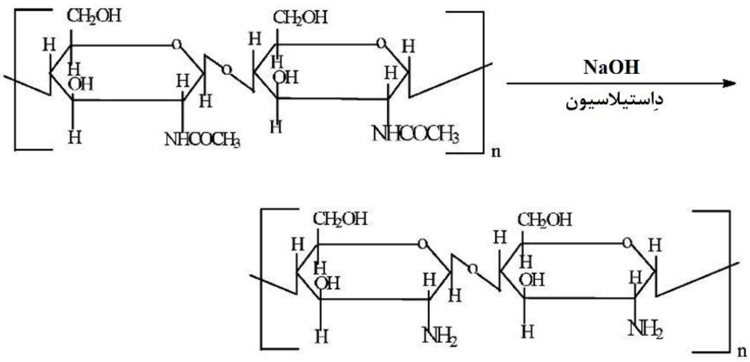
شکل ۳- مکانیسم‌های تأثیر ضدمیکروبی نانوذرات ZnO بر روی میکروارگانیسم‌ها [10]

بررسی نموده و آن را با سایر نانوذرات اکسید فلزی مانند MgO، TiO_2، Al_2O_3، CuO و CeO_2 مورد مقایسه قرار دادند [11] نتایج این پژوهش نشان داد که خاصیت ضدمیکروبی نانوذرات ZnO بر روی باکتری S.aureus حدود پنج برابر بیشتر از سایر نانوذرات می‌باشد که این امر نشان‌دهنده‌ی پتانسیل بالای این نانوذره در استفاده به‌عنوان ترکیب ضدمیکروبی در بسته‌بندی مواد غذایی است. همچنین مشاهده شد که ZnO بر روی طیف وسیعی از سایر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی دیگر شامل Staphylococcus epidermidis، Streptococcus pyogenes، Enterococcus faecalis، Bacillus subtilis و E.Coli نیز اثر ضدباکتریایی قوی از خود نشان می‌دهد.

نانوذرات کیتین و کیتوزان به عنوان ترکیبات ضدمیکروبی

در بین ترکیبات آلی و طبیعی نیز کیتین و کیتوزان اثرات ضدمیکروبی قابل توجهی از خود نشان می دهند. در بین انواع مختلف پلی‌ساکاریدها، کیتوزان پرکاربردترین آن‌ها برای ایجاد خواص ضدمیکروبی است. این پلی‌ساکارید زیست‌تخریب‌پذیر، زیست سازگار و غیر سمی است که در مقابل طیف وسیعی از باکتری‌ها، قارچ‌ها و ویروس‌ها خصوصیات ضدمیکروبی از خود نشان می‌دهد. فرمول شیمیایی کیتین $(C_8\,NO_5H_{13})_n$ بوده و از به‌هم پیوستن ۶۰۰ تا ۱۸۰۰ مونومر تشکیل می‌شود. کیتین یک کوپلیمر است که از دو نوع مونومر تشکیل یافته است. مونومر اصلی شامل ۲- استامید و-۲- داکسیD –گلوکوپیرانوز و مونومر فرعی (کم مقدار) شامل ۲-آمینو-۲- داکسی D – گلوکوپیرانوز است که این مونومرها با اتصالات بتا (۱←۴) به هم متصل شده‌اند. در واقع ساختار کیتین مشابه سلولز است با این تفاوت که به جای گروه OH دوم (C_2OH) در هر واحد گلوکز تشکیل دهندهٔ سلولز، یک گروه استامید $(NHCOCH_3)$ یا آمینو جانشین شده است. از هیدرولیز کیتین در محلول اسید کلریدریک گرم و غلیظ، گلوکزآمین (با نام علمی ۲- داکسی- ۲-آمینو گلوکز) و اسید استیک حاصل می‌شود. با حذف گروه استیل کیتین در محلول قلیایی گرم و غلیظ، کیتوزان حاصل می‌شود [12] (شکل ۴). عوامل متعددی بر میزان خصوصیات ضدمیکروبی کیتوزان تأثیرگذار هستند. نوع میکروارگانیسم، وزن مولکولی، درجه داستیله شدن و ساختار شیمیایی از جمله این عوامل می‌باشند. تحقیقات نشان داده است که تأثیر ضدمیکروبی کیتوزان با وزن مولکولی کمتر از ۱۰ کیلودالتون بسیار قوی‌تر می‌باشد. با افزایش وزن مولکولی از میزان خصوصیات ضدمیکروبی آن کاسته

می‌شود. دلیل این رفتار، حلالیت بیشتر کیتوزان با وزن مولکولی پایین در محیط‌های آبی و واکنش‌پذیری بهتر آن با گروه‌های فعال میکروارگانیسم‌ها است. با این وجود، در درجه پلیمریزاسیون کمتر از هفت واحد گلوکزآمین، خاصیت ضدباکتریایی و ضدقارچی در کیتوزان مشاهده نمی‌شود. یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار بر روی میزان خصوصیات ضدمیکروبی، درجه داستیلاسیون کیتوزان است. با افزایش میزان داستیلاسیون، بر مقدار بار مثبت سطح مولکولی کیتوزان افزوده می‌شود. با افزایش بار مثبت در سطح مولکول، تعداد و شدت

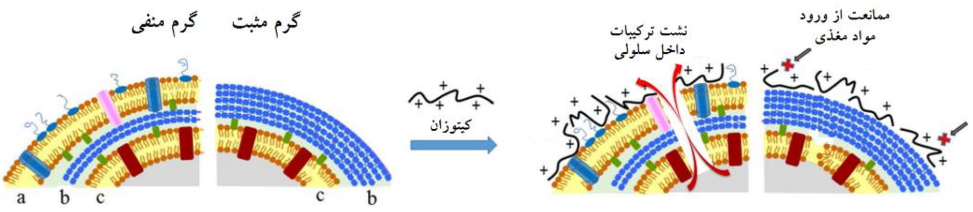


شکل٤- ساختار شیمیایی کیتین و کیتوزان [14]

برهمکنش‌های به وجود آمده بین کیتوزان و غشای میکروبی (با بار منفی) افزایش می‌یابد. عامل مؤثر دیگر در خاصیت ضدمیکروبی کیتوزان، pH محیط است. با کاهش pH به کمتر از ۵/۵، فعالیت ضدمیکروبی آن به‌شدت افزایش می‌یابد؛ زیرا در این شرایط، هم حلالیت و هم بار سطحی مولکول کیتوزان افزایش می‌یابد [13]. ازنظر قدرت مهار رشد میکروبی، کیتوزان به ترتیب بر روی قارچ‌ها، جلبک‌ها و باکتری‌ها بیشترین اثر را دارد.

به‌طورکلی به دلیل دارا بودن بار مثبت روی کربن شماره دو ساختمان گلوکز آمین، کیتوزان خاصیت ضدمیکروبی بیشتری نسبت به کیتین دارد. وجود بار مثبت و قابلیت اتصال به سطح باکتری‌ها دلیل اصلی بروز خاصیت ضدمیکروبی دانسته شده است. بااین‌وجود، مکانیسم اصلی اثر ضدمیکروبی کیتین و کیتوزان هنوز مشخص نیست. مکانیسم‌های عمده که برای خاصیت ضدمیکروبی کیتوزان بیان‌شده‌اند عبارت‌اند از: (۱) برهمکنش بین گروه‌های با بار مثبت آمین کیتوزان و بار منفی غشاء سلول میکروبی و تغییر در نفوذپذیری غشا که منجر به نشت ترکیبات داخل سلولی می‌شود. (۲) ایجاد یک لایه پلیمری غیرقابل نفوذ توسط کیتوزان بر روی سطح سلول و کاهش نفوذپذیری آن و درنتیجه محدود کردن ورود مواد مغذی به سلول. (۳) مهار فعالیت آنزیم‌های مختلف میکروارگانیسم با مسدود کردن مراکز فعال آن‌ها. (۴) عمل کیتوزان به‌عنوان یک عامل شلاته کننده و اتصال انتخابی به فلزات و سپس مهار تولید سموم و رشد میکروبی. (۵) نفوذ کیتوزان (به‌ویژه کیتوزان با وزن مولکولی پایین) به سیتوزول میکروارگانیسم و اتصال با DNA و درنتیجه ممانعت از سنتز mRNA و پروتئین. (۶) کمک به جذب و تجمع مواد الکترونگاتیو در داخل سلول، اخلال در فعالیت‌های فیزیولوژیکی میکروارگانیسم‌ها و در نهایت مرگ آن‌ها [28]. موارد اول و دوم، پذیرفته‌شده‌ترین پیشنهادها برای مکانیسم اثر ضدمیکروبی کیتوزان می‌باشند. این دو مکانیسم به ترتیب بر روی باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی مؤثر هستند. در واقع، برای باکتری گرم مثبت مانند *استافیلوکوکوس اورئوس*، کیتوزان یک لایه پلیمری نفوذناپذیر روی سطح سلول ایجاد می کند که مانع ورود مواد مغذی به داخل آن می‌شود؛ اما در باکتری گرم منفی مانند *اشریشیا کلی*، کیتوزان با وزن مولکولی پایین به داخل سلول نفوذ کرده و باعث نشت محتویات سلولی می‌شود. شکل ۵ مکانیسم تأثیر ضدمیکروبی کیتوزان بر روی باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی را نشان می‌دهد [14]. به همین دلیل تأثیر وزن مولکولی کیتوزان بر روی باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی متفاوت است. با افزایش وزن مولکولی،

فعالیت ضدمیکروبی کیتوزان بر روی باکتری‌های گرم مثبت افزایش یافته اما تأثیر آن بر روی باکتری‌های گرم منفی کمتر می‌شود.



شکل ۵- مکانیسم اثر ضدمیکروبی کیتوزان بر روی باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی [14]

زمانی که ابعاد یک ماده تا حد نانو کاهش پیدا می‌کند، نسبت سطح به حجم آن افزایش‌یافته و خواص عملکردی آن به‌طور قابل توجهی تقویت می‌شود. در ذرات کوچک‌تر تعداد مولکول‌هایی که روی سطح قرار می‌گیرند بیشتر است. درحالی‌که با افزایش اندازه، نسبت مولکول‌های سطحی به کل مولکول‌های آن ماده کاهش‌یافته و در نتیجه کارایی و تأثیر آن‌ها نیز کمتر می‌شود. به همین دلیل، از کیتین و کیتوزان نانوذرات با ابعاد کوچکتر تولید می شود و به بدین ترتیب خاصیت ضدمیکروبی در آنها افزایش می یابد.

کیتین یک بیوپلیمر نیمه بلورین است. فیبرهای کیتین از رشته‌های باریک (میکروفیبریل) تشکیل شده‌اند و این رشته‌ها از طریق تعداد زیادی پیوند هیدروژنی، به‌طور محکم به هم متصل شده‌اند. به‌طورمعمول این فیبرها در بستر پروتئینی قرار گرفته‌اند و بر اساس منشأ بیولوژیکی، قطر آن‌ها متغیر است. میکروفیبرها شامل نانوفیبرهایی با قطر ۱۰-۲۰ نانومتر هستند. در طی فرایند تولید نانوذرات کیتین، با استفاده از تیمارهای شیمیایی، آنزیمی و مکانیکی مختلف، پوشش پروتئینی و مواد معدنی حذف شده و رشته‌های نانوفیبر از یکدیگر و از بستر پروتئینی جدا می‌شوند و به آنها نانوالیاف کیتین[7] اطلاق می‌شود که طولی در حدود چند میکرون دارند. گاهی اوقات با استفاده از اسیدهای قوی، نواحی آمورف این نانوفیبرها هیدرولیز می‌شود و قسمت‌های بلورین از یکدیگر جدا می‌شوند که در این حالت به آنها نانوکریستال یا نانوویسکر کیتین[8] گفته می‌شود. هر نانوکریستال از حدود ۲۰ زنجیر خطی N- استیل گلوکز آمین تشکیل شده است که قطری در حدود ۳۰ نانومتر و طولی بین ۱۰۰-۱۵۰ نانومتر دارد. شکل ۶ طرح شماتیکی از ساختار اسکلت پوسته خرچنگ و هم‌چنین نانوالیاف کیتین را نشان می‌دهد [15]. نانوذرات کیتوزان نیز با همین مکانیسم و از توده کیتوزان حاصل می شوند.

مطالعات مختلفی در زمینه اثربخشی نانوذرات کیتوزان در تولید بسته‌بندی‌های فعال ضدمیکروبی وجود دارد. به‌عنوان‌مثال Antoniou و همکاران (۲۰۱۵) فیلم زیست‌تخریب‌پذیری از صمغ تارا تولید کردند و به آن کیتوزان توده‌ای و نانوذرات کیتوزان در غلظت‌های ۵ تا ۱۵ درصد اضافه نمودند [16]. مقایسه بین خاصیت ضدمیکروبی فیلم‌ها بر روی S.aureus و E.coli نشان داد که در یک غلظت مساوی، زمانی که از نانوذرات کیتوزان استفاده می‌شود، خاصیت ضدمیکروبی به‌طور قابل توجهی بیشتر از حالتی است که کیتوزان معمولی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ زیرا همان‌طور که پیش از این اشاره شد، با کاهش وزن مولکولی، خاصیت ضدمیکروبی کیتوزان تقویت می‌شود. از نانوذرات کیتین در تولید فیلم ژلاتین[17] و کیتوزان

7- Chitin nanofiber

8- Chitin nanowhisker

[18] و همچنین از نانوذرات کیتوزان در تولید فیلم پکتین [19] و ژلاتین [20] نیز استفاده شده است.

نتیجه‌گیری

بسته‌بندی فعال یکی از انواع بسته‌بندی‌های نوین است که قدمت آن محدود به چند دهه اخیر می‌باشد. این نوع بسته‌بندی برای افزایش طول مدت انبارمانی و ایجاد برخی تغییرات دیگر در ماده غذایی و اتمسفر آن برای بهبود شرایط نگهداری و تحویل محصولی با کیفیت مناسب‌تر نسبت به بسته‌بندی‌های ساده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بین انواع مختلف بسته‌بندی‌های فعال، بسته‌بندی‌های ضدمیکروبی گسترده‌ترین و متنوع‌ترین آن‌ها است. بسته‌بندی‌های ضد میکروبی قادرند از رشد انواع میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا و فسادزا در مواد غذایی جلوگیری نموده و ماندگاری و ایمنی آنها را افزایش دهند. نانوذرات دارای خاصیت ضدمیکروبی به دلیل عملکرد روی طیف وسیع میکروارگانیسم ها، ثبات ویژگی ها و سهولت کاربرد آنها استفاده زیادی در طول بسته بندی های فعال مواد غذایی دارند. با این وجود، به دلیل تماس مستقیم این نانوذرات با ماده غذایی و امکان مهاجرت آنها به داخل محصول، لازم است

شکل ٦- طرح شماتیک اسکلت ساختاری پوست خرچنگ و نانوالیاف کیتین [15]

ایمنی آنها بیش از پیش مورد مطالعه قرار گیرد تا از عدم تأثیر منفی آنها بر روی سلامتی مصرف کننده اطمینان حاصل شود. لزوم بررسی مجاز بودن کامل جهت استفاده در تماس با مواد غذایی و همچنین مطالعه میزان رهایش نانوذرات به داخل ماده غذایی بسته بندی شده از جمله مهمترین چالش هایی است که لازم است در طراحی بسته بندی فعال ضدمیکروبی حاوی نانوذرات فلزی حتما مورد توجه بیشتر قرار گیرد.

منابع

[1] Dizaj, S. M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., & Adibkia, K. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. Materials Science and Engineering.**2014**, C, 44, 278-284.

[2] Damm, C., Münstedt, H., & Rösch, A. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano-and microcomposites. Materials Chemistry and Physics.**2008**, 108(1), 61-66.

[3] McShan ,D., Ray, P. C., & Yu, H. Molecular toxicity mechanism of nanosilver. Journal of food and drug analysis.**2014**, 22(1), 116-127.

[4] Sarsar, V., Selwal, K. K., & Selwal, M .K. Nanosilver: potent antimicrobial agent and its biosynthesis. African Journal of Biotechnology.**2014**, 13(4).

[14] Dutta, P., Tripathi, S., Mehrotra, G., & Dutta, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. Food chemistry.2009, 114(4), 1173-1182

[15] Ifuku, S., & Saimoto, H. Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications . Nanoscale.**2012**, 4(11), 3308-3318.

[16] Antoniou, J., Liu, F., Majeed, H., & Zhong, F. Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: A comparative study. Food Hydrocolloids.**2015**, 44, 309-319.

[17] Sahraee, S., Milani, J. M., Ghanbarzadeh, B & ,. Hamishehkar, H. Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. International journal of biological macromolecules.**2017**, 97, 373-381.

[18] Jafari, H., Pirouzifard, M., Khaledabad, M. A., & Almasi, H. Effect of chitin nanofiber on the morphological and physical properties of chitosan/silver nanoparticle bionanocomposite films. International journal of biological macromolecules.2016, 92, 461-466.

[19] Lorevice, M. V., Otoni, C. G., de Moura, M .R., & Mattoso, L. H. C. Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high-and low-methyl pectin films. Food Hydrocolloids.**2016**, 52, 732-740.

[20] Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M., & Farahmandghavi, F. Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. Food Hydrocolloids.**2015**, 44, 172-182.

[5] EFSA. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, process-ing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the Commis-sion related to a 7th list of substances for food contact materials. Food and Beverage Packaging Technology.**2005**, 201.

[6] WHO. Silver in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, Switzerland: WHO; **2003**.

[7] Rai, A., Prabhune, A., & Perry, C. C. Antibiotic mediated synthesis of gold nanoparticles with potent antimicrobial activity and their application in antimicrobial coatings. Journal of Materials Chemistry.**2010**, 20(32), 6789-6798.

[8] Ghanbarzadeh, B., Oleyaei, S. A., & Almasi, H. Nanostructured materials utilized in biopolymer-based plastics for food packaging applications. Critical reviews in food science and nutritio.**2015**, 55(12), 1699-1723

biosynthesis. African Journal of Biotechnology.**2014**, 13(4).

[9] Tam, K., Djurišić, A., Chan, C., Xi, Y., Tse, C., Leung, Y., Chan, W., Leung, F., & Au, D. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. Thin Solid Films.**2008**, 516(18), 6167-6174.

[10] Espitia, P. J. P., Soares, N. d. F. F., dos Reis Coimbra, J. S., de Andrade, N. J., Cruz, R .S., & Medeiros, E. A. A. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. Food and Bioprocess Technology.**2012**, 5(5), 1447-1464

[11] Jones, N., Ray, B., Ranjit, K. T., & Manna ,A. C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. FEMS microbiology letters.**2008**, 279(1), 71-76.

[12] Ravi Kumar, M.V. A review of chitin and chitosan applications. Reactive & Functional Polymers.**2001**, 46, 1-27.

[13] Aider, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry. LWT-Food Science and Technology.**2010**, 43(6), 837-842.

Antimicrobial properties of nanoparticles and their application in active food packaging : A review

Saeedeh azizi[a], **Hadi almasi**[b]*

[a] *MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Urmia, Iran*

[b] *Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Urmia, Iran*

Abstract*:*

Recently, the tendency to expand the development of new packaging in the food industry has been widely considered. One of the most important types of modern food packaging is the active packaging which contains a combination of various preservatives. Antimicrobial agents are one of the most important active compounds used in active packaging. Different types of antimicrobial compounds are used for this purpose and antibacterial nanoparticles are an important examples of them. Metallic nanoparticles like nanosilver and metal oxide such as titanium dioxide and zinc oxide as well as some organic nanoparticles, such as chitosan nanoparticles, have been prominent in recent years, and they have been used to produce active packaging to increase the shelf-life of food products. In this paper, we refer to a variety of nanomaterials that have certain guarantees in active packaging production. The properties and chemical properties of these nanomaterials, their antimicrobial mechanism and examples of their use in food packaging are detailed.

Keywords: active packaging; antibacterial nanoparticles; shelf-life

*Corresponding author: h.almasi@urmia.ac.ir

آنزیم ترانس گلوتامیناز و کاربرد آن در صنایع غذایی

سعیده عزیزی [۱]، هادی الماسی*[۱]، صابر امیری [۲]

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه
۲- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

چکیده

پروتئین‌ها یکی از اجزای اصلی ساختارهای زیستی هستند و اصلاح آن‌ها با استفاده از روش‌های شیمیایی، فیزیکی یا آنزیمی، روشی جدید برای بهبود و یا توسعه خواص عملکردی‌شان است. ترانس گلوتامیناز میکروبی باعث تسهیل تشکیل پیوند ایزوپپتیدی درون مولکولی و بین مولکولی مابین گلوتامیل و لیزیل در پروتئین‌های هدف می‌شود.آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی توانایی بهبود خواص فیزیکی پروتئین موجود در محصولات غذایی را دارد. واکنش‌هایی که توسط این آنزیم انجام می‌شود، تغییرات عمیقی در پروتئین‌ها و ماتریس‌های مواد غذایی ایجاد می‌کند که منجر به بهبود بافت و پایداری از نظر درجه حرارت، سینرزیس، امولسیون شدن، ژل شدن و افزایش قابلیت اتصال به آب بدون تغییر pH، رنگ، طعم یا کیفیت تغذیه‌ای غذا می‌شود. ایجاد پیوند متقابل توسط آن به طور گسترده‌ای در فرآیندهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد مثل تولید پنیر و دیگر محصولات لبنی، پردازش گوشت، تولید فیلم‌های خوراکی، تولید محصولات نانوایی و ریزپوشانی مؤثر ذرات. این مقاله مروری، خلاصه‌ای از ویژگی‌ها و کاربردهای آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی در صنعت غذا ارائه می‌دهد.

واژه های کلیدی: *ترانس گلوتامیناز میکروبی، پروتئین، پیوند ایزوپپتیدی.*

مقدمه

امروزه در اصلاح پروتئین‌ها، روش‌های آنزیمی بر روش‌های شیمیایی ترجیح دارد زیرا در روش‌های آنزیمی تولید مواد سمی ناشی از روش‌های شیمیایی به حداقل می‌رسد.در این زمینه، آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی (MTGase ؛ پروتئین-گلوتامین گاما-گلوتامیل ترانسفراز، EC 2.3.2.13) یک جایگزین موثر و امیدوارکننده است؛ آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی (MTG) جزء آنزیم‌های ترانسفراز می‌باشد. MTG پروتئینی است با وزن مولکولی ۳۶۸/۳۷ دالتون که حاوی ۳۳۱ اسید آمینه می‌باشد. تا قبل از سال ۱۹۸۹ آنزیم MTG از کبد خوک استخراج می‌شد ولی تحقیقات، منجر به شناسایی یک منبع میکروبی برای تولید آنزیم مذکور گردید . در صنایع غذایی، TG میکروبی مورد استفاده قرار گرفته است که ابتدا توسط اندو و همکاران (۱۹۸۹) از باکتری *استرپتومایسز موبارانسیز* (که قبلا *استرپتوورتیسیلیوم موبارانس* نامیده می‌شد) مشتق شده است.

این نوع MTG دارای وزن مولکولی ۴۰۰۰۰ دالتون برحسب SDS-PAGE و pH ایزوالکتریک معادل ۸ می‌باشد. اپتیمم

* نویسنده مسئول: h.almasi@urmia.ac.ir

pH فعالیت این آنزیم بین ۵ و ۸ و بهترین دما برای عملکردآن بین ۳۷ تا ۵۰ درجه ی سانتیگراد است . MTG حاصل از میکروارگانیسم، بر خلاف MTG حاصل از کبد خوک که آنزیمی وابسته به کلسیم است، وابسته به یون کلسیم نمی‌باشد.

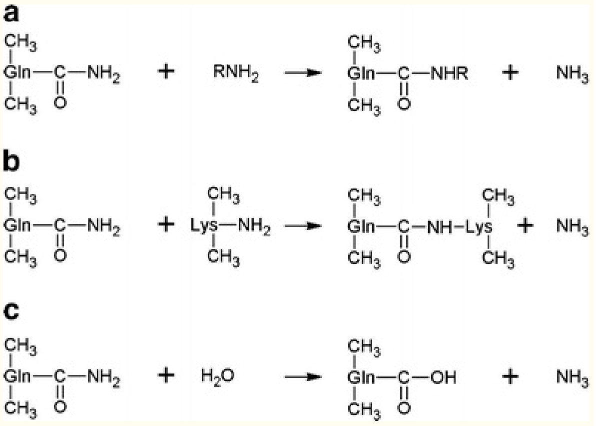
آنزیم نوترکیب

به تازگی، برخی از مطالعات انجام شده برای تولید ترانس گلوتامیناز نوترکیب شده از سویه E. coli انجام شده است . ترانس گلوتامیناز به طور طبیعی به عنوان یک پروتئین در باکتری رونویسی می شود و سپس با حذف پروپپتید N-terminal ، سنتز متوقف می‌شود . بسیاری از مطالعات نشان داده اند که حضور پروپپتید برای بیان کافی TGase در E.coli ضروری است [۱]. این یک روش جدید است که نوعی تولید مستقیم TGase فعال است. در تحقیق انجام شده توسط یوکویاما و همکاران ، توالی کدبندی ترانس گلوتامیناز به E. coli کلون شد، سپس پروتئین نوترکیب با استفاده از کروماتوگرافی جذب نیکل خالص شد.

فعالیت آنزیم ترانس گلوتامیناز

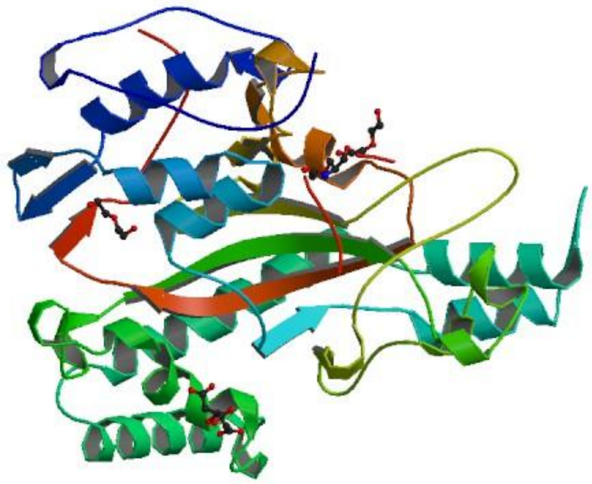
این آنزیم میکروبی فرایندآسیل ترانسفراز را کاتالیز می کند و با ایجاد باندهای کووالانت بین پروتئین‌ها، باعث بهبود بافت و کیفیت محصول غذایی می‌گردد و پروتئین‌های جدید با ویژگی‌های جدید و منحصر به فرد ایجاد می‌کند. این پیوندها شامل اتصالات عرضی بین لایزین از یک پروتئین و گلوتامین از پروتئین دیگر می‌باشد. بنابراین می‌توان با استفاده از میکروارگانیسم‌ها، کیفیت محصولات غذایی را تا حد امکان افزایش داد . به دلیل کاربرد منحصر به فرد آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی در بهبود کیفیت محصولات گوشتی، لبنیات، غلات و غیره سعی برآن است که این آنزیم میکروبی را که جز آنزیم‌های تجاری است، به صنعت غذا معرفی، و شرایط استخراج آن از میگروارگانیسمها را فراهم نمائیم [۲]. این آنزیم توسط جامعه علمی به عنوان مواد ایمن برای مصرف خوراک انسان شناخته شده است و از سال ۱۹۹۸ توسط FDA (اداره غذا و دارو) ماده ی GRAS شناخته شده است. قانون برزیل اجازه استفاده از ترانس گلوتامیناز میکروبی در غذا را در مقادیر کافی برای دستیابی به اثر مورد نظر می‌دهد و هیچ محدودیتی برای حداکثر حد مجاز وجود ندارد .

شواهد فراوانی نشان می‌دهد که اتصال متقابل TG نقش مهمی در افزایش چسبندگی و گسترش سلولی دارد . پیشنهاد شده که TG چسبندگی سلولی را بهبود می‌بخشد، یا به عنوان یک پل بین اینتگرین و فیبرونکتین و یا با تشکیل اجتماع‌های بزرگ با سه اتصال به یک‌دیگر.



شکل ۱- واکنش‌های کاتالیز شده توسط ترانس گلوتامیناز (a) انتقال آسیل؛ (b) پیوند متقابل لیزین و بقایای گلوتامین. پل‌های حاصل از آن به نام پل‌های ε-(ʊ-glutamyl)lysine نامیده می‌شوند؛(c) دآمیداسیون[۳]

اگر لیزین دریافت کننده آسیل باشد، یک مولکول پروتئین با این اسید آمینه غنی می‌شود. انتقال آسیل به یک باقی‌مانده لیزین که در زنجیره پلی پپتید متصل است، باعث فرآیند اتصال متقابل می‌شود، یعنی ایجاد پیوندهای متقابل بین و یا درون مولکولی -ε (γ-Glu) Lys (شکل ۱-b) علاوه بر این، ترانس گلوتامیناز واکنش دآمیناسیون را کاتالیز می‌کند . اگر آمین های آزاد وجود نداشته باشند، در این حالت آب به عنوان یک گیرنده آسیل عمل می کند (شکل ۱-c).



شکل ۲ -ساختار کریستالی آنزیم ترانس گلوتامیناز [٤]

جدول ۱-کاربردهای آنزیم MTGase در فرمولاسیون مواد غذایی [۳]

منبع غذایی	محصول	تاثیر آنزیم
گوشت	گوشت فراوری شده	تغییر بافت و ظاهر گوشت فراوری شده، گوشت سفت تر شده
ماهی	خمیر ماهی ، محصول فراوری شده	افزایش سفتی
شیر	سس‌ها،خامه،دسرها،شیرهای طعم‌دار	بهبود کیفیت و بافت
کازئین	پروتئین با پیوند متقاطع	کاهش آلرژی زایی
گندم	محصولات نانوایی	بهبود بافت و افزایش حجم
ژلاتین	شیرینیجات	غذاهای کم کالری با بافت و انعطاف‌پذیری خوب

کاربردهای آنزیم ترانس گلوتامیناز در صنعت غذا

ترانس گلوتامیناز دارای کاربرد وسیعی است . معمولا در صنایع غذایی برای اتصال متقابل پروتئین‌ها استفاده می‌شود. هم‌چنین برای تولید پروتئین یا فیلم‌های خوراکی استفاده می‌شود و در استحکام دیواره کپسول‌ها و در فرایند انکپسولاسیون نیز کاربرد دارند.

کاربرد ترانس گلوتامیناز میکروبی در فرمولاسیون مواد غذایی

ترانس گلوتامیناز در بهبود پروتئین‌های گیاهی، حیوانی، تخم مرغ، لبنیات (ماست)، غلات (نان و پاستا)، گوشت و غیره کاربرد دارد(جدول ۱). بافت سازی و اصلاح پروتئین‌های گیاهی برای برنامه‌های غذایی با استفاده از ترانس گلوتامیناز

میکروبی مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به فرصت‌ها برای تغییر و بهبود عملکرد خواص و ارزش تغذیه پروتئین‌های گیاهی با استفاده از MTG، این آنزیم جایگاه مناسب را برای تولید مواد غذایی گیاهی مبتنی بر پایه گیاهی، بویژه در تولید محصولات گیاهی با بافت مشابه گوشت و محصولات شیرین مانند قنادی، پیدا خواهد کرد [۵]. در صنعت لبنیات نیز تیمار با ترانس گلوتامیناز به طور گسترده برای بهبود ویژگی‌های بافتی و کاهش آب اندازی ماست استفاده می‌شود [۶] . الکساندر شلیکین طرح ترکیب پروتئین‌های حیوانی و گیاهی با استفاده از اتصال متقابل پروتئین‌ها با ترانس‌گلوتامیناز را پیشنهاد داد. در تحقیق یاد شده ، شرایط TG پروتئین‌های شیری و گلوتن گندم و تشکیل پروتئین‌های مختلف همگن و ناهمگن مورد مطالعه قرار گرفت. پیوند بین پروتئین‌های آب پنیر و گلوتن برقرار شد و سپس خصوصیات فیزیکی، شیمیایی، حساسیتی و ایمنی محصول جدید مورد بررسی قرار گرفت. اتصال گلوتن با پروتئین‌های پنیر منجر به کاهش فعالیت ایمنی گلوتن می‌شود [۷]. همچنین در سال ۲۰۱۵ تاثیر آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی بر روی خواص کیفی ماست پروبیوتیک غنی شده با کازئینات سدیم توسط مویدزاده و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجزیه آماری داده ها نشان داد که استفاده از آنزیم ترانس گلوتامیناز و کازئینات سدیم به طور معنی داری موجب افزایش مقدار ویسکوزیته و درصد ظرفیت نگهداری آب نمونه ها گردید [۸].

با هدف تولید نان بدون گلوتن برای بیماران سلیاکی، اثر گوآر و آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی بر خصوصیات فارینوگرافی خمیر و کیفیت نان تهیه شده از مخلوط آردی بدون گلوتن (آرد سویا، آرد برنج و نشاسته ذرت) بررسی شده است. مشاهده شده که مقاومت خمیرها به مخلوط کردن افزایش یافته ، که نشان دهنده ایجاد شبکه‌ای مشابه گلوتن و بهبود بافت خمیرها بود [۹]. فعالیت پروتئولیتیکی آنزیم‌های موجود در آرد گندم سن زده در خواص فیزیکی خمیر و پخت آن آشکار می‌شود. در اثر فعالیت آنزیم پروتئاز ساختمان گلوتن می‌شکند و در اثر آن خمیر نرم می‌شود که یک اثر تضعیفی بر گلوتن را نشان می‌دهد. در سال ۱۳۹۳ تأثیر آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی و کازئینات سدیم بر بهبود خواص شیمیایی و رئولوژیکی آرد گندم سن زده بررسی گردید . نتایج نشان داد افزودن ترانس گلوتامیناز میکروبی و کازئینات سدیم در کنار یکدیگر می‌تواند ویژگی‌های رئولوژیک خمیر حاصل را بهبود دهد [۱۰]. آنزیم ترانس گلوتامیناز هم‌چنین با ایجاد اتصالات عرضی بر خصوصیات کف کنندگی سفیده تخم مرغ تاثیر مثبت داشته است. به هم تنیدن پروتئین‌های تخم مرغ پایداری . کیفیت کف را افزایش می‌دهد [۱۱]. تاثیر آنزیم ترانس گلوتامیناز روی برخی ویژگی‌های گوشت از جمله درصد رطوبت، میزان پروتئین و چربی، pH، رنگ و تردی (نیروی برشی) و ویژگی‌های حسی مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمون‌ها نشان داد که آنزیم ترانس گلوتامیناز به غیر از pH بر روی تمامی صفات یاد شده اثر معنی دار داشته است. به طوری که میزان درصد رطوبت و نیز درصد چربی گوشت تحت تاثیر آنزیم کاهش و میزان پروتئین گوشت افزایش معنی داری نشان داد. به علاوه رنگ گوشت‌هایی که با آنزیم تیمار شده بودند، به طور معنی داری روشن تر بوده است. هم‌چنین نتایج حاصل از آزمون سنجش تردی نیز نشان داده که آنزیم ترانس گلوتامیناز باعث کاهش تردی گوشت نخواهد شد [۱۲].

در حوزه‌ی غلات، آنزیم ترانس گلوتامیناز برای بهبود کیفیت نان حاصل از آرد ضعیف به کار رفته است. هم‌چنین قادر است بافت پس از پخت فراورده‌های پاستا را بهبود بخشد [۱۳] .

کاربرد آنزیم ترانس گلوتامیناز در بهبود کیفیت فیلم‌های خوراکی

در مطالعه‌ای، غلظت‌های مختلف ترانس گلوتامیناز و اسید اولئیک در فیلم زئین استفاده شد و خصوصیات مکانیکی و ضد آبی فیلم بررسی شد. غلظت آنزیم به طور معنی داری خواص مکانیکی و خاصیت آبگریزی فیلم ها را تحت تاثیر قرار داد. استفاده از ترانس گلوتامیناز در زئین با ترکیب غلظت های

کنترل شده اسید اولئیک می تواند یک رویکرد موثر در بهبود خواص مکانیکی و ضد آب روی فیلم های مبتنی بر زئین باشد [۱۴].

در بررسی انجام شده در سال ۲۰۰۴ ، تأثیر این آنزیم بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم با پایه ی پروتئین آب پنیر و پروتئین هیدرولیز شده ی زئین مورد ارزیابی قرار گرفت. انعطاف و گسترش پذیری و کشیدگی فیلم در حضور آنزیم ترانس گلوتامیناز افزایش یافت [۱۵].

کاربرد آنزیم ترانس گلوتامیناز در درون پوشانی با پروتئین ها

ژل شدن کازئینات ناشی از ترانس گلوتامیناز برای میکروکپسوله سازی سلول‌های پروبیوتیک بررسی شده است. مطالعات نشان می‌دهد که ژل شدن کازئینات ناشی از ترانس گلوتامیناز را می‌توان در میکروکپسوله سازی پروبیوتیک‌ها استفاده کرد. MTGase در یک ماتریس کازئین چسبیده می‌تواند این میکروارگانیسم‌ها را از آسیب به دلیل سطوح pH مشابه با معده انسان محافظت کند [۱۶].

در سال ۲۰۱۲ ، میکروانکپسولاسیون بیفیدوباکتریوم بیفیدوم در میکروکپسول های مبتنی بر پروتئین آب پنیر و ژلاتین تحت تأثیر آنزیم ترانس گلوتامیناز بررسی شد و با میکروکپسولهایی با پایه مشابه که به روش خشک کردن پاششی تولید شده بودند مقایسه شدند.

کپسولهای تحت اثر آنزیم ساختارهای بزرگتر و چگال تر در خواص مورفولوژیکی نشان دادند. همچنین حفاظت بیشتری را برای سلول های میکروکپسول شده در شرایط اسیدی معده و در مدت ۱ ماه نگهداری در دمای $^{\circ c}$ ۴ یا در دمای محیط نشان داد [۱۷].

آل حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۸ الکتروکپسوله سازی باکتری *لاکتوباسیلوس کازئی* را در کپسول های مقاوم پروتئین آب پنیر حاوی آنزیم ترانس گلوتامیناز مورد بررسی قرار دادند و از خشک کردن انجمادی به عنوان کنترل استفاده کردند. کارایی انکپسولاسیون در روش الکترواسپری بالاتر از روش انجمادی گزارش شده است .همچنین کپسول‌های الکترواسپری ، بقای بهتری در طول ذخیره سازی، به خصوص در ماه‌های دوم و سوم نشان دادند[۱۷].

نتیجه گیری

این مرور به وضوح نشان داد که مکانیزم‌های اصلی در واکنش‌های کاتالیز شده توسط ترانس گلوتامیناز میکروبی، بر اساس تغییر خاصیت آب‌دوستی پروتئین و شکل گیری پلیمرهای با وزن مولکولی بالا ، دآمیداسیون و پلیمریزاسیون هستند. هر دو این متغیرها در حلالیت پروتئین دخالت دارند که به شدت با خواص امولسیون، فوم، ژل، ویسکوزیته و ظرفیت نگهداشتن آب مرتبط است و همه آن‌ها با توسعه بافت مرتبط است. با توجه به تأثیر خواص پروتئین در توسعه غذاها که به انتظارات مصرف کننده و به ویژه ارزیابی حسی آن‌ها پاسخ می‌دهد، استفاده از ترانس گلوتامیناز میکروبی یک جایگزین مؤثر و کارآمد برای بسترهای مختلف پروتئین است. تغییرات در شرایط واکنش (pH، دما، قدرت یونی، در دسترس بودن و خاصیت سوبسترا، غلظت آنزیم) باعث تغییرات پروتئین می‌شود. این بررسی با هدف کمک به تشریح مکانیسم‌های عمل ترانس گلوتامیناز بر روی پروتئین‌ها و کاربردهای آن در بهبود بافت و همچنین امکان ریزپوشانی مؤثرتر و تشکیل فیلم‌های خوراکی با خواص مطلوب‌تر و در نتیجه امکان توسعه و استفاده گسترده از خواص عملکردی جدید و بهبود یافته توسط صنعت مواد غذایی را فراهم می‌آورد.

منابع

[1] Yokoyama, K. I., Nakamura, N., Seguro, K., & KuBoTA, K. Overproduction of microbial transglutaminase in Escherichia coli, in vitro refolding, and characterization of the refolded form. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* . **2000**, *64*(6), 1263-1270.

[۲] *پورمحمدی،کیانا؛ مهران اعلمی و سیدسهیل امیری عقدایی. آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی (MTG) و کاربرد آن در صنایع غذایی، همایش منطقه‌ای غذا و بیوتکنولوژی،* **۱۳۸۸**، *کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه.*

[3] Kieliszek, M., & Misiewicz, A. Microbial transglutaminase and its application in the food industry. A review. *Folia microbiologica*. **2014**, *59*(3), 241-250.

[4] Deweid, L., Avrutina, O., & Kolmar, H. Microbial transglutaminase for biotechnological and biomedical engineering. *Biological chemistry*, 2019, *400*(3), 257-274.

[5] Dube, M., Schäfer, C., Neidhart, S., & Carle, R. Texturisation and modification of vegetable proteins for food applications using microbial transglutaminase. *European Food Research and Technology*. **2007**, *225*(2), 287.

[6] Lorenzen PC, Neve H, Mautner A and Schlimme E. Effect of enzymatic cross-linking of milk proteins on functional properties of set-style yoghurt. *International Journal of Dairy Technology*. **2002**, 55: 152-157.

[7] Shleikin, A. G., Danilov, N. P., & Ternovskoy, G. V. Modification of food products properties by use of transglutaminase. *Procedia Food Science*. **2011**, *1*, 1568-1572.

[8] Moayedzadeh, S., Asl, A. K., & Zomorodi, S. Effect of transglutaminase on proteolysis and rheological properties of nonfat yoghurt. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*. **2015**, *11*(4), 325.

[۹] پوراسماعیل، ناصر؛ عزیزی، محمدحسین؛ عباسی، سلیمان؛ محمدی، مهرداد. فرمولاسیون نان بدون گلوتن با استفاده از گوار و آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی، مجله پژوهش‌های صنایع غذایی، ۱۳۹۰، جلد ۲۱ شماره ۱.

[۱۰] صالحی فر، مانیا و هادی بابائی. تاثیر آنزیم ترانس گلوتامیناز میکروبی بر روی خصوصیات فیزیکیو شیمیایی آرد گندم سن زده، *نخستین همایش ملی کشاورزی مدرن و راه های توسعه آن در کشور*، ۱۳۹۳، شهرقدس، دانشگاه آزاد واحد شهرقدس.

[۱۱] آبایی، آرش؛ مددلو، اشکان. اثر آنزیم ترانسگلوتامیناز و پلی سوربات ۲۰ بر خصوصیات کف کنندگی سفیده ی تخم مرغ، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۱۳۹۵، *جلد ۲۶، شماره ۳.*

[12] Mohammadi, M., Azizi, M. H., Neyestani, T. R., Hosseini, H., & Mortazavian, A. M. Development of gluten-free bread using guar gum and transglutaminase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2005**, *21*, 1398-1402.

[13] Köksel H, Sivri D, Ng PKW and Steffe JF. Effects of transglutaminase enzyme on fundamental rheological properties of sound and bug-damaged wheat flour doughs. *Cereal Chemistry*. **2001**, 78: 26-30.

[14] Masamba, K., Li, Y., Hategekimana, J., Zehadi, M., Ma, J., & Zhong, F. Evaluation of mechanical and water barrier properties of transglutaminase cross-linked zein films incorporated with oleic acid. *International Journal of Food Science & Technology*. **2016**, *51*(5), 1159-1167.

[15] Oh, J. H., Wang, B., Field, P. D., & Aglan, H. A. Characteristics of edible films made from dairy proteins and zein hydrolysate cross-linked with transglutaminase. *International journal of food science & technology*. **2004**, *39*(3), 287-294.

[16] Heidebach, T., Först, P., & Kulozik, U. Transglutaminase-induced caseinate gelation for the microencapsulation of probiotic cells. *International Dairy Journal*. **2009**, *19*(2), 77-84.

[17] Zou, Q., Liu, X., Zhao, J., Tian, F., Zhang, H. P., Zhang, H., & Chen, W. Microencapsulation of Bifidobacterium bifidum F-35 in Whey Protein-Based Microcapsules by Transglutaminase-Induced Gelation. *Journal of food science*. **2012**, *77*(5), M270-M277.

[18] Alehosseini, A., Sarabi-Jamab, M., Ghorani, B., & Kadkhodaee, R. Electro-encapsulation of Lactobacillus casei in high-resistant capsules of whey protein containing transglutaminase enzyme. *LWT*. **2018**, 102, 150-158.

Microbial transglutaminase and its application in the food industry: A review

Saeedeh Azizi [a], **Hadi Almasi** [a], **Saber Amiri**[b]

[a] *Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran*

[b] *Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract:

Proteins are one of the main biostructures and their improvement with chemical, physical and enzymatic methods is a new way of improving or developing their functional properties. The MTGase enzyme can improve the physical properties of proteins in foods. The reactions carried out by this enzyme cause significant changes in proteins and food matrices, which result in improve tissue and stability under conditions of temperature, coherence, emulsion, gelatinization and increased water bonding without changing pH, Color, taste or quality of food. MTGase crosslinking is widely used in various processes, such as cheese production and other dairy products, meat processing, edible film production, bakery products and more efficient microencapsulation of microparticles. Transglutaminase has a significant potential for improving strength, viscosity, stretching, and improving water binding capacity of foods. This research paper provides a summary of the properties and applications of the microbial transglutaminase enzyme in food industry.

Keywords: microbial transglutaminase, protein, Isopeptide bond

*Corresponding author: h.almasi@urmia.ac.ir

بررسی خوردگی فولاد ۳۱۶L در محیط اسید سولفوریک غلیظ

علی رضا افصحی[*۱]، حسین برتر اصفهانی[۲]، احسان موحدی[۱]، پریا پارسایی[۱]

۱- شرکت ملی صنایع مس ایران، مجتمع مس سرچشمه، امور تحقیق و توسعه
۲- دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی، بخش مهندسی شیمی

چکیده

در این پژوهش آزمایش پلاریزاسیون در محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ ودر دماهای بین ۲۵ تا۱۰۰°C برروی نمونه های فولادضدزنگ ۳۱۶L انجام گرفت. نتایج پلاریزاسیون نشان داد که چگالی جریان خوردگی مربوط به دماهای ۸۰ °C حدود۳۰ برابربیشترازچگالی جریان خوردگی مربوط به دمای۲۵ °C است، لذا سرعت خوردگی نیز به همین میزان شدیدتر است. ازسوی دیگرافزایش دما تاثیر چندانی بر فاصله بین چگالی جریان خوردگی و چگالی جریان پسیو نداشت. محدوده پتانسیل پسیو منحنی‌های پلاریزاسیون با افزایش دما کاهش یافت که نشان دهنده دشواری نگهداری آلیاژ ۳۱۶L در محدوده پسیو مناسب، در دمای بالا، است. تصاویر SEM گرفته شده از نمونه ها بعد از تست پلاریزاسیون نشان داد که ناهمواری‌های سطحی لا یه پسیو ایجاد شده در نمونه ای که دردمای ۱۰۰ °C به مراتب بیشتر از ناهمواریهای سطحی نمونه‌ای که در دمای ۲۵ °C تحت تست پلاریزاسیون قرارگرفته است می‌باشد. نتایج آنالیز EDX گرفته شده ازلا یه پسیو نمونه‌ها نیز نشان دادکه ضخامت لا یه پسیو در نمونه‌ای که در دمای۲۵ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است بیشتر از نمونه‌ای است که دردمای ۱۰۰°C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است. به بیان دیگر فولاد ۳۱۶L دردمای ۱۰۰°C به ازاء پتانسیل کمترنسبت به دمای۲۵°Cواردمنطقه پسیو میشود ولی با افزایش مقادیراندک پتانسیل اعمالی،واردمنطقه ترانس پسیو شده وشروع به از بین رفتن لا یه پسیو میکنداین درحالی است که لا یه پسیودردمای۲۵ °C به ازای پتانسیلهای بیشترپایداراست

واژه های کلیدی: آزمایش پلاریزاسیون، چگالی جریان خوردگی، لایه پسیو، منطقه ترانس پسیو.

مقدمه

بیشترین ماده شیمیایی که در سراسر جهان تولید می‌شود اسید سولفوریک است [۱] و حتی میزان مصرف سالانه آن شاخصی از صنعتی بودن هر کشور در نظر گرفته می‌شود [۲]. تقریبا بیشترین مقدار اسید سولفوریک از روش اکسیداسیون SO_2 به SO_3 در حضور یک کاتالیست تولید می‌شود [۳]. خود اسید سولفوریک تمایل به جذب SO_2 را دارد و در نتیجه باعث افزایش قدرت اسیدی آن می‌شود [۴]. ذوب کانه‌های سولفیدی نیز باعث تولید گاز SO_2 می‌شود که برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست این گاز جمع آوری شده و طی فرآیندهایی که روی آن انجام می‌شود، از آن اسید سولفوریک تولید می کنند [۵]. اسید سولفوریک تولیدی را می توان در غلظت های ۹۳٪ و ۹۸٪ در تانک ها و مخازن تهیه شده از فولاد کربنی ذخیره کرد مشروط به اینکه ناخالصی های آهن مشکلی ایجاد نکنند [۶]. فولادهای زنگ نزن سری ۳۰۰ علی الخصوص انواع ۳۱۶ و ۳۱۶L بصورت گسترده در اسید سولفوریک و محلول‌های آن مورد استفاده قرار می گیرند [۷]. آلیاژهای فولاد زنگ نزن سری ۳۰۰ در اسید سولفوریک رفتار فعال- غیرفعال از خود نشان می‌دهند [۸]، که این رفتار با استفاده از تئوری پتانسیل مختلط توضیح داده می‌شود [۹]. خوردگی در محیطهای اسید

* نویسنده مسئول: alireza.afsahi@gmail.com & afsahi@nicico.com

سولفوریک ماهیت الکتروشیمیایی دارد و طبق قانون فاراده، مقدار کل فلز خورده شده به جریان خوردگی بستگی دارد [۱۰]. سرویس دهی فولادهای کربنی در این موارد، برای مقاومت در برابر خوردگی وابسته به فیلم محافظ سولفات آهن است که به راحتی با افزایش دما از بین می رود [۱۱]. به طورکلی دما عامل سینتیکی افزایش سرعت واکنش‌هاست [۱۲] زیرا با افزایش دما، ارتعاشات اتمی و نفوذ افزایش می‌یابد، اما تأثیر دما بر سرعت خوردگی می‌تواند متنوع باشد [۱۳]. دما می‌تواند باعث تغییر در حلالیت گازهای محلول در سیال‌ها شود [۱۴]. در مورد فلزات و آلیاژهای اکتیو- پسیو (همانند فولادهای زنگ‌نزن)، شرایط تشکیل لایه پسیو می‌تواند تحت تأثیر دما قرا گیرد، به عنوان مثال با افزایش دما، معمولاً چگالی جریان بحرانی پسیو شدن افزایش می‌یابد، بنابراین پسیو شدن سخت‌تر اتفاق می‌افتد [۱۵]. امکان کاهش محدوده پتانسیل پسیو نیز با افزایش دما وجود دارد [۱۶]. برای فولاد کربنی بالاترین حد دمای درنظر گرفته‌شده در اسید با غلظات ۹۲٪ تا ۹۸٪ در حدود ۵۰°C می‌باشد [۱۷] و این در حالی است که در غلظت های بین ۷۸٪ و ۹۰٪ درجه حرارت مجاز تقریباً به ۲۵°C کاهش می‌یابد [۱۸]. در این پژوهش تاثیر تغییرات دما بر رفتار خوردگی فولاد ۳۱۶L در محیط اسید سولفوریک مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

ورقهایی از جنس فولاد آستنیتی ۳۱۶ L به ضخامت ۸ میلیمتر تهیه گردید. جدول ۱ آنالیز عنصری ورق مورد استفاده را نشان می دهد. به منظور انجام تست پلاریزاسیون نمونه‌های در ابعاد ۲۰×۲۰mm2 تهیه گردید. سطح نمونه‌ها با سنباده‌های ۸۰-۳۰۰۰ سنباده‌زنی و سپس با استفاده از ساینده خمیر الماسه سطح نمونه‌ها کاملا پولیش شد. تست پلاریزاسیون در محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ با ترکیب آورده شده در جدول ۲ مطابق با استانداردASTM G31-04 در دماهای مختلف (بین ۲۵ تا °C ۱۰۰) صورت پذیرفت. سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (CamScanMV2300 مجهز به آنالیزگر EDX) مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ تغییرات منحنی پلاریزاسیون فولاد ۳۱۶L در محیط اسید سولفوریک و در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. بر طبق شکل ۱ مشاهده می شود کمترین چگالی جریان خوردگی مربوط به دمای ۲۵ °C و بیشترین چگالی جریان خوردگی مربوط به دمای ۱۰۰ °C است یعنی با افزایش دما، چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش سرعت خوردگی با افزایش دما می‌باشد. با افزایش دما، عوامل خورنده سریع تر به سطح قطعه می‌رسند و به عبارتی پلاریزاسیون غلظتی کاهش می‌یابد که نتیجه آن افزایش سرعت خوردگی با افزایش دما می‌باشد. این مطلب با توجه به شاخه کاتدی منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۱ نیز قابل دریافت است، با توجه به نمودارها، با افزایش دما، شیب به شاخه کاتدی منحنی‌ها تغییر می کند و چگالی جریان حدی (iL) نیز افزایش می‌یابد که نشان دهنده کاهش پلاریزاسیون غلظتی و افزایش سرعت خوردگی می‌باشد.

با توجه به جدول ۳ می توان گفت چگالی جریان خوردگی مربوط به دماهای ۸۰ °C حدود ۳۰ برابر بیشتر از چگالی جریان خوردگی مربوط به دمای ۲۵ °C است، لذا سرعت خوردگی نیز به همین میزان شدیدتر است که این مطلب نشان دهنده عملکرد ضعیف تر آلیاژ در محیط اسید سولفوریک در دماهای بالاتر می‌باشد (همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است نمودار به صورت لگاریتمی است هر واحد آن معادل ده برابر تغییر در چگالی جریان می‌باشد).

از آنجا که در لوله‌های انتقال اسید کارخانه اسید سولفوریک مجتمع مس سرچشمه شرایط پسیو شدن وجود دارد، لذا بایستی به چگالی جریان پسیو توجه شود. بنابراین با توجه به شکل ۲ و جدول ۳ مشاهده می شود با افزایش دما از °C ۲۵ تا ۱۰۰ °C چگالی جریان پسیو نیز حدود ۳۰ برابر افزایش می‌یابد. توجه شود که برای کلیه دماها، پسیو شدن همراه با کاهش چگالی جریان بوده است که نشان دهنده کاهش سرعت خوردگی است. اما شایان ذکر است افزایش دما تاثیر چندانی بر فاصله بین چگالی جریان خوردگی و چگالی جریان پسیو نمونه

های ۳۱۶L ندارد. به عبارت دیگر شرایط پسیو شدن این آلیاژ در محیط مذکور با افزایش دما تفاوت چندانی نداشته است.

همچنین باید توجه داشت که بر طبق شکل ۱ مشاهده می‌شود محدوده پتانسیل پسیو منحنی‌های پلاریزاسیون با افزایش دما کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد نگهداری آلیاژ ۳۱۶ L در محدوده پسیو مناسب، در دمای بالا، کار مشکلی است و امکان حفره دار و خوردگی شدید در آن وجود دارد. شکل ۳ و ۴ به ترتیب تصویر SEM گرفته شده از نمونه فولادی بعد از تست پلاریزاسیون در محیط اسید سولفوریک ۹۸٪ و در دماهای ۲۵ و ۱۰۰ °C را نشان می‌دهند. بایستی دقت شود که ناهمواری‌های سطحی لایه پسیو ایجاد شده در نمونه‌ای که در دمای ۱۰۰ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است به مراتب بیشتر از ناهمواریهای سطحی نمونه‌ای که در دمای ۲۵ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است می‌باشد. افزایش ناهمواری سطحی باعث افزایش سطح تماس واقعی می‌شود. در یک سطح تماس بزرگ‌تر تبادل یونی با محلول بیشتر است و شرایط برای کاهش مقاومت به خوردگی بیشتر خواهد بود.

در آنالیز EDS که از نمونه‌هایی که در اسید سولفوریک پلاریزه شده بودند گرفته شد (جدول ۴)، مقدار همه عناصر مختلف موجود در ترکیب شیمیایی به غیر از اکسیژن و نیکل، با تقریب قابل قبولی نسبت به قبل از پلاریزاسیون یکسان است. کاهش میزان نیکل به دلیل تشکیل لایه NiS و انحلال آن است. اگر میزان اکسیژن اندازه گیری شده معیاری برای میزان لایه پسیو و یا به بیان بهتر، معیاری برای ضخامت لایه پسیو در نظر گرفته شود، مشخص می گردد که ضخامت لایه پسیو در نمونه-ای که در دمای ۲۵ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است بیشتر از نمونه‌ای است که در دمای ۱۰۰ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است. به بیان دیگر در دمای ۱۰۰ °C به ازاء پتانسیل کمتر نسبت به دمای ۲۵ °C وارد منطقه پسیو می شود ولی با افزایش مقادیر اندک پتانسیل اعمالی، وارد منطقه ترانس پسیو شده و شروع به از بین رفتن لایه پسیو می‌کند. این در حالی است که لایه پسیو در دمای ۲۵ °C به ازء پتانسیل‌های بیشتر پایدار است. برایند عوامل مذکور باعث می گردد به ازاء شرایط آزمون پلاریزاسیون یکسان ضخامت لایه پسیو بعد از تست در دمای ۲۵ °C بیش از دمای ۱۰۰ °C تخمین زده شود.

لایه پسیو یک لایه چسبنده است که به دلیل ماهیت اکسیدی و سولفاتی خود از هدایت یونی نسبتاً پایینی برخوردار است و لذا زیرلایه فولادی را از خوردگی عمومی حفاظت می‌نماید اما با توجه به شرایط می‌تواند دچار انواع خوردگی موضعی بشود. شایع‌ترین نوع خوردگی موضعی، حفره دار شدن سطح می‌باشد. ناهمواری‌هایی که بر روی سطح نمونه‌ای که در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است (شکل ۴) ایجاد شده‌اند، مکان‌های مناسبی برای این نوع خوردگی موضعی هستند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق رفتار فولاد ۳۱۶ L در محیط اسید سولفوریک در دماهای مختلف بین ۲۵ تا ۱۰۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در این پژوهش به ترتیب عبارتند از:

با افزایش دما، عوامل خورنده سریع تر به سطح قطعه می‌رسند و به عبارتی پلاریزاسیون غلظتی کاهش می‌یابد که نتیجه آن افزایش سرعت خوردگی با افزایش دما می‌باشد. چگالی جریان خوردگی مربوط به دماهای ۸۰ °C حدود ۳۰ برابر بیشتر از چگالی جریان خوردگی مربوط به دمای ۲۵ °C است، لذا سرعت خوردگی نیز به همین میزان شدیدتر است.

در خصوص فولاد ۳۱۶L پسیو شدن همراه با کاهش چگالی جریان است که نشان دهنده کاهش سرعت خوردگی است. اما شایان ذکر است افزایش دما تاثیر چندانی بر فاصله بین چگالی جریان خوردگی و چگالی جریان پسیو نمونه های ۳۱۶L ندارد. به عبارت دیگر شرایط پسیو شدن این آلیاژ در محیط مذکور با افزایش دما تفاوت چندانی نداشته است.

محدوده پتانسیل پسیو منحنی‌های پلاریزاسیون با افزایش دما کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد نگهداری آلیاژ ۳۱۶L در

محدوده پسیو مناسب، در دمای بالا، کار مشکلی است و امکان حفره دار و خوردگی شدید در آن وجود دارد.

ناهمواری‌های سطحی لایه پسیو ایجاد شده در نمونه‌ای که در دمای ۱۰۰ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است به مراتب بیشتر از ناهمواریهای سطحی نمونه‌ای که در دمای ۲۵ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است می‌باشد. افزایش ناهمواری سطحی باعث افزایش سطح تماس واقعی می‌شود. در یک سطح تماس بزرگ‌تر تبادل یونی با محلول بیشتر است و شرایط برای کاهش مقاومت به خوردگی بیشتر خواهد بود.

ضخامت لایه پسیو در نمونه‌ای که در دمای ۲۵ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است بیشتر از نمونه‌ای است که در دمای ۱۰۰ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است. به بیان دیگر در دمای ۱۰۰ °C به ازاء پتانسیل کمتر نسبت به دمای ۲۵ °C وارد منطقه پسیو می شود ولی با افزایش مقادیر اندک پتانسیل اعمالی، وارد منطقه ترانس پسیو شده و شروع به از بین رفتن لایه پسیو می‌کند. این در حالی است که لایه پسیو در دمای ۲۵ °C به ازء پتانسیل‌های بیشتر پایدار است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد آستنیتی 316L مورد استفاده بر حسب درصد وزنی

عنصر	Fe	S	P	N	Si	C	Mn	Mo	Ni	Cr
فولاد 316L	Bal.	۰/۰۰۶	۰/۰۳۸	۰/۰۲	۰/۶۵	۰/۰۱	۰/۹۱	۲/۱۰	۱۰/۲	۱۶/۵

جدول۲. ترکیب شیمیایی اسید سولفوریک ۹۸٪ مصرفی

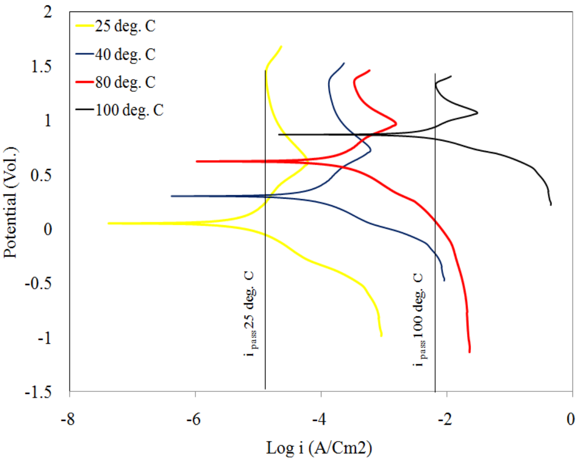
عنصر	Fe	La	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Ca	Cr
ppm	۳/۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۳	۰/۱	۲/۸	۰/۳	۰/۱	۰/۱	۰/۵

جدول۳. چگالی جریان خوردگی و حدی بر حسب دمای آزمایش برای نمونه فولاد 316L

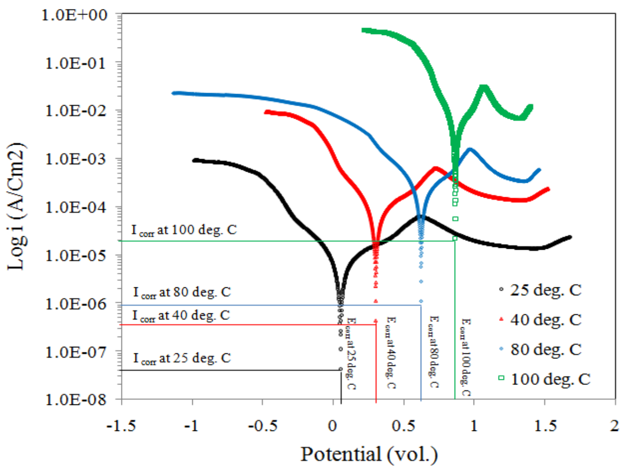
دمای آزمایش °C	چگالی جریان خوردگی A/Cm2	چگالی جریان حدی A/Cm2
۲۵	۰/۰۵۷	۰/۰۱۳
۴۰	۰/۰۴۹	۰/۱۳۸
۸۰	۱/۵۴	۰/۳۳۸
۱۰۰	۳۰/۱	۶/۹۱

جدول٤. درصد وزنی برخی از عناصر موجود در دو نمونه ٤ و ۸ mm بعد از پلاریزاسیون آندی

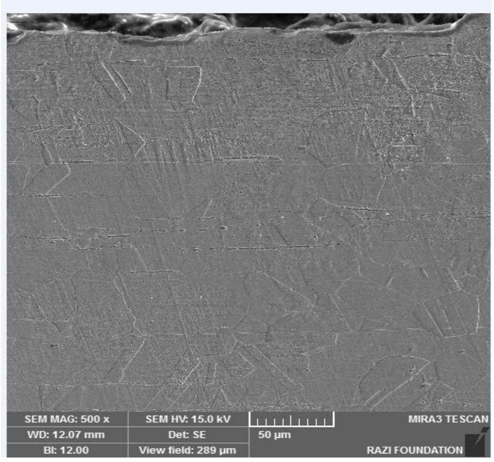
دمای آزمون پلاریزاسیون °C	Mo (%wt)	Ni (%wt)	Cr (%wt)	Si (%wt)	O (%wt)
۱۰۰	۲/۸	۱۱/۲۳	۱۷/۲۳	۰/۴۹	۱/۹
۲۵	۳/۴	۸/۳۴	۱۷/۰۱	۰/۴۶	۲/۵



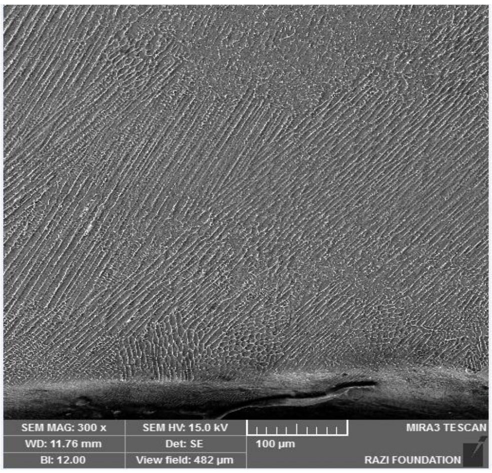
شکل ۱. تأثیر دما بر منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن L ۳۱٦ در محیط اسید سولفوریک



شکل۲. تأثیر دما بر Icorr و Ecorr فولاد زنگ‌نزن L ۳۱٦ در محیط اسید سولفوریک



شکل۳. تصویر SEM نمونه‌ای که در دمای ۲۵ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است



شکل٤. تصویر SEM نمونه‌ای که در دمای ۱۰۰ °C تحت تست پلاریزاسیون قرار گرفته است

منابع

[1] "International Copper Study group", The copper fact book,2007.

[2] International Copper Study group statistic release, 2008.

[۳] دکتر سید تقي نعيمي" نگاهي به وضعيت صنايع مس در جهان"، مجله ايميدرو ويژه مس، ۱۳۸۵ ، صفحه ۴۷-۵۶

[4] W. G. Davenpert, M. King, "Extractive metallurgy of Copper", Permon,1994.

[5] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, "Corrosion and corrosion control", an introduction to corrosion science and engineering, 2008, 4th ed.

[6] Corrosion Resistant HASTELLOY at a glance, HASTELLOY D-205 alloy, Preliminary data sheet, Aug 2015, http://www.haynesintl.com/pdf/h2103.pdf.

[7] L. S. Van Delinder, A. deS. Brasunas, "Corrosion basics: an introduction, national association of corrosion engineers", 1984.

[8] H. K. D. H. Bhadeshia, R. Honeycomb, "Steels, Microstructure and Properties", 2006, 3rd ed.

[9] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, editors, "Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications", 2005, 2nd edition, Wiley, New York.

[10] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", 2000, 2nd edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

[11] A Century of Tafel's Equation: "A Commemorative Issue of Corrosion Science", December 2005, Corrosion Science 47(12).

[12] M. Orazem and B. Tribollet, "Electrochemical Impedance Spectroscopy", 2008, Wiley, New York.

[13] D. C. Silverman, "Practical corrosion prediction using electrochemical techniques", in Uhlig's

Acid, Corrosion" 1987, 87 Paper No. 22, NACE International.
[17] N. Sridhar, "Behavior of High Performance Alloys in Sulfuric Acid Streams, Corrosion", 1987, 87 Paper No. 19, NACE International.
[18] M. Davies, MS-1: "Materials Selector for Sulfuric Acid", 2nd Edition, p 83, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc. (MTI), 2005.
Corrosion Handbook, 2nd edition, R. W. Revie, editor, Wiley, New York, 2000, p. 1179.
[14] W. H. Smyrl, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 4, Electrochemical Materials Science, J. O'M. Bockris et al., editors, 1981, Plenum Press, New York, p. 97.
[۱۵] احمد ساعتچي، مارس فونتانا. " مهندسي خوردگي" انتشارات جهاد دانشگاهي، واحد اصفهان. چاپ ششم ۱۳۸۶
[16] J.E. Niesse and D.R. McAlister, "Stainless Steels for Heat Recovery from High Temperature Sulfuric

Corrosion of L316 stainless steel in 98% sulfuric acid

Alireza Afsahi[1], Hossein Bartar Esfahani[2], Ehsan movahedi[1], paryia oarsayi[1]

[1]*Research and development affairs, Sarcheshmeh copper complex, National Iranian Copper Industries Co*

[2] *Chemical Engineering Department, College of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman*

The corrosion behavior of L316 stainless steel in 98% sulfuric acid at temperatures between 25 – 100 oC is studied using a polarization technique. The results show that the corrosion current density (and hence the corrosion rate) of the steel at 80 °C was about 30 times higher than the current density at 25 oC. The increase in the temperature did not have a significant effect on the difference between the corrosion current density and the passivation current. The increase in the temperature caused the range of passivation potential to decrease. This result revealed the difficulty of keeping the L316 stainless steel in a suitable passivation range in high temperatures. The scanning electron microscope micrographs showed the surface roughness of the samples subjected to the polarization experiment at 100 °C to be higher than those subjected to this experiment at 25 °C. The EDX results also revealed the passive layer formed on the sample at 25 °C to be thicker than that formed at 100 °C. The results showed that the 316L stainless steel in 98% sulfuric acid at 100 °C became passive in a lower potential compared to that at 25 °C. However, at 100 °C, a slight increase in the potential caused the steel to enter the trans-passive zone, whereas at 25 °C, the steel remained in the passivation zone in a wider range of potentials.

Keywords: Polarization test, the corrosion current density, passivation layers, trance passive zone

Correspondin author: afsahi@nicico.com & alireza.afsahi@gmail.com

سنتز و مطالعه ساختار لیگاند از نوع α–دی‌ایمینی با ازدحام فضایی بالا برای پلیمریزاسیون اتیلن

فاطمه نوکندی[۱]، غلامحسین ظهوری[1*]، نوید رمضانیان[۱]، مهسا کیمیاقلم[۱]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.

چکیده

با استفاده از مشتقات بنزیدرول و موقعیت پارا-اتوکسی بر روی حلقه آریل، لیگاند دو هسته‌ای *α-دی‌ایمینی* قابل استفاده برای سنتز کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی سنتز شد. *این لیگاند توسط طیف‌های mass، FT-IR و CHNS شناسایی شد. وجود نواحی اثر انگشت در $1800\text{-}2000\ cm^{-1}$ نشان از استخلاف‌ها در موقعیت‌های 1، ۲، 3، 5- در حلقه‌ی آریل در سنتز آمین با گروه‌های بنزیدرول است. همچنین وجود پیک 1701.44 cm^{-1} نشان از وجود گروه کربونیل در N_1* (-2,6-dibenzhydryl-4){ ethoxy phenyl)-N=C(CH_3)-C(CH_3)=O} می‌باشد. این پیک در سنتز کامل لیگاند حذف و پیک C=N در آن ظاهر گردید. کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی برپایه لیگاندهای توده‌ای α-دی‌ایمین معمولا وابسته به ساختارهای لیگاندها و گروه‌های موقعیت ارتو بر روی حلقه‌های آریل می‌باشند که رفتارهای خیلی جالبی در پلیمریزاسیون الفین نشان می‌دهند.

واژه های کلیدی: *لیگاند α-دی‌ایمین، بنزیدرول، لیگاند دو مرکزی، استخلاف پارا-اتوکسی*

مقدمه

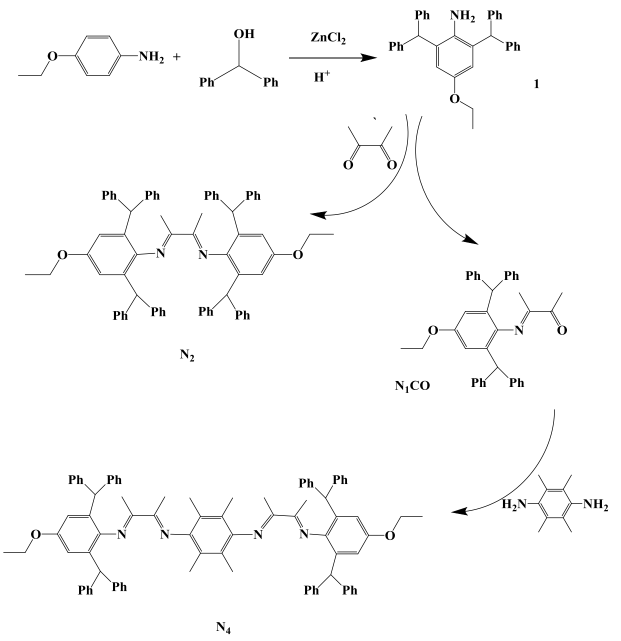
در دهه‌های اخیر، پیشرفت‌های بیشماری در زمینه کاتالیست‌های هموژن صورت گرفته که استفاده از لیگاندهای کمکی مورد نیاز با اثر فضایی را امکان‌پذیر کرده‌است [1]. در مورد α-دی‌ایمین‌ها، یا اسکلت لیگاند یا استخلاف متصل به پیوند N آریل، می‌توانند متناسب با ویژگی‌های الکتریکی یا فضایی مورد نیاز به‌راحتی بکاربرده شوند. در نتیجه، در انواعی از سیستم‌های لیگاندی برای پلیمریزاسیون کاتالیستی طراحی شده‌اند. درواقع، حتی اکنون، اشتیاق برای پیش‌روی به سوی مواد پلی‌اتیلنی جدید با وزن مولکولی بالا و خواص خارق‌العاده، محققان را به سمت گسترش سیستم‌های لیگاندی جدید با پتانسیل افزایش فعالیت کاتالیستی و تولید خواص جدید سوق می‌دهد. اگرچه کار قابل توجه روی تنوع استخلاف‌ها برای مجموعه لیگاند دی‌ایمین، با تمرکز بیشتر روی تغییر پیوند N گروه آریل یا بهبود اسکلت، شامل استفاده از لیگاندهای دی‌ایمین دهنده محوری انجام شده‌است، لیگاندهای دی‌ایمین نامتقارن هنوز کمیاب باقی مانده‌اند. مطالعات پیشین نشان داده

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir

است که چرخش حلقه فنیل، استخلاف‌های توده‌ای را در محل‌های محوری قرار می‌دهد، که به‌طور موثری سرعت انتقال زنجیر وابسطه به پیشرفت زنجیر را به تعویق می‌اندازد. هدف در حال حاضر سنتز آنیلین حجیم است که وقتی در سیستم α-دی‌ایمین گنجانده می‌شود، از چرخش آزاد پیوندهای آریل نیتروژن ممانعت خواهد کرد و درنتیجه ویژگی‌های کاتالیتیکی جدیدی را برای کاتالیزورها به‌همراه خواهد داشت [2].

در این رابطه تلاش‌هایی برای به‌کار بردن لیگاندهایی با اثر الکترونی بالا و بررسی موقعیت‌های ارتو و پارا گروه‌های آریل صورت گرفته است [4,3]. کیمیاقلم، در خصوص بررسی اثر استخلاف‌های با ازدحام فضایی بالا، لیگاند تک هسته‌ای را مورد مطالعه قرار داد (شکل1، ترکیب N_2) [5].

در این پروژه، لیگاند دوهسته‌ای آن، که نوعی لیگاند نامتقارن می‌باشد و می‌تواند در ساخت کاتالیست‌های فلزات واسطه بر پایه نیکل یا پالادیم به‌کار رود، سنتز شده است.



شکل ۱. مراحل سنتز لیگاند.

بخش تجربی

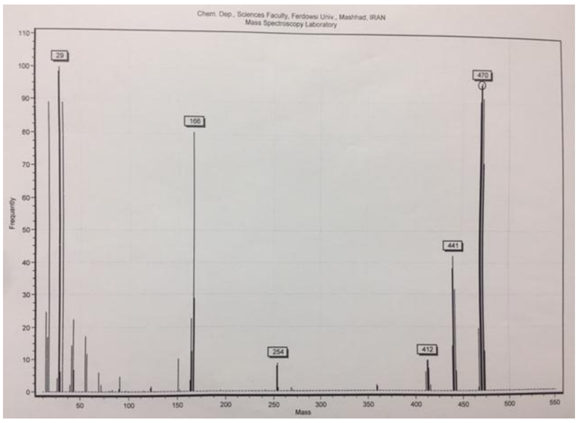
مواد

بکارگیری همه‌ی ترکیبات حساس به آب و/یا هوا تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن انجام شدند. همه‌ی حلال‌ها قبل از استفاده خالص شدند. تولوئن (با خلوص ۹۹.۹٪) و دی‌کلرومتان (با خلوص ۹۶٪) (آلمان، مواد شیمیایی سیگما آلدریچ) با سدیم/بنزوفنون و متانول (مرک) با استفاده از روی/ید قبل از استفاده در سنتز لیگاند، به عنوان حلال واکنش خالص سازی شد. اتوکسی آنیلین تقطیر شده، بنزیدرول، دی‌استیل و ۲،۳،۵،۶-تترامتیل بنزن-۱،۴-دی‌آمین مرک مورد استفاده قرار گرفت.

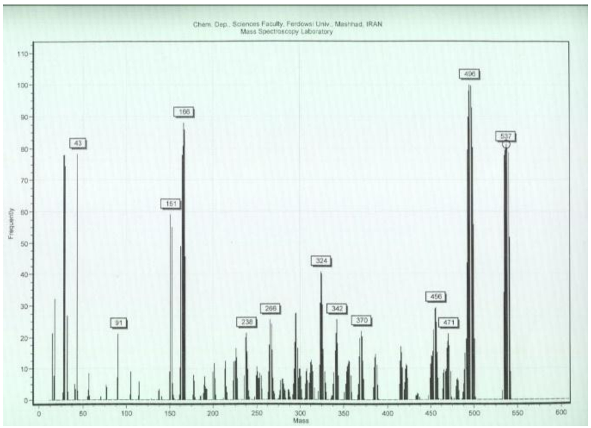
سنتز لیگاند

سنتز-(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)}
$N=C(CH_3)-C(CH_3)=O\}$ (N_1CO)

به محلولی از دی‌استیل (1.15 mmol) و متانول (20 ml) در یک بالن ته‌گرد در حین همزدن، ۲،۶-دی‌بنزیدریل-۴-اتوکسی فنیل (شکل۱، ترکیب ۱) که طبق رفرنس [6] سنتز شد، در حضور مقدار کم کاتالیستی فرمیک اسید(۲ قطره) در دمای محیط اضافه‌شد. پیشرفت واکنش با TLC مطالعه گردید. بعد از اتمام واکنش، حلال توسط خلأ حذف شد و رسوب نارنجی رنگی با استفاده از روش کریستالیزاسیون با نقطه ذوب 150 °C به‌دست آمد.



شکل۲. طیف mass از آمین سنتز شده.



شکل۳. طیف mass از N_1CO سنتز شده.

جدول ۱. داده‌های CHN مربوط به سنتز N_1CO.

	تجربی	تئوری
C	84/15	84/88
H	6/16	6/56
N	2/13	2/6

سنتز-{(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)-N=C(CH$_3$)-C(CH$_3$)=N- 2,3,5,6-tetramethylbenzene-N=C(CH$_3$)-C(CH$_3$)=N-(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)} (N_4)

به محلولی از N_1CO (1.86 mmol) و تولوئن (50 ml) در یک بالن ته‌گرد در حین همزدن، ۲،۳،۵،۶-ترامتیل بنزن-۱،۴-دی‌آمین (0.93 mmol) در حضور مقدار کم کاتالیستی پارا-تولوئن سولفونیک اسید (20 mg) اضافه شد. بالن در دمای 90 °C، به مدت 24 h هم خورد و سپس سیستم دین استارک نصب شد و پیشرفت واکنش با TLC مطالعه گردید. بعد از اتمام واکنش، حلال با خلأ از محیط حذف شد و رسوب با استفاده از روش کریستالیزاسیون به‌دست آمد (شکل۴، ترکیب N_4).

جدول۲. داده‌های CHN مربوط به سنتز N_4.

	تجربی	تئوری
C	84/44	85/82
H	6/82	6/87
N	3/68	4/65

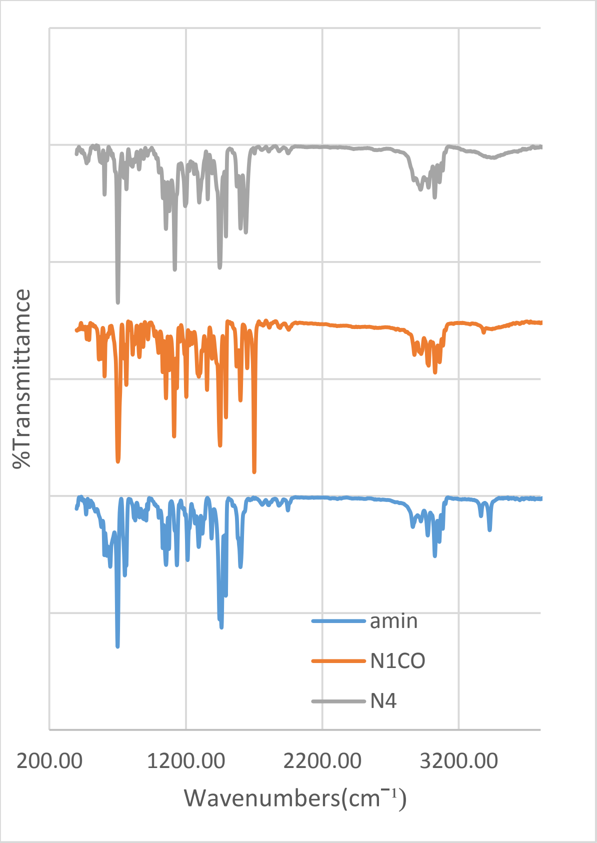
نتایج و بحث

به منظور ساخت لیگاند نامتقارن دو هسته‌ای با ازدحام فضایی بالا، مورد استفاده در سنتز کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی، از بنزیدرول در واکنش با پارا-اتوکسی آنیلین در نسبت مولی ۲:۱ استفاده شد و ۲،۶-بیس(دی‌فنیل متیل)-۴-اتوکسی آنیلین به‌دست آمد (شکل۱، ترکیب۱) که در واکنش بعدی با دی‌استیل در حضور کاتالیزور فرمیک اسید مورد استفاده قرار گرفت و رسوب نارنجی رنگ N_1CO به‌دست آمد.

در ادامه، N_1CO با ترا متیل فنیلن دی‌آمین در حضور پارا-تولوئن سولفونیک اسید وارد واکنش شده و لیگاند مورد نظر طبق روش‌های شناسایی آمده در بخش تجربی، سنتز شد.

همان‌طور که مشخص است در سنتز ترکیب ۱ (شکل۱) پیک دوشاخه‌ای آمین نوع اول در نواحی 3362.54-3427.32 cm^{-1} و پیک‌های نواحی 1800-2000 cm^{-1} که به نواحی اثر انگشت برای وجود استخلاف‌های 1، 2، ۳، 5- در حلقه‌ی آریل می‌باشند، نمایان است (شکل۴، آمین). همین‌طور طیف mass (شکل۲) پیک جرم آمین در 470 g/mol را نشان می‌دهد. داده‌های تئوری و تجربی CHN نیز با تقریب به‌هم نزدیک می‌باشند (جدول۱). در سنتز N_1CO نیز پیک شارپ

کربونیل در ناحیه $1701.44\ cm^{-1}$ و پیک موجود در $1650.40\ cm^{-1}$ که نشان از وجود پیوند C=N می‌باشد، نیز مشهود است (شکل ۴، N_1CO). طیف mass (شکل ۳) نیز جرم 538 g/mol را نشان می‌دهد. در قسمت پایانی سنتز کامل لیگاند، پیک کربونیل حذف شده و پیک C=N با شدت بیشتری نمایان است (شکل ۴، N_4). داده‌های تئوری و تجربی CHN نیز همدیگر را تایید می‌کنند (جدول۲). این لیگاند قابل استفاده برای کاتالیست‌های نیکل و پالدیم برای پلیمریزاسیون الفین‌ها می‌باشد.



شکل ٤. طیف FT-IR از بخش‌های مختلف سنتز شده.

نتیجه‌گیری

سنتز لیگاند {(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N-2,3,5,6-tetramethylbenzene-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N-(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)} با استفاده از مشتقات بنزیدرول و موقعیت پارا-اتوکسی بر روی حلقه آریل انجام شد. مطالعات اسپکتروسکوپی FT-IR، mass و CHN مؤید ساخت این لیگاند می‌باشد.

تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرنت ۳/۴۷۶۷۹ انجام شده است. از مجموعه دانشکده علوم و گروه شیمی و همکاران در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد کمال قدردانی و تشکر را دارم.

منابع

[1] Berthon-Gelloz, G.; Siegler, M.A.; Spek, A.L.; Tinant, B.; Reek, J.N.H.; Mark ´ o, I.E., IPr an easily accessible highly hindered N-heterocyclic carbine, Dalton Trans. ***2010****, 39: 1444–1446.*

[2] Liu, H.; Zhao, W.; Hao, X.; Redshaw, C.; Huang, W.; Sun, W.H., 2,6-Dibenzhydryl-N-(2-phenyliminoacenaphthylenylidene)-4-methylbenzenamine nickel dibromides: Synthesis,characterization, and ethylene polymerization, Organometallics. ***2011****, 30: 2418–2424.*

[3] Sun, J.; Wang, F.; Li, w.; Chen, M., Ligand steric effects on a-diimine nickel catalyzed ethylene and 1-hexene polymerization, Royal Society of Chemistry Advance. ***2017****, 7: 55051–55059.*

[4] Chen, Y.; Du, S.; Huang, C.; Solan, G.A.; Hao, X.; Sun, W., Balancing High thermal stability with high activity in diaryliminoacenaphthene-nickel(II) catalysts for ethylene polymerization, Polymer Chemistry. ***2017****, 55: 1971–1983.*

[5] Kimiaghalam, M.; Nasr Isfahani, H.; Zohuri, G.H.; Keivanloo, A., Single and binary catalyst systems based on nickel and palladium in polymerization of ethylene, Applied Organometallic Chemistry. ***2017****,e4153.*

[6] Kimiaghalam, M.; Nasr Isfahani, H.; Zohuri, G.H.; Keivanloo, A., Synthesis of polyethylene and PE/MWCNT composite using a spherical

bulky a-diimine Pd(II) catalyst, Inorganica Chimica Acta. ***2017****, 464: 99–107.*

Synthesis and structural study of α-diimine ligand whit high steric-effect for ethylene polymerization

Fatemeh Nokandi[a], **Gholam Hossein Zohuri***[a], **Navid Ramezanian**[a], **Mahsa Kimiaghalam**[a]

[a] *Ferdowsi university of mashhad, Faculty of science, Chemistry group.*

Abstract

Binuclear α-diimine ligand for synthesis of late-transition metal was synthesized by using benzydrol-derivatives and para-ethoxy situation on the aryl ring. Its structure was characterized with mass, FT-IR, and CHN spectroscopies. The region of 1800-2000 cm^{-1} is finger-effect of FT-IR spectrum that display the 1,2,3,5-substituents of aryl ring in the synthesis of amin. The spectra in the 1701.44 cm^{-1} is due to C=O band in the {(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)-N=C(CH_3)-C(CH_3)=O} (N_1CO). This spectra was eliminated and the spectra belong to C=N was exhibited during synthesis of {(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N-2,3,5,6-tetramethylbenzene-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N-(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)} (N_4). Late transition metal catalysts performance is based on bulky bis(imine)ligands containing ortho- position groups on the aryl rings for olefin polymerization.

Keywords: α-diimine ligand; benzydrol; two-center ligand; para-ethoxy substituent

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست دو هسته‌ای فلز نیکل بر پایه لیگاند α–دی‌ایمین

فاطمه نوکندی[۱]، غلامحسین ظهوری[1*]، نوید رمضانیان[۱]، مهسا کیمیاقلم[۱]

۱. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد.

چکیده

به منظور بررسی فعالیت کاتالیست دو هسته‌ای در مقایسه با مشابه تک هسته‌ای آن، سری جدیدی از کاتالیست دو هسته‌ای نیکل (II) بر پایه لیگاند α–دی‌ایمینی برای پلیمریزاسیون اتیلن، با استفاده از کمک کاتالیست MMAO مورد مطالعه قرار گرفت. بیشترین فعالیت برای این کاتالیست در دمای محیط، فشار مونومر 1.5 bar و زمان ۳۵ دقیقه، در نسبت مولی [Al]/[Ni]=2000:1، به‌دست آمد که فعالیت کاتالیست 157 Kg PE/mol Ni . h بود. کاتالیست دو هسته‌ای نسبت به مشابه تک هسته‌ای دارای فعالیت بیشتری بود.

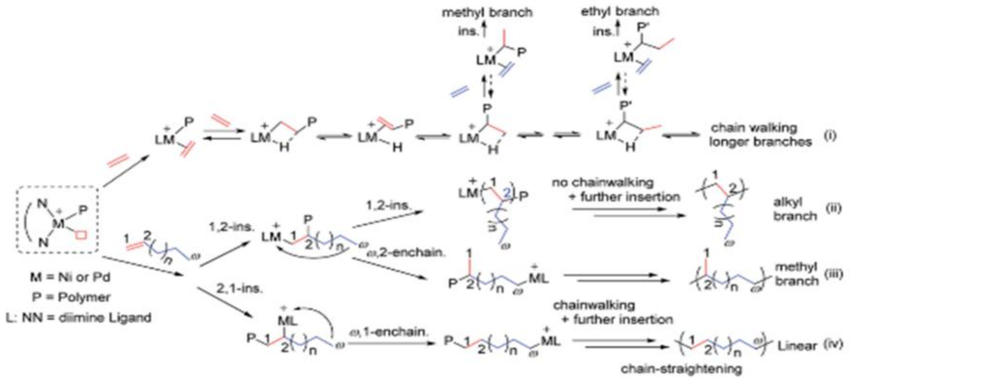
واژه های کلیدی: *پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هسته‌ای نیکل، کاتالیست α–دی‌ایمین، کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی، پلی‌اتیلن (PE)*

مقدمه

در سال ۱۹۵۵، α–دی‌ایمینوهالیدهای فلزی نیکل(II) و پالادیم(II) که پیش کاتالیست‌های بسیار فعالی برای پلیمریزاسیون اتیلن هستند، کشف شده بودند. گزارشات اولیه توسط بروخارت و همکارانش نشان داد که کمپلکس‌های نیکل با داشتن موانع فضایی لیگاندهای α–دی‌ایمین می‌تواند پلیمرهای با وزن مولکولی بالا و با فعالیت کاتالیستی زیاد در پلیمریزاسیون اتیلن تولید کند. خواص و واکنش‌های کمپلکس‌های فلزی به‌شدت به انتخاب لیگاند(ها) محافظ وابسطه می‌باشند و این انتخاب یکی از کلیدهای شیمی کئوردیناسیونی موفق است. کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی برپایه لیگاندهای توده‌ای بیس ایمین معمولا وابسطه به ساختارهای لیگاندها و گروه‌های موقعیت ارتو روی حلقه‌های آریل می‌باشند که رفتارهای خیلی جالبی در پلیمریزاسیون الفین نشان می‌دهند [۲،۱].

ویژگی قابل توجه این کاتالیست‌ها این است که لیگاندهای توده‌ای فضایی از حذف-β انتهایی زنجیر به سمت الیگومرها ممانعت می‌کند. چنین پیش کاتالیست‌هایی با لیگاندهای دو

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir



Chain-walking mechanism for ethylene and α-olefin polymerization catalyzed by α-diimine nickel and palladium complexes.

شکل ۱.مکانیسم پلیمریزاسیون آلفین‌ها توسط کاتالیست‌های دو هسته‌ای با لیگاند α–دی‌ایمین.

دندانه‌ای از انواع N˅N، N˅O، N˅P، P˅O و همچنین با لیگاندهای سه دندانه‌ای از انواع N˅N˅N، N˅N˅O و N˅P˅N تاکنون به‌طور وسیعی در پلیمریزاسیون اتیلن مورد بررسی قرارگرفته‌اند و بیشتر آن‌ها در کوپلیمریزاسیون با کومونومرهای عامل‌دار به‌کار برده شدند. سیستم‌های کاتیونی α–دی‌ایمینو نیکل به‌دلیل راحتی تنوع لیگاندها توسط الگوی جانشینی لیگاند مادر و خواص بی‌همتای پلی‌اتیلن‌های به‌دست آمده جذاب هستند. در مطالعات پیش کاتالیست نیکل حامل لیگاندهای α–دی‌ایمین، تنها مقالات اندکی لیگاندهای α–دی‌ایمین نامتقارن را مطالعه کرده‌اند. با به کاربردن لیگاندهای α–دی‌ایمین نامتقارن، تصور این است که یک N–ایمین توده‌ای از حذف–β انتهای زنجیر ممانعت می‌کند و دیگر N–ایمین برای تولید پلی‌اتیلن پرشاخه مفید است (شکل ۱) [2].

اخیرا لیگاندهایی با ساختار استخلافی مشتقات بنزیدریل مورد بررسی قرار گرفته شدند. کیمیاقلم کاتالیست نیکل با لیگاند α–دی‌ایمین و استخلاف‌های بنزیدرول را سنتز نمود که از نظر پایداری حرارتی و مورفولوژی قابل توجه بود. مشکل این کاتالیست تک هسته‌ای فعالیت پایین آن گزارش شده بود [3].

در این پروژه به‌منظور مطالعه عملکرد سیستم‌های کاتالیستی دو هسته‌ای بر پایه لیگاندهای α–دی‌ایمینی، کاتالیست دو هسته‌ای بر پایه Ni سنتز و مورد مطالعه قرار گرفت.

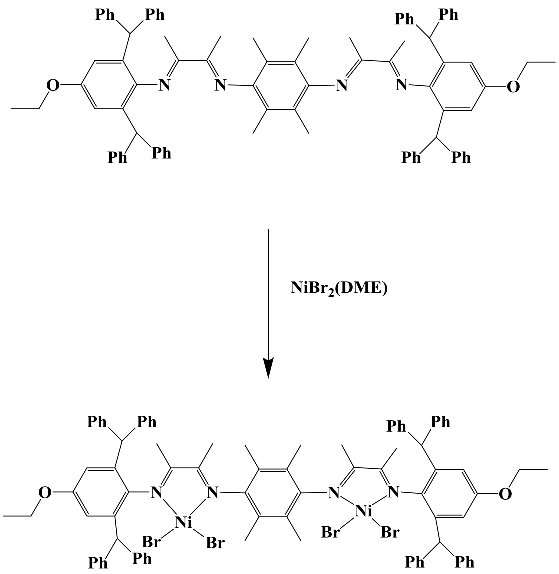
بخش تجربی

مواد

بکارگیری همه‌ی ترکیبات حساس به آب و/یا هوا تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن انجام شدند. دی‌کلرومتان (با خلوص ۹۶٪) (آلمان، مواد شیمیایی سیگما آلدریچ) برای سنتز کاتالیست و تولوئن (با خلوص ۹۹.۹٪) برای پلیمریزاسیون با استفاده از سدیم/بنزوفنون خالص و استفاده شدند.

سنتز کاتالیست

تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از دی‌متوکسی اتان نیکل دی‌بروماید (DME) $NiBr_2$ (0.17 mmol) و دی‌کلرومتان (15 ml)، محلولی از لیگاند {(2,6- dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N- 2,3,5,6-tetramethylbenzene-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N-(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl)} (0.0831 mmol) (شکل ۲) در دی‌کلرومتان، قطره قطره اضافه‌شد. مخلوط به‌مدت 24 h در دمای محیط هم‌زده شد. سپس صاف و با دی‌اتیل‌اتر چندین‌بار شسته شد. محصول جامد جمع و حلال آن تبخیر گردید.



شکل ۲. سنتز کاتالیست.

فرآیند پلیمریزاسیون اتیلن

فرایند پلیمریزاسیون فشار پایین در بالن شیشه‌ای دو دهانه ته‌گرد، که به ورودی اتیلن و همزن مغناطیسی مجهز شده بود، انجام شد.

نتایج و بحث

لیگاندهای آلی و ساختار کمپلکس دارای گروه‌های حجیم بنزیدرول روی حلقه‌های آریل و پل سخت که رابط دو مرکز فلزی بود، مورد مطالعه قرار گرفت. اثرات الکترونی لیگاند توسط گروه اتوکسی به‌عنوان گروه الکترون دهنده کنترل می‌شود.

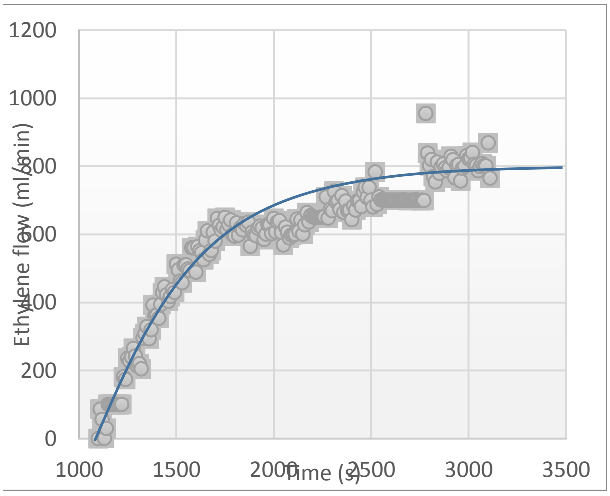
نتایج پلیمریزاسیون کاتالیستی اتیلن توسط کاتالیست تهیه شده در جدول ۱ لیست شده است. پلیمریزاسیون اتیلن در نسبت‌های متفاوت کاتالیست کمک کاتالیست MMAO به کاتالیست انجام شده‌است.

جدول ۱. نتایج پلیمریزاسیون اتیلن در شرایط متفاوت.

RUN	[Al]/[Ni]	PE (mg)	Activity[a]
1	1500	350	110
2	2000	500	157
3	2500	270	85

monomer pressure 1.5 bar, polymerization time 0.35 h, polymerization temperature 25 °C, mmol cat 2.7×10^{-3}
[a] (kg PE/mol Ni . h)

کاتالیست دو هسته‌ای فعالیت قابل توجهی را ارائه نمود. این رفتار می‌تواند به‌دلیل بهینه بودن گروه‌های حجیم اطراف مرکز فلزی و اثر همکاری بین دو مرکز، باشد. نمودار سینتیکی این کاتالیست در شکل۳، روند پلیمریزاسیون مطلوبی را نشان می‌دهد.



شکل۳. نمودار سینتیکی کاتالیست در نسبت [Al]/[Ni]=2000:1.

اثر دو مرکز کاتالیستی دو هسته‌ای می‌تواند به ساختار پل بین لیگاندها باشد، که فاصله بین دو مراکز فلزی را متاثر است. اثرات الکترونی و فضایی گروه‌های توده‌ای اطراف مرکز فلزی، همراه با اثر هسته‌ای، در اصطلاح الگوهای واکنش‌پذیری هم‌افزایی دربردارنده مراکز فلزی، باعث انتشار، انتقال زنجیر و

سرعت‌های chain walking و درنتیجه وزن مولکولی و فراوانی شاخه‌های پلیمرهای تولید شده می‌شوند [4].

نتیجه‌گیری

کاتالیست دو هسته‌ای نیکل (II) بر پایه لیگاند α-دی‌ایمین با استخلاف‌های بنزیدرول روی حلقه آریل و گروه اتوکسی در موقعیت پارا سنتز شد. این کاتالیست در حضور کمک کاتالیست MMAO برای پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار گرفت که فعالت مناسبی را از خود نشان داد.

تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرنت ۳/۴۷۶۷۹ انجام شده است. از مجموعه دانشکده علوم و گروه شیمی و همکاران در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد کمال قدردانی و تشکر را دارم.

منابع

*[1] Kimiaghalam, M.; Nasr Isfahani, H.; Zohuri, G.H.; Keivanloo, A., Single and binary catalyst systems based on nickel and palladium in polymerization of ethylene, Applied Organometallic Chemistry. **2017**;e4153.*

*[2] Shaoliang Kong; Cun-Yue Guo; Wenhong Yang; Lin Wang; Wen-Hua Sun; Rainer glaser,2,6-dibenzhydryl-N-(2-phenylimino acenaphthylenylidene)-4-chloroaniline nickel dihalides: Synthesis, characterization and ethylene polymerization for polyethylenes with high molecular weights, Journal of Organometallic Chemistry. **2013**, 725: 37-45.*

*[3] Kimiaghalam, M.; Nasr Isfahani, H.; Zohuri, G.H.; Keivanloo, A., Synthesis of polyethylene and PE/MWCNT composite using a spherical bulky a-diimine Pd(II) catalyst, Inorganica Chimica Acta. **2017**, 464: 99–107.*

*[4] Khoshsefat, M.; Ahmadjo, S.; Mortazavi, S.M.M.; Zohuri, G.H.; Soares, J.B.P., Synthesis of low to high molecular weight poly(1-hexene); rigid/flexible structures in a di- and mononuclear Ni-based catalyst series, Polymer Chemistry. **2013**, 00: 1-3.*

Polymerization of ethylene using a binuclear Ni (II) catalyst based on α-diimine ligand

Fatemeh Nokandi[a], Gholam Hossein Zohuri*[a], Navid Ramezanian[a], Mahsa Kimiaghalam[a]

[a] *Ferdowsi university of mashhad, Faculty of science, Chemistry group.*

Abstract

A novel binuclear Ni(II)-based catalysts of α-diimine ligand were studied for ethylene polymerization, while, modified methylaluminoxane (MMAO) was used as co-catalyst. Comparative study of activity of the catalyst was followed with its single-site analog. The maximum activity for the catalyst was obtained at room temperature, monomer pressure of 1.5 bar, and polymerization time of 35min, in the molar ratio [Al]/[Ni]:2000/1 which was 157 kg PE/mol Ni h. The binuclear catalyst show higher activity than its mononuclear analog.

Keywords: catalyst polymerization; binuclear nickel complex; α-diimine catalyst; late transition metal catalysts; polyethylene (PE)

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

Chemistry Applied

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

دانشگاه ارومیه

بررسی مقاومت به خوردگی پوشش های پلی اورتان در حضور نانوذرات آهن اکسید و نانولوله کربنی

ندا عباسی*[۱و۳]، عبدالحسین مسعودی[۱]، نوید رمضانیان[۲]

۱- ایران ، مشهد ، دانشگاه پیام نور مشهد ، گروه شیمی

۲- ایران ، مشهد ، دانشگاه فردوسی مشهد ، دانشکده علوم ، گروه شیمی

۳- ایران ، مشهد ، مجموعه گروه کارخانجات پارت لاستیک ، شرکت رنگسازی سیکلمه ، واحد کنترل و کیفیت

چکیده

نانو ذرات در ساختار پلیمرها واردشده و نانو کامپوزیت‌هایی را ایجاد می‌کنند که خواص جدیدی دارند. در این پژوهش از نانو ذرات آهن اکسید(۳۰-۲۰نانومتر)و نانولوله کربنی (۳۰-۲۰ نانومتر) استفاده و پنج نمونه نانو کامپوزیت با پایه پلی‌اورتان مورداستفاده در پوشش‌های پلیمری، تهیه شدند. خواص پوشش نانوکامپوزیت‌های جدید با خواص پوشش پلی‌اورتان پایه به‌عنوان شاهد مقایسه گردید. نانو ذرات ابتدا با رزین آکریلیک آسیاب شده و توسط دستگاه التراسونیک پراکنده گردیدند. سپس جزء ایزوسیانات به رزین اضافه شده و فیلمی از شش پوشش اعمال گردید. (٪۱ نانو آهن اکسید-٪ ۵/۰ نانو آهن اکسید، ٪۵/۰ نانولوله کربنی- ۱٪ نانولوله کربنی-٪۵/۰ نانو آهن اکسید +٪۵/۰ نانولوله کربنی- شاهد). خواص مکانیکی نانو کامپوزیت مانند مقاومت در چسبندگی، ضربه و سختی بررسی شد. سختی در نمونه با نانو اکسیدآهن ٪ ۱ نسبت به بقیه نمونه‌ها بالاتر رفته و مقاومت به ضربه نیز کاهش یافت. مهم‌ترین هدف این پژوهش، اندازه‌گیری میزان مقاومت پوشش در برابر خوردگی بوده است که آزمون مه نمکی انجام شد. مقاومت در برابر خوردگی در نمونه ٪۱ نانولوله کربنی و نمونه با ٪۵/۰ نانولوله کربنی٪۵/۰ نانو اکسیدآهن از همه نمونه‌ها بهتر و در تمام نمونه‌ها نسبت به شاهد بهتر بود. خواص نانو کامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر اولیه بهبود چشمگیری یافتند.

واژه های کلیدی: *نانو ذرات اکسیدآهن، نانولوله کربنی، پوشش پلی اورتان، نانو کامپوزیت، خوردگی*

مقدمه

خوردگی فلزات همواره باعث صرف هزینه‌های چشمگیری در صنایع مختلف می‌شود [1]. با توجه به این موضوع، روش‌های مختلفی جهت کاهش خسارات ناشی از خوردگی ارائه‌شده است که ازجمله آن می‌توان به انتخاب مناسب مواد، تغییر محیط خورنده، استفاده از ممانعت کننده‌ها، طراحی مناسب سیستم، حفاظت کاتدی و آندی و استفاده از پوشش‌ها اشاره نمود [2]. رنگ و پوشش پلیمری از دیرباز جهت حفاظت از فلزات در برابر محیط خورنده مورداستفاده قرار می گرفته است. رنگ درواقع ترکیبی از مواد مختلف است که می‌تواند علاوه بر رزین شامل رنگ‌دانه و پرکننده، حلال و افزودنی‌ها باشد و وظیفه‌ی آن علاوه بر ایجاد فام و زیبایی محیطی، حفاظت از اشیا در برابر عوامل طبیعی همچون ضربه، خراش، خوردگی، سائیدگی، مواد شیمیایی غیره است [2]. یکی از متداولترین این پوشش‌ها، پوشش بر پایه پلی یورتان است. این پوشش، به لحاظ ساختار شیمیایی، دارای خواص عالی در مقابل رطوبت، اشعه ماوراءبنفش، املاح گوناگون، مواد قلیایی و اسیدی است. همچنین به دلیل تراکم شبکه، از نفوذپذیری

نویسنده مسئول : masoudihossein@yahoo.com.au

قابل‌توجهی برخوردار است. مقاومت سایشی و ضربه‌پذیری بالا از دیگر مشخصات این پوشش است. از دیگر خواص فیلم پلی اورتانی می‌توان به براقیت و چسبندگی خوب بر روی فلزات مختلف و خواص مکانیکی عالی آن‌ها اشاره نمود [۳]. این پوشش‌ها نه‌تنها ویژگی‌های اصلی یک گرمانرم را بروز می‌دهند، بلکه خواص لاستیک‌ها را نیز دارا می‌باشند. از عمده‌ترین ضعف‌های پوشش‌های پلی اورتان مقاومت ضعیف نسبت به فشارهای مکانیکی، تغییر شکل و یا تخریب در دماهای بالاست. روش‌های مختلفی جهت پیشگیری از تخریب پوشش پلیمری ارائه شده است که استفاده از رنگ‌دانه یکی از مهم‌ترین این روش‌ها است.

پوشش‌ها با توجه به خواص سد کنندگی‌شان، نفوذ عوامل خورنده به سطح فلز را کاهش می‌دهند. به‌طورکلی فرض بر این است پوشش با سد نمودن مسیر نفوذ آب و اکسیژن از محیط خورنده، خوردگی زیر لایه را به تعویق اندازد. این سازوکار توسط رنگ‌دانه‌های سد کننده‌ای مانند تیتانیوم دی‌اکسید، اکسیدآهن میکایی و پرک شیشه حاصل می‌شود. علاوه بر رنگ‌دانه بکار رفته در پوشش، میزان حافظت پوشش آلی توسط خاصیت سد کنندگی وابستگی زیادی به ضخامت، ماهیت شیمیایی و میزان نفوذناپذیری ذاتی رزین مورداستفاده دارد [۴]. همچنین افزایش چگالی اتصالات عرضی و مقاومت یونی پوشش می‌تواند به بهبود عملکرد ضد خورندگی پوشش، منجر گردد[۵].

نانوذرات به دلیل برهم‌کنش پذیری بسیار عالی که در مقایسه باحالت میکرو و ماکروی خوددارند، به‌طور رایج به‌عنوان تقویت‌کننده در زمینه‌های پلیمری استفاده می‌شوند. تحقیقات مختلفی بر روی اثر اندازه ذرات بر روی خواص ضد خوردگی رنگ‌دانه‌های پوشش‌های پلیمری انجام‌شده است.نتایج نشان داده کاهش اندازه ذرات به رنج ابعادی نانومتری توانسته است خواص ضد خوردگی بهتری برای این رنگ‌دانه‌ها ایجاد نماید[۶]. این بهبود خواص ضد خوردگی به دلیل پر کردن مطلوب‌تر خلل و فرج پوشش توسط نانو رنگ‌دانه‌ها نسبت به رنگ‌دانه‌های در ابعاد میکرومتری است. تغییر در غلظت رنگ‌دانه‌های موجود در پوشش آلی، باعث تغییر در خواص ضد خوردگی پوشش می‌شود. برای نانوذرات یک غلظت بهینه وجود دارد که غلظت کمتر از آن باعث پر نشدن کامل خلل و فرج‌های پوشش شده و غلظت بیشتر می‌تواند موجب تجمع نانو ذرات و ایجاد نقص در پوشش شود که این خود باعث نفوذ الکترولیت به سطح زیرآیند می‌گردد[۷].

مگنتیت، هماتیت، مگهمیت[1] و گوئتیت[2] از مهم‌ترین رنگ‌دانه‌هایی است که از دیرباز در پوشش‌های پلیمری مورداستفاده قرارگرفته و به ترتیب رنگ‌های مشکی، قرمز، قهوه‌ای و زرد را به وجود می‌آورند. در بین اکسیدهای آهن نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) به دلیل خاصیت سوپر پارامغناطیسی، دمای کوره‌ای پایین، غیر سمی بودن بیشتر از سایر اکسیدهای آهن موردتوجه قرارگرفته است[۸]. این نانو اکسیدها به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی چون ایجاد رنگ همراه با شفافیت، جذب UV و محافظت از پوشش در مقابل خوردگی و پرتو فرابنفش خورشید در پوشش اتومبیل مورداستفاده قرار می‌گیرند [۹].

یکی دیگر از نانوذرات که نقش موثری در تقویت خواص و بهبود مقاومت خوردگی پوشش می‌شود، نانولوله‌های کربنی است. نانو کامپوزیت‌های پلی اورتان/ نانولوله کربن چند دیواره مقاومت مناسبی در برابر محیط‌های خورنده نشان می‌دهند. افزودن CNTs می‌تواند پیوند بین فضای ایجادشده را بهبود بخشد و ازآنجاکه قدرت چسبندگی به یک بستر فلزی به‌عنوان یک عام ضد خوردگی محسوب می‌شود، نانو کامپوزیت‌های پلی اورتان/ نانولوله کربن چند دیواره مقاومت مناسبی در برابر محیط‌های خورنده نشان می‌دهند [۱۰و۱۱] .

بخش تجربی

مواد مصرفی:

نانوذره Fe_3O_4 با اندازه ذرات 20-30 nm و درصد خلوص ٪ ≥۹۹ و نانوتیوب کربن چند دیواره با اندازه ذرات 20-30 nm و

[1] Maghemite
[2] Goethite

درصد خلوص ٪۹۹≤ هردواز شرکت Nanosany مورد استفاده قرار گرفت. از رزین پلی ایزوسیانات شرکت Covestro آلمان گرید Desmodur®N75MPA/X با درصد ایزوسیانات ٪۱۶/۵ و جامد ٪۷۵ و رزین اکریلیک هیدروکسیل دار شرکت تاک رزین گرید 392H با درصد هیدروکسیل ٪۱/۸ و جامد ٪۵۵ به عنوان پایه پلیمری استفاده شد.

از حلال متیل اتیل کتون شرکت Sasol با درصد خلوص ٪۹۹≤ به عنوان رقیق کننده و از عامل پراکنش شرکت Elementis گرید NUOSPERSE ۶۵۷ و ضد کف شرکت Delta با گریددر Fc-1722 در تهیه پوشش استفاده شد.

روش کار:

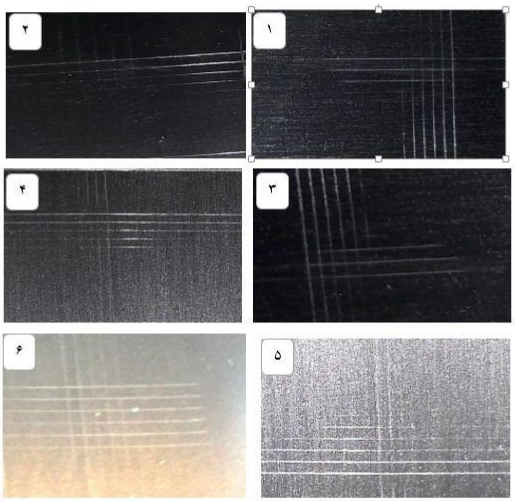
ابتدا ذرات نانولوله کربنی همراه با رزین آکریلیک، عامل پراکنش، ضد کف و حلال متیل اتیل کتون به‌عنوان رقیق‌کننده مخلوط و به مدت ۴ ساعت با آسیاب ساخت شرکت LG کشور کره جنوبی آسیاب گردید. سپس به مدت ۱ ساعت تحت امواج آلتراسونیک با دستگاه BANDELIN کشور آلمان قرار گرفت. سپس با جزء سخت کننده مخلوط و برروی صفحات فولادی سمباده زده اعمال گردید. نمونه ها به مدت ۲ ساعت جهت خشک شدن و کامل شدن عمل شبکه‌ای شدن در دمای ۷۰ °C قرار داده شد. ضخامت خشک رنگ ۵۵-۴۵ میکرون بود. پس‌ازآن، آزمون های ها مقاومت مکانیکی مانند مقاومت در برابر ضربه، خمش و چسبندگی و مه نمکی بررسی شد. نمونه ها مطابق جدول زیر تهیه گردید .

به منظور بررسی مقاومت به خوردگی از دستگاه مه نمکی شرکت پارس هرم، مقاومت به ضربه دستگاه تست ضربه Variable Impact Tester، بررسی چسبندگی پوشش به سطح از دستگاه کراس کات، مدل ZMG ۲۱۵۱، ساخت شرکت ZEHNTNER، کشور آلمان و جهت بررسی سختی پوشش از سختی سنج BGD ساخت کشور چین استفاده گردید.

شماره نمونه	رزین آکریلیک	ضدکف	عامل پراکنش	نانو اهن اکسید Fe_3O_4	نانو لوله کربنی	متیل اتیل کتون
۱	٪۹۰	٪۱	٪۰.۱	٪۱	۰	٪۷.۹
۲	٪۹۰	٪۱	٪۰.۱	۰/۵	٪۰/۵	٪۷.۹
۳	٪۹۰	٪۱	٪۰.۱	۰	٪۱	٪۷.۹
۴	٪۹۰	٪۱	٪۰.۱	۰/۵	۰	٪۷.۹
۵	٪۹۰	٪۱	٪۰.۱	۰	۰/۵	٪۷.۹
۶	٪۹۰	۰	۰	۰	۰	٪۱۰

نتایج و بحث

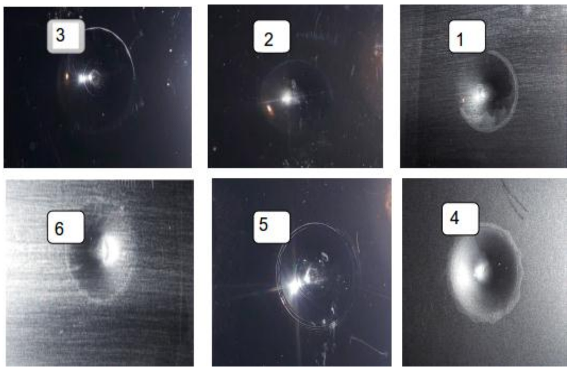
نتایج آزمون چسبندگی نمونه‌ها که مطابق استاندارد ISIRI۵۹۰۵ انجام شد در شکل ۱ نشان داده شده است. تمام نمونه ها دارای بالاترین میزان چسبندگی بودند.



شکل ۱- تصاویر آزمون چسبندگی، نمونه آخر تصویر آزمون نمونه شاهد است

مقاومت نمونه‌ها به ضربه مطابق استاندارد ۱۳۴۶۵ توسط یک گوی فلزی که از فاصله ۷۰ سانتی‌متری روی نمونه‌ها فرود آمد انجام شد و ترک‌های دایره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. انتقال تنش بین نانولوله کربنی و ماتریس پلی اورتان سبب تقویت کامپوزیت و حفظ خواص کششی آن می‌شود [۱۲] و منجر به عدم مشاهده ترک پس از ضربه گردید. این اثر در نمونه

با درصد بالاتر نانولوله کربنی مشهودتر بود. در نمونه‌های دارای نانو اکسیدآهن به‌خصوص وقتی درصد اکسیدآهن افزایش‌یافته ، میزان ترک بیشتر شد و این به علت احتمال کلوخه‌ای شدن و ایجاد فضاهای خالی در ماتریس پلیمری بوده است.

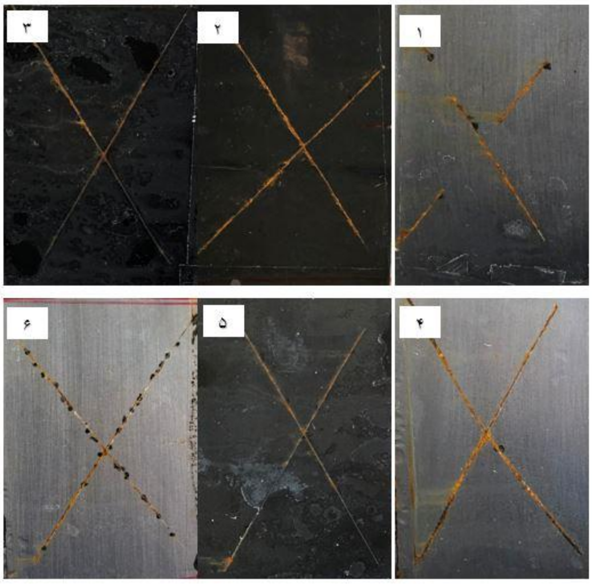


شکل ۲ : تصاویر آزمون ضربه بر روی نمونه‌ها

نتایج آزمون سختی که توسط دستگاه پرسوز انجام شد نیز بیانگر افزایش سختی پوشش، با افزودن نانوذرات است که با توجه به ماهیت معدنی و سخت این افزدنی‌ها، قابل پیش بینی بود.

شکل۳: نتایج تست سختی

ارزیابی خواص ضد خوردگی نانو کامپوزیت‌ها توسط آزمون مه نمکی در مدت ۱۵۰ ساعت انجام و مورد بررسی قرارگرفت.نتایج حاصل از آزمون مه‌نمکی، تشکیل تاول و محصولات خوردگی در زیر پوشش بدون نانورنگ‌دانه و دارای رنگ‌دانه، در شکل ۴ نشان داده‌شده است مشخص میکند نانوذرات سبب افزایش مقاومت به خوردگی بوده که به علت خاصیت سد کنندگی و همچنین تاثیرCNTs بر بهبود پیوند بین فضای ایجادشده باشد.



شکل ٤ : تصاویر مربوط به آزمون مه‌نمکی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو ذرات به رزین آکریلیک افزوده گردید و همراه جز ایزوسیانات بر روی سطح ماتریس پلی اورتان تشکیل گردید. قدرت چسبندگی پوشش پلیمری در هر پنج نمونه نانوکامپوزیت و نمونه شاهد برابر بوده و بهترین عدد را در آزمون چسبندگی دارند. نتایج آزمون ضربه که معیاری از انعطاف‌پذیری پوشش نانوکامپوزیتی است، بیانگر افزایش مقاومت به ضربه با افزایش میزان CNT است ولی در نمونه های حاوی اکسیدآهن انعطاف‌پذیری پوشش با افزایش میزان نانوذره، کاهش می‌یابد و حتی ترک دایره‌ای شدیدتری از نمونه شاهد مشاهده گردید. نتایج آزمون سختی بیانگر افزایش سختی کلیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه شاهد بود. بیشترین و کمترین افزایش به ترتیب مربوط به نمونه دارای ۱ درصد آهن اکسید و ۱ درصد CNT است. میزان افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه شاهد توسط آزمون مه‌نمکی بررسی شد و نتایج بیانگر افزایش مقاومت در تمام نانوکامپوزیت‌ها بود. در مورد نانوذرات اکسیدآهن، با افزایش میزان آن این افزایش مقاومت کمتر شده و برای نانوذرات CNT این روند برعکس است.

تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت و پشتیبانی شرکت رنگ‌سازی سیکلمه زیرمجموعه گروه کارخانجات پارت لاستیک اجراشده است که از همکاری‌شان، کمال تشکر رادارم.

منابع

[1] J. Riskin, *Electrocorrosion and Protection of Metals: General approach with particular consideration to electrochemical plants*, vol. 7. 2008.

[2] م. مازندرانی, تکنولوژی رنگ و رزین. تهران: انتشارات پیشرو, ۱۳۸۸ .

[۳] ح.رقمی, پلی اورتان درصنعت رنگ (شیمی ، ساخت ، مشخصات ، کاربرد). تهران: مولف .

[4] A. Kalendová, "Alkalizing and neutralizing effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca, and Sr cations," *Prog. Org. Coatings*, vol. 38, no. 3, pp. 199–206, 2000.

[5] E. A. David, A. Jonathan, P. O. Ameh, and C. Anya, "A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys," *Int. J. Indus. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 1–9, 2013.

[6] B. Ramezanzadeh and M. M. Attar, "Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel," *Prog. Org. Coatings*, vol. 71, no. 3, pp. 314–328, 2011.

[7] F. L. E. H. Y. W. Hongwei SHI, "Effects of nano pigments on the corrosion resistance of alkyd coating," vol. 23, no. 04, pp. 551–558, Oct. 2009.

[8] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic Properties of Nanostructured Materials," 1996.

[9] G. Salazar Alvarez, "Synthesis, characterisation and applications of iron oxide nanoparticles." Materialvetenskap, 2004.

[10] H. Wei, D. Ding, S. Wei, and Z. Guo, "Anticorrosive conductive polyurethane multiwalled carbon nanotube nanocomposites," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 36, pp. 10805–10813, 2013.

[11] B. E. Gu, C. Y. Huang, T. H. Shen, and Y. L. Lee, "Effects of multiwall carbon nanotube addition on the corrosion resistance and underwater acoustic absorption properties of polyurethane coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 121, pp. 226–235, 2018.

[12] H. Kuan, C. M. Ma, W. Chang, and S. Yuen, "SCIENCE AND Synthesis , thermal , mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube / waterborne polyurethane nanocomposite," *Elsevier*, vol. 65, pp. 1703–1710, 2005.

Investigation of corrosion resistance of polyurethane coating in the presence of iron oxide and carbon nanotubes

Neda Abbasi[*a,c], **Abdolhossein Massoudi**[a], **Navid Ramezanian**[b]
[a] *Department of Chemistry, PayamNoor University of Mashhad, Mashhad, Iran*

[b]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran*

[c]*Quality Control Department, Siklameh Company ,Part Lastic Group,Mashhad, Iran*

Abstract*:*

Adding of nanoparticles to the polymer matrix creates nanocomposites with improved properties in comparison to original matrix. In this research Fe_3O_4magnetic nanoparticles and carbon nanotubes (MWCNTs) used to tune the properties of polyurethane (PU) coatings. Properties of PU nanocomposites were compared with neat polymer. Nanoparticles were dispersed in acrylic resin by pearl mill and then via ultrasonication. In the next step, isocyanate component added to the resin and a film of nanocomposites applied on the surface as coating. Different nanocomposite samples with varying nanoparticle loading and composition used to fabricate nanocomposites: 0.5 wt.%Fe_3O_4, 1.0 wt.% Fe_3O_4, 0.5 wt.% CNT, 1.0 wt.% CNT and 0.5 wt.%Fe_3O_4 + 0.5 wt.% CNT. Different mechanical properties of samples like adhesion and impact resistance and hardness were investigated. Nanocomposite with 1.0 wt.%Fe_3O_4 demonstrated highest hardness, while it showed lowest impact. Corrosion resistance of samples as targeted property investigated with salt-spray test. Nanocomposites with 1.0 wt.% CNT and 0.5 wt.%Fe_3O_4 + 0.5 wt.% CNT showed the highest corrosion resistance, and all of the nanocomposites demonstrated improved resistance compared to neat sample.

Keywords: Iron oxide nanoparticles; Carbon nanotube; Corrosion; Polyurethane coating

*Corresponding author: masoudihossein@yahoo.com.au

روش تهیه و تعیین سطح اسیدی زئولیت عامل دار شده NaY-APTMS

حشمت الله علی نژاد*[۱]، محمدرضا فخیمی ابرقوئی[۲]، محمود تاجبخش[۳]، خدابخش نیکنام[۴]

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

۲- بخش شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران.

چکیده

زئولیت نوع Na Y با نسبت Si/Al=2.5 با ترکیب ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) تحت حلال کلروفرم و رفلاکس تبدیل به Na Y-APTMS شد. سپس این ترکیب با استفاده از متد های XRD، IR و FESEM کاراکترایز گردید. یکی از آیتم های مهم برای تعیین خواص زئولیت ها و فعالیت کاتالیزگری آنها تعیین سطح اسیدی آنها می باشد. مقدار ماکزیمم سطح اسیدی این زئولیت برابر است با مقدار مصرف یون K^+ در طول مدت ۲۴ ساعت می باشد که در اینجا به اندازه ۷۷/. میلی اکی والان بر گرم تعیین شده است در صورتیکه برای Na Y این مقدار ۸۶/. میلی اکی والان بر گرم می باشد.

واژه های کلیدی: *زئولیت Na Y، ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان، XRD، IR، FESEM، سطح اسیدی*

مقدمه

زئولیت ها ترکیبات آلومینا سیلیکاتی هستند که به عنوان جاذب یا کاتالیزگر [۱] نیز در صنعت نفت بصورت گسترده استفاده می گردند. خواص زئولیت ها از قبیل سطح اسیدی، پایداری حرارتی و گزینش پذیری باعث می شود که در واکنشهای گزینش پذیر مختلف شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند.

تعیین سطح اسیدی زئولیت ها به عنوان یک موضوع مهم مورد توجه شیمیدان ها بوده است. برخی از محققان از آن به عنوان اسید برونشتد و برخی دیگر به عنوان اسید لوئیس غیرپروتونی یاد کرده اند. بنابراین تعیین سطح اسیدی این کاتالیزگر های جامد دارای اهمیت ویژه ای می باشد. روشهای مختلفی برای تعیین سطح اسیدی یک کاتالیست وجود دارد از قبیل: تکنیک واجذب با برنامه دمایی (TPD)، IR، UV، NMR، ESR.

معمولا برای تعیین مقدار خاصیت اسید برونستد یک زئولیت از روش تیتراسیون با پتاس [۲] یا روش تعویض پایه (Base Exchange) با استفاده از محلول NH_4OH و

* نویسنده مسئول: Heshmat@umz.ac.ir

NH_4OOCCH_3 می باشد. به عبارت دیگر روش تیتراسیون آمین با روش تامل (Tamele Method) یا روش تیتراسیون بنسی (benesi method) سطح اسیدی را با توجه به تعریف اسید برونستد و لوئیس با هم محاسبه می کند.

در این مقاله ابتدا زئولیت NaY با ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان عامل دار شده و با تکنیک های XRD ، IR و FESEM کارکترایز و سپس سطح اسیدی آن را با روش تیتراسیون با پتاس اندازه گیری می گردد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

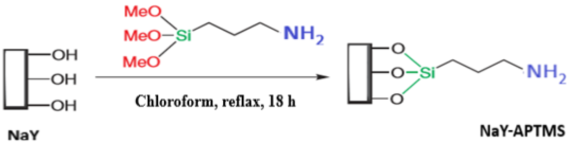
زئولیت NaY مورد استفاده از شرکت Zeolyst آمریکا، ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان و کلروفرم از شرکت مرک آلمان، پتاس و هیدروکلریک اسید از شرکت سیکا ژاپن مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاههای مورد استفاده

برای XRD از دستگاه Philips 1830 مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برایIR از دستگاه DIGILAB FTS 7000 استفاده گردید. برای اندازه گیری FESEM دستگاه KYKY-EM 3200 بکار گرفته شد.

روش کار تجربی

مقدار یک گرم از زئولیت NaY با ٤ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان در حضور ۵۰ سیسی حلال کلروفرم به مدت ۱۸ ساعت تحت واکنش قرار گرفت (شکل ۱).



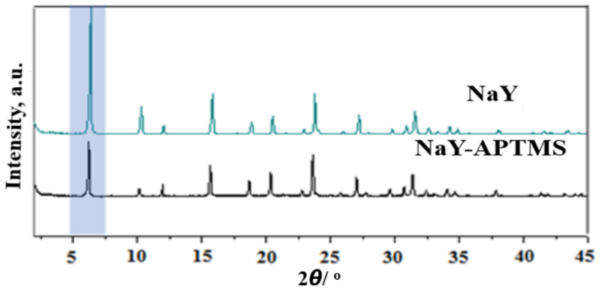
شکل ۱- تهیه ترکیب NaY-APTMS

پس از جداسازی رسوب و چندین بار شستشو با کلروفرم و خشک کردن آن در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در آون، محصول به دست آمده با تکنیک های XRD ، IR و FESEM مورد آنالیز قرار گرفت.

برای تعیین مقدار اسدیته زئولیتهای عامل دار شده بر حسب meq/g، مقدار ۰/۱ گرم از زئولیت عامل دار شده را داخل ارلن ریخته و ۱۰ میلی لیتر پتاس ۰/۰۱ نرمال به آن اضافه شده و به مدت نیم ساعت با مگنت به هم زده می شود. همزمان در یک ارلن بدون اضافه کردن زئولیت ۱۰ میلی لیتر پتاس با نرمالیته ۰/۰۱ اضافه می گردد. پس از گذشت ۲۴ ساعت مقدار ۱ میلی لیتر ازآن با هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ نرمال تیتر شده و مقدار اسدیته آنها بر حسب meq/g محاسبه می گردد.

نتایج و بحث

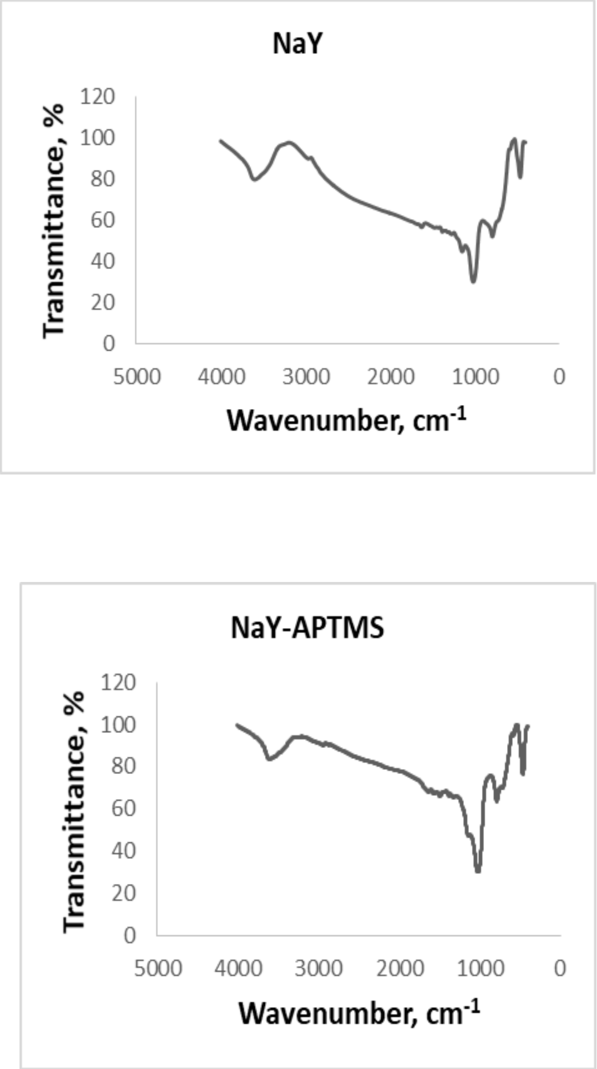
آنالیز XRD ترکیب NaY-APTMS در زیر آمده است (شکل ۲).



شکل ۲- آنالیز XRD ترکیب NaY-APTMS

با توجه به این آنالیز هیچ گونه تغییر مشخصی در جایگاه پیک ها مشاهده نمی گردد فقط در پیک اول شدت پیک کاهش یافته است. بنابراین نشان می دهد ساختار زئولیت بعد از عامل دار شدن حفظ شده است.

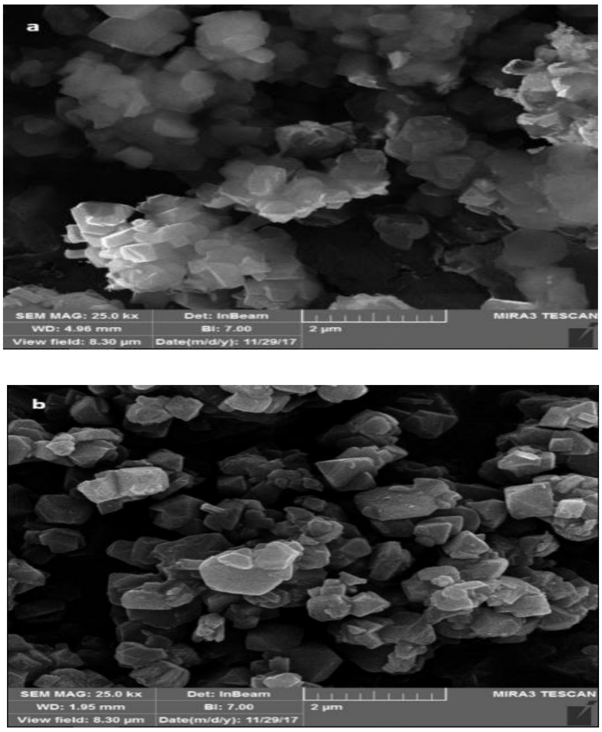
آنالیز IR ترکیب NaY-APTMS بصورت زیر می باشد (شکل ۳).



شکل ۳- آنالیز IR ترکیب NaY و NaY-APTMS

بعد از عامل دار شدن در cm^{-1} ۱۶۰۰-۱۵۰۰ پیکی مربوط به ارتعاشات NH_2 مشاهده می گردد که ناشی از عامل دار شدن زئولیت می باشد.

طیف مربوط به FESEM ترکیب NaY-APTMS در زیر آمده است (شکل ۴).



شکل ٤- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ترکیب a مربوط به NaY و b مربوط بهNaY-APTMS

با توجه به این دو تصویر مشخص می شود که شکل کریستال بعد از عامل دار شدن تغییر کرده است .

همچنین در تعیین سطح اسیدی زئولیت نتایج زیر بدست آمد (جدول ۱).

جدول ۱- مقایسه اسیدیته زئولیت عامل دار شده

زئولیت	مقدار اسیدیته بر حسب meq/g
NaY	۰.۸۶
NaY-APTMS	./۷۷

همان طور که دیده می شود با عامل دار شدن زئولیت سطح اسیدیته زئولیت کاهش می یابد یا به عبارتی بازی تر می شود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله ابتدا زئولیت NaY با ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان عامل دار شده و با تکنیک های XRD □ IR و

FESEM کارکترایز شد. نتایج نشان می دهد که زئولیت مورد نظر با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان عامل دار شده است. سپس سطح اسیدی آن را با روش تیتراسیون با پتاس اندازه گیری گردید. مقدار اسدیته سطح این ترکیب با روش فوق ۷۷/. میلی اکی والان بر گرم تعیین گردید که نسبت خود NaY که ۸۶/. میلی اکی والان بر گرم بوده دارای اسیدیته کمتری می باشد.

تقدیر و تشکر

در اینجا لازم است مراتب قدردانی خودمان را از شرکت پتروشیمی پردیس که حمایت مالی خود را از این تحقیق انجام داده اعلام نماییم.

منابع

[1] Mumpton, F. A, uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1999**, 96(7): 3463-3470.

[2] Khan, G. M., Arafat, S. M. Y., Reza, M. N., Razzaque, S. M., & Alam, M. Linde Type-A zeolite synthesis and effect of crystallization on its surface acidity,*indian journal chemical technology*. **2010**,17:303-308

preparation and determination of surface acidity for fanctionalized zeolite NaY-APTMS

Heshmatollah Alinejad[a,*], Mohammadreza Fakhimi Abarghouei[a], Mahmoud Tajbakhsh [a], Khodabakhsh Niknam[b]

[a] *Departmentof Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*

[b] *Departmentof Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Persian Gulf University, Bushehr, Iran*

Abstract:

NaY type zeolite with a Si / Al = 2.5 ratio was functionalized to NaY-APTMS by reaction with 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) in chloroform solvent and reflux for 18 h. This product was characterized by XRD IR and FESEM. One of the major items to define the properties of zeolites and their catalytic activity is determination of their surface acidity. The maximum surface acidity of this zeolite is equal to the amount of K + ion consumption in 24 hours, and in this paper was determined as 0.77 meq/g, while for NaY was 0.86 meq/g.

Keywords: NaY Zeolite; 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS); XRD; IR; FESEM; Surface Acidity

Corresponding author: Heshmat@umz.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

تولید بیودیزل از روغن نارگیل با استفاده از نانوکاتالیست اکسید روی داپ شده با کبالت

حمید عمادی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ملزندران، بابلسر، ایران.

چکیده

در پژوهش حاضر روغن نارگیل با گروه‌های اسید چرب آزاد جهت تولید بیودیزل در حضور نانو کاتالیست اکسید روی داپ شده با کبالت مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور ابتدا نانو کاتالیست مورد نظر با استفاده روش سنتزی مبتنی بر مایکروویو چرخه‌ای تهیه شد و با آنالیزهای پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. پس از اطمینان از صحت این روش سنتزی محصول بدست آمده به عنوان کاتالیست در واکنش تولید بیو دیزل مورد استفاده قرار گرفت و شرایط واکنش جهت دستیابی به شرایط سنتزی بهینه مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *نانو کاتالیست، بیودیزل، روغن نارگیل، مایکروویو.*

مقدمه

با گسترش روزافزون نیاز به انرژی و کاهش منابع سوخت-های فسیلی در کنار مشکلات و معظلات زیست محیطی ناشی از بکارگیری آن‌ها، دستیابی به منابع جدید و تجدید پذیر که دوست‌دار محیط زیست نیز باشند توجهات زیادی را در طی سالیان اخیر بخود جلب نموده‌اند[۱].

در بین انرژی‌های تجدید پذیر، بیودیزل به عنوان یکی از منابع انرژی و به عنوان سوختی جایگزین محسوب می‌شود که می‌تواند مشکلات و بحران‌های ناشی از سوخت‌های فسیلی را کاهش دهد. از ویژگی‌های سوخت بیودیزل می‌توان به قابلیت احتراق، غیر سمی بودن، زیست تخریب پذیر بودن، روانکاری بالا، احتراق تمیز و دوست‌دار محیط زیست بودن آن اشاره کرد. این سوخت می‌تواند پترو دیزل را به طور کامل جایگزین کرده و به طور مستقیم یا به عنوان مخلوط دیزل در موتورها، با اندکی تغییرات، استفاده شود [۲].

بیودیزل که به عنوان متیل استر اسید چرب نیز شناخته می شود، می تواند از طریق ترانس استریفیکاسیون روغن‌های گیاهی و چربی با متانول در حضور کاتالیزور مناسب تولید شود [۳]. خوراک‌های مختلف که دارای اسیدهای چرب آزاد و یا تری گلیسیرید هستند می توانند به سادگی به بیودیزل تبدیل شوند. بعضی از روغن‌های گیاهی مانند سویا، نخل، آفتابگردان و نارگیل به عنوان ماده اولیه برای تهیه بیودیزل به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرند [۴]. کاتالیزور مورد استفاده در ترانس استریفیکاسیون می‌تواند همگن یا ناهمگن باشد. به طور کلی، بیودیزل با استفاده از کاتالیزورهای اسید/باز همگن که در متانول حل شده تولید می‌شود، که این امر کیفیت رضایت

* نویسنده مسئول: h.emadi@umz.ac.ir

بخشی را به دلیل برخی موانع در طول فرآیند تولید و نیز پایین بودن خلوص محصول نهایی ارائه نمی دهد [۵]. از این رو برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن به عنوان کاتالیزورهایی که به راحتی قابل بازیافت هستند و همچنین افت چشمگیری در فعالیت کاتالیزوری آن‌ها رخ نمی‌دهد، به عنوان یک روش جایگزین و معتبر در حال گسترش است. برای این منظور کاتالیزورهای ناهمگن مختلفی گزارش شده‌اند که از آن جمله می‌توان به اکسیدهای فلزات قلیایی، اکسیدهای فلزات واسطه، مخلوط اکسیدهای فلزی و رزین‌های تبادل یون با پایه کربنی اشاره کرد. از میان کاتالیزورهای ناهمگن، کاتالیزورهای اکسید فلزی، به دلیل سطح ویژه بالاتر و نیز فعالیت کاتالیزوری بالا، مطلوب‌تر هستند. این کاتالیزورهای ناهمگن می‌توانند به راحتی از محیط واکنش جدا شوند و بازیابی گردند و در چرخه‌های بعدی فرایند کاتالیزوری مورد استفاده قرار گیرند [۵].

بخش تجربی

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شده‌اند و در ادامه بدون هرگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور تهیه کاتالیست مقدار ۰/۰۱ مول از نمک کبالت کلرید شش آبه در ۱۰ میلی لیتر حلال پلی اتیلن گلایکول ۴۰۰ حل شد. سپس در ظرفی دیگر مقدار ۰/۰۵ مول نمک استات روی دو آبه در ۱۵ میلی لیتر از همین حلال حل گردید. در ادامه این دو محلول با یکدیگر ترکیب شدند و پس از آن مقدار ۰/۰۱ مول سدیم هیدروکسید به محلول اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از این مرحله محلول درون دستگاه ماکروویو قرار گرفته و بر اساس روش ماکروویو چرخه‌ای به مدت ۶ دقیقه با زمان استراحت یک دقیقه به ازای هر ۳۰ ثانیه تابش، مورد تابش با مایکروویو قرار گرفت. پس از اتمام مدت زمان واکنش رسوب سبز رنگ به دست آمده با روش سانتریفیوژ از حلال جدا شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. پس از شستشو، رسوب بدست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه خشک گردید و در نهایت به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد درون کوره قرار گرفت.

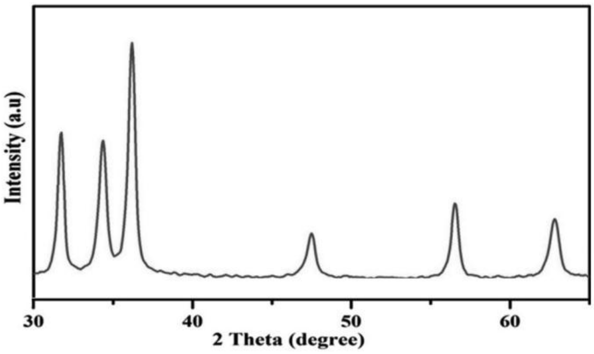
به منظور انجام واکنش ترانس استریفیکیشن تولید بیودیزل مطابق با شرایط ذکر شده در جدول ۱ عمل گردید. در این راستا در بالن مناسب برای این آزمایش، ابتدا مقدار مولی مورد نظر از روغن نارگیل ریخته شد و سپس مقدار مولی مناسب متانول به آن اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه به شدت هم زده می‌شود. پس از آن درصد وزنی مورد نظر از کاتالیست به محلول اضافه گردیده و محلول به دمای مورد نظر رسانده کی-شود. پس از سپری شدن زمان تعیین شده، بیو دیزل به رنگ نارنجی حاصل می‌شود. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش به قیف جدا کننده برای جداسازی فازها انتقال داده شد. فاز سبک-تر که حاوی بیودیزل است جدا شده و برای آنالیز مورد استفاده قرار می گیرد. کاتالیست مورد استفاده در این فرایند نیز جدا شده و در واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار می گیرد.

نتایج و بحث

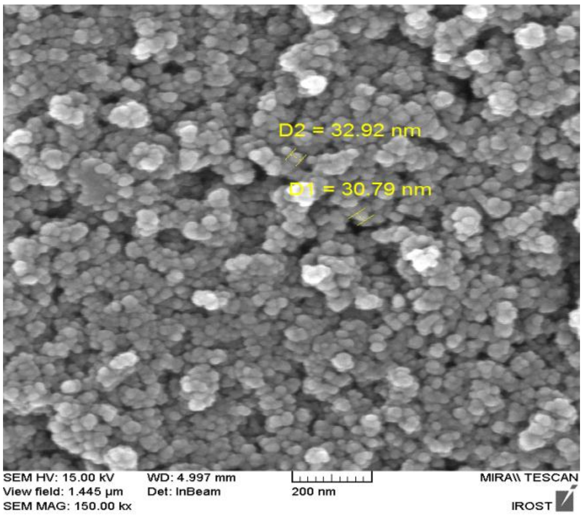
پیش از انجام فرایند کاتالیستی ابتدا کاتالیزور سنتز شده مورد بررسی و ارزیابی کیفیت قرار می‌گیرد. در این راستا نمونه سنتزی با روش‌های آنالیزی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. این الگوی پراش (شکل ۱) متعلق به شماره کارت مرجع ۰۵۱۰-۸۹ است و از آنجایی که پیک اضافه‌ای که ناشی از کبالت در نمونه باشد وجود ندارد، می‌توان گفت که کبالت جانشین روی در شبکه هگزاگونالی شده است. همچنین مطابقت خوبی بین پیک-های نمونه و پیک مرجع دیده می‌شود و بین این الگوی پراش و نمونه‌های مشابه شباهت قابل قبولی برقرار است.

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را برای کاتالیست سنتزی نشان می‌دهد. مطابق با این شکل نمونه سنتزی بصورت نانو ذره بوده و اندازه‌ای در محدوده ‎۴۰ nm-

۳۰ دارند. ضمن اینکه ذرات سنتزی کاملا یکنواخت و همگن هستند.



شکل ۱- الگوی پراش کاتالیست سنتزی



شکل ۲- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیست سنتزی

به منظور دستیابی به شزایط بهینه برای انجام واکنش کاتالیسیت، واکنش مورد نظر با تغییر پارامترهای موثر بهینه گرید. برای این منظور نسبت بین واکنش دهنده‌ها، دما واکنش، زمان واکنش و مقدار کاتالیست مورد استفاده در مقادیر مختلف بکار گرفته شدند و مشخص شد در شرایط ذکر شده برای آزمایش شماره ۶ تقریبا حداکثر بازده ممکن بدست آمده است. در سایر شرایط مورد بررسی مقدار بازده آن از بازده واکنش شماره ۶ کمتر است و اگر در شرایطی بیشتر از این مقدار بوده باشد این تفاوت محسوس نیست و از این رو سایر بهینه سازی‌ها نسبت به شرایط موجود در این آزمایش سنجیده می‌شود.

جدول ۱- شرایط بهینه سازی تولید بیودیزل

بازده (نسبت وزنی بایودیزل به روغن)	درصد وزنی کاتالیست	زمان (دقیقه)	دما (°C)	روغن/متانول mol/mol	شماره آزمایش
۸۳/۸	۵	۴۵	۶۰	۸	۱
۹۴/۴	۵	۴۵	۶۰	۱۰	۲
۹۴/۹	۵	۴۵	۶۰	۱۲	۳
۸۸/۱	۵	۴۵	۵۰	۱۰	۴
۹۶/۳	۵	۴۵	۶۰	۱۰	۵
۹۶/۶	۵	۴۵	۷۰	۱۰	۶
۹۶/۲	۵	۶۰	۶۰	۱۰	۷
۹۶/۴	۵	۷۵	۶۰	۱۰	۸
۹۶/۷	۲/۵	۴۵	۶۰	۱۰	۹
۹۶/۹	۱۰	۴۵	۶۰	۱۰	۱۰

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو ذرات اکسید روی داپ شده با کبالت به عنوان کاتالیست واکنش ترانس استریفیکیشن تولید بیودیزل با استفاده از تابش مایکروویو تهیه شدند و با استفاده از روش‌های آنالیزی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی صحت تهیه این محصول مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه این نانو ذرات به عنوان کاتالیست در واکنش تولید بیودیزل از روغن نارگیل مورد استفاده قرار گرفت و مشخص شد در نسبت مولی متانول به روغن ۱۰، دمای ۶۰ °C، زمان ۴۵ دقیقه و استفاده از ۰/۵٪ وزنی کاتالیست شرایط برای تهیه این محصول بهینه و حداکثری است.

تقدیر و تشکر

نویسنده از حمایت مالی دانشگاه مازندران برای انجام این پژوهش قدردانی می‌نماید.

منابع

[1] Veena, S.; Meena, Y.; Yogesh, C. S., Effect of Co-Solvent on Biodiesel Production Using Calcium Aluminium Oxide as a Reusable Catalyst and Waste Vegetable Oil, *Fuel* **2017**, 203: 360–369

[2] Salimi, Z.; Hosseini, S. A., Study and Optimization of Conditions of Biodiesel Production from Edible Oils Using ZnO/BiFeO_3 Nano Magnetic Catalyst, *Fuel* **2019**, 239: 1204–1212

[3] Baskar G.; Aiswarya, R., Bioresource Technology Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Copper Doped Zinc Oxide Nanocomposite as Heterogeneous Catalyst, *Bioresour Technol*. **2015**, 188:124–127

[4] Navajas, A., Outstanding Performance of Rehydrated Mg-Al Hydrotalcites as Heterogeneous Methanolysis Catalysts for the Synthesis of Biodiesel, *Fuel* **2018**, 211: 173–181

[5] Wen, L., Preparation of KF/CaO Nanocatalyst and Its Application in Biodiesel Production from Chinese Tallow Seed Oil, *Fuel* **2010**, 89: 2267–2271

Biodiesel production from coconut oil using Co doped ZnO nanocatalyst

Hamid Emadi*
Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

Abstract*:*

In the present study, castor oil with high free fatty acid was used for biodiesel production using Co doped ZnO nanocatalyst. For this purpose the nanocatalyst was prepared by cyclic microwave approach and characterized by X-ray diffraction scanning electron microscope. The as synthesized catalyst was then applied in biodiesel production reaction and the reaction conditions were investigated to reach optimum condition.

Keywords: Nanocatalyst; Biodiesel; Coconut oil; Microwave

*Corresponding author: h.emadi@umz.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

تهیه مشتقات متیل بنزوفنون در حضور نانوکاتالیسهای مغناطیسی بر پایه فریت

حمید عمادی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران.

چکیده

در مطالعه پیش رو با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی بر پایه فریت به عنوان کاتالیست مشتقات متیل دار بنزوفنون سنتز شدند. برای این منظور نانو کاتالیست‌های مورد نظر پس از سنتز و شناسایی در واکنش مورد نظر بکار گرفته شدند. در ادامه تاثیر عوامل مختلف بر محصول نهایی و بازده واکنش مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به نتایج بدست آمده بهینه سازی لازم در شرایط واکنش اعمال گردید.

واژه های کلیدی: *فریت، نانو ذره مغناطیسی، بنزوفنون، سنتز.*

مقدمه

داشتن سطح فعال زیاد و قابل جداسازی بودن برای یک کاتالیست همواره به عنوان یک مزیت مهم شناخته می‌شود. این امر در سالیان اخیر با بکارگیری نانو کاتالیست‌ها که به عنوان یک پل ارتباطی بین کاتالیست های همگن و ناهمگن می‌توانند عمل نمایند رو به گسترش بوده است.

در سال‌های اخیر نانو ذرات مغناطیسی به صورت گسترده‌ای در تهیه‌ی کاتالیست و نیز بستر کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته‌اند که دلیل این امر می‌تواند ناشی از مساحت سطح بالای این ذرات باشد که می‌تواند منجر به ظرفیت بارگیری بالای کاتالیست، پخش شدگی بالا، پایداری خوب و بازیابی مطلوب کاتالیست شود. وجود این خاصیت مغناطیسی، سبب می‌شود تا جداسازی کاتالیزور از محیط مایع واکنش در مقایسه با روش فیلتراسیون راحت‌تر بوده و تنها با یک آهن‌ربا قابل انجام باشد [۱].

در گذشته قسمت اعظمی از تحقیقات موجود در زمینه‌ی کاتالیست، متمرکز بر روی افزایش فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور بوده است و بازیابی کاتالیزور موضوع مهمی محصوب نمی‌شده است. به هر حال در واکنش‌های کاتالیزوری مبتنی بر شیمی سبز بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی فاکتورهای مهم و تاثیر گذاری هستند [۲].

از جمله واکنش‌هایی که در آن ترکیبات مغناطیسی به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته است واکنش بنزیله کردن است. فریت‌های مس و کبالت از جمله این ترکیبات مغناطیسی

* نویسنده مسئول: h.emadi@umz.ac.ir

هستند که در واکنش فریدل-کرافتس بنزوئیل دار کردن تولوئن بکار رفته‌اند. این کار مستلزم افزایش اسیدیته‌ی سطح این اکسیدهای فلزی است و این کار با استفاده از یون‌های سولفاته امکان پذیر می‌گردد. در بررسی که بوسیله‌ی رامانکوتی و همکارانش انجام شد مشخص گردید که فریت‌های کبالت، نیکل و مس برای این منظور مناسبند و میزان فعالیت آنها ارتباط مستقیمی با مقدار اسیدیته‌ی سطح و گروه‌های اسیدی در سطح این کاتالیزگرها دارد. البته افزایش میزان این اسیدیته وابسته به دمای کلسینه کردن بود و بطور تقریبی مقدار واکنش پذیری فریت‌ها به صورت کبالت>مس>نیکل تغییر می‌کند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که برای این واکنش‌ها سایت‌های اسید لوئیسی سطحی که بوسیله‌ی کاتیون‌ها در سطح ساختار اسپینل ایجاد می‌شوند مسئول فعالیت کاتالیزوری برای واکنش بنزیله کردن می‌باشند [۳].

بخش تجربی

مواد شیمیایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته اند همگی از شرکت مرک تهیه شده‌اند و بدون هرگونه خالص سازی مجدد بکار گرفته شده‌اند.

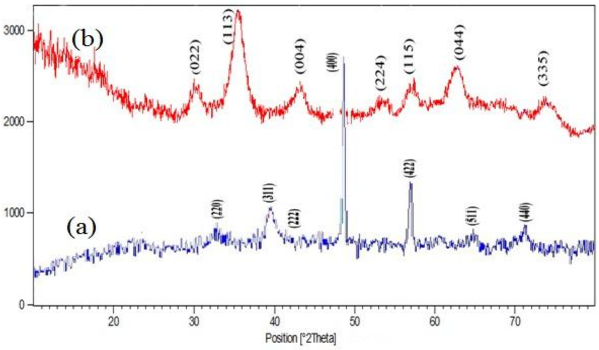
در تهیه ی فریت مس، دو میلی مول $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، یک میلی مول $Cu(NO_3)_2.3H_2O$، دو میلی مول سدیم هیدروکسید در سه ظرف جداگانه که حاوی ۱۰ میلی لیتر PEG-200 بودند تحت هم خوردن و حرارت ملایم حل شدند. در ادامه این سه محلول با هم مخلوط شده و در ادامه محلول نهایی بصورت چرخه ای تحت تابش مایکروویو با توان ۹۰۰ وات و زمان شش دقیقه (هر چرخه شامل ۳۰ ثانیه تابش و ۶۰ ثانیه عدم تابش بود) قرار گرفت. در پایان بعد از جداسازی و شستشو محصول، در دمای ۲۵۰ سانتی‌گراد تحت فرایند بازپخت به مدت پنج ساعت قرار داده شد. در تهیه فریت کبالت عینا همین مراحل تکرار شد با این تفاوت که از $CoCl_2.6H_2O$ به عنوان منبع کبالت استفاده شد.

برای انجام واکنش کاتالیستی، سه میلی مول از بنزوئیل کلرید در مقدار اضافی از تولوئن (۰/۳۸ میلی لیتر) و در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیست مغناطیسی، در شرایط رفلاکس و تحت گاز نیتروژن و طی زمان مناسب هم خورد. پس از اتمام واکنش کاتالیزورهای مغناطیسی با استفاده از آهن ربا جدا شده و محصول با استفاده از کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت.

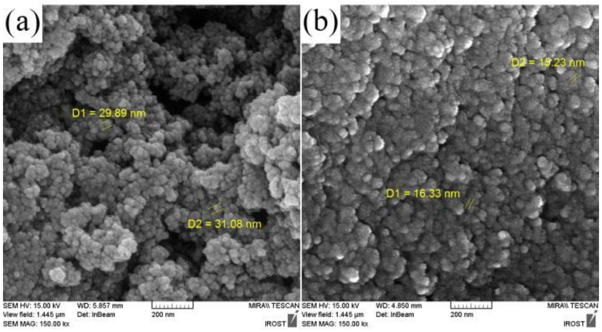
نتایج و بحث

پیش از انجام فرایند کاتالیستی ابتدا کاتالیزور سنتز شده مورد بررسی و ارزیابی کیفیت قرار می‌گیرد. از این رو نمونه های سنتزی با روش‌های آنالیزی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. الگوی پراش نمونه های کاتالیست سنتزی در شکل ۱ آورده شده است. شکل 1a الگوی پراش پرتو X نانو ذرات $CuFe_2O_4$ را نشان می‌دهد. این الگوی را می‌توان به نمونه‌ی مرجع با شماره کد ۰۴۲۵-۳۴ با ساختار چهار وجهی نسبت داد. با استفاده از تیزترین پیک و فرمول دبای-شرر قطر متوسط بلور حدود ۳۶ نانومتر تخمین زده شد. شکل 1b الگوی پراش پرتو X نانو ذرات فریت کبالت را نشان می دهد. این الگوی پراش متعلق به ساختار مکعبی فریت کبالت شماره مرجع ۹۸۶۳-۰۰۹-۹۸ است. با استفاده از فرمول دبای-شرر قطر متوسط بلور حدود ۱۶ نانو متر تخمین زده شد. در مورد هر دو نمونه همخوانی خوبی بین پیک های نمونه و پیک مرجع دیده شد و پهن بودن پیک ها نشان دهنده ی اندازه ی بسیار ریز ذرات است.

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای کاتالیست های سنتزی ارائه شده است. مطابق با این تصاویر نمونه سنتزی بصورت نانو ذره بوده و اندازه‌ای در محدوده نانومتری قرار دارند. همچنین ذرات سنتز شده کاملا یکنواخت بوده و همگن هستند.



شکل ۱- الگوی پراش کاتالیست های سنتزی، (a) فریت مس و (b) فریت کبالت



شکل ۲- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیست های سنتزی، (a) فریت مس و (b) فریت کبالت

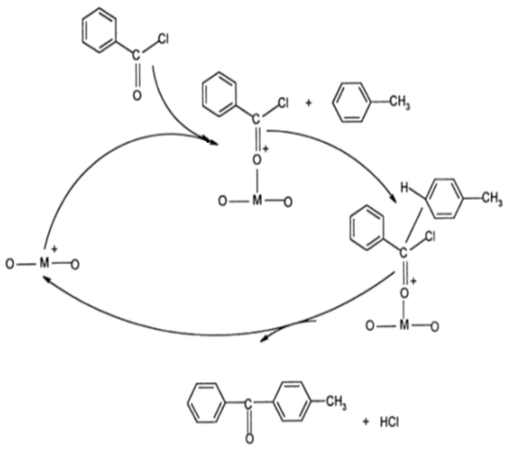
در تهیه‌ی مشتق متیله بنزوفنون از تولوئن استفاده گردید. استفاده از تولوئن سبب می‌گردد تا احتمال تشکیل ایزومرهای مختلف وجود داشته باشد. در مورد این محصولات ذکر این نکته ضروری است که دانستن دمای ذوب و نیز دمای جوش محصولات به دست آمده می‌تواند در مورد نوع محصول تهیه شده و نیز اینکه کدام نوع از ایزومرها تشکیل شده است موثر باشد.

در شرایط این واکنش امکان بدست آمدن سه مشتق ۲- متیل بنزوفنون، ۳- متیل بنزوفنون و ۴- متیل بنزوفنون وجود دارد. نتایج نشان داد که با استفاده از فریت کبالت به عنوان کاتالیزور تنها مشتق ۴- متیل بنزوفنون بدست آمده است در حالی که با استفاده از فریت مس خش اعظمی از محصول به مشتق ۳- متیل بنزوفنون تعلق دارد و باقی محصول متعلق به مشتق ۴- متیل بنزوفنون است. از این رو می‌توان به این جمع‌بندی رسید که با استفاده از فریت کبالت به عنوان کاتالیزور مشتق ۴- متیل بنزوفنون بصورت انتخابی بدست می‌آید. نتایج این بررسی در جدول ۱ آمده است.

جهت بررسی رابطه‌ی مقدار کاتالیست و غلظت واکنش دهنده‌ها، غلظت بنزوئیل کلراید به دو برابر مقدار اولیه افزایش یافت. در حضور فریت کبالت به عنوان کاتالیزور مجدداً همان مشتق ۴- متیل بنزوفنون بدست آمد و درصد تبدیل بنزوئیل کلرید همان ۱۰۰٪ بود در حالی که با استفاده از فریت مس علاوه بر اینکه دو مشتق قبلی مجدداً بدست آمدند، ۹/۶۸٪ از ماده اولیه (بنزوئیل کلرید) باقی مانده بود. از این رو می‌توان نتیجه گرفت افزایش مقدار مواد اولیه در مورد کاتالیزور فریت کبالت اثر چندانی ندارد. به بیان دیگر همان مقدار کاتالیزور برای مقادیر افزایش یافته‌ی ماده اولیه و تبدیل آن به محصول کافی بوده است. ضمن اینکه فقط یک نوع محصول بدست آمده در حالی که این روند برای فریت مس دیده نمی‌شود و علاوه بر اینکه مقدار از ماده‌ی اولیه باقی می‌ماند، دو نوع مشتق از محصول در کنار مقداری ناخالصی بدست می‌آید.

شکل ۳ تصویری شماتیک از مکانیسم محتمل برای واکنش بنزوئیل دار کردن تولوئن در حضور کاتالیست‌های فریتی را نشان می‌دهد. بر اساس آنچه که در منابع گزارش شده است [۴] تشکیل (یا وجود) سایت‌های اسیدی بر روی کاتالیست مورد نظر که از نظر قدرت اسیدی در محدوده‌ی سوپر اسیدی قرار می‌گیرند برای تشکیل حد واسط $PhCO^+$ ضروری است و هر چه کاتالیست مورد بررسی از این نظر قویتر باشد در تشکیل این حد واسط موثرتر عمل نموده و باعث افزایش بازده می‌شود. به بیان دیگر هرچه سایت‌های اسیدی قویتر و بیشتر باشند، فعالیت کاتالیست مورد نظر در واکنش بنزوئیل دار کردن بیشتر خواهد بود. ضمن اینکه وجود نقص‌های سطحی و دمای کلسینه کردن (که در شکل گیری این نقص‌ها موثر است) در تشکیل و تعداد سایت‌های اسیدی و بازی لوئیس بر روی سطح کاتالیست تاثیر گذار است. خاصیت اسید لوئیسی فریت‌ها در حقیقت ناشی از

وجود یون‌های Fe^{3+} است. در این بین اثر دمای باز پخت هم بر روی میزان فعالیت اسید لوئیس موثر بوده است کما اینکه در اثر کلسینه کردن در دماهای پایین‌تر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد فعالیت کاتالیست‌های فریت کبالت در واکنش بنزوئیل دار کردن بیشتر از فریت مس است در حالی که برای دمای کلسینه کردن بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد این روند برعکس است [۳ و ۴] که این مورد درباره‌ی کاتالیست‌های مورد استفاده در این بخش هم دیده شد.



شکل ۳- مکانیسم پیشنهادی برای واکنش بنزوئیل دار کردن تولوئن در حضور کاتالیست‌های فریتی

جدول ۱- بررسی اثر کاتالیست و درصد محصول

کاتالیست	زمان واکنش (دقیقه)	محصول (%)	تبدیل (%)
$CuFe_2O_4$	۶۰	(۳- متیل بنزوفنون) ۷۳/۰۳ (۴- متیل بنزوفنون) ۲۶/۹۷	۱۰۰
$CoFe_2O_4$	۶۰	(۴- متیل بنزوفنون) ۱۰۰	۱۰۰

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو ذرات مغناطیسی بر پایه فریت تهیه شدند و مورد شناسایی قرار گرفتند. در ادامه از این نانو ذرات در تهیه مشتقات متیل دار بنزوفنون مورد استفاده قرار گرفتند و مشاهده شد که در حضور فریت کبالت محصول ۴- متیل بنزوفنون بصورت انتخابی بدست آمد در حالی که برای فریت مس این گزینش پذیری در مورد محصول وجود ندارد. این نتیجه با موارد مشاهده شده در مراجع مطابقت قابل قبولی داشته است.

تقدیر و تشکر

نویسنده از حمایت مالی دانشگاه مازندران برای انجام این پژوهش قدردانی می‌نماید.

منابع

[1] Rostami, A.; Atashkar, B.; Gholami, H., Novel magnetic nanoparticles Fe_3O_4-immobilized domino Knoevenagel condensation, Michael addition, and cyclization catalyst, *Catal. Comm.* **2013**, 37:69-74
[2] Ko, S.; Jang, J., A Highly efficient palladium nanocatalyst anchored on a magnetically functionalized polymer-nanotube support, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45:7564-7567.
[3] Ramankutty, C.G.; Sugunan, S., Surface properties and catalytic activity of ferrospinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods, *Appl. Catal. A* **2001**, 218:39-51.
[4] Singh, A.P.; Bhattacharya, D.; Sharma, S., Benzoylation of toluene with benzoyl chloride over zeolite catalysts, *J. Mol. Catal.* **1995**, 102:139-145.

Synthesis of methylbenzophenone derivates in the presence of ferrite based magnetic nanocatalysts

Hamid Emadi*
Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

Abstract*:*

In current study methylbenzophenone derivates were sythnesized with the use of ferrite based magnetic nanocatalyst. For this purpose the nanocatalysts were synthesized, characterized, and applied in the reaction. The effect of different parameters on final products and reaction yield were investigated and appropriate optimizations on reaction condition were applied.

Keywords: Ferrite; Magnetic nanoparticles; Benzophenone; Synthesis

*Corresponding author: h.emadi@umz.ac.ir

استفاده از نانوحفرات حاوی ازن در فرآیند گندزدایی، مقایسه و ارائه راهکار

جواد خداویسی[*۱]، سمیه انگبینی[۲]

۱- شرکت آب و فاضلاب شهری استان بوشهر
۲- شرکت آب و فاضلاب شهری استان هرمزگان

ز

چکیده

یکی از اساسی‌ترین اهداف تصفیه فاضلاب ضدعفونی نمودن آن جهت مناسب نمودن برای استفاده های ثانویه می‌باشد. طی این تحقیق تصفیه ثانویه پساب شهری با استفاده از روش ازن زنی به کمک نانوحفرات (نانوحباب) حاوی ازن صورت پذیرفت. به همراه بررسی راندمان حذف آلاینده ها از پساب ، بررسی بهینه زمان، دما و غلظت ازن نیز مورد مطالعه قرار گرفت. در سیستم ازناسیون بهینه غلظت ۳ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ۴ دقیقه بهترین زمان برای تصفیه پساب به دست آمد. همچنین در دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد بهترین تأثیر را نانوحباب‌های ازن بر روی پساب دارا بوده است. درروش ازناسیون بهینه pH، ۸/۲۷ و بهترین راندمان حذف TSS در محلول حاوی ۵ میلی‌گرم بر لیتر ازن برابر با ۵۳٪ به دست آمد. میزان حذف COD و کدورت، به ترتیب ۸۰٪ و ۹۰/۲۴٪ به دست آمد. نتایج آزمون آماری نشان داده است راندمان حذف با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر ازن تا غلظت ۳ میلی‌گرم در لیتر ازن در دو حالت دانسیته 10^4 CFU/ml و 10^5 CFU/ml معنی‌دار است ($p<0/05$).

واژه های کلیدی: *پساب، نانو حباب، ازن، تصفیه ثانویه، ازناسیون*

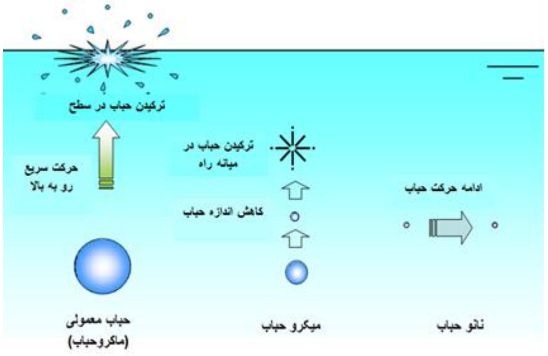
مقدمه

یکی از اساسی ترین اهداف تصفیه آب گندزدائی یا ضدعفونی نمودن آب جهت مناسب نمودن برای شرب می باشد. تاکنون برای گندزدائی آب روشهای مختلفی ارائه گردیده است که مهمترین آنها کلرزنی، ازن زنی، استفاده از دی اکسید کلر، برم، ید و نیز اشعه UV می باشد. عمومی ترین روش گندزدائی در جهان کلرزنی می باشد که از دلایل عمده استفاده از آن می توان موثر بودن در غلظت پائین، ارزان و در دسترس بودن ونیز داشتن باقیمانده در آب پس از عمل گندزدائی را نام برد. تشکیل ترکیبات کلرینه و ترکیبات تری هالومتان در اثر

ازن (Ozone) کلمه یونانی است به معنی «بو» و بالاخص «بو تند» اطلاق می شود. اوزن (O_3) مولکولی با سه اتم اکسیژن است مولکول اکسیژن (O_2) دارای دو اتم اکسیژن است. ازن یکی از اشکال آلوتروپی اکسیژن بوده و گازی آبی رنگ با بوی تند وناپایدار می باشد . این ترکیب یک اکسید کننده قوی بوده و بسیار قوی تر از اسید هیپوکلرو می باشد. حلالیت ازن در آب ۱۲ مرتبه کمتر از حلالیت کلر بوده و محلول آبی آن نیز ناپایدار می باشد. با توجه به ناپایداری گاز ازن، باید در محل مصرف و نیز زمان مصرف تولید شود و نمی توان آنرا مثل کلر ذخیره نمود (۲)

* نویسنده مسئول: جواد خداویسي، javad.khodavisy@gmail.com

میکروحبابها و نانوحبابها، حبابهای بسیار کوچکی از هوا هستند که به ترتیب دارای ابعاد میکرومتر و کمتر از ۲۰۰ نانومتر می باشند. میکروحبابها و نانوحبابها هر یک رفتار منحصربه فردی از خود نشان می دهند و با توجه به این موضوع کاربردهای متفاوتی در تصفیه آب خواهند داشت. یک حباب معمولی (ماکروحباب) مسیری به سمت بالا را با سرعت زیاد طی می کند و پس از رسیدن به سطح آب متلاشی می شود. یک میکروحباب نیز مسیری به سمت بالا را طی می کند با این تفاوت که معمولا در داخل آب متلاشی میشود. همچنین یک نانوحباب میتواند درون آب درجهتهای مختلفی حرکت کند و برای مدت زمان پایدار بماند و به تدریج حباب کوچک شود تا محو گردد (۳).



شکل ۱- نحوه حرکت حبابها در محیط

مطالعات متعددی در زمینهٔ کاربرد ازن در تصفیه و گندزدایی آب و فاضلاب انجام شده است. رشد فزاینده جوامع شهری و نیاز به آب تصفیه شده سالم، استفاده از روشهای نوین تصفیه آب و فاضلاب از جمله ازن زنی را مطرح نموده است. گری دریافت که ازن جهت کنترل کیست و اووسیت های پاتوژن تک یاخته ای و تمام عوامل بیماری زای انتقال یافته از راه آب بسیار مؤثر است(۴) گونتن گزارش کرده است که ازن برای نابودی میکروارگانیسم هایی مانند تک یاخته ها که غیرفعال سازی آن با سایر مواد ضدعفونی کننده دشوار است می تواند غیرفعال سازی مناسبی با دوز و زمان تماس مناسب ایجاد کند (۵) شاه منصوری در بررسی کارایی ازناسیون در کاهش کل کربن آلی و باکتری های کلیفرم دریافتند که اختلاف معنی داری بین تعداد کل کلیفرم های مدفوعی ورودی و بعد از ازن زنی اولیه وجود دارد و تأثیر آن را در کاهش کلیفرم مدفوعی تأیید کرده اند. آنها در عملیات تصفیه آب، ازن با غلظت ۴ میلی گرم در لیتر به مدت ۵ دقیقه استفاده نمودند (۶)

هر چند ازن به عنوان یک اکسید کننده قوی می تواند بسیاری از آلاینده های جزئی و مقاوم موجود در آب را حذف کند ولی به دلیل برخی محدودیتها، کاربرد آن در برخی موارد از نظر اقتصادی و بهداشتی با محدودیتهایی مواجه است. از طرفی پیدایش طیف وسیعی از آلاینده های آلی پایدار که فر ایندهای متداول و منفرد ازن زنی نمی تواند آنها را حذف نماید ، سبب شده رویکردهای جدیدی برای افزایش راندمان فرایند ازن زنی توسعه یابد (۷). آلورز و همکاران فرایندهای ازن زنی متداول و ازن زنی کاتالیتیکی غیرهمگن در حضور آلومینای فعال آغشته به کبالت را برای حذف اسید پیرویک مطالعه کرده و گزارش نمودند که این آلاینده در برابر ازن زنی متداول، مقاوم است ولی ازن زنی کاتالیتیکی غیرهمگن با حضور گاما آلومینا ، ۵۶ درصد این آلاینده را حذف نموده است(۸). زین و همکاران ازن زنی در حضور کاتالیست های مختلف را برای حذف آلاینده های آلی را بررسی و گزارش کرده اند که استفاده از ازن در حضور کاتالیست آلومینای فعال حاوی مس (Cu/Al_2O_3) راندمان حذف TOC را به میزان ۵۰ درصد افزایش می دهد(۹) مطالعه سائو و همکاران در سال ۲۰۰۷ نشان داد که ازن زنی در حضور سیلیکاژل آغشته به آلومینای فعال و دی اکسید تیتانوم راندمان حذف ترکیبات

آلی را به ترتیب به میزان ۳۰ و ۲۰۰ درصد افزایش می دهد (۱۰) هادوی فر و همکاران در سال ۲۰۰۹ فرایند ازن زنی کاتالیتیکی با استفاده از ازن و کربن فعال را به منظور تصفیه پساب کارخانه الکل سازی توصیه نمودند (۱۱)

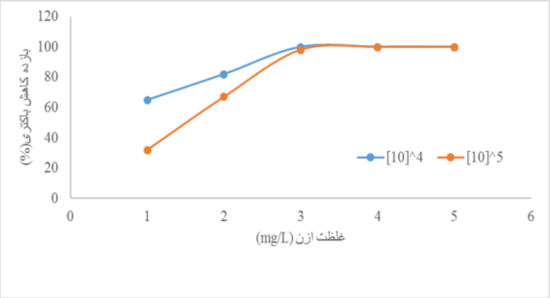
بخش تجربی

مطالعه از نوع مطالعات تجربی - کاربردی می¬باشد که بر روی پساب خروجی از برکه تکمیلی تصفیه‌خانه فاضلاب بوشهر، که از نوع برکه تثبیت می¬باشد، انجام گرفت. نمونه¬های فاضلاب از خروجی برکه تکمیلی به آزمایشگاه اداره آب و فاضلاب منتقل‌شده است و پارامترهای فاضلاب از قبیل: COD، TSS، pH، EC، T و کدورت بررسی شد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی نانوحباب‌های ازن جهت تصفیه پساب علاوه بر حذف آلاینده¬ها می¬تواند مصارف دیگری نیز مانند بهبود کیفیت آب می‌باشد.

برای ازن‌زنی، حجم مشخصی از پساب آلوده را وارد استوانه مدرج نموده و گاز ازن در غلظتی مشخص با استفاده از یک شیلنگ -که در انتها مجهز به سنگ هوا بود - به آب افزوده شد. سنگ هوا موجب تولید حباب‌های کوچک‌تر و افزایش انحلال ازن در آب خواهد شد. تمام وسایل اعم از ظروف، مگنت، سنگ هوا و شیلنگ‌های داخل محلول، قبل از استفاده استریل شدند. برای تعیین اثر دوز ازن بر تصفیه پساب، ازن‌زنی با پنج دوز، (۱-۵) میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. همچنین برای تعیین اثر زمان تماس بر راندمان گندزدایی، عمل ازن‌زنی با مدت‌زمان تماس ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ دقیقه انجام شد.

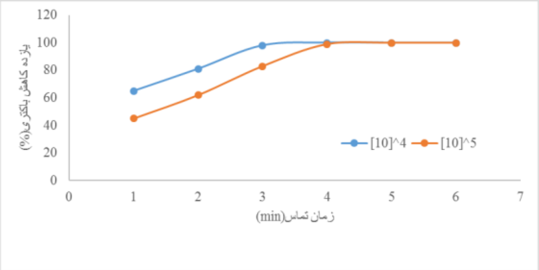
نتایج و بحث

برای تعیین اثر ازن بر تصفیه پساب، به مدت یک دقیقه عمل ازن‌زنی محلول حاوی $۱۰^{۴}$ CFU/ml و $۱۰^{۵}$ CFU/ml با پنج غلظت ورودی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. نتیجۀ ازن‌زنی در شکل ۲ آمده است. همان‌طوری که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش غلظت ازن، میزان نابودی میکروارگانیسم‌های موجود در پساب افزایش می‌یابد. همچنین هرچه دانسیته میکروارگانیسم افزایش یابد، راندمان کمتر خواهد شد؛ زیرا با ثابت بودن غلظت ازن، هرچه تعداد باکتری بیشتر باشد، راندمان کمتر می‌شود .



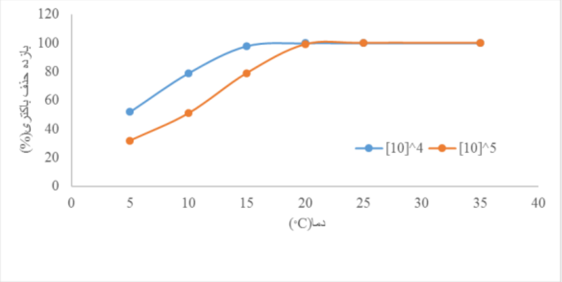
شکل ۲ بررسی اثر غلظت ازن(۱-۵ میلی‌گرم بر لیتر) بر راندمان تصفیه پساب ثانویه

همان‌طوری که در شکل۳ دیده می‌شود، در زمان تماس ۴ دقیقه به بعد ۱۰۰ درصد تصفیه پساب صورت گرفته است. همچنین راندمان حذف در مدت ۳ دقیقه ۹۸ درصد و ۸۳ درصد به ترتیب با تعداد باکتری $۱۰^{۴}$ CFU/ml و $۱۰^{۵}$ CFU/ml بوده است. آنالیز آماری نشان داده که راندمان حذف در زمان تماس سه دقیقه اول با سه زمان دیگر یعنی ۴، ۵ و ۶ دقیقه با تعداد باکتری $۱۰^{۵}$ CFU/ml معنی‌دار است به‌این‌علت که راندمان حذف در سه مرتبه تکرار با تعداد باکتری $۱۰^{۴}$ CFU/ml حدود ۱۰۰ درصد بوده است، لذا در دانسیته میکروبی راندمان حذف در زمان‌های مختلف معنی‌دار نشد.



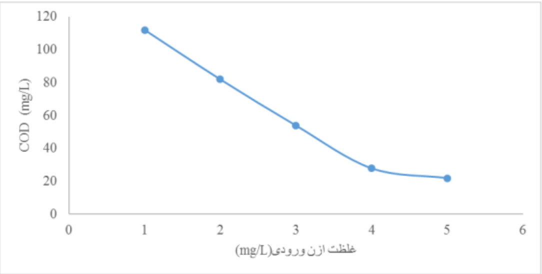
شکل ۳ تأثیر زمان تماس بر راندمان تصفیه پساب با ازن با دوز ۳ میلی‌گرم در لیتر

با استفاده از دماسنج دمای پساب در هر دو محلول حاوی و 10^4 CFU/ml و 10^5 CFU/ml اندازه‌گیری شد. که نمودار تغییرات دما در هر دو محلول که در زمان تماس ۴ دقیقه و میزان ۳ میلی‌گرم بر لیتر ازن در شکل ۴ نشان داده‌شده است. راندمان حذف میکروارگانیسم در هر دو محلول تقریباً مشابه است. کمترین و بیشترین دمای پساب به ترتیب ۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد بوده است. در دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد ۱۰۰ درصد حذف باکتری صورت گرفته است .



شکل ٤- تأثیر دما بر راندمان تصفیه پساب با ازن با دوز ۳ میلی‌گرم در لیتر

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود غلظت COD در پساب برحسب غلظت ورودی ازن در حال کاهش می‌باشد. بیشترین میزان COD در غلظت یک میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۱۱۲ mg/l مشاهده شد. در دوز ۴ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر ازن، غلظت COD به ترتیب ۲۸ mg/l و ۲۲ mg/l رسیده است



شکل ۵ تغییرات غلظت COD پساب(میلی‌گرم بر لیتر) برحسب غلظت ازن ورودی (میلی‌گرم بر لیتر)

نتیجه‌گیری

در سیستم ازناسیون بهینه غلظت ۳ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ۴ دقیقه بهترین زمان برای تصفیه پساب به دست آمد. همچنین در دما ۲۰ درجه سانتی‌گراد بهترین تأثیر را نانوحباب‌های ازن بر روی پساب دارا بوده است. درروش ازناسیون بهینه pH، ۸/۲۷ و بهترین راندمان حذف TSS در محلول حاوی ۵ میلی‌گرم بر لیتر ازن برابر با ۵۳٪ به دست آمد. میزان حذف COD و کدورت با توجه به نمودارهای ۴-۸ و ۴-۹، به ترتیب ۸۰٪ و ۹۰/۲۴٪ به دست آمد. نتایج آزمون آماری نشان داده است راندمان حذف با غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر ازن تا غلظت ۳ میلی‌گرم در لیتر ازن در دو حالت دانسیته 10^4 CFU/ml و 10^5 CFU/ml معنی‌دار است، بین غلظت ۳ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر ازن معنی‌دار نیست همچنین با توجه به نتایج آماری زمان ۴ دقیقه و دمای ۲۰ درجه اختلاف معنی‌دار نیستند و همچنین پارامترهای تصفیه پساب با توجه به آزمون دانکن تفاوت معناداری بین نمونه وجود نداشت. با عنایت به امکان ساخت ژنراتور تولید ازن در داخل کشور و در دسترس بودن و کارایی بهتر نانوحباب‌های ازن نسبت به سایر روش‌های متداول پیشنهاد می‌شود از تزریق ازن‌زنی به‌عنوان پیش‌تصفیه ثانویه پساب شهر بوشهر استفاده شود.

منابع

[1] Mohammad Ali Zazouli, Maryam Yousefi, Ramezan Ali Dianati, Mitra Roohafzaee, Ashour Mohammad Marganpour, Journal of Health Research in Community Volume 1, Issue 2, Summer **2015** 55-62

(۲) عباس رضایی، قادر غنی زاده، احمدرضا یزدانبخش، قربان بهزادیان نژاد، آب و فاضلاب، شماره ۳ سال ۱۳۹۰، ۳۱-۲۶

(۳) احسان فریدی، محسن سروری، مجموعه گزار شهای صنعتی فناوری نانو گزارش شماره ۵۷، میکرو/نانو حباب در صنعت آب و فاضلاب ۱۳۹٤

[4] Gray N. Ozone Disinfection. In: Percival SL, 2nd ed. Waltham: Academic Press: **2014**. P.599-615.

[5] Gunten U. Water Res **2003**; 37(7):1469–1487.

[6] Shahmansouri MR, Kargar M. Water &Water Waste J **2005**; 54:43-46.

[7] Rezaee, A., Ghanizadeh, Gh., and Yazdanbakhsh, A.R., Behzadian Nejad, Gh., Ghaneian, M.T., and Siadat, S.D. (**2008**). Aust. J. Basic Appl. Sci., 2, 495-499.

[8] Alvarez, P.M., Beltran, F.J., Pocostales, J.P., and Masa, F.J. (**2007**), Appl. Catal. B Environ, 72, 322-330.

[9] Xin L. I., Jun-hai, Y., and Jing-Yao, Q.I. (**2007**) Chem. Res., Chinese U, 3, 273-275.

[10] Sano, N., Yamamoto, T., and Yamamoto, D., Kim, S.I., Eiad-Ua, A., Shinomiya, H., and Nakaiwa, M. (**2007**). Chem.Eng. Proces., 46, 513-519.

[11] Hadavifar, M., Younesi, H., and Zinatizadeh, A. (**2009**). J. of Water Wastewater, 74, 10-18. (In Persian).

Main Title; Time New Roman; size 14, centre and bold

Full Name[a], Full Name[b]*
(Time New Roman; size 11 and bold, please underline the name of the presenting author.)

[a] *Address (Time New Roman size; 11 and italic, centre)*

[b] *Address (Time New Roman size; 11 and italic, centre)*

Abstract*:*

Time New Roman size 12 and justify, Time New Roman size 12 and justify.

Keywords: Keyword 1; Keyword 2; Keyword 3; Keyword 4; …

*Corresponding author: bbbbbbbb@ddddddd.com

سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت برپایه پلی وینیل الکل و جذب کریستال ویوله

شیوا ظروفی[۱]، صبا آریافر[۲]
۱- دانشگاه پیام نور میاندوآب
۲- دانشگاه علوم پزشکی ارومیه

چکیده

هیدروژلها پلیمرهای شبکه ای آبدوست می باشند که توانایی جذب و نگهداری مقدار زیادی آب را دارند بدون اینکه ساختارآنها تغییریابد.این مواد اولین باربرای مواد زیستی طراحی شده اند که مورد استفاده بالینی دارند ودرسال ۱۹۶۰ توسط «ویچ – ترل ولیم»سنتز شدند. هیدروژلها به دلیل قیمت بالای محصول وکشش ژلی کم،کاربرد محدودی دارند. زمانیکه این هیدروژلها درزمینه کامپوزیتی قرار می گیرند،ویژگیهای منحصربه فرد آنها – همچون پایداری ساختار، کشش مکانیکی وپاسخ دهی سریع – افزایش می یابد. هیدروژلهای نانوکامپوزیتی ازقرارگیری انواع مختلفی ازنانوذرات مانند : فلز،خاک رس ونانوتیوبهای کربنی درماتریس هیدروژلی حاصل می شود. دراین مقاله سعی شده تا بررسی هایی درمورد سنتز نانوکامپوزیت برپایه وینیل الکل درحضور خاک رس مونت موریلونیت انجام شود. افزایش کاراگینان می تواند به عنوان یک عامل شبکه ساز، به سهولت تشکیل هیدروژل منجرشود. با تغییر مقادیرعوامل مزبور، زمان ژله ای شدن تغییر می یابد که می توان آن را به عنوان یک پارامتر برای بررسی میزان بهینه هیدروژل سنتز شده در نظر گرفت.

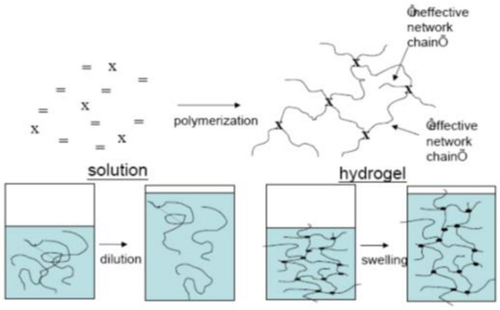
واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت ، هیدروژل ، مونت موریلونیت ، متورم شدن ،پلی وینیل الکل ، کریستال ویوله

مقدمه

هیدروژلها دسته ای از مواد پلیمری (هوموپلیمر یا کوپولیمر) با ساختار شبکه ای با پیوند های عرضی فیزیکی یا شیمیایی هستند که قابلیت تورم و جذب آب بالایی دارند به طوریکه میزان جذب آب در آنها می توانند تا هزار برابر وزن خشک هیدروژل برسد . این مواد از جمله اولین مواد زیستی طراحی شده برای استفاده های بالینی می باشند. که اولین بار توسط "ویچ ترل ولیم"در سال ۱۹۶۰ گزارش شده است . در سالهای اخیر نیز مواد طبیعی از جمله پلی ساکاریدها و پروتئین ها به خاطر خواصی از جمله زیست تخریب پذیری و قابلیت تجدید شدن ، به عنوان اساس و پایه هیدروژل ها استفاده می شود بر طبق گفته هافمن مقدار آب موجود در یک هیدروژل از ده درصد تا هزار برابر وزن شبکه پلیمری عاری از آب، متغیرمی باشد.با افزایش تعداد گروه های

آب دوست، ظرفیت نگهداری آب افزایش می یابد در حالیکه افزایش تراکم عرضی، باعث رسیدن سریع تورم به حالت تعادلی، به دلیل کاهش خصلت آب دوستی می شود چون بازیاد شدن تراکم عرضی، خصلت آبگریزی افزایش و حالت ارتجاعی و کششی پلیمر کاهش می یابد (شکل ۱) .

نویسنده مسئول : shzoroufi@yahoo.comi



شکل ۱: تاثیر رقت بر رفتار هیدروژل و ژل

ایمیل مسئول:shzoroufi@yahoo.cam

شبکه ای شدن هیدروژل ها بسته به خواص پلیمر و شرایط آزمایش به صورت فیزیکی یا شیمیایی رخ می دهد .هیدروژل ها با استفاده از مونومرهای آب دوست تهیه می شوند البته گاهی از مونومرهای آب گریز نیز به منظور تنظیم خواص ، برای کاربردهای ویژه استفاده می شود به طور کلی اجزای اصلی یک هیدروژل سنتزی عبارتنداز: مونومر ، آغاز گر و شبکه ساز به منظور افزایش میزان تورم. گاهی یک کو – مونومر (هم تکپار) یونی نیز به مخلوط واکنشی اضافه می شود . از رقیق کننده ها (مثل آب) یا محلول های آبی نیز به دو دلیل در تهیه هیدروژلها استفاده می شود:

۱) برای کنترل گرمای پلیمریزاسیون و خواص بهینه نهایی هیدروژل

۲) به علت جامد بودن مونومرهای مورد استفاده در تهیه هیدروژل

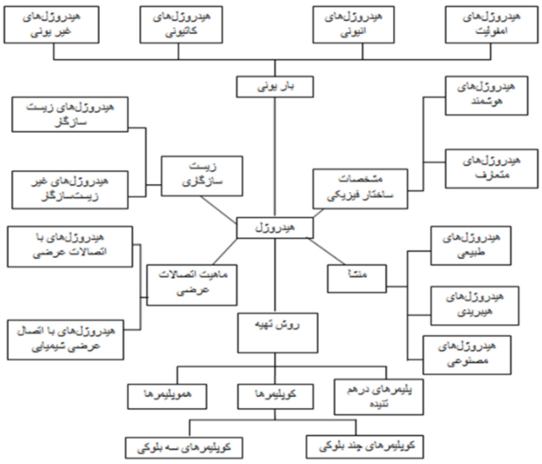
بعد از تهیه ، برای حذف آلودگی ها (مونومرهای واکنشی نداده، آغازگرها، شبکه سازها و همچنین محصولات حاصل از واکنش های جانبی) توده هیدروژل باید شسته شود . خواص هیدروژل ها به روشهای سنتزی مختلفی چون : روش واکنش، زمان واکنش، دمای واکنش، نوع مونومر، نوع شبکه ساز، نسبت شبکه ساز به مونومر، غلظت مونومر، نوع و مقدار آغازگر بستگی دارد تنوع زیاد ساختار شیمیایی و روشهای شبکه ای شدن، کاربرد های متفاوتی را برای هیدروژل ها مهیا می سازد.. در استفاده از هیدروژل ها، اطلاعات دقیق درباره ساختار مولکولی و خواص الاستیک آنها مورد نیاز است.خواص مکانیکی هیدروژل ها، با ضریب کشسانی و ضریب ویسکوزیته مشخص می شود ضریب کشسانی، گسترش تا سطح مشخصی را نشان می دهد (حداقل برای چند ثانیه) و تاثیر ضریب ویسکوزیته نسبت به ضریب کشسانی کمتر مورد توجه قرار می گیرد.

هیدروژل، یک شبکه ی پلیمری با اتصالات عرضی است که ظرفیت نگهداری آب، درون ساختار متخلخل خود را دارا می باشد . ظرفیت نگهداری آب در هیدروژل ها، به دلیل وجود گروههای آب دوست (مانند گروههای هیدروکسیل، کربوکسیل و آمین) موجود در زنجیره پلیمری و مقاومت آنها در برابر حل شدن ناشی از اتصالات عرضی بین زنجیره های پلیمر است این اتصالات عرضی، ساختاری سه بعدی به هیدروژل می دهد، که مانع از فروپاشی شبکه در حلال های مناسب می شود .عمل تورم، تنها در اثر ورود حلال انجام می گیرد .ایجاد اتصالات عرضی در بین زنجیره ها به دو صورت اتفاق می افتد :

الف) واکنش ساده بین یک یا چند مونومر، که با ایجاد پیوند کووالانسی یا یونی رخ می دهد .

ب) اتصال از طریق نیروهای ضعیف واندروالس یا پیوند هیدروژنی.

طبقه بندی هیدروژل ها، بسته به روش تهیه، زیست سازگاری، ماهیت پیوند عرضی ، باریونی، منشا و یا خواص فیزیکی، به روشهای متفاوتی انجام می شود که به صورت شماتیک در شکل ۲ زیر نشان داده شده است .



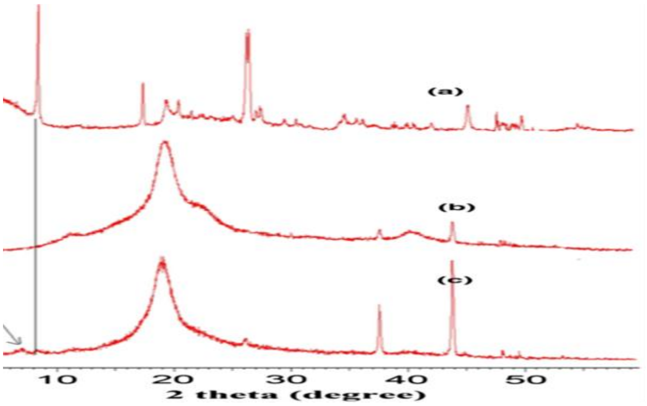
شکل۲ – طبقه بندی هیدروژلها

بخش تجربی

کاپا-کاراگینان (carra) از شرکت Condinson دانمارک تهیه شد .سدیم مونت موریلونیت از Southern Clay و کریستال ویوله(CV) از شرکت دیفکوی انگلستان تهیه شده است.

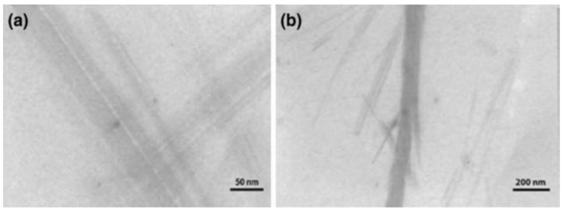
برای مطالعه مورفولوژی سطح مواد سنتز شده ازروش میکروسکوپ الکترونی(SEM) با مدل Vega-Tescan استفاده شد که در مرکز متالورژی رازی موجود می‌باشد. اندازه‌ی ذرات و نیز نحوه‌ی توزیع نانوذرات در ماتریکس پلیمر با تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در دانشگاه شیراز با دستگاه با مدل فیلیپس CM10 با شدت ۶۰KV ثبت شد. برای بررسی ساختار نانوذرات ،دستگاه XRD بامدل Siemens D-500 با طول موج λ=1/54Å (Cu-Kα), در لوله ولتاژ 35 KV, لوله جریان 30 mA استفاده شد که دردانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه موجود می باشد. برای مطالعه طیف‌ها از دستگاه FTIR با مدل Bruker استفاده شد که در دانشگاه ارومیه موجود است.

شبکه پلیمری درهم تنیده[1] هیدروژل نانوکامپوزیتی بر پایه کاراگینان با به کار بردن بسپارش محلول تهیه شد. سدیم مونت موریلونیت به عنوان نانورس به کاربرده شد. پلیمریزاسیون پلی وینیل الکل تولید شبکه‌ای می‌کند که کاراگینان به صورت زنجیره بیوپلیمری در داخل این شبکه قرار می گیرد. نانورس نیز در داخل شبکه درگیر شده و در شبکه به صورت نانوکامپوزیت قرار خواهد گرفت. برای مطالعه نوع پراکندگی نانو رس در ماتریکس هیدروژل نانوکامپوزیت از طیفهای **XRD** استفاده شد . برای این منظور، نمونه‌هایی با مقادیر مختلف از نانو رس برای مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.



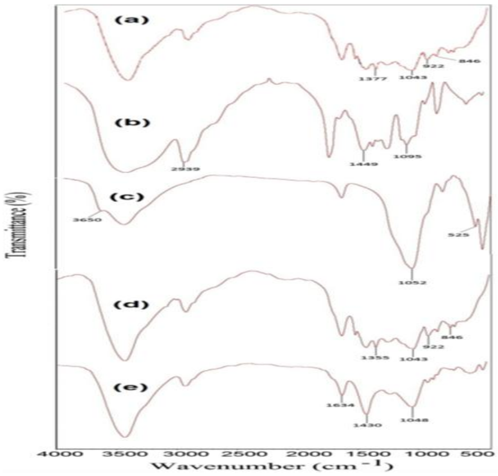
شکل۳ – طیف XRD

برای تایید نتایج XRD، از میکروسکوپ الکترونی عبوری یا TEM استفاده کردیم و نتیجه‌ی آن در شکل ۴، برای نانوکلی با مقدار۰/۲ گرم سدیم مونت موریلونیت نشان داده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است اندازه‌ی نانو ذرات پوشش داده شده کمتر از ۱۰۰ nmبدست‌آمد.



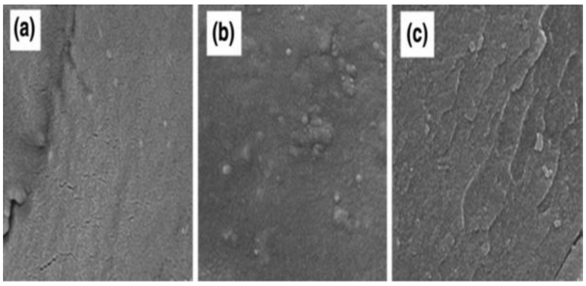
شکل ٤- TEM

برای بررسی ساختار و گروههای عاملی، از طیفهای **FTIR** نیز استفاده شد. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵ – طیف FTIR

طیف SEM به عنوان یک ابزار اولیه برای شناسایی مورفولوژی سطح و ویژگی های پایه فیزیکی سطح جاذب استفاده می شود. برای مطالعه سطح هیدروژلهای نانوکامپوزیت حاوی نانورس ، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردیده است شکل ۶.

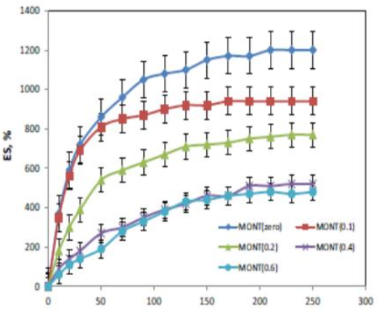


شکل ٦- SEM

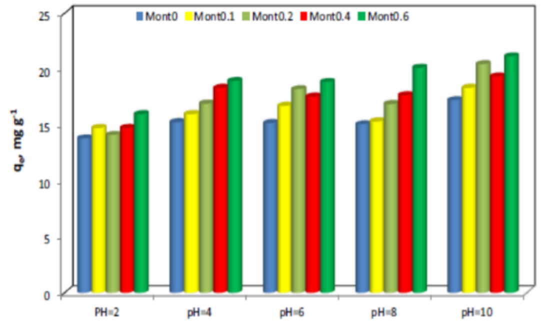
نتایج و بحث

همان‌طور که از داده‌ها و شکل نمایان است،مقدار تورم نانوکامپوزیت‌ها با ازدیاد نانورس کاهش یافته است . کاهش تورم هیدروژل‌ها با افزایش نانو رس را می‌توان چنین توجیه نمود: همانطور که از شکل مشخص است نمونه فاقد نانورس به دلیل پیوند هیدروژنی آب با گروه‌های سولفات، دافعه بین گروه‌های سولفات و هم‌چنین به دلیل فشار اسمزی ، بیشترین مقدار جذب آب را در آب مقطر دارد. کاهش میزان جذب آب این نمونه در محلول‌های نمکی به دلیل اثر پوششی و نیز خاصیت شلاته شدن کاتیون‌های چند ظرفیتی با گروه‌های آویزان موجود در زنجیره‌های پلیمر و هم‌چنین کاهش فشار اسمزی است. کم شدن مقدار جذب آب می‌تواند حاصل شرکت کردن نانورس در واکنش پلیمریزاسیون باشد که منجر به افزایش شبکه‌ای شدن می‌شود. با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن، حفره کوچک شده و در نتیجه مقدار جذب آب کم خواهد شد. در pH حدود ۴ شاهد کاهش در تورم هستیم . این کاهش به دلیل کاهش دافعه-ای است که بین گروه‌های آویزان موجود در زنجیره‌ها وجود دارد . با افزایش pH با اینکه خصلت آنیونی محیط افزایش می-یابد. ولی به دلیل برهمکنش‌های الکترواستاتیکی که بین گروههای سولفات با نانورس وجود دارد حساسیت آن را نسبت به pH کم‌تر کرده است هم‌چنین برای هیدروژل‌ها مقدار جذب آب در این محلول‌های نمکی زیاد است. که به علت حضور گروه‌های آمیدی در هیدروژل می باشد. در اصل برای این هیدروژل‌ها حساسیت نمکی زیادی است که می تواند به دلیل وجود گروه‌های یونی باشد.

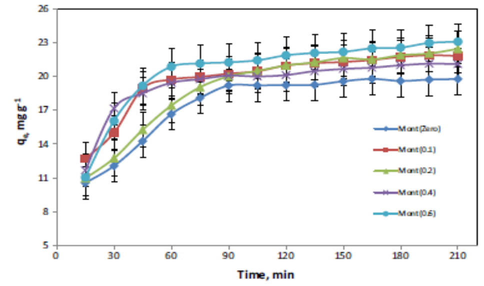
شکلهای زیربه ترتیب رفتارتورمی هیدروژل خالص و هیدروژل نانوکامپوزیت با مقادیر متفاوت سدیم مونت موریلونیت شکل۷، تاثیرpH بر جذب کریستال ویوله شکل۸ ، تاثیر مقادیر مختلف مونت موریلونیت بر جذب کریستال ویوله شکل۹ و تاثیر محلولهای نمکی بر جذب کریستال ویوله شکل۱۰ را نشان می دهد.



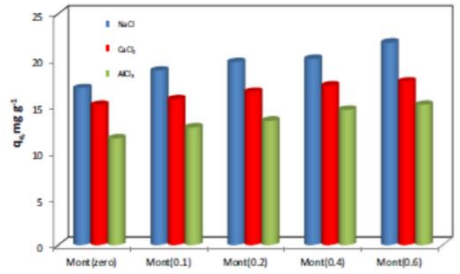
شکل۷ – رفتارتورمی هیدروژل خالص و هیدروژل نانوکامپوزیت با مقادیر متفاوت سدیم مونت موریلونیت



شکل۸ – تاثیر pH برجذب CV



شکل۹– تاثیر مقادیر مختلف مونت موریلونیت بر جذب CV



شکل۱۰ – تاثیر محلولهای نمکی بر جذبCV

نتیجه‌گیری

در تهیه این هیدروژل نانو کامپوزیت ، تغییر مقدار نانو رس مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش نانو رس تا مقدار۰/۱ میزان تورم افزایش و پس از آن این مقدار کاهش یافت. توجیه قابل قبول برای کاهش میزان تورم با افزایش خاک رس، شرکت کردن نانو رس در واکنش پلیمریزاسیون و افزایش شبکه ای شدن می باشد.با افزایش مقدار شبکه ای شدن ، حفره های هیدروژل کوچک شده و مقدار جذب آب کم خواهد شد.بررسی ایزوترم جذب نشان می دهد که مکان های جذب رنگ بر روی نانو کامپوزیت حاصل،به صورت همگن قرار گرفته و فرآیند جذب سطحی به طور یکنواخت می باشد.حضور نانو رس باعث افزایش سرعت جذب می شود.که جذب رنگ های کاتیونی به دلیل وجود گروه های سولفونات و کربوکسیلات در ساختار نانو کامپوزیت و گروه های آنیونی در ساختار نانو رس می باشد.

امروزه ارزیابی فناوریهای نوین با هدف توسعه و تحول فرآیندهای موجود و دستیابی به روشهای مناسبتر ، ایمن تر و ارزانتر جهت حذف آلاینده ها از پسابهای صنعتی یکی از مهمترین عرصه های اصلی پژوهش محققین محیط زیست محسوب می شود. رنگ یکی از شاخصهای آلودگی است، استفاده از رنگ های سنتزی ، به دلیل هزینه کمتر، رنگ های روشن تر، مقاومت بیشتر در مقابل عوامل طبیعی و کاربرد آسانتر آنها، رواج بیش تری نسبت به رنگ های طبیعی یافته است . از طرف دیگر، سمیت بیش تر رنگ های سنتزی و ورود آن ها به پساب ها ، باعث نگرانی شدید شده است. نانوکامپوزیت ها توانایی تصفیه مقادیر زیادی رنگ از پساب ها را در کوتاه مدت دارا می باشند. در این بخش از کار پژوهشی، همانطور که مشاهده شد میزان تورم نانوکامپوزیتها با افزایش نانو رس کاهش یافته است. این نانوکامپوزیت توانایی خوبی در جذب رنگهای کاتیونی مانند کریستال ویوله دارد. هیدروژل نانوکامپوزیت تهیه شده زیست تخریب پذیر و دارای ویژگی‌های کاربردی بیشتری درتصفیه آب می باشد. قابلیت واجذب این هیدروژل نیز آن را برای کاربرد در مقیاس صنعتی مناسب می سازد.

منابع

[1]Aline Debrassi , Aline Fabiani correa , Thasisa Baccarin , Nataliya Nedeiko , Anna SLAWSKA - waniewska , kamil sobczak , piotr Diuzewski , Jean – Marc Greneche , (2012) Clovis Antonio Rodrigues.chemical Engineering journal 183284-293

[2] Merino M, deVicente J, Cruz-Pizarro L, deVicente I. Setting up High Gradient Magnetic Separation for combating eutrophication of inlandwaters. Journal of hazardous materials. 2011;186(2): 2068-2074.

[3] Ren H., Zhu M., and Haraguchi K., Characteristic SweIlingDesweIling of Polymer/Clay Nanocomposite Gels, Macromolecules, 44, 8516-8526, 2011.

[4] Bagheri Marandi G., Mahdavinia G.R., and Ghafary S., Collagen-g-Poly)sodiumacrylate-co-acrylamide)/Sodium Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposites: Synthesis and Swelling Behavior, J. Polym. Res., 18, 1487-1499, 2011.

[5] CH.Chang,L.Zhang, 2011,Cellulose-based hydrogels: Present statuse and application prospects, Carbohydrate Polymers, 84 , 40-53

[6] S.R.Shirsath,A.P.Hage,M.Zhou,S.H,Snawane,MAshldo imar, 2011,Ultrasound assisted preparation ofnanoclay Benotonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel:A potential responsive sorbent for removal organic pollutant from water,Desalination, 281, 429-437

[7] Y.Liu, W.Wang, A.Wang, 2011, Adsorption behavior of Methylene Blue from aqueous solution by the hydrogel composites based on Attapulgite.Separation Since and Technology, 45, 858-868

[8] R.Ahmad,R.Kmar, 2011,Adsorption of Amaranth Dye onto Alumina Reinforced Polystyrene,Clean-Soil,Air,Water, 39 ,74-82

[9] .Batista,A.M.C.Paquim,A.M.O.Brett,C.C.Schmit,M.G. Neumann, 2011, Laponite RD/polystyrene sulfonate nanocomposites obtained by photopoly- merrization, Applied Clay Science, 53, 27-32

[10]CW.Chang,A.Spreeuwel,Ch.Zhang,S.Vaghese2010 ,PEG/claynanocomposite hydrogel: a mechanically robust tissue engineering scaffold,Soft Matter, 6, 5157-5164

[11] Mariani G, Fabbri M, Negrini F, Ribani PL. High-Gradient Magnetic Separation of pollutant from wastewaters using permanent magnets. Separation and Purification Technology, 2010; 72(2): 147-155.

[12] Li Y,Wang J, Zhao Y, Luan Z. Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation. Separation and Purification Technology. 2010; 73(2): 264-270.

[13] G.R.Mahdavinia,G.B.Marandi,A.Pourjavadi,G.Kiani, 2010, Semi-IPN Carrageenan-Based Nanocomposite Hydrogels: Synthesis and Swelling Behavior, Appl Polym Sci ,118, 2989-2997

[14] A.Pourjavadi ,R.Soleyman,G.R.Bardajee,S.Ghavami, 2009, Novel Superabsorbent Hydrogel Based on Natural Hybrid Backbone: Optimized Synthesis and its swelling Behavior, Bull Korean Chem.Soc, ,30 , 2680-2686

[15] P. Leechart, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan. J. Environ. Manage. 2009, 90, 912

[16] I. S Veronica, R.P Thomas, J Sungho, magnetic nanoparticle for theragnostics. Advanced Drug Delivery Reviews, Vo 161, 2009, pp 467-477.

[17] Xiong *L.*, Zhu M., Hu X., Liu X., and Tong Z., Ultrahigh Deformability and Transparence of Hectorite

Hydrogels:RheologicalandLightScatteringCharacterization,Macromolecules, 40, 3378-3387

[27] K.Haraguchi, 2007, Nanocomposite hydrogels,Current Opinion in State and Materials Science, 11, 47-54

[28] P.Liu,L.Zhang, 2007,Adsorption of dyes from aqueous solution or
suspensions with clay nano-adsorbents,Separation and Purification Technology , 58,32-39

[29] dos Santos AB, Cervantes FJ, Van Lier JB. Reviewpaper oncurrenttechnologies fordecolourisationof textile wastewaters. Perspectives forAnaerobicBiotechnology.2007;98:2369-2385.

[30] A.K Gupta, et al.. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications, Nanomed, Vol 2, No 1, 2007pp 23-39.

[31] Y.Onal , c,A. Basar , c.s. ozdemir , 2007, investigation kinetics Mechanisms of Adsorption Malachite Green onto Activated carbon , J .
Hazard .Mater. 146,194.

[32] R.A.Frimpong.S.FraserJ.Z.Hilt, 2006, Synthsise and temperature response analysis of magnetic-hydrogel nanocomposite,J Biomedical Material Research, 80, 1-6

[33]A.Sponadaki,D.Fragiadalis,K.V.Nikaki,P.Pissis,J.
C.R.Hernandez,M.M.Pralas, 2006, Nanostructured and Nanocomposite hydrogels for biomedical applications , Surface Chmistery and Environmental Science, 2, 229-240

[34] C Corot, P Robert, J.M Idee, M Port, Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging, Advanced Drug Delivery Reviews, Vol 58, 2006, ppl471- 1504.

[35] V.k.Gupta,A.Mittal,v. GajbeJ.Mittal , 2006,Removel and recovery of the

Clay Nanocomposite Hydrogels with Nimble pH Response, Macromolecules, 42, 3811-3817, 2009.

[18] Xie Y. and Wang A., Study on Superabsorbent Composites XIX.Synthesis, Characterization and Performance of Chitosan-gPoly)acrylic acid)/Vermiculite Superabsorbent Composites, J. Polym. Res., 16, 143-150, 2009.

[19] J.Kopecek, 2009,Hydrogels: From Soft Contacct Lenses and Implants to Self-Asseembled Nanomaterials.J Polym Sci Part A, 47 , 5929-5946

[20] G.Grini,H.Pamam,A.Hatamie, 2009,Fast Removal and Recovery of
Amaranth by Modiflied Iron oxide Magnetic Nanoparticles , Chemosphere 76,554.

[21] S Conroy, S.H.L Jerry, Z Miqin, Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews, Vo 160,2008, pp 1252-1265.

[22] Li P., Siddaramaiah, Kirn N.H., Heo S.B., and Lee J.H., Novel PAAm/Laponite Clay Nanocomposite Hydrogels with Improved Cationic Dye Adsorption Behavior, Composite, Part B: Engineering., 39, 756-763, 2008.

[23] Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabin K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, Iran. Polym.J, 17,451-477,2008.

[24] Bagheri Marandi G. and Hosseinzadeh H., Gelatin-gPoly)sodium acrylate-co- acrylamide)/Kaolin Superabsorbent Hydrogel Composites: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour., Polym. Polym. Compos., 15, 395-402, 2007.

[25]A.K.Agarwal,L.Dong,D.J.Beebe,HJiang,2007,Autonomously- triggered microfluidic coolig using thermo-responsive hydrogels.La Chip, 7, 310-315

[26] O.Okay,W.Oppermarm, 2007, Polyacrylamide-Clay 'Nanocomposite

Hazadous Azo Dye Acid orange 7 through Adsorption over waste Materials :Bottom Ash and De- oiled soya , md.Eng.chem.Res. 45,1446

Hydrogel nanocomposites based on poly vinyl alcohol and Adsorption of Crystal Violet

Shiva Zoroufi [a], Saba Ariafar[b]*
[a] *Department of Chemistry, Payame Noor University*

[b] *Urmia University of Medical Sciences*

Abstract:

Hydrogels are hydrophilic polymer networks capable of absorbing large amounts of water without the maintenance of the structure change. These materials are designed first for biological materials that are used clinically.Vych - Terrell and lim)) in 1960, was the first to synthesize these materials.Hydrogels due to high cost and low gel elasticity of limited use. While the composite hydrogels are on their unique features, such as stability, structure, mechanical and fast response increases.Hydrogels placement of various types of nano-composite particles such as metal, clay and carbon nanotubes in a hydrogel matrix is obtained.In this paper we investigate the synthesis of nanocomposites based on montmorillonite clay to be done in the presence of polyvinyl alcohol. Increase Carrageenan can be used as a network operating mechanism, to ease the hydrogel lead. If we change the above cases, gelation time is changed as a parameter that can be optimized for the study of hydrogels synthesized in consideration.

Keywords: Hydrogel,nanocomposites,montmorillonite,swell ,polyvinyl alcohol, Crystal Violet

*Corresponding author: shzoroufi@yahoo.comi

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)
۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

طراحی و سنتز هیبریدهای جدید ۸-آلکوکسی کافئین و ۱و۲و۳-تری آزول به عنوان عوامل بالقوه درمانی

صالح آقاجانی*، محمد نوید سلطانی راد
ایران ، شیراز ، دانشگاه صنعتی شیراز ،دانشکده شیمی ،آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی.

چکیده

در این تحقیق بر روی کافئین که به عنوان ترکیب رهبر در داروهای مهار کننده آنزیم مونو آمین اکسیداز وگیرنده‌ی آدنوزینی است تغییراتی صورت گرفته و گروه ۱و۲و۳- تری آزول به عنوان یک هسته فعال بیولوژیکی به کافئین متصل شده است؛ و برخی از هیبرید های ۸-آلکوکسی کافئین و ۱و۲و۳-تری آزول به عنوان عوامل بالقوه دارویی طراحی و سنتز شده‌اند. این مشتقات از طریق یک واکنش کلی مابین ۸-برمو کافئین و۱-(آریل یا آلکیل) ۴-هیدروکسی متیل-۱و۲و۳-تری آزول در حلال دی متیل سولفوکساید و باز پتاسیم هیدروکساید بدست می آیند. ترکیبات سنتز شده با توجه به ساختار کلی مهار کننده‌های مونو آمین اکسیداز و گیرنده-های آدنوزین می‌توانند عملکرد دارویی بالقوه مناسبی از خود نشان دهند؛ و با توجه به اینکه کافئین در بدن به راحتی تحت فرآیند متابولیسم دفع می‌شود ترکیبات سنتز شده می‌توانند این امکان را فراهم آورند تا از تجمع دارو در بدن جلوگیری کنند.

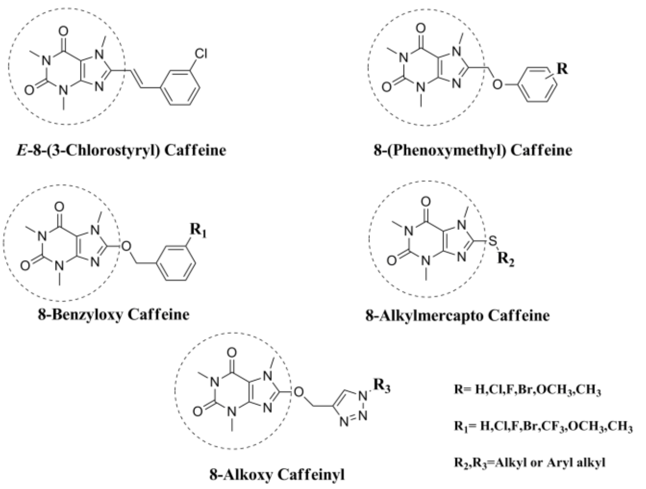
واژه های کلیدی: *۸-آلکوکسی کافئین، ۴-هیدروکسی متیل-۱و۲و۳-تری آزول، مونو آمین اکسیداز، گیرنده های آدنوزینی.*

مقدمه

امروزه با توجه به افزایش روزمره جمعیت جهان و مشکلات بهداشتی که با بروز بیماری‌های جدید، انسان با آن مواجه است؛ طراحی و سنتز ترکیبات جدید دارویی رویکردی مهم جهت تامین سلامت جامعه است. می‌بایست این نکته را خاطر نشان شد که طراحی و سنتز ترکیبات جدیدی که خاصیت دارویی دارند باید به گونه‌ای باشد که نخست ماده سنتز شده تنها با یک گیرنده در بدن برهم کنش دهد این رویکرد باعث کاهش اثرات جانبی دارو می‌شود؛ به عبارت دیگر ترکیب ساخته شده باید بتواند در جایگاهی که موجب مهار یا تحریک گیرنده می‌شود، قرار گیرد و با گیرنده دیگر برهمکنشی نداشته باشد. نکته دیگر اینکه پس از اینکه ترکیب سنتز شده سیگنال مربوط به خود را ارسال کرد بتواند جایگاه فعال را ترک کند و توسط آنزیم‌های مختلف دفع شود. یکی از بیماری‌های که دانشمندان علل و روش‌های درمانی آن را در دهه‌های اخیر مورد بررسی قرار داده‌اند پارکینسون است؛ بطور کلی این بیماری بر اثر از بین رفتن سلول‌های ترشح‌کننده دوپامین رخ می‌دهد. افزایش نسبت استیل کولین به دوپامین در غده‌های قاعده‌ای مغز موجب علائم

*نویسنده مسئول : aghajani218@gmail.com

ترمور، سفتی عضلات و کندی حرکات می‌شود. به طور کلی دو هدف در طراحی داروهای ضد پارکینسون مورد توجه است که عبارتند از: مهار گیرنده آدنوزینی نوع A_{2A} [۱] و مهار آنزیم مونو آمین اکسیداز (MAO-B) [۲] که مهار کننده‌های گیرنده آدنوزینی نوع A_{2A} نسل جدیدی از ترکیبات ضد پارکینسون هستند که با تقویت گیرنده‌های انتقال دهنده دوپامین از طریق گیرنده‌های دوپامین D2 عمل می کنند، و مهار کننده‌های MAO-B ازمتابولیسم دوپامین که توسط MAO-B در مغز صورت می‌گیرد جلوگیری می‌کنند. با توجه به این نکته که کافئین به عنوان یک مهار کننده‌ی گیرنده‌ی آدنوزینی [۳] شناخته شده است، می‌توان از آن به عنوان یک ترکیب رهبر در طراحی و سنتز مهار کننده‌های آدنوزینی نوع A_{2A} و مهار کننده‌ی MAO-B استفاده کرد [۴] و با توجه به این نکته که کافئین به عنوان مهار کننده گیرنده‌ی آدنوزینی و مهار کننده‌ی MAO-B عمل می‌کند باعث تقویت اثر دارو و سینرژیسم می‌شود. در سال‌های ۲۰۰۹ و ۲۰۱۲ پتزر و همکارانش مشتقاتی از ۸-فنوکسی متیل کافئین [۵] و ۸-بنزیل اوکسی کافئین[۶] را سنتز کردند، مطالعات انجام شده برروی این ترکیبات نشان داد که این مشتقات عملکرد خوبی در مهار مونو آمین اکسیداز دارند. در سال ۲۰۱۳ مطالعاتی بر روی هیبریدهای کافئین که شامل E-۸-(۳-کلرواستیریل) کافئین بودند [۷] انجام گرفت و نتایج حاکی از آن نشان داد که این ترکیبات می‌توانند عملکرد مناسبی در مهار مونو آمین اکسیداز داشته باشند، این مطالعات نشان می‌دهد که در سنتز مشتقات جدید وجود کافئین به عنوان فارماکوفر اصلی الزامی است و تغییرات می‌بایست در موقعیت ۸ آن اعمال شود که این تغییرات شامل تغییر در تعداد فضاساز، تغییر در گروه بسط دهنده[۸] و تغییر در گروه متصل شونده به کافئین است (شکل ۱)؛ یک تغییر صورت گرفته در این تحقیق قرار گرفتن گروه ۱و۲و۳-تری آزول به عنوان بیوایزوستر گروه فنیل است [۹] همچنین گروه تری آزول با توجه به داشتن هترو اتم نیتروژن توانایی ایجاد برهم‌کنش‌های مختلفی از جمله پیوندهای هیدروژنی را با جایگاه فعال آنزیم دارد[۱۰] که این امر باعث قرار گیری بهتر دارو در جایگاه فعال می‌شود و انتظار می‌رود این تغییرات موجب دستیابی به رفتار دارویی مناسب گردد؛ همچنین انتظار می‌رود با توجه به اینکه کافئین در بدن به راحتی تحت تاثیر آنزیم‌های مختلف نظیر زانتین اکسیداز و سیتوکروم پی۴۵۰ متابولیز می‌شود [۱۱]مشتقات مختلف سنتز شده بر پایه کافئین در بدن به راحتی تحت فرآیند متابولیسم قرار گرفته و دفع شوند،که این امر باعث کاهش تجمع دارو در بدن و کاهش سمیت می گردد.

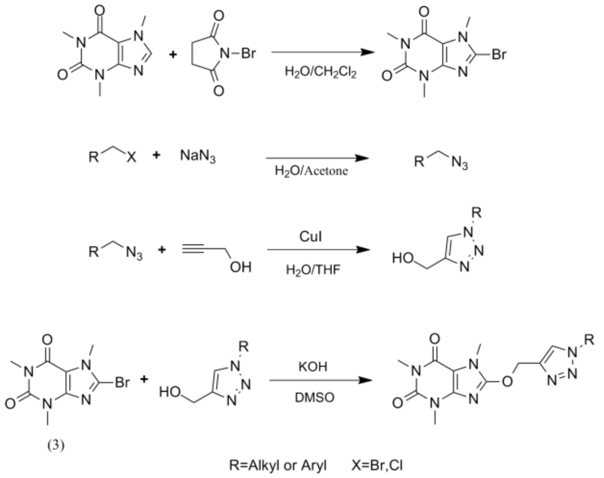


شکل ۱- قرار گرفتن کافئین به عنوان فارماکوفر اصلی و تغییر در موقعیت ۸ کافئین

بخش تجربی

روشی که برای سنتز هیبرید ۸-آلکوکسی کافئین و ۱و۲و۳-تری آزول در نظر گرفته شده شامل دو مرحله کلی سنتز ۸-برومو کافئین و ۱-(آریل یا آلکیل)۴-هیدروکسی متیل-۱و۲و۳-تری آزول است. ۸-برومو کافئین از طریق واکنش کافئین و ان-برومو سوکسین ایمید در حلال آب و دی کلرومتان به مدت هفت روز بدست می‌آید؛ مشتقات تری آزول از طریق واکنش هویسن آلکیل یا آریل آزید با پروپارژیل الکل در حضور کاتالیزور مس(I) در حلال آب و ترا هیدرو فوران بدست می‌آید؛ مشتقات آزید به صورت واکنش جانشینی هسته دوستی دو مولکولی از طریق واکنش سدیم آزید با آلکیل یا آریل

هالیدهای مختلف در حلال آب و استون بدست می‌آید؛ مرحله پایانی واکنش که به هیبریدهای مختلف ۸-آلکوکسی کافئین و ۱و۲و۳-تری آزول منجر می‌شود از طریق واکنش ۴-هیدروکسی متیل ۱و۲و۳-تری آزول و ۸-بروموکافئین در حلال دی متیل سولفوکساید و باز پتاسیم هیدروکسید انجام می‌پذیرد؛ شمای کلی واکنش‌ها در شکل (۲) آورده شده است.

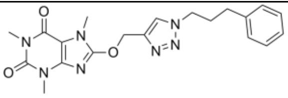
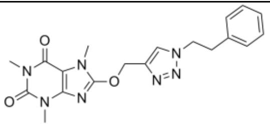
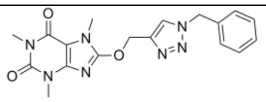
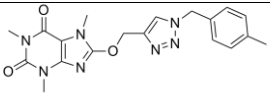
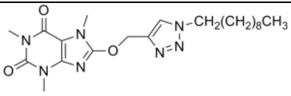
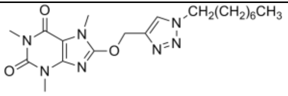
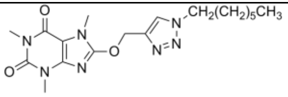
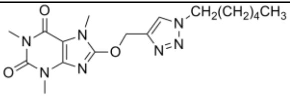
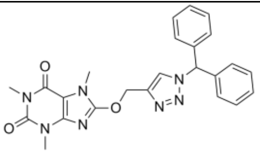


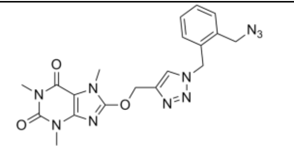
شکل۲- شمای کلی از مراحل سنتز هیبریدهای ۸-آلکوکسی کافئین و ۱و۲و۳-تری آزول

نتایج و بحث

مشتقات مختلفی از ۸-آلکوکسی کافئینیل ۱و۲و۳-تری آزول سنتز گردید که در جدول ۱ آورده شده است؛ برای سنتز این مشتقات در ابتدا از واکنش ۸-برومو کافئین و پروپارژیل در حلال دی متیل فرمامید و باز پتاسیم کربنات استفاده شد که به محصول منجر نگردید؛ در رویکردی دیگر از واکنش ۸-برومو کافئین و پروپارژیل در حلال دی متیل سولفوکساید و باز پتاسیم هیدروکسید استفاده شده که این روش نیز به دلیل اینکه گروه پروپین در پروپارژیل الکل دارای قدرت نوکلئوفیلی است می-تواند به عنوان یک نوکلئوفیل در انجام واکنش دخالت کند و منجر به تولید محصول جانبی زیاد و کاهش راندمان واکنش شود و پس از آن بهترین رویکرد برای سنتز ترکیبات این است که ابتدا مشتقات مختلفی از ۱-(آریل یا آلکیل) ۴-هیدروکسی متیل ۱و۲و۳-تری آزول سنتز گردد و در مرحله بعد در حضور حلال دی متیل سولفوکساید و باز پتاسیم هیدروکسید با ۸-برومو کافئین در اثر یک واکنش نوکلئوفیلی افزایش- حذف به هیبریدهای ۸-آلکوکسی کافئین و ۱و۲و۳-تری آزول دست پیدا کرد.

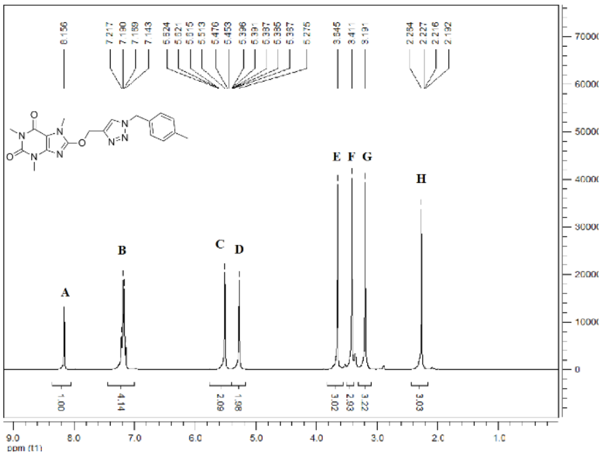
جدول ۱- مشتقات سنتز شده از ۸-آلکوکسی کافئینیل ۱و۲و۳-تری آزول

ردیف	مشتق سنتز شده	راندمان
۱		٪۶۰
۲		٪۶۵
۳		٪۵۵
۴		٪۶۱
۵		٪۷۵
۶		٪۷۰
۷		٪۷۰
۸		٪۶۰
۹		٪۷۰

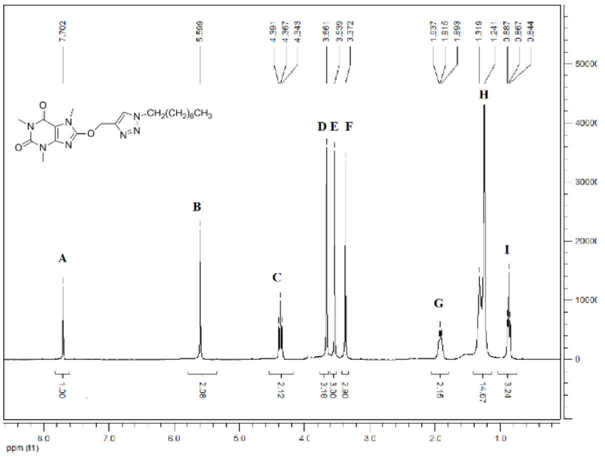
۱۰		٪۷۰

طیف HNMR ترکیب ۴ در شکل ۳ آورده شده است که اطلاعات حاصل نشان می‌دهد که پیک A مشاهده شده در ناحیه ۸.۲ ppm مربوط به هیدروژن موقعیت ۵ در ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک B در ناحیه ۷.۲ تا ۷.۴ ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه بنزن است؛ پیک C در ناحیه ۵.۵ ppm مربوط به هیدروژن-های کربن مابین اکسیژن و حلقه ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک D در ناحیه ۵.۳ ppm مربوط به هیدروژن‌های کربن مابین گروه فنیل و ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک‌های E,F,G در ناحیه ۳ تا ۴ ppm مربوط به سه گروه متیل در کافئین است و پیک H در ناحیه ۲.۲ ppm مربوط به گروه متیل در موقعیت ۴ فنیل است.

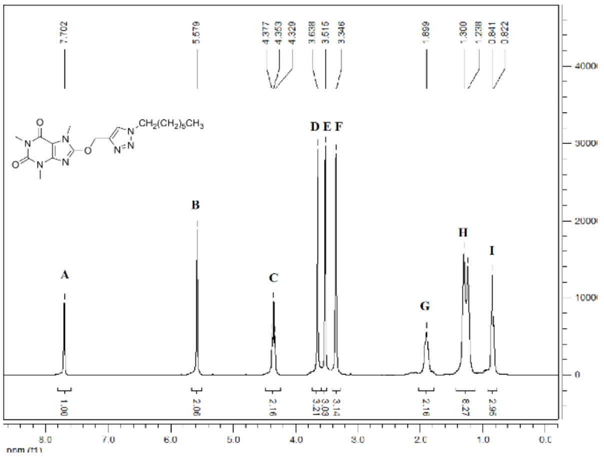
اطلاعات HNMR برای ترکیب ۵ در شکل ۴ نشان می‌دهدکه پیک A مشاهده شده در ناحیه ۷۸ ppm مربوط به هیدروژن موقعیت ۵ در ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک B در ناحیه ۵.۶ ppm مربوط به هیدروژن‌های کربن مابین اکسیژن و گروه ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک C در ناحیه ۴.۴ ppm مربوط به گروه متیل متصل شده به موقعیت ۱ در ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک های D,E,F در ناحیه ۳ تا ۴ ppm مربوط به سه گروه متیل در کافئین است و پیک‌های G,H,I در ناحیه ۰.۸ تا ۲ ppm مربوط به زنجیره آلیفاتیک است. اطلاعات HNMR برای ترکیب ۷ در شکل ۵ نشان می‌دهدکه پیک A مشاهده شده در ناحیه ۷۸ ppm مربوط به هیدروژن موقعیت ۵ در ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک B در ناحیه ۵.۶ ppm مربوط به هیدروژن‌های کربن مابین اکسیژن و گروه ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک C در ناحیه ۴.۴ ppm مربوط به گروه متیل متصل شده به موقعیت ۱ در ۱و۲و۳-تری آزول است؛ پیک های D,E,F در ناحیه ۳ تا ۴ ppm مربوط به سه گروه متیل در کافئین است و پیک‌های G,H,I در ناحیه ۰.۸ تا ۲ ppm مربوط به زنجیره آلیفاتیک است.



شکل ۳: طیفHNMR ترکیب ٤.



شکل ٤: طیفHNMR ترکیب ۵.



شکل ۵: طیفHNMR ترکیب ۷.

نتیجه‌گیری

با توجه به مطلعات انجام گرفته یک الگوی مناسب در طراحی و سنتز داروهای جدید، ترکیبات طبیعی می‌باشند که در این تحقیق بر روی موقعیت ۸ کافئین که یکی از ترکیبات طبیعی از خانواده زانتین آلکالوئیدها است تغییراتی صورت گرفت و هیبریدهایی از ۸-آلکوکسی کافئین و ۱و۲و۳-تری آزول بدست آمد که این ترکیبات با توجه به ساختار مهار کننده‌های مونو آمین اکسیداز و مهار کننده‌های گیرنده آدنوزینی نوع A_{2A} می‌توانند عملکرد دارویی مناسبی را از خود نشان دهند.

تقدیر و تشکر

ازمعاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شیراز جهت مساعدت‌های مالی تشکر می گردد.

منابع

[1] Cieślak, M.; Komoszyński, M.; Wojtczak, A., Adenosine A2A receptors in Parkinson's disease treatment, Purinergic Signalling, **2008**, 4: 305

[2] Riederer, P.; Laux, G., MAO-inhibitors in Parkinson's Disease. Experimental Neurobiology, **2011**, 20: 1-17

[3] Petzer, A.; Pienaar, A.; Petzer, J.P., The interactions of caffeine with monoamine oxidase. Life Sciences, **2013**, 93: 283-287

[4] Rivera-Oliver, M.; Díaz-Ríos, M., Using caffeine and other adenosine receptor antagonists and agonists as therapeutic tools against neurodegenerative diseases, Life Sciences, **2014**, 101: 1-9

[5] Okaecwe, Th.; Swanepoel, Petzer, A.J.; Bergh, J.J.; Petzer, J.P., Inhibition of monoamine oxidase by 8-phenoxymethylcaffeine derivatives, Bioorganic & Medicinal Chemistry, **2012**, 20: 4336-4347

[6] Strydom, B.; Malan, S.F.; Castagnoli, N.; Bergh, J.J.; Petzer, J.P., Inhibition of monoamine oxidase by 8-benzyloxycaffeine analogues, Bioorganic & Medicinal Chemistry, **2010**, 18: 1018-1028

[7] Rivara, S.; Piersanti, G; Bartoccini, F.; Diamantini, G.; Pala, D.; Riccioni, T.; Stasi, M.A.; Cabri, W.; Borsini, F.; Mor, M.; Tarzia, G.; Minetti, P., Synthesis of (E)-8-(3-chlorostyryl)caffeine analogs leading to 9-deazaxanthine derivatives as dual A2A antagonists /MAO-B inhibitors, Journal of Medicinal Chemistry, **2013**, 56: 1247-1261

[8] Soltani Rad, M.N.; Maghsoudi, S., Two-Step Three-Component Process for One-Pot Synthesis of 8-Alkylmercaptocaffeine Derivatives , Royal Society of Chemistry, **2016**, 6: 70335-70342

[9] Bonandi, E.; Christodoulou,M.S.; Fumagalli, G.; Perdicchia, D.; Rastelli, G.; Passarella, D., The 1,2,3-triazole ring as a bioisostere in medicinal chemistry., Drug Discovery Today, **2017**, 22: 1572-1581

[10] Agalave, S.G.; Maujan, S.R.; Pore, V.S., Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores, Chemistry an Asian Journal, **2011**, 6: 2696-27180

[11] Grant, D.M.; Tang, B.K.; Kalow, W., Variability in caffeine metabolism, Clinical Pharmacology & Therapeutics, **1983**, 33: 591-602

Design and Synthesis of Some Novel Hybrid Analogues of 8-Alkoxy Caffeine and 1,2,3-Triazolyl as a Potential Chemotherapeutic Agent

Saleh Aghajani*, Mohammad Navid Soltani Rad

Department of chemistry, Shiraz university of technology, Shiraz, Iran

Abstract:

In this study, we have explained the synthesis of some novel 8-alkoxycaffeinyl derivatives in which tethered to 1,2,3-triazole moiety as potential agents for antagonizing the adenosine receptor and MAO-B enzyme. In these derivatives through the Huisgen CuAAC, the propargyl alcohol reacts with diverse alkyl azides in which afforded the corresponding 1,2,3-triazolyl alcohols. Afterward the reaction of 1,2,3-triazolyl alcohols with 8-bromo caffeine in dimethyl sulfoxide in the presence of potassium hydroxide provided the title compounds in good yields. The synthesized compounds assumed to have the potential capability to inhibit monoamine oxidase as well as adenosine receptors.

Keywords: 8-Alkoxycaffeine, 4-hydroxymethyl1,2,3-triazole, monoamineoxidase, adenosine receptors

*Corresponding Author: aghajani218@gmail.com

بهینه سازی حذف پارانیتروفنول با استفاده از فرآیندهای متوالی انعقاد الکتریکی و اکسایش پیشرفته

سید مرتضی میرغیاثی[۱]، علیرضا زارعی[۱*]، هادی رضایی وحیدیان[۲]

۱- تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی.
۲- پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران.

چکیده

در این کار به‌منظور بررسی حذف و معدنی سازی پارانیتروفنول (PNP) از محیط آبی از دو روش متوالی انعقاد الکتریکی و اکسایش پیشرفته استفاده‌شده است. پارامترهای مؤثر بر انعقاد الکتریکی مانند pH، ولتاژ و غلظت الکترولیت به روش آماری با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش مورد ارزیابی قرار گرفت. در حالت بهینه با pH =۸ ، ولتاژ ۴ ولت و غلظت $mg\ L^{-1}$ ۸۰۰ سدیم‌کلرید، حدود ۵۴ ٪ حذف PNP مشاهده شد. به‌منظور تکمیل فرآیند تصفیه، سیستم اکسایش پیشرفته با استفاده از اکسنده پرسولفات به کار گرفته شد. پارامترهای pH و غلظت پتاسیم پرسولفات موردبررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. در حالت بهینه با غلظت $mg\ L^{-1}$ ۹۳۰ پتاسیم پر سولفات و pH =۸ حدود ۸۴ ٪ بازده حذف PNP مشاهده گردید. در پایان معدنی سازی PNP در شرایط بهینه‌ی بدست آمده ٪۷۱ گزارش شد.

واژه های کلیدی: *پارانیتروفنول، فرآیند انعقاد الکتریکی، فرآیند اکسایش پیشرفته، تصفیه پساب صنعتی، روش سطح پاسخ.*

مقدمه

پارانیتروفنول آلاینده مقاومی است که در پساب صنایع تولید آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، رنگ‌های مصنوعی و ... یافت می‌شود. این آلاینده مخاطرات زیادی برای اکوسیستم و سلامت انسان دارد و توسط سازمان حفاظت از محیط‌زیست ایالات‌متحده (USEPA) به‌عنوان ترکیب سمی شناخته‌شده و حداکثر غلظت مجاز آن در آب ppb ۱ تا ۲۰ است [۱]. انعقاد الکتریکی یک روش مؤثر برای تصفیه انواع مختلف آب‌های آلوده است و به دلیل راندمان بالای آن در حذف آلاینده‌های مختلف، تولید لجن کمتر و عدم نیاز به استفاده از مواد شیمیایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲]. در این فرآیند با استفاده از جریان الکتریکی در آند، یون فلزی و هیدروکسید مربوطه تولید می‌شود. این گونه‌ها به‌عنوان منعقد کننده یا عامل ناپایدار کننده عمل می‌کنند به‌طوری‌که بار الکتریکی را خنثی کرده و باعث جداسازی آلاینده از آب‌های آلوده می‌شوند. همچنین ذرات لخته و منعقدشده توسط حباب‌های گاز H_2 که

* نویسنده مسئول: zarei128@gmail.com

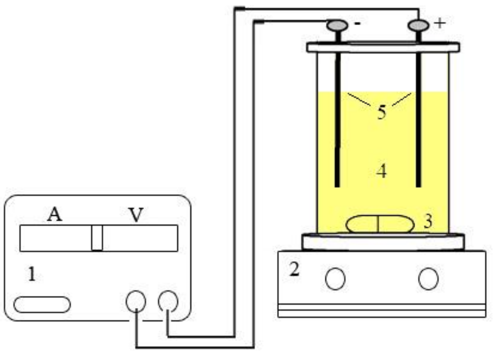
در کاتد تولید می‌شود شناور شده و از محلول جدا می‌شوند [۳]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، یکی از روش‌های امیدوارکننده برای تصفیه آب‌های آلوده به ترکیبات نیترو آروماتیک است. اکثر این فرآیندها با تولید گونه‌های رادیکال، عمدتاً رادیکال هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) مرتبط است. رادیکال هیدروکسیل یک عامل اکسیدکننده قوی است و قادر به واکنش با مواد آلی و تخریب آن است. برخلاف بسیاری از رادیکال‌های دیگر، رادیکال هیدروکسیل غیرانتخابی عمل کرده و به‌راحتی مواد شیمیایی آلی را تخریب و به محصولات کم‌خطرتر و با پیچیدگی کمتر تبدیل می‌کند. در زمان تماس کافی و شرایط عملیاتی مناسب، عملاً معدنی شدن[1] آلاینده‌های هدف به CO_2 امکان‌پذیر است، که پایدارترین محصول نهایی اکسیداسیون شیمیایی است. مزیت فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نسبت به فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی سازگاری کامل آن‌ها با محیط‌زیست است زیرا آن‌ها انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر نداشته و درنتیجه نیاز به تصفیه ثانویه ندارند [۴و۵].

بخش تجربی

پارانیتروفنول با جرم مولکولی ۱۳۹/۱۱ $g\,mol^{-1}$ با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت مرک تهیه و به‌عنوان آلاینده مورداستفاده قرار گرفت. پتاسیم پر سولفات با فرمول شیمیایی $K_2S_2O_8$ و جرم مولکولی ۲۷۰/۳۲۲ $g\,mol^{-1}$ محصول شرکت مرک تهیه و به‌عنوان عامل اکسنده در فرایند اکسایش پیشرفته استفاده شد. دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis مدل (Shimadzu UV-3101 PC)، TOC (multi N/C 3100 Germany)، منبع تغذیه دیجیتال DAZHENG (PS305D) در این پروژه استفاده‌شده است.

فرآیند انعقاد الکتریکی

برای بررسی حذف پارانیتروفنول توسط فرآیند انعقاد الکتریکی با استفاده از آب مقطر، محلول PNP ساخته شد پس از اضافه کردن الکترولیت NaCl و تنظیم pH و همچنین تمیز کردن سطح الکترود به‌صورت مکانیکی و شستشو با آب مقطر، اتصالات الکترودها به منبع تغذیه وصل شده و فرآیند انعقاد الکتریکی انجام شد. در شکل ۱ شمایی از واکنشگاه انعقاد الکتریکی نشان داده‌شده است. در واکنشگاه موردنظر از یک بشر شیشه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتر به‌عنوان سل انعقاد الکتریکی استفاده شد. دو الکترود به‌صورت عمودی با آرایش تک‌قطبی ساده از جنس آلومینیوم به‌عنوان آند و کاتد هرکدام با ابعاد ۷/۸ cm × ۲/۸ cm و به فاصله ۱/۸ cm از هم قرار گرفتند. به‌طوری‌که ۱۲/۳ cm^2 از هر الکترود درون محلول قرار گرفت. برای هر آزمایش ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول PNP به غلظت ۳۰ $mg\,L^{-1}$ تهیه‌شده و به همراه مقدار مناسب الکترولیت سدیم کلرید تحت فرآیند الکترولیز با ولتاژ مشخص به مدت ۴۰ دقیقه قرار گرفت. همچنین از یک منبع تغذیه جریان برق مستقیم جهت تأمین جریان الکتریکی و از یک همزن مغناطیسی جهت اختلاط و همگن‌سازی نمونه استفاده شد.

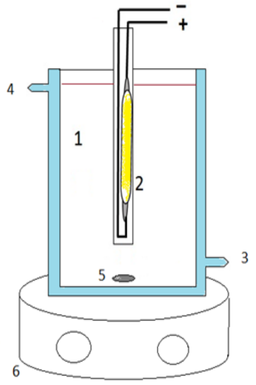


شکل ۱-واکنشگاه انعقاد الکتریکی ۱-منبع تغذیه ۲-همزن مغناطیسی ۳-مگنت ٤-مخزن واکنش ٥-الکترودهای آلومینیوم

فرآیند اکسایش پیشرفته

1. Mineralization

پس از انجام فرآیند انعقاد الکتریکی در شرایط بهینه $۱۳/۸mg\ L^{-1}$ از PNP باقی ماند. با توجه به این‌که در این تحقیق دو فرآیند انعقاد الکتریکی و اکسایش پیشرفته به‌صورت متوالی انجام می‌شود، به‌منظور تکمیل فرآیند تصفیه، سیستم اکسایش پیشرفته با استفاده از اکسنده پر سولفات به کار گرفته شد. در آزمایش‌های اکسایش پیشرفته با استفاده از آب مقطر، ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول $۱۳/۸\ mg\ L^{-1}$ از PNP ساخته شد و سپس به داخل واکنشگاه اکسایش پیشرفته منتقل شد. پتاسیم پر سولفات به محلول اضافه‌شده و پس از تنظیم pH و قرار گرفتن لامپ UV در محلول، تحت فرآیند اکسایش پیشرفته قرار گرفت.



به‌منظور انجام ... یک واکنشگاه فتوشیمیایی هماه... هز به یک عدد لامپ (50 W) ... ارتز قرارگرفته استفاده شد. مخز... از جنس شیشه دوجداره بوده ... محفظه بیرونی واکنشگاه به گر... نرود و از تبخیر محلول و تغییر غلظت آن جلوگیری نماید. همچنین به‌منظور یکنواخت شدن محلول از یک مگنت مغناطیسی استفاده شد.

شکل ۲- واکنشگاه فتوشیمیایی مورداستفاده برای فرآیند اکسایش: ۱- مخزن ۲-لامپ فرابنفش به همراه پوشش کوارتز ۳- ورودی آب ٤- خروجی آب ٥- مگنت ٦- همزن

نتایج و بحث

طراحی آزمایش

در این مرحله با توجه به نتایج آزمون‌های اولیه و بررسی مطالعات انجام‌شده طراحی آزمایش‌ها به روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام شد. به این منظور در فرآیند انعقاد الکتریکی ولتاژ، غلظت NaCl و pH اولیه و در فرآیند اکسایش پیشرفته، غلظت پتاسیم پر سولفات و pH اولیه به‌عنوان متغیر در نظر گرفته شد. پس از انجام آزمایش‌ها آنالیز واریانس روی داده‌ها انجام شد و نتایج فرآیندهای انعقاد الکتریکی و اکسایش پیشرفته به ترتیب با معادله (۱) و (۲) با مقدار مجموع مربعات(R^2) ۰/۹۵۵ و ۰/۹۷۱ برازش شد.

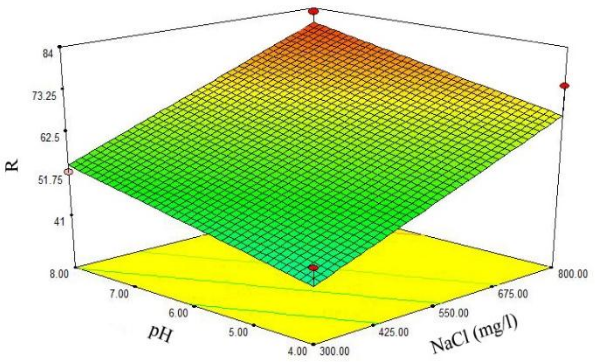
$$\%R1 = -16.83797 + 3.55981\ Voltage + 0.056879\ [NaCl] + 1.87494\ pH \quad (۱)$$

$$\%R2 = 4.92595 + 0.22639\ KPS - 12.69977\ pH + 6.0E-3\ KPS \times pH - 1.346E-4\ KPS^2 + 0.414\ pH^2 \quad (۲)$$

نحوه اثر متغیرها بر فرآیند

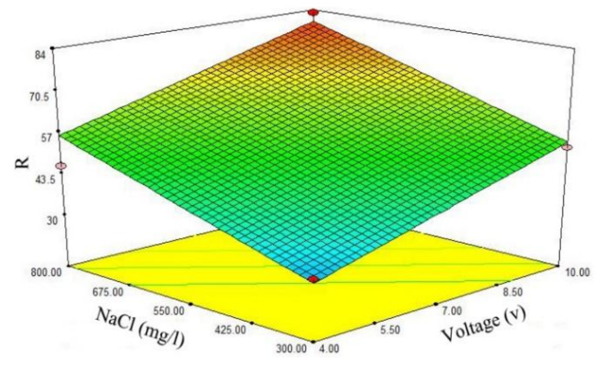
شکل ۳ نمودار سه‌بعدی درصد حذف PNP با استفاده از فرآیند انعقاد الکتریکی به‌عنوان تابعی از pH و غلظت NaCl را نشان می دهد، درحالی‌که $PNP = ۳۰\ mg\ L^{-1}$ و ثابت است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت NaCl، بازده تخریب افزایش می‌یابد. بازده حذف در pH های قلیایی بیش از اسیدی است. با افزایش غلظت NaCl، هدایت محلول و درنتیجه جریان افزایش می‌یابد و باعث افزایش تولید ماده منعقد کننده شده و راندمان حذف افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار pH و قلیایی شدن محلول، راندمان حذف افزایش می‌یابد زیرا هیدروکسیل‌های فلزی تولیدی در طی فرآیند در محدوده pH بین ۸/۵-۵

به‌صورت غیرقابل‌حل در محیط‌های آبی هستند. درنتیجه با افزایش میزان لخته سازی میزان حذف افزایش می‌یابد.



شکل ۳- بازده حذف PNP **به‌صورت تابعی از** pH **و غلظت** NaCl **در شرایط** T =۲۵ °C **و زمان واکنش ۴۰ دقیقه.**

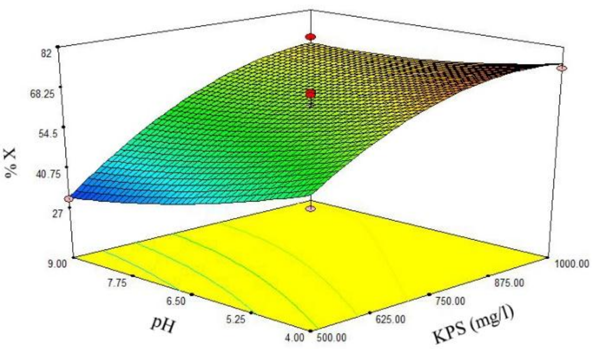
شکل ۴، نمودار سه‌بعدی درصد حذف PNP در فرآیند انعقاد الکتریکی به‌عنوان تابعی از ولتاژ و غلظت NaCl را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ و افزایش غلظت NaCl، بازده تخریب افزایش می‌یابد. با افزایش ولتاژ، تولید هیدروکسیدهای آلومینیوم افزایش یافته که نتیجه آن تولید مقادیر بیشتر رسوبات و لخته‌های هیدروکسید جهت حذف آلاینده‌ها است. همچنین با افزایش دانسیته جریان، تولید حباب‌ها افزایش می‌یابد و این امر حذف سریع‌تر و بیشتر آلاینده‌ها را به دنبال خواهد داشت. با افزایش غلظت NaCl، هدایت محلول و درنتیجه جریان افزایش می‌یابد و باعث افزایش تولید ماده منعقد کننده شده و راندمان حذف افزایش می‌یابد.



شکل ٤-بازده حذف PNP **به‌صورت تابعی از غلظت** NaCl **و ولتاژ در شرایط** T =۲۵ °C **و زمان واکنش ۴۰ دقیقه.**

شکل ۵، نمودار سه‌بعدی درصد حذف PNP با استفاده از فرآیند اکسایش پیشرفته به‌عنوان تابعی از pH و غلظت KPS را نشان می دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت KPS، بازده تخریب افزایش می‌یابد. همچنین در این روند افزایش بازده تخریب در مقابل غلظت KPS در pH های اسیدی و قلیایی دیده می‌شود. بازده حذف در pH های اسیدی بیش از pH های قلیایی است.

KPS منبع تولید رادیکال سولفات است و در محلول با نور UV فعال شده و رادیکال سولفات تولید می‌کند. با افزایش غلظت KPS، تولید رادیکال سولفات بیشتر شده و راندمان حذف افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش مقدار pH و اسیدی شدن محلول، راندمان حذف افزایش می‌یابد زیرا KPS در محیط اسیدی، رادیکال سولفات بیشتری تولید می‌کند. درنتیجه افزایش غلظت KPS و کاهش pH بازده حذف را افزایش می‌دهد.



شکل ٥-بازده حذف PNP **به‌صورت تابعی از** ph **و غلظت**KPS **در شرایط** T =۲۵ °C **و زمان واکنش ۸۰ دقیقه.**

بهینه‌سازی مدل

پس از انجام فرآیند بهینه‌سازی، در فرآیند انعقاد الکتریکی نرم‌افزار میزان ۵۷٪ بازده تخریب را با استفاده از ۸۰۰ $mg\ L^{-1}$ =[NaCl] ، pH=۸ و Voltage=۴ v بعد از ۴۰ دقیقه از انجام فرآیند پیش‌بینی نمود. جهت بررسی صحت پیش‌بینی مدل،

آزمایشی در شرایط بهینه ذکرشده انجام شد که به‌طور تجربی مقدار۵۴ ٪ بازده به دست آمد. مشاهده می‌شود که نتیجه آزمایش تجربی با پیش‌بینی مدل تطابق خوبی دارد.

همچنین پس از انجام فرآیند بهینه‌سازی، در فرآیند اکسایش پیشرفته، نرم‌افزار میزان ٪۷۷ بازده تخریب را با استفاده از $[KPS]=$ ۹۳۰ $mg\ L^{-1}$ و pH=۴ بعد از ۸۰ دقیقه از انجام فرآیند پیش‌بینی نمود. جهت بررسی صحت پیش‌بینی مدل، آزمایشی در شرایط بهینه ذکرشده انجام شد که به‌طور تجربی مقدار ٪۶۵ بازده به دست آمد. مشاهده می‌شود که نتیجه آزمایش تجربی با پیش‌بینی مدل تطابق خوبی دارد.

بررسی معدنی سازی PNP

برای بررسی معدنی شدن PNP آزمایشی در شرایط بهینه انجام شد و میزان کل کربن آلی (TOC) بررسی شد. نتایج نشان داد که بعد از ۸۰ دقیقه از انجام فرآیند بازده معدنی شدن در فرآیند انعقاد الکتریکی ۴۰ درصد و پس از فرآیندهای متوالی انعقاد الکتریکی و اکسایش پیشرفته بازده معدنی شدن به ۷۱ درصد رسید.

نتیجه‌گیری

در این پروژه تحقیقاتی حذف آلاینده‌ی نیترو آروماتیک PNP با روش ارزان و مؤثر فرآیندهای متوالی انعقاد الکتریکی و اکسایش پیشرفته، با بازده حذف بالا موردمطالعه قرار گرفت. پس از فرآیندهای متوالی انعقاد الکتریکی و اکسایش پیشرفته، راندمان حذف PNP برابر با ۸۴ درصد و راندمان معدنی سازی برای PNP، ۷۱ درصد به دست آمد.

منابع

[1] N. Daneshvar, M. A. Behnajady, and Y. Z. Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV / H 2 O 2 process : Influence of operational parameters and reaction mechanism, **2007**,139: 275–279

[2] M. M. Emamjomeh and M. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *J. Environ. Manag.*, **2009**, 90: 1663–1679

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

[4] K. Ayoub, E. D. van Hullebusch, M. Cassir, and A. Bermond, Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, *J. Hazard. Mater*, **2010**, 178: 10–28

[5] G. Boczkaj and A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.*, **2017**, 320: 608–633

Optimization of paranitrophenol removal using consecutive electrocoagulation and advanced oxidation processes

Seyed Morteza Mirghiasi[a], Alireza Zarei [a]*, Hadi Rezaei Vahidian[b]

[a] *Malek Ashtar university of technology, Faculty of chemistry and chemical engineering*

[b] *Space transportation research institute, Iranian space research center, Tehran, Iran.*

Abstract*:*

In this work, the consecutive methods of electrocoagulation and advanced oxidation have been used to investigate the removal and mineralization of paranitrophenol (PNP) from aqueous media. The parameters affecting electrocoagulation, such as pH, voltage and electrolyte concentration, were assessed and optimized by statistical method using experimental designing software. The PNP removal of 54% was obtained in the optimium condition of pH = 8, voltage 4 volts, and 800 mg L^{-1} Sodium chloride. In order to complete the treatement process, advanced oxidation process was utilized using persulfate oxidizer. Parameters of pH and potassium persulfate concentration were investigated and optimized. In the optimum condition, about 84 percent of PNP removal efficiency were observed with 930 mg L^{-1} potassium persulfate at pH =8. Finally, PNP mineralization in the optimum condition was obtained about 71%.

Keywords: Paranitrophenol; Electrocoagulation process; Advanced oxidation process; Industrial wastewater treatment; Response surface method

*Corresponding author: zarei128@gmail.com

میکرواستخراج مایع – مایع به کمک امواج فراصوت براساس نانو پلیمر برای اندازه‌گیری فرولیک،گالیک، سینامیک اسید و روتین از روغن زیتون،خوراکی،بادام، کنجد و فندوق به وسیله HPLC

غلام بساطی[۲]، صباح شیری[۲و۱]، کمال علیزاده[۱*]،ناصر عباسی[۲]

۱- خرم آباد، دانشگاه لرستان،دانشکده علوم پایه،گروه شیمی

۲- ایلام،دانشگاه علوم پزشکی ایلام، دانشکده پزشکی ،گروه فارماکولوژی و پژوهشکده بیوتکنولوژی و گیاهان دارویی

چکیده

روش جدید، ساده، حساس و سبز میکرواستخراج مایع – مایع به کمک امواج فراصوت براساس نانوپلیمر سنتزی (UALLME-NP) برای استخراج آنتی اکسیدان فرولیک ،سینامیک،گالیک اسید و روتین از پنج نمونه روغن گیاهی استفاده شده است. نانو پلیمر سنتزی از اسید سیتریک و گلیسرول با نسبت مولی مشخص سنتز شد و مشخصات آن با(FTIR ، DLS، GPC، AFMو NMR)مشخص شد. نانو پلیمر رقیق شده به عنوان یک استخراج کننده سبز، به نمونه روغن گیاهی همراه با هگزان نرمال اضافه شد. سپس، با استفاده از التراسونیک، استخراج سریع تر شد. پس از استخراج، جداسازی فاز (فاز غنی شده / فاز هگزان) با استفاده از سانتریفوژ انجام گرفت. فاز غنی شده (فاز پایین) با یک میکروسرنگ برداشته شد و به کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا- فاز معکوس با آشکار ساز UV تزریق شد. حجم محلول نانوپلیمر، غلظت نانو پلیمر، زمان استخراج، دمای حمام اولتراسونیک به ترتیب بهینه و با روش شناسی سطح پاسخ (RSM) بر اساس طرح باکس بنکن(BBD) و تابع مطلوبیت (DF) بدست آمد. این روش دارای محدوده های کالیبراسیون خطی خوب (بین ۰/۷ تا ۱۳۰۰ میکروگرم بر لیتر، ضریب تعیین (r2> ۰/۹۹۹۷) و حد تشخیص پایین (بین ۰/۰۵ تا ۰/۸۱ میکرو گرم بر لیتراست. روش فوق به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری آنتی اکسیدان ها و روتین در نمونه های روغن گیاهی بادام،زیتون،کنجد،فندوق و روغن خوراکی مورد استفاده قرار گرفت و درصد بازیابی(۹۳/۴ تا ۱۰۷/۱٪)، تکرارپذیری و تکثیرپذیری رضایت بخشی به دست آمد.

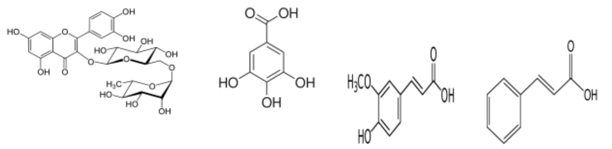
واژه های کلیدی: *نانوپلیمر، استخراج، روش شناسی سطح پاسخ ، روغن های گیاهی، میکرو استخراج مایع-مایع*

مقدمه

روغن های گیاهی منبع خوبی از ترکیبات فنولی با خاصیت آنتی اکسیدانی بوده که امروزه مورد استفاده قرار می گیرند[۱ و ۲] مطالعه زیادی به منظور بررسی خواص آنتی اکسیدان روغن های گیاهی از قبیل کنجد،زیتون، بادام، دارچین و روغن خوراکی صورت گرفته است[۳ و ۴].ترکیبات شیمیایی روغن های گیاهی بسیار متفاوت و به پارامترهای مختلفی از جمله شرایط رشد، میزان رسیده، خام بودن، موقعیت جغرافیایی، نوع خاک شرایط نگه داری نحوه استخراج ترکیبات، آماده سازی نمونه و روغن گیری بستگی دارد.آنتی اکسیدان ها موادی هستند که اثر رادیکال های آزاد را از بین می برند و از فعالیت آنها جلوگیری می کنند.و از بروز بیماری های نظیر بیماری های قلبی و سرطان های مختلف جلوگیری می کنند[۵ -۸].آنتی

* نویسنده مسئول: alizadehkam@yahoo.com

اکسیدان های مورد استفاده یا از منابع طبیعی مانند جانداران و گیاهان یا به صورت سنتزی تولید می شوند.آنتی اکسیدان های رایج شامل فنول های ساده، ترکوفرولها، هیدروکسیل ایزو – کرومان‌ها[۱] سکوریدویدها ، لیگنان‌ها و فلاونوئیدها و ترکیبات مربوطه مثل کومارین ها مشتقات سینامیک اسید، دی ترین های فنولیک و اسید های فنولی است [۹].در سال های اخیر به دلیل اهمیت سلامتی توجه زیادی به سوی آنتی اکسیدان های طبیعی معطوف گردیده است.امروزه روش های تجزیه ای مختلفی از قبیل UV-Vis، اسپکتروفتومتری،HPLC،GC، الکتروفروزموئینه وGC-MS [۱۰].الکتروفورز،استخراج با سیال فوق بحرانی،استخراج یاری شده با میکروموج ها و کروماتوگرافی گازی برای اندازه گیری آنتی اکسیدان ها گزارش شده است . [11-20]در گذشته ترکیبات فنولی از روش استخراج مایع-مایع استخراج و اندازه گیری می شد.در روش فوق در بیشتر موارد حجم زیادی حلال سمی استفاده می شود، مدت زمان اجرا طولانی،خسته کننده،تشخیص پائین و پر هزینه است.روش های مختلفی دیگر مانند استخراج فاز جامد با استفاده از جاذب های مختلف C8و C18 گزارش شده است[۲۱و۲۲].اخیرا" به منظور کاهش مصرف حلال های سمی، کاهش زمان استخراج،کاهش هزینه،افزایش کارایی استخراج، سبز بودن روش وسرعت بالا با استفاده از تکنیک های مختلف و امکانات ساده و در دسترس رو شهای جدیدی ارائه شده است[۱۰و۲۳،۱۱-۲۷].در این پژوهش روش میکرو استخراج – مایع-مایع به کمک امواج فرا صوتی به عنوان یک روش نو، سبزو ساده، بر اساس نانو پلیمر سنتزی بر پایه سنتز پلیمر از دو ماده طبیعی و سازگار با محیط زیست گلیسرول و سیتریک اسیدبرای استخراج فرولیک،سینامیک،گالیک اسید و روتین از روغن های گیاهی گزارش شده است. ترکیبات فوق اسید های فنولی هستند که ساختار شیمیایی آنها در شکل (2-۱)نشان داده شده است.برای استخراج این ترکیبات از نانو پلیمری سنتزی(دندریمر ها) استفاده شده است.دو روش کلی همگرا و واگرا برای سنتز دندریمرها وجود دارد.دندریمرها(نانوپلیمرها) نانو ساختار های هستند که امروزه در بسیاری از زمینه ها کاربردزیادی دارند[۱۰و۲۸-۳۱].این نانو پلیمر ها با ایجاد فضا های خالی و برهمکنش های از نوع هیدروژنی، واندروالسی، $\pi - \pi$. و قطبی-قطبی، توانایی بالای برای استخراج و جذب ترکیبات مختلف از جمله ترکیبات غیر قطبی دارند[۷ و ۸]. برای استخراج این ترکیبات از نانو پلیمر سنتزی، گلیسرول و سیتریک اسید محلول در آب استفاده شد. اثر عوامل مختلفی از جمله غلظت محلول نانو پلیمر، زمان استخراج، دمای حمام اولتراسونیک و حجم فاز استخراج کننده با استفاده از نرم افزار Minitab-۱۸ و روش پاسخ سطح(RMS) همراه با آنالیز واریانس بررسی و بهینه گردید.[32].



شکل ۱- ساختار شیمیایی فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین

بخش تجربی

حلال‌ها و مواد مصرفی

گالیک اسید، سینامیک اسید، فرولیک اسید، روتین و کیسه دیالیز (Mn cutoff 2000) ازشرکت سیگما آلدریچ خریداری شد.گلیسرول،سیتریک اسید، اتانول، متانول، استونیتریل، آب، فسفریک اسید،دی متیل سولفکساید،ترا هیدرو فوران(THF)، و هگزان نرمال از شرکت مرک خریداری شد. محلول‌های استاندارد اولیه گالیک، سینامیک، فرولیک اسید و روتین با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در اتانول تهیه و برای رقیق‌سازی محلول‌های استاندارد اولیه نیز از اتانول استفاده شد.

دستگاه‌ها و تجهیزات

آنالیز فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مجهز به آشکارساز فرابنفش/ مرئی مدل پلاتین بلو کنور آلمان (platin blue, Knauer, Germany) و از ستون فاز معکوس Nova-pak-C18شرکت Warers (طول ۱۵۰میلی متر ،قطر۴/۶ میلی متر،قطر ذرات پرکننده ستون 4میکرومتر) ساخت کشور آلمان انجام شد. بهترین شرایط برای آنالیز ترکیبات نام‌برده زمانی که از بافر فسفات(pH=3)::متانول:استونیترل:بافر (۶۷:۵:۲۸ درصد حجمی/ حجمی/ حجمی) به عنوان فاز متحرک در سرعت جریان ۰/۹ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد، به دست آمد. طول موج آشکارساز فرابنفش/ مرئی در256 نانومتر تنظیم شد.تنظیم pH با استفاده از pHمتر دیجیتالی مدل ۷۸۰ساخت کشور متراهم کشور سویس مجهز به الکترودکالومل- شیشه ای نقره/نقره کلرید تنظیم شد.برای آماده سازی نمونه از دستگاه سانتریفیوژ سنتوریون ساینتیفیک مدل R۲۴۱K ساخت کشور انگلیس استفاده شد.دستگاه حمام اولتراسنیک مدل آلما S30H استفاده گردید.شناسایی گروه های عاملی در نانو پلیمر سنتز شده با استفاده از دستگاه طیف بینی مادون قرمز –تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Nicolet 320 spectrophotometer و سل نمک پتاسیم برمید انجام شد[37].برای شناسایی نانو پلیمر سنتزی و تعیین کربن و هیدروژن ترکیب از دستگاه NMR مدل Bruker DRX 400 (400 MHz) استفاده شد.به منظور اندازه گیری وزن مولکولی نانو پلیمر سنتزی از دستگاه کروماتوگرافی طردی مدلKnauer ستون PL Aqua gel-OH mixed-H 8-µm فاز متحرک آب و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد.به منظور اندازه گیری سایز نانو پلیمر از دستگاه روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) مدل مالورنساخت کشور انگلستان پراکنده شده در سدیم کلرید ۱ میلی مولار در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به نسبت ۰/۰۱ انجام شد.تصویر برداری از سطح نانوپلیمر و توپوگرافی ترکیب با استفاده از دستگاه میکروسکپی نیروی اتمی (AFM) مدلNT-MDT Solver Prohk ازپروپ سیلیکون(کاتیلورپلی سیلیکون) انجام شد.

سنتز نانو پلیمر

ابتدا نسبت ۱ به ۱۰ از سیتریک به گلیسرول تهیه شد. یعنی ۲ گرم سیتریک اسید یک آبه در ۷/۵ میلی لیتر از گلیسرول حل شد و سپس به درون کپسول پلیمریزاسیون انتقال داده شد. این مجموعه به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و ۲۰ دقیقه‌ی دیگر با دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد با دور همزن مغناطیسی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه حرارت داده شد. این مجموعه در دماهای ۱۲۰، ۱۳۰، ۱۴۰، ۱۴۵ و ۱۵۰ درجه سانتیگراد به ترتیب در زمان‌های ۳۰، ۴۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ حرارت داده شد. در طول واکنش نیز همزمان آب حاصل از واکنش استری شدن توسط پمپ خلأ از محفظه واکنش خارج شد. پس از اتمام واکنش مجموعه‌ی مواد در دمای اتاق سرد و در ۱۰ میلی لیتر حلال THF حل شد. محلول حاصل پس از رد شدن از کاغذ صافی محلولی شفاف و بی رنگ به دست داد. مجموعه حاصل برای خالص سازی به درون کیسه دیالیز انتقال یافت و به مدت ۴ ساعت در مجاورت ۱۵۰ میلی لیترTHF قرار گرفت. سرانجام حلال پلیمر خالص سازی شده توسط کیسه دیالیز توسط دستگاه روتاری خارج شد. پلیمر به دست آمد ویسکوز و بی رنگ بود.

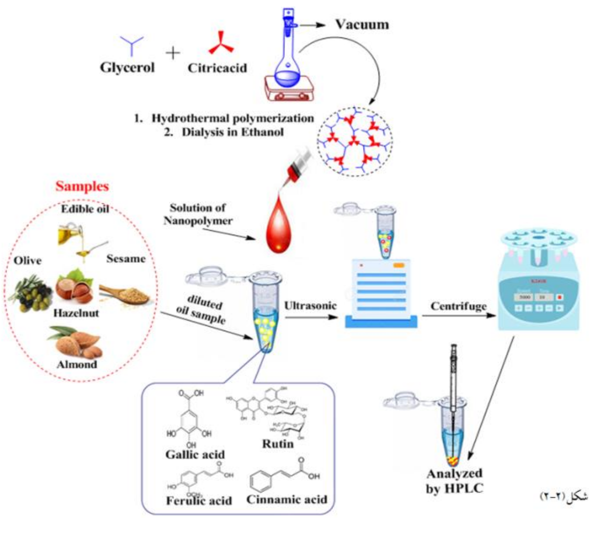
روش میکرواستخراج مایع - مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین به کمک امواج فراصوت

مراحل میکرواستخراج مایع – مایع به کمک امواج فراصوت در شکل (2) نشان داده شده است.۲ میلی‌لیتر هگزان نرمال حاوی گونه‌های موردنظر (۲۰۰ میکروگرم بر لیتر) و ۴۰ میکرولیتر محلول آبی ناپلیمر سنتزی با غلظت ۰/۰۸ گرم بر میلی لیتر(به عنوان فاز استخراج کننده) در ظرف نمونه(اوپن دورف) ریخته شد. به منظور پخش کردن محلول آبی نانوپلیمر در هگزان نرمال، مخلوط فوق به مدت ۹ دقیقه در حمام امواج

فراصوت قرار گرفت. سپس به منظور ته‌نشین شدن حلال استخراج کننده، امولسیون به‌دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه در سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد. حدود ۱ میکرولیتر از حلال استخراج کننده به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا تزریق شد.

آماده‌سازی روغن زیتون،خوراکی، بادام، کنجدو فندوق

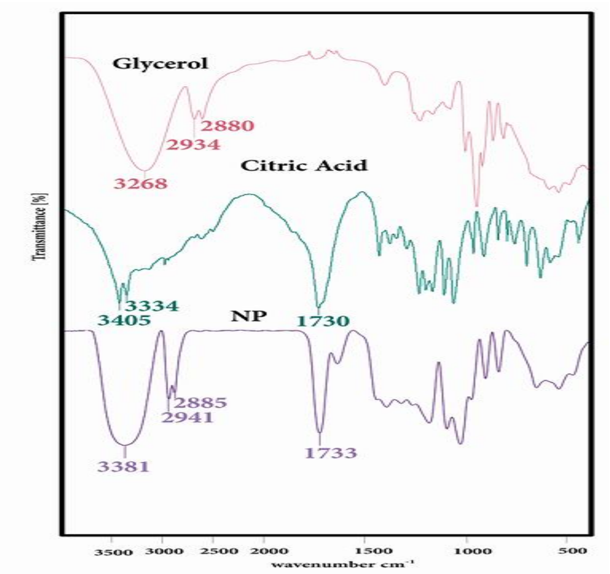
روغن‌های گیاهی از قبیل روغن زیتون،خوراکی، بادام، کنجد و فندوق که از شرکت های مختلف تولید شده بود از مغازه‌های محلی خریداری شد. روغن‌ها پس از افزودن مقادیر موردنظر از محلول‌های استاندارد فرولیک، گالیک ،سینامیک اسید وروتین با هگزان نرمال (۱:۱، حجمی/ حجمی) رقیق و سپس روش استخراج مطرح شده در شرایط بهینه بر روی آن‌ها انجام شد.



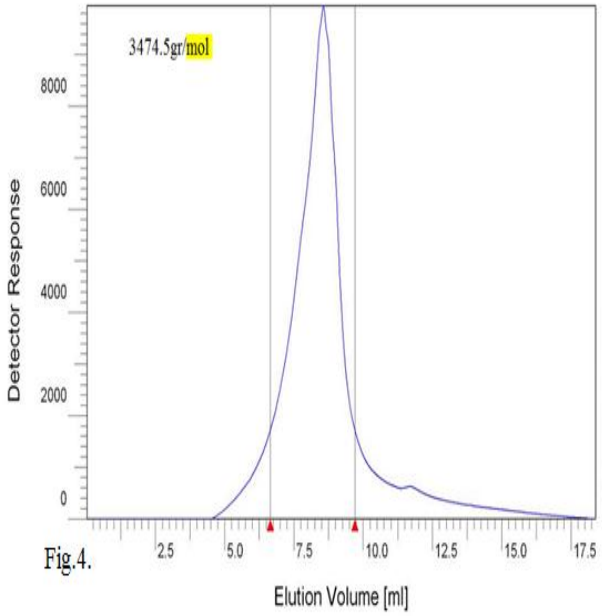
شکل۲- مراحل میکرواستخراج مایع – مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین به کمک امواج فراصوت

بررسی مشخصات نانوپلیمر سنتزی

شکل(۳) طیف IR نهایی پیک هایی به شرح زیر موجود می‌باشند. در ناحیه بین ۱۰۰۰ cm^{-1} تا ۱۲۰۰ cm^{-1} جذب C-C قابل رؤیت است (این جذب همیشه در ۱۲۰۰ cm^{-1} قابل مشاهده است.) ۱۱۰۰ تا ۱۳۰۰ cm^{-1} جذب مربوط به C-O استری یا الکلی قابل روئیت است. شکل(۴) دیاگرام GPC مربوط به پلیمرهای CGNP را نشان می‌دهد. در نمودار a وزن مولکولیCGNP معادل ۳۴۷۴.۵ گرم بر مول است.همچنین، تک مدال بودن دیاگرام حاصل می‌توان بیانگر خلوص نمونه حاصل باشد. شکل (۵) میانگین قطر CGNP را بر اساس شدت نشان می‌دهد. پهن بودن قاعده‌ی پیک‌ها نشان دهنده‌ی این واقعیت است که در محلول نمونه ذراتی با اندازه‌های بزرگتر و کوچکتر نیز وجود دارد. در قسمت **a** اندازه‌ی ذرات CGNPچیزی در حدود ۱۰ نانومتر تخمین زده شده است. طیف $HNMR_{(CGNP)}$در شکل (۶) نشان داده شده است که دارای ۵ پیک برای ۵ نوع هیدروژن موجود است پیک $\mathbf{H_1}$ مربوط به تک هیدروژن گلیسرول می‌باشد که بصورت یک چندشاخه در **ppm** ۳۸ ظاهر شده است. پیک‌های $\mathbf{H_2}$ و $\mathbf{H_3}$ مربوط به هیدروژن‌های دوتایی گلیسرول می‌باشند که بصورت دو دوشاخه در**ppm** ۲.۳-۲.۶ آمده‌اند.پیک‌های $\mathbf{H_4}$و $\mathbf{H_5}$ مربوط به هیدروژن دوتایی سیتریک اسید هستند که در**ppm** ۴.۷ ظاهر شده‌اند.



شکل ۳- طیف FT-IR گلیسرول خالص، سیتریک اسیدو نانو پلیمر سنتزی



شکل ٤- طیف کروماتوگرافی طردی(GPC) نانوپلیمر سنتزی

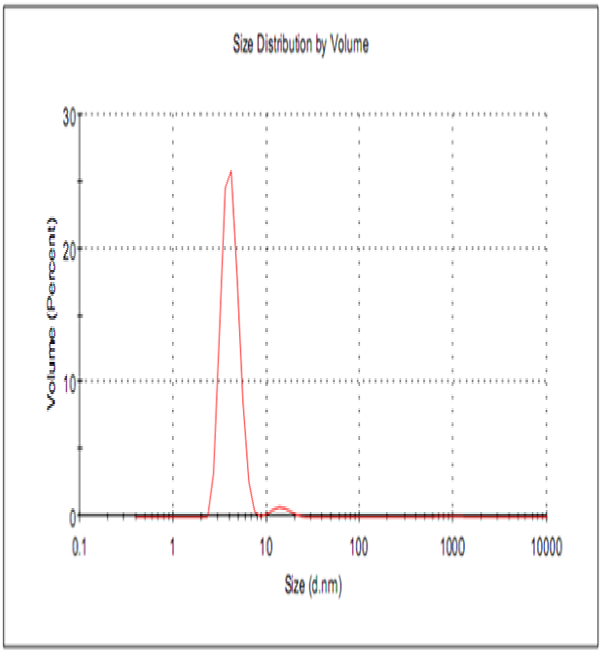
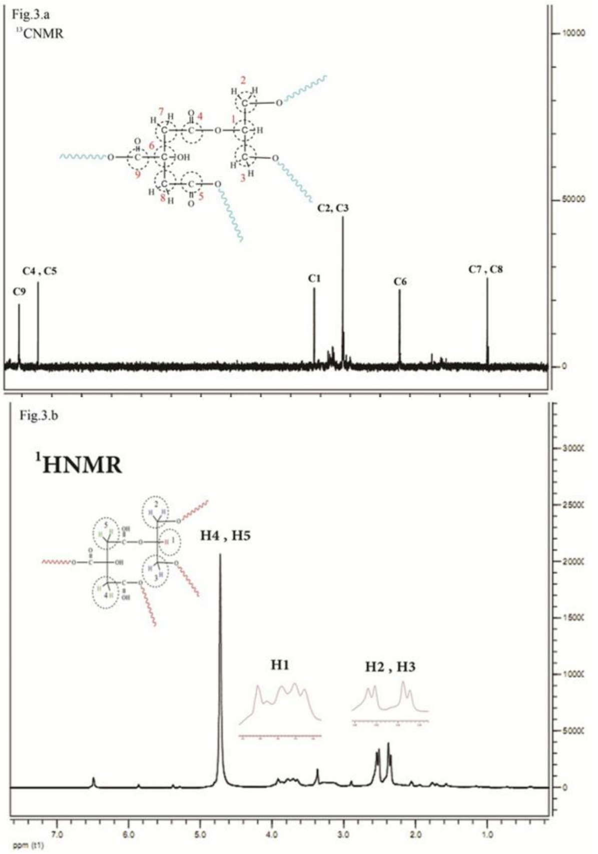


Fig.5.

شکل ٥- طیف DLS ازنانو پلیمر سنتزی



شکل 6-(a) طیف نانوپلیمرسنتزی NMR کربن 13C در D2O (b) طیف نانوپلیمر سنتزی ^{1}HNMR در D2O

بهینه‌سازی روش میکرواستخراج مایع – مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین به کمک امواج فراصوت

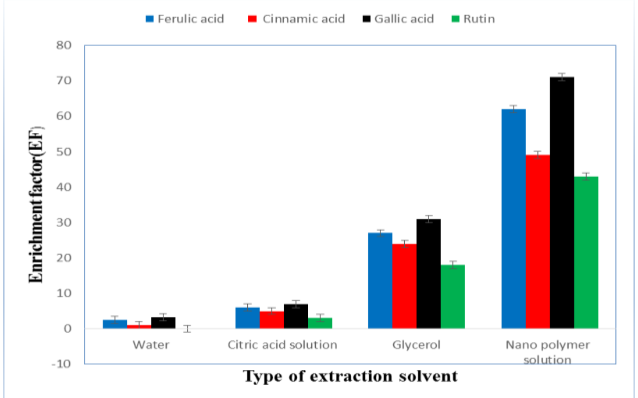
نتایج و بحث

انتخاب نوع فاز استخراج کننده: محلول سیتریک اسید و گلیسرول می‌توانند از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه عاملی ترکیبات مختلف بر هم کنش داشته باشند و فاز استخراج کننده مناسبی محسوب شوند. در این پژوهش علاوه بر مقایسه کارایی استخراج محلول آبی نانوپلیمر سنتزی ، کارایی استخراج

گلیسرول و سیتریک اسید و آب نیز برسی شد. همان‌طور که در شکل (7) مشاهده می‌شود، کارایی حلال‌های نانوپلیمر سنتزی بیشتر از سیتریک اسید، گلیسرول خالص وآب است. می‌توان به این نتیجه رسید که محلول نانو ذره سنتزی توانایی بیش‌تری برای بر هم کنش با گونه‌های موردنظر در مقایسه با اجزا خالص محلول سیتریک اسید، گلیسرول و آب دارند. برای محاسبه فاکتور غنی سازی از معادله(۱)استفاده شد.

$$\text{فاکتور غنی سازی} = \frac{C_f}{C_i} \qquad (۱)$$

دراین معادله C_f غلظت بعد از استخراج و C_i غلظت اولیه گونه ها است. نتایج حاکی از آن است که فاکتور غنی‌سازی به دست آمده از محلول نانوپلیمر سنتزی است. این اتفاق ممکن است به ۲ دلیل رخ داده باشد: ۱) ویسکوزیته بالا و همچنین قضای خالی در دندریمر ها(نانوپلیمر)با لودینگ و نگه داری بیشتر مولکوهای غیر قطبی شود ۲) فرولیک، گالیک سینامیک اسید و روتین چون ملوکولهی غیر قطبی هستند و درارای گروه های عاملی مانند هیدروکسیل می‌توانند به عنوان دهنده‌های ، واندروالس قوی -πپیوند هیدروژنی،همچنین برهمکنش هایπ و دوقطبی –دوقطبی در نظر گرفته شوند. بنابراین گونه‌های موردنظر نیز می‌توانند با نانو پلیمر بر هم کنش داشته باشند. در و همچنین گرو های نانوپلیمر وجود گروه های عاملی استری عاملی هیدروکسیل و کربوکسیلیک ناشی از سیتریک اسید و گلیسرول عامل اصلی برهمکنش های فوق با گونه های آنالیت



شکل ۷- تاثیر نوع فاز استخراج کننده محلول نانو پلیمر،محلول سیتریک،گلیسرو و آب خالص بر کارایی میکرواستخراج مایع – مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین به کمک امواج فراصوت

است و محلول نانو پلیمر به عنوان حلال(فاز) مناسب انتخاب شد.

طرح باکس – بنکن

پس از انتخاب فاکتور های مطلوب،از روش طراحی باکس –بنکن به عنوان یکی از روش های مؤثرسطح پاسخ،به منظور بهینه سازی شرایط استفاده شد.این روش اثر چهار فاکتور اثر حجم محلول نانوپلیمر سنتزی،غلظت محلول نانوپلیمر، زمان استخراج و دمای حمام امواج فراصوت به عنوان فاکتور های مستقل با استفاده از طرح آزمایش باکس – بنکن ارزیابی و بهینه شد.هر کدام از متغیرهای مسقل در سه سطح پایین(۱-، low)،متوسط(۰)و بالا(۱+، High) برحسب مقادیر کد شده تعریف شدند. طرح آزمایش باکس بنکن که با معادله (۲) بیان می شود یک تکنیک چند متغیره(چند جمله ای) درجه دوم مبتنی بر طرح فاکتوریال ناقص است و دارای کاربردهای گسترده ای در تعیین شرایط بهینه آزمایش می باشد[38-41].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{4} \beta_{ii} {X_i}^2 + \sum_{i,j=1(i\neq j)}^{4} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \qquad (۲)$$

در این معادله Yپاسخ تجزیه ای، β_0ثابت مدل، β_i، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب خطی، درجه دوم و برهمکنش متغیره ها را نشان می دهد. مقادیروابسته X_1، X_2، X_3 و X_4 مقادیر کد شده فاکتورهای متغیر های مستقل است.در واقع این بهینه سازی شامل سه مرحله می باشد:۱- انجام دادن آزمایش های طراحی شده۲-تخمین ضرایب در یک مدل ریاضی۳-پیش بینی پاسخ و ارزیابی کیفیت مدل ساخته شده.در این طرح از ۳ نقطه مرکزی استفاده شد. براساس تعداد متغیرها و نقاط مرکزی طبق معادله (۳) و ۲۷ آزمایش طرح شد.

$N= 2K (K-1) +C_P$ (۳)

در معادله(3) Nتعدا آزمایش ها، K تعداد متغیرها و Cp تعداد نقاط مرکزی را نشان می دهد.در جدول (۱) نتایج آزمایشات انجام شده به وسیله ای طرح باکس بنکن شامل سطح متغیرها، کد مربوط به آن‌ها، تعداد آزمایش‌های لازم و پاسخ به دست آمده برای هر آزمایش گزارش شده است. برای کاهش اثر متغیرهای غیر قابل کنترل، آزمایش‌ها به طور تصادفی انجام شد.پس از انتخاب مدل ریاضی مناسب،تجزیه و تحلیل آماری داده ها، بررسی مناسب بودن مدل آزمایشی و همچنین رسم نمودارهای بهینه سازی با استفاده از نرم افزار آماری Design Expert Software انجام گرفت.پاسخ های به دست آمده از جدول (۱) با استفاده از نمودار پارتو مورد تحیل و بررسی قرار گرفت شکل(8) همان طور که مشاهده می شودمتغیر های مؤثر بر کارایی استخراج که از خط ۰/۰۵(حدود اطمینان۹۵درصد)عبور کرده اند مشخص شد.

جدول ۱- سطح متغیرها، کد مربوط به آن‌ها، تعداد آزمایش‌ها و پاسخ به دست آمده برای هر آزمایش در طرح باکس –بنکن برای استخراج فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین.

متغیر	پایین (۱-)	وسط (۰)	بالا (۱-)
	سطح		
(X_1) زمان استخراج (دقیقه)	۵	۷/۵	۱۰
(X_2) غلظت محلول نانوپلیمر(گرم بر میلی لیتر)	۰/۰۰۱	۰/۰۵۰۵	۰/۱
(X_3) دمای حمام امواج فراصوت (درجه سانتی‌گراد).	۲۵	۳۵	۴۵
(X_4) حجم فاز استخراج کننده (میکرولیتر)	۲۵	۶۲/۵	۱۰۰

شمار آزمایش	X_1	X_2	X_3	X_4	مجموع فاکتورهای غنی‌سازی	پیش بینی شده
1	۷/۵	۰/۰۵۰۵	45	100	196	۲۰۳/۷۹
2	5	۰/۰۵۰۵	45	۶۲/۵	236	۲۴۰/۶۷
3	۷/۵	۰/۰۰۱	25	۶۲/۵	248	۲۵۱/۳۷
4	5	۰/۰۵۰۵	35	100	209	۲۱۷/۵۴
5	10	۰/۰۰۱	35	۶۲/۵	218	۲۳۳/۶۲
6	۷/۵	۰/۱	25	۶۲/۵	376	۳۸۷/۷۱
7	5	۰/۰۵۰۵	25	۶۲/۵	265	۲۷۵/۵۰
8	۷/۵	۰/۰۰۱	35	25	243	۲۴۵/۰۰
9	۷/۵	۰/۰۵۰۵	25	100	267	۲۵۶/۱۲
10	۷/۵	۰/۱	45	۶۲/۵	237	۲۳۵/۸۷
11	10	۰/۰۵۰۵	35	100	218	۲۱۱/۳۷
12	5	۰/۱	35	۶۲/۵	305	۲۸۶/۱۳
13	۷/۵	۰/۰۰۱	45	۶۲/۵	223	۲۱۳/۵۴
14	۷/۵	۰/۰۵۰۵	25	25	398	۳۸۶/۹۶
15	10	۰/۱	35	۶۲/۵	296	۳۰۶/۴۶
16	۷/۵	۰/۱	35	100	237	۲۳۶/۰۰
17	۷/۵	۰/۰۵۰۵	45	25	242	۲۴۹/۶۲
18	10	۰/۰۵۰۵	35	25	339	۳۳۲/۷۱
19	۷/۵	۰/۰۰۱	35	100	192	۱۹۴/۱۷
20	10	۰/۰۵۰۵	25	۶۲/۵	366	۳۶۲/۳۳
21	10	۰/۰۵۰۵	45	62.5	217	۲۰۷/۵۰
22	۷/۵	۰/۱	35	25	363	۳۶۱/۸۳
23	5	۰/۰۵۰۵	35	25	264	۲۷۲/۸۷
24	5	۰/۰۰۱	35	62.5	214	۲۰۰/۲۹
25 Cp[a]	۷/۵	۰/۰۵۰۵	35	62.5	397	۳۸۹/۰۰
26 Cp	۷/۵	۰/۰۵۰۵	35	62.5	391	۳۸۹/۰۰
27 Cp	۷/۵	۰/۰۵۰۵	35	62.5	379	۳۸۹/۰۰

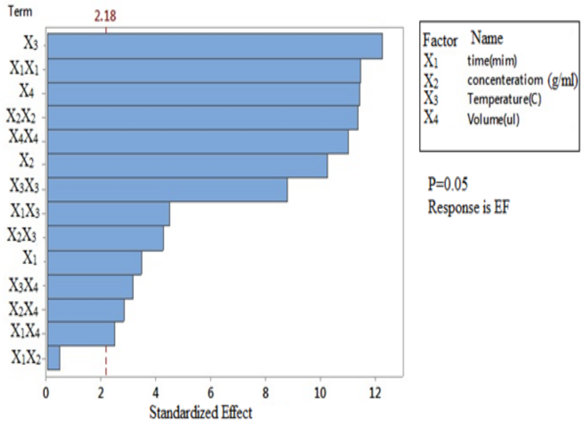
a:نقاط مرکزی

از آنالیز واریانس برای تحلیل پاسخ‌های به دست آمده از جدول(۱) استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز واریانس(ANOVA) طرح باکس – بنکن در جدول (۲) گزارش شده است. همچنین مقادیر بالای F-value و در این متغیر P- value بیشتر از ۰/۰۵ نقص در برازش مدل مقدار ۰/۳۳۴۸، نشان‌دهنده این واقعیت است که مدل استفاده شده برای برازش داده‌های تجربی مناسب بوده است.همانگونه که در شکل می توان دید ضریب رگرسیون مدل خطی برازش R^2 برابر است با ۹۸/۳۱ که اشاره بر این دارد که بیش از ۹۸ درصد کارایی استخراج مربوط به متغییر های وابسته مورد استفاده می باشدو تنها کمتر از ۲ درصد از این تغییرات قابل توجیه با مدل تجربی نمی باشد. معادله چند جمله‌ای(۴) زیر ارتباط بین پاسخ تجزیه‌ای (مجموع فاکتورهای غنی‌سازی) و متغیرهای معنی‌دار را نشان می‌دهد.

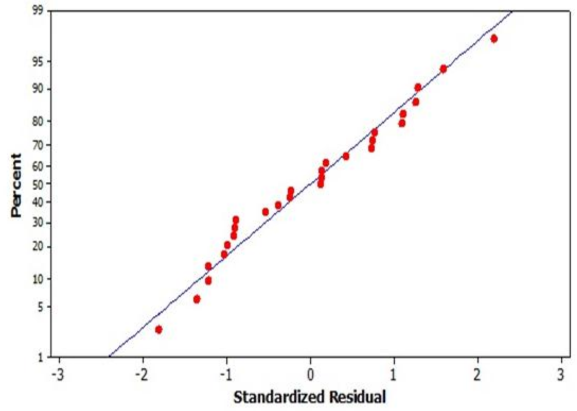
مجموع فاکتورهای غنی‌سازی$=+389.00+13.42X_1+39.67X_2-47.42X_3-44.17X_4-66.50X_1^2-65.88X_2^2-51.00X_3^2-63.88X_4^2-30.00X_1X_3-16.50X_1X_4-28.50X_2X_3-18.75X_2X_4+21.25X_3X_4$ (4)

نتایج تجربی به دست آمده به منظور بررسی توزیع نرمال مقادیر باقیمانده تجزیه و تحلیل شد. همان‌طور که در شکل (9) نشان داه شده است، توزیع خطاها به صورت نرمال رخ داده است و هیچ گونه الگوی مشخصی در نمودار دیده نمی‌شود. این واقعیت

نشان‌دهنده فقدان خطای سیستماتیک در مدل بکار رفته است.

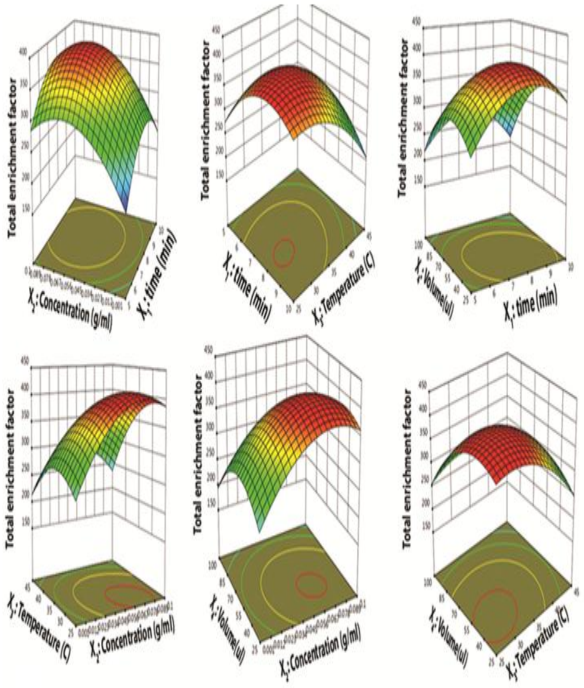


شکل8- نمودار پارتو به دست آمده از طرح باکس – بنکن برای استخراج فرولیک، گالیک،سینامیک اسیدو روتین .فاکتورهای (X_1) زمان استخراج (دقیقه)، (X_2) غلظت محلول نانوپلیمر(گرم بر میلی لیتر)، (X_3) دمای حمام امواج فراصوت (درجه سانتی‌گراد)و (X_4) حجم فاز استخراج کننده (میکرولیتر)



شکل 9- نمودار توزیع نرمال مقادیر باقیمانده برای استخراج فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین.

نمودارهای سه بعدی به دست آمده از طرح باکس – بنکن در شکل (10) نشان داه شده است.به کمک رسم نمودار های سه بعدی(صفحه پاسخ) حاصل از معادلات چندمتغیره و همچنین خطوط کنتور حاصل از آنها می توان شرایط بهینه را تعیین نمود



شکل 10- نمودارهای ۳ بعدی بر هم کنش بین متغیرها در طرح باکس – بنکن برای استخراج فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین، (X_1) زمان استخراج (دقیقه)، (X_2) غلظت محلول نانوپلیمر(گرم بر میلی لیتر)، (X_3) دمای حمام امواج فراصوت (درجه سانتی‌گراد)و (X_4) حجم فاز استخراج کننده (میکرولیتر)

جدول (۲)- آنالیز واریانس طرح باکس – بنکن برای استخراج فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین.

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار-F	مقدار-p	
Model	1.247E+05	14	8903.91	49.79	< 0.0001	significant
(X_1) زمان استخراج (دقیقه)	2160.08	1	2160.08	12.08	0.0046	
(X_2) غلظت محلول نانوپلیمر (گرم بر میلی لیتر)	18881.33	1	18881.33	105.58	< 0.0001	
(X_3) دمای حمام امواج فراصوت (درجه سانتی‌گراد).	26980.08	1	26980.08	150.87	< 0.0001	
(X_4)حجم فاز استخراج کننده (میکرولیتر)	23408.33	1	23408.33	130.90	< 0.0001	
X_1X_2	42.25	1	42.25	0.2363	0.6357	
X1X3	3600.00	1	3600.00	20.13	0.0007	
X_1X_4	1089.00	1	1089.00	6.09	0.0296	
X_2X_3	3249.00	1	3249.00	18.17	0.0011	
X_2X_4	1406.25	1	1406.25	7.86	0.0159	
X_3X_4	1806.25	1	1806.25	10.10	0.0079	
X_1^2	23585.33	1	23585.33	131.89	< 0.0001	
X_2^2	23144.08	1	23144.08	129.42	< 0.0001	
X_3^2	13872.00	1	13872.00	77.57	< 0.0001	
X_4^2	21760.08	1	21760.08	121.68	< 0.0001	
باقیمانده	2145.92	12	178.83			
نقص در برازش	1977.92	10	197.79	2.35	0.3348	not significant
خطای خالص	168.00	2	84.00			
مجموع کل مربعات	1.268E+05	26				
ضریب تعیین	0.9831					
Adjusted R^2	0.9633					
Predicted R^2	0.9072					

برای انتخاب مقدار بهینه هر متغیر از از محدوده به دست آمده از تابع مطلوبیت استفاده شددر این روش پاسخ (U)به یک تابع مطلوبیت که از صفر تا یک متغیر است، تبدیل می شود.مطلوبیت یک برای بیشترین مقدار پاسخ و مطلوبیت صفر برای شرایط غیر مطلوب یا کمترین مقدار پاسخ در نظر گرفته می شود. نمودارهای تابع مطلوبیت نشان می‌دهد که رسیدن به مطلوبیت یک و بیش‌ترین فاکتور غنی‌سازی (۵۴/ ۴۳۶) در دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد هنگام استفاده از ۴۰ میکرولیتر مجلول نانو پلیمرسنتزی با غلظت۰/۰۸گرم بر میلی لیتر و زمان استخراج ۸ دقیقه به دست می‌آید.همچنین شرایط بهینه به دست آمده از تابع مطلوبیت در نمودارهای سه بعدی و کنتور مورد تایید می باشد.برای بررسی اینکه آیا بین نتایج بهینه به دست آمده از نمودارهای تابع مطلوبیت و نتایج تجربی هم‌خوانی وجود دارد یا خیر، در شرایط بهینه ۵ آزمایش تکراری انجام شد. مقادیر به دست آمده نشان دهنده انطباق بین داده‌های تئوری و تجربی با خطایی کمتر از ۵/۱ درصد بود.

ارزیابی روش میکرواستخراج مایع - مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین به کمک امواج فراصوت

برای ارزیابی روش مطرح شده در این پژوهش، ارقام شایستگی از قبیل گستره خطی، حد تشخیص، حد کمی، اثر بافت، تکرارپذیری (دقت در یک روز) و تکثیرپذیری (دقت در بین روز) محاسبه شد. ضریب تعیین منحنی‌های کالیبراسیون در ۱۰ سطح غلظتی به دست آمده است. برای محاسبه فاکتور غنی‌سازی، حد تشخیص و حد کمی به ترتیب از معادله‌های (۱)،

(5) و (6) استفاده شد. نتایج به دست آمده در جدول (۳) و گزارش شده است.

برای محاسبه حد تشخیص به صورت تجربی از معاذله(5) استفاده شده است.

$$LOD = \frac{3S_b}{m} \quad (5)$$

در معادله(۵) شیب منحنی کالیبراسیون و S_b انحراف استاندارد زمینه یا شاهد است.S_b را می توان با چند استخراج متوالی از یک غلظت پایین منحنی کالیبراسیون به دست آورد. با میانگین گیری از تکرار داده های به دست آمده و جایگزینی مناسب در معادله (۵)،حد تشخیص هر کدام از ترکیبات استخراج فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین محاسبه شد.

برای محاسبه حد کمی از معادله (۶) استفاده شده است.

$$LOQ = \frac{10S_b}{m} \quad (۶)$$

در این معادله m شیب منحنی کالیبراسیون و S_b انحراف استاندارد زمینه یا شاهد است[42].

اثر بافت از مقایسه شیب منحنی‌های کالیبراسیون به دست آمده از نمونه‌های حقیقی و شیب حاصل از استاندارد گونه‌ها بعد از اعمال روش مطرح شده طبق فرمول (۷) محاسبه شد [۲۷].

$$\text{اثر بافت} = \frac{\text{شیب منحنی کالیبراسیون حاصل از نمونه‌های حقیقی بعد از افزودن غلظت مسخص از گونه‌ها}}{\text{شیب منحنی کالیبراسیون حاصل از استاندارد گونه‌ها}} \times 100 \quad (۷)$$

در غیاب اثر بافت، شیب منحنی‌های کالیبراسیون به دست آمده از نمونه‌های حقیقی و شیب حاصل از استاندارد گونه‌ها به هم نزدیک است. در حضور اثر بافت پاسخ تجزیه‌ای فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و ورتین ممکن است کاهش یا افزایش داشته باشد. براساس نتایج گزارش شده در جدول (۳) مقدار اثر بافت در محدوده ۹۱/۹ تا ۱۰۶/۲ درصد به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که اثر بافت در روش میکرواستخراج مایع – مایع به کمک امواج فراصوت ناچیز و قابل چشم‌پوشی است زیرا نسبت افزایش به کاهش پاسخ تجزیه‌ای کمتر از حد قابل قبول

جدول ۳-ارقام شایستگی روش میکرواستخراج مایع – مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدوروتین به کمک امواج فراصوت

نمونه روغن	ترکیب	گستره خطی [الف]	حد تشخیص [الف]	حدکمی [الف]	ضریب تعیین	درصد اثر بافت
کنجد	سینامیک اسید	0.7-1300	0.34	1.03	0.9994	101.6
	فرولیک اسید	1.1-1300	0.42	1.27	0.9985	103.4
	گالیک اسید	1.7-1300	0.81	2.44	0.9987	92.7
	روتین	2.1-1300	0.73	2.21	0.9990	96.8
زیتون	سینامیک اسید	0. 8-1300	0. 15	0.46	0.9987	102.8
	فرولیک اسید	1.3-1300	0.38	1.5	0.9994	97.5
	گالیک اسید	1.5-1300	0.57	1.73	0.9996	93.7
	روتین	0.8-1300	0.34	1.03	0.9948	91.8
بادام	سینامیک اسید	1.9-1300	0.46	2.09	0.9935	99.4
	فرولیک اسید	0.9-1300	0.31	0.94	0.9941	96.8
	گالیک اسید	1.4-1300	0.68	2.06	0.9993	98.1
	روتین	1.4-1300	0.54	1.63	0.9984	94.7
فندوق	سینامیک اسید	0.85-1300	0.37	1.12	0.9980	105.4
	فرولیک اسید	0.7-1300	0.05	1.65	0.9947	102.4
	گالیک اسید	1.6-1300	0.76	2.31	0.9961	96.5
	روتین	1.4-1300	0.64	1.94	0.9968	97.2
روغن خوراکی	سینامیک اسید	2.4-1000	0.45	1.37	0.9997	101.4
	فرولیک اسید	1.1-1000	0.36	1.09	0.9983	96.5
	گالیک اسید	1.8-1000	0.47	1.43	0.9980	97.1
	روتین	2.1-1000	0.63	1.9	0.9967	99.6

[الف] مقادیر بر حسب میکرو گرم بر لیتر گزارش شده است.

(۵ درصد) است [۲۸]. تکرارپذیری و تکثیرپذیری روش میکرواستخراج مایع – مایع به کمک امواج فراصوت به ترتیب با تکرار آزمایش‌ها در ۵ روز متوالی و ۵ بار در یک روز بررسی شد. نتایج گزارش شده در جدول (۴) نشان‌دهنده انحراف استاندارد نسبی ۲/۳-۵/۱ درصد برای تکرارپذیری و ۲/۵- ۵/۰ درصد برای تکثیرپذیری روش است.

جدول(۵) درصد بازیابی فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین در سه سطح غلظتی ۱۰،۲۰۰،۴۰۰،۸۰۰ کیکروگرم بر لیتر گزارش شده است. برای به دست آوردن میزان دقت روش پیشنهادی از فرمول (8) استفاده شد. نتایج نشان‌دهنده بازیابی بیش از ۹۳/۴ درصد ترکیبات نام برده و خطایی کمتر از ۵/۸ درصد می‌باشد.

آنالیز روغن زیتون، بادام، کنجد،فندوق و روغن

جدول ۴- بررسی تکرارپذیری وتکثیرپذیری روش میکرواستخراج مایع – مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین به کمک امواج فراصوت

نمونه روغن	ترکیب	مقدار اضافه شده [الف]	تکرارپذیری (دقت در یک روز): مقدار یافت شده± انحراف استاندارد	تکرارپذیری (دقت در یک روز): درصد انحراف استاندارد نسبی	تکثیرپذیری (دقت در بین روز): مقدار یافت شده± انحراف استاندارد	تکثیرپذیری (دقت در بین روز): درصد انحراف استاندارد نسبی
کنجد	سینامیک اسید	۱۰	9.6±0.27	3.2	10±0.73	3.2
	فرولیک اسید	۲۰۰	197±7.91	4.1	201±6.30	2.5
	گالیک اسید	۴۰۰	404±18.69	2.8	389±20.45	3.7
	روتین	۸۰۰	768±31.83	3.5	808±34.21	2.9
زیتون	سینامیک اسید	۱۰	11±034	4.2	8.4±1.2	3.9
	فرولیک اسید	۲۰۰	206±9.11	2.9	199±7.91	3.5
	گالیک اسید	۴۰۰	402±16.95	2.1	405±18.16	4.2
	روتین	۸۰۰	779±29.63	3.6	794±32.64	2.7
بادام	سینامیک اسید	۱۰	8.5±6.49	5.3	10.2±0.64	3.3
	فرولیک اسید	۲۰۰	198±18.47	2.4	191±17.36	4.1
	گالیک اسید	۴۰۰	407±20.55	3.7	412±22.47	2.3
	روتین	۸۰۰	801±31.86	4.9	768±33.46	5.1
فندوق	سینامیک اسید	۱۰	10.6±0.48	2.9	9.8±0.86	4.0
	فرولیک اسید	۲۰۰	186±7.31	2.4	191±9.31	4.6
	گالیک اسید	۴۰۰	391±18.47	3.8	401±18.51	3.9
	روتین	۸۰۰	795±30.75	3.1	791±31.82	2.4
روغن خوراکی	سینامیک اسید	۱۰	9.8±0.56	3.8	9.1±1.26	2.7
	فرولیک اسید	۲۰۰	197±9.6	5.1	192±11.35	4.1
	گالیک اسید	۴۰۰	401±22.15	3.8	388±24.11	2.9
	روتین	۸۰۰	790±26.71	4.9	794±28.65	4.4

[الف] مقادیر بر حسب میکرو گرم بر لیتر گزارش شده است.

خوراکی

میزان بازیابی فرولیک، گالیک،سینامیک اسیدو روتین به روش میکرواستخراج مایع – مایع فرولیک، به کمک امواج فراصوت با افزودن غلظت‌های مختلفی از محلول استاندارد گونه‌ها به روغن زیتون،خوراکی، بادام، کنجد و فندوق ارزیابی شد. برای محاسبه درصد بازیابی از فرمول (۸) استفاده شده است. در

$$R(\%) = \frac{C_{found} - C_{real}}{C_{added}} \times 100 \qquad (۸)$$

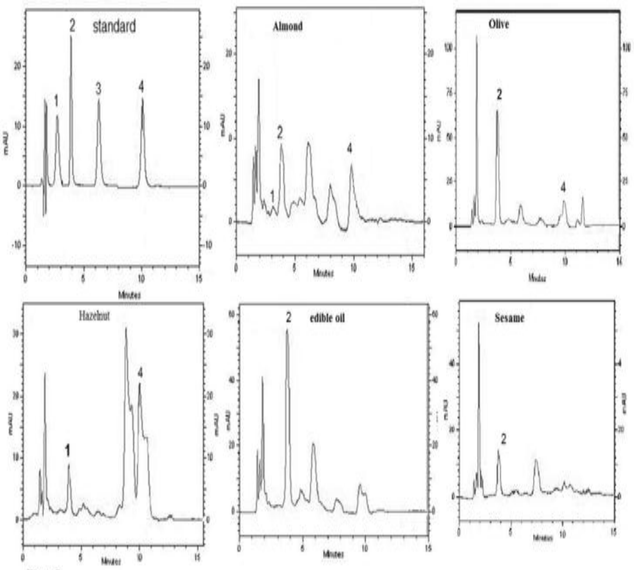
در فرمول(۸) C_{real} غلظت موجود در نمونه های حقیقی، C_{added} غلظت اضافه شده و C_{found} غلظت یافت شده بعد از افزودن غلظت های مشخصی از فرولیک، گالیک، سینامیک اسیدو روتین به نمونه های حقیقی است.تعداد تکرار های آزمایش درهرسطح غلظتی ۳بار بود.برای به دست آوردن میزان

دقت روش پیشنهادی از انحراف استاندارد نسبی فرمول(۹) استفاده شد.

$$RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 \qquad (۹)$$

در این معادله،SD انحراف استاندارد وX میانگین۳ بار اندازه گیری است.

کروماتوگرام محلول استاندارد فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین در نمونه های روغن زیتون، روغن خوراکی،بادام، کنجد و فندوق پس از اعمال روش مطرح شده در شکل (۱۱) نشان داده شده است.



شکل ١٤- کروماتوگرام‌های به دست آمده از روغن بادام، زیتون، فندوق روغن خوراکی و کنجد و پس از اعمال روش میکرواستخراج مایع – مایع به کمک امواج فراصوت. ۱) گالیک اسید ۲)سینامیک اسید و ۳) روتین ٤) فرولیک اسید.شرایط استخراج: در دمای حمام امواج فراصوت: 26 درجه سانتی‌گراد؛ حجم محلول نانوپلیمر:۴۰میکرولیتر؛ زمان استخراج: ۸ دقیقه.غلظت محلول نانو پلیمر سنتزی: ۰/۰۸گرم بر میلی لیتر

پیک گالیک، سینامیک،روتین و فرولیک اسید به ترتیب در زمان‌های بازداری ۲/۶۱۰، ۳/۸۸۷، ۶/۲۹۷و ۲۰/۴ دقیقه ظاهر شده است.سپس با افزایش محلول استاندارد درصد بازیابی گالیک،سینامیک،فرولیک اسید و روتین در سه سطح غلظتی ۱۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر به هریک از نمونه های روغن در ۳ بار تکرار اضافه شده و سپس با اعمال روش مطرح شده شرایط بهینه درصد بازیابی با استفاده از فرمول(۸) و انحراف استاندارد در هر بار اندازه گیری با استفاده از فرمول (۹) محاسبه گردید.نتایج نشان دهنده بازیابی بیش از ۹۳/۴ درصد ترکیبات فوق و خطای کمتر از ۵/۸ درصد می باشد. در روغن بادام گالیک،فرولیک و سینامیک اسید، در روغن زیتون سینامیک و فرولیک اسید،روغن فندوق گالیک و فرولیک اسید، روغن خوراکی و روغن کنجد سینامیک اسید یافت شد. با توجه به داده‌های گزارش شده در جدول(۵) و کروماتوگرام‌های به دست آمده واضح است که روغن‌های استفاده شده حاوی مقادیر متفاوتی از ترکیبات مختلفی می‌باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود روتین در هیچ کدام از روغن ها یافت نشده است. از آنجا که شرایط محیطی از نظر آب ،هوا، خاک و گونه گیاهان و همچنین روش روغن گیری و عوامل دیگری بر کیفیت محتوای مواد آلی و مقدار ترکیبات موجود در نمونه های روغن تاثیر گذار است . می توان نتیجه گرفت مقادیر یافت شده دور از انتظار نیست.

مقایسه میکرواستخراج مایع – مایع فرولیک، گالیک، سینامیک اسید روتین و به کمک امواج فراصوت با سایر روش ها

در جدول (۳) مقادیر گستره خطی، حد تشخیص، ضریب تعیین، درصد بازیابی، نوع حلال استخراج کننده،حجم حلال(فاز)استخراج کننده، انحراف استاندارد نسبی، ولتامتری پالس مشتقی یاری شده با شبکه عصبی مصنوعی-DPVA) [20] ANN) نانو پلیمر مغناطیسی/ دولایه هیدروکسید پالس مشتقی یاری شده

جدول۵-درصد بازیابی فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین از روغن‌های گیاهی.

			غلظت‌های اضافه شده		
			۱۰	۵۰۰	۱۰۰۰
نمونه روغن	ترکیب	مقدار یافت شده در نمونه های روغن [الف]	درصد بازیابی (درصد انحراف استاندارد نسبی)		
کنجد	سینامیک اسید	ND	94.6(2.1)	97.4(2.4)	96.7(3.4)
	فرولیک اسید	25.7	98.7(3.2)	99.1(2.6)	96.1(3.1)
	گالیک اسید	ND	95.3(2.8)	94.2(2.6)	97.5(2.7)
	روتین	ND	99.9(4.1)	96.3(2.3)	97.7(3.6)
زیتون	سینامیک اسید	13.4	98.6(3.2)	100.2(4.2)	102.8(2.7)
	فرولیک اسید	۳۷.6	99.1(2.5)	103.7(4.1)	105.8(2.7)
	گالیک اسید	ND	93.4(4.6)	97.4(3.4)	96.6(3.2)
	روتین	ND	96.8(5.1)	99.4(2.8)	94.1(5.0)
بادام	سینامیک اسید	ND	95.6(3.9)	96.4(4.5)	96.1(4.1)
	فرولیک اسید	22.3	96.7(4.2)	102.6(2.9)	104.8(3.6)
	گالیک اسید	91.6	103.6(3.9)	101.4(2.4)	99.6(5.8)
	روتین	15.2	98.8(3.6)	97.6(3.5)	98.1(2.7)
فندوق	سینامیک اسید	ND	96.7(2.8)	99.3(3.1)	98.6(4.7)
	فرولیک اسید	43.2	99.4(5.1)	93.7(3.4)	100.9(3.6)
	گالیک اسید	97.4	101.5(2.7)	103.4(29)	107.1(3.5)
	روتین	ND	96.2(2.1)	۹۵.4(3.6)	94.6(2.4)
روغن خوراکی	سینامیک اسید	13.7	98.2(46)	96.9(2.8)	99.1(4.1)
	فرولیک اسید	ND	۹۳.4(2.7)	۹۴.6(2.7)	۹۶.6(3.3))
	گالیک اسید	ND	98.5(2.8)	96.4(2.5)	98.3(3.4)
	روتین	ND	99.2(2.6)	95.7(2.9)	96.8(3.9)

جدول ۶- مقایسه میکرواستخراج مایع–مایع بر پایه نانو پلیمربه کمک امواج فراصوت برای استخراج گالیک، فرولیک، سینامیک اسید و روتین با سایر روش‌ها

روش	نمونه	تکنیک استخراج	زمان استخراج	نوع حلال استخراج کننده	حجم حلال	محدوده خطی (µg/L^{-1})	حد تشخیص (µg/L^{-1})	ضریب تعیین	درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد بازیابی	رفرنس
DT-ANN	بیودیزل	-		اتانول	-	19600-388800	20500-35500	0.99031 - 0.99984	-	82.6 -106.7	[20]
HPLC-DAD	آب میوه	LDH/MNPs	5 دقیقه	--	-	2-500	0.44-1.3	>0.991	<9.1	93.0-104	[43]
HPLC-DAD	Physalis angulata	UAE	10 دقیقه	آب:اتانو:متانول	15 mL	0.018-0.1	5.0 - 30	0.9986	<3.0	91 -107	[16]
GC-MS	آب میوه wine	SDME	20 دقیقه	هگزیل استات	2.5 µL	8-10000	0.6-164	>0.996	<11.9	-	[44]
Capillary electrophoresis	روغن های گیاهی	In-vial LLME-CEP	-	متانول:۵ میلی مولارسود	600 µL	100-3000	17-160	>0.992	<7.8	80.5-119.5	[45]
SFC-MS	روغن های گیاهی	SFC	20 دقیقه	کربن دی اکسید:متانول	3.0 mL/min	0.08 -15.0	0.03 -5.00	0.99	< 9.91	80.2-117	[19]
GC-FID	عسل wine	SPME	50 دقیقه	-	-	6300-240000	1800-2300	0.999	<17.9	-	[41]
HPLC-UV	روغن های گیاهی	UALLME-GCPN	۸دقیقه	نانوپلیمر	٤0 µL	0.7-1300	0.05-0.81	0.9941-0.9997	2.1-5.8	89.4-105.8	روش مطرح شده

با شبکه عصبی مصنوعی(DPVA-ANN) [20] نانو پلیمر مغناطیسی/ دولایه هیدروکسید [43]استخراج یاری شده با امواج فراصوتی [16]زمان استخراج روش میکرواستخراج فاز مایع تک قطره [44]، میکرو استخراج مایع–مایع در ویال با الکتروفروز موئینه [45]،کروماتوگرافی فوق بحرانی کوپل شده با اسپکتروسکپی جرمی[19]و میکرواستخراج فاز جامد[41] گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میکرواستخراج روش مطرح شده در این پژوهش نسبت به روش‌های میکرواستخراج فاز مایع تک قطره

[44]، استخراج یاری شده با امواج فراصوتی [16]،میکرواستخراج فاز جامد [41]، میکرواستخراج فاز جامد پخشی براساس ذرات سیلیکا اصلاح شده با مایع یونی [۳۱]از لحاظ زمان استخراج کوتاه‌تر و حجم فاز استخراج کننده کمتر است. حد تشخیص روش میکرواستخراج مایع – مایع بر اساس نانو پلیمر سنتزی برای استخراج فرولیک، گالیک، سینامیک اسید و روتین به کمک امواج فراصوت نیز کمتر از سایر روش‌های ذکر شده در جدول (۶) است. علاوه بر این مزیت دیگر این پژوهش نسبت به سایر روش‌ها استفاده از نانوپلیمر سنتزی که از واکنش سیتریک اسید و گلیسرول به دست آمده است که ماده ای سازگار با محیط زیست، غیر سمی و سبز است به جای حلال‌هایی که دارای فشار بخار و سمیت بالایی هستند، می‌باشد.

قابل توجهی از جمله ۱) بازده تولید بالا درصد، ۲) هزینه پایین و ۳) سمیت کم ۴) سازگار با محیط زیست و تجزیه پذیر بودن. این مزیت‌های زیست محیطی و اقتصادی مسیر را برای تولید و کاربرد این دسته از ترکیبات در مقیاس‌های صنعتی هموارتر می‌کند.پیشنهاد می شود این روش برای استخراج آنتی اکسیدان ها در نمونه های روغنی به کار گرفته شود امروزه کاربرد گسترده این ترکیبات سبز در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی به چشم می‌خورد. علی‌رغم تمام این کاربردها، هنوز هم باید برای گسترش استفاده بیشتر نانو پلیمر ها در علم شیمی تلاش کرد

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از دانشگاه لرستان و دانشگاه علوپزشکی بابت حمایت های مادی و معنوی تشکر و قدر دانی خود را اعلام می دارند.

منابع

[1] Rodrigues, N.; et al.; Ancient olive trees as a source of olive oils rich in phenolic compounds. Food chemistry, ۲۰۱۹. ۲۷۶: p. .۲۳۹-۲۳۱

[2] Jeszka-Skowron, M.; M. Krawczyk, and A. Zgoła-Grześkowiak, Determination of antioxidant activity, rutin, quercetin, phenolic acids and trace elements in tea infusions: Influence of citric acid addition on extraction of metals. Journal of Food Composition and Analysis, ۲۰۱۵. ۴۰: p. .۷۷-۷۰

[3]Simirgiotis, M.J.; et al.; Comparison of phenolic composition and antioxidant properties of two native Chilean and one domestic strawberry genotypes. Food Chemistry, ۲۰۰۹. ۱۱۳(۲): p. .۳۸۵-۳۷۷

[4] Lu, X.; et al.; Composition analysis and antioxidant properties of black garlic extract. journal of food and drug analysis, ۲۰۱۷. ۲۵(:(۲p. -۳۴۰ .۳۴۹

[5]Simirgiotis, M.J.; et al.; Direct characterisation of phenolic antioxidants in infusions from four Mapuche medicinal plants by liquid chromatography with diode array detection (HPLC-DAD) and electrospray ionisation tandem mass spectrometry) HPLC-ESI–MS). Food chemistry, ۲۰۱۲. ۱۳۱(۱): p. .۳۲۷-۳۱۸

[6] Jiang, L.; et al.; Efficacy of antioxidant vitamins and selenium supplement in prostate cancer prevention: a meta-analysis of randomized controlled trials. Nutrition and cancer, ۲۰۱۰. ۶۲(۶): p.۷۲۷-۷۱۹ .

[7]Lemmo, W.; Potential interactions of prescription and over-the-counter medications having antioxidant capabilities with radiation and chemotherapy. International journal of cancer, ۲۰۱۵. ۱۳۷(۱۱): p. .۲۵۳۳-۲۵۲۵

[8]Bjelakovic, G.; D. Nikolova, and C. Gluud, Meta-regression analyses, meta-analyses, and trial sequential analyses of the effects of supplementation with beta-carotene, vitamin A, and vitamin E singly or in different combinations on all-cause mortality: do we have evidence for lack of harm? PloS one, ۲۰۱۳. ۸(۹): p. e.۷۴۵۵۸

[9] Carrasco-Pancorbo, A.; et al.; Analytical determination of polyphenols in olive oils. Journal of separation science, ۲۰۰۵. ۲۸(۹-۱۰): p. .۸۵۸-۸۳۷

[10] He, B.; et al.; Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (Vaccinium ashei) wine pomace. Food Chemistry, ۲۰۱۶. ۲۰۴: p. .۷۶-۷۰

[11] Herrero, M.; A. Cifuentes, and E. Ibañez, Sub-and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-

products, algae and microalgae: A review. Food chemistry, ۲۰۰۶. ۹۸(۱): p. .۱۴۸-۱۳۶

[12]Meira, L.A. and F. de Souza Dias, Application of constrained mixture design and Doehlert matrix in the optimization of dispersive liquid-liquid microextraction assisted by ultrasound for preconcentration and determination of cadmium in sediment and water samples by FAAS. Microchemical Journal, ۲۰۱۷. ۱۳۰: p. .۶۳-۵۶

[13] Capriotti, A.L.; et al.; Comparison of extraction methods for the identification and quantification of polyphenols in virgin olive oil by ultra-HPLC-QToF mass spectrometry. Food Chem, ۲۰۱۴. ۱۵۸: p. .۴۰۰-۳۹۲

[14] Wang, J.-Y.; et al.; Simultaneous determination of phenolic antioxidants in edible vegetable oils by HPLC–FLD assisted with second-order calibration based on ATLD algorithm. Journal of Chromatography B, ۲۰۱۴. ۹۴۷: p. .۴۰-۳۲

[15] de Menezes Peixoto, C.R.; et al.; Voltammetric determination of total antioxidant capacity of Bunchosia glandulifera tree extracts. Journal of Electroanalytical Chemistry, ۲۰۱۷. ۷۹۹: p. .۵۲۴-۵۱۹

[16] Moreira, G.C. and F. de Souza Dias, Mixture design and Doehlert matrix for optimization of the ultrasonic assisted extraction of caffeic acid, rutin, catechin and trans-cinnamic acid in Physalis angulata L .and determination by HPLC DAD. Microchemical Journal, ۲۰۱۸. ۱۴۱: p. .۲۵۲-۲۴۷

[17] Martelo-Vidal, M. and M. Vázquez, Determination of polyphenolic compounds of red wines by UV–VIS–NIR spectroscopy and chemometrics tools. Food chemistry, ۲۰۱۴. ۱۵۸: p. .۳۴-۲۸

[18] Sinduja, B. and S.A. John, Sensitive determination of rutin by spectrofluorimetry using carbon dots synthesized from a non-essential amino acid. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, ۲۰۱۸. ۱۹۳: p. .۴۹۱-۴۸۶

[19] Tang, G.; et al.; Determination of phenolic acids in extra virgin olive oil using supercritical fluid chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, ۲۰۱۸. ۱۵۷: p. .۲۲۵-۲۱۷

[20] de Souza Schaumlöffel, L.; et al.; Direct and simultaneous determination of four phenolic antioxidants in biodiesel using differential pulse voltammetry assisted by artificial neural networks and variable selection by decision trees. Fuel, ۲۰۱۹. ۲۳۶: p. .۸۱۰-۸۰۳

[21] Tsai ,W.-C. and S.-D. Huang, Dispersive liquid–liquid–liquid microextraction combined with liquid chromatography for the determination of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous samples. Journal of Chromatography A, ۲۰۰۹. ۱۲۱۶(۴۵): p. .۷۸۵۰-۷۸۴۶

[22] Hou, X.; et al.; Graphene oxide reinforced ionic liquid-functionalized adsorbent for solid-phase extraction of phenolic acids. Journal of Chromatography B, ۲۰۱۸. ۱۰۷۲: p. .۱۲۹-۱۲۳

[23] Gómez-Plaza, E.; et al.; Phenolic compounds and color stability of red wines: Effect of skin maceration time. American Journal of Enology and Viticulture, ۲۰۰۱. ۵۲(۳): p. -۲۶۶ .۲۷۰

[24] Stalikas, C.D.; Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. Journal of separation science, ۲۰۰۷. ۳۰(۱۸): p. .۳۲۹۵-۳۲۶۸

[25] Mustafa, A. and C. Turner, Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. Analytica chimica acta, ۲۰۱۱. ۷۰۳(۱): p. .۱۸-۸

[26] Proestos, C. and M. Komaitis, Application of microwave-assisted extraction to the fast extraction of plant phenolic compounds. LWT-food science and technology, ۲۰۰۸. ۴۱(۴): p. .۶۵۹-۶۵۲

[27] Carniel, N.; et al.; Microwave-assisted extraction of phenolic acids and flavonoids from Physalis angulata. Journal of food process engineering, ۲۰۱۷. ۴۰(۳): p. e.۱۲۴۳۳

[28] Dufes, C.; I.F. Uchegbu, and A.G. Schätzlein, Dendrimers in gene delivery. Advanced drug delivery reviews, ۲۰۰۵. ۵۷(۱۵): p. -۲۱۷۷ .۲۲۰۲

[29] Sakthivel, T. and A. Florence, Dendrimers and dendrons: facets of pharmaceutical nanotechnology. Drug Delivery Technol, ۲۰۰۳. ۳(۵۰): p. .۵۶-۵۲

[30] Parekh, H.; The advance of dendrimers-a versatile targeting platform for gene/drug delivery. Current pharmaceutical design, ۲۰۰۷. ۱۳(۲۷): p. .۲۸۵۰-۲۸۳۷

[31] Nanjwade, B.K.; et al.; Dendrimers: emerging polymers for drug-delivery systems. European Journal of Pharmaceutical Sciences, ۲۰۰۹. ۳۸(۳): p. .۱۹۶-۱۸۵

[32] de Souza Dias, F.; et al.; Development and optimization of analytical method for the determination of cadmium from mineral water samples by off-line solid phase extraction system using sisal fiber loaded TAR by FAAS. Microchemical Journal, ۲۰۱۳. ۱۰۶: p. .۳۶۷-۳۶۳

[33] Teodoro, M.T.; et al.; Determination of copper total and speciation in food samples by flame atomic absorption spectrometry in association with solid-phase extraction with bamboo (Bambusa vulgaris) fiber loaded with bathocuproine. Microchemical Journal, ۲۰۱۷. ۱۳۲: p. .۳۵۷-۳۵۱

[34] Karunasekara, T. and C.F. Poole, Models for liquid–liquid partition in the system ethylene glycol–organic solvent and their use for estimating descriptors for organic compounds. Chromatographia, ۲۰۱۱. ۷۳(۱۰-۹): p. .۹۴۱

[35] Chen, P.; et al.; Optimization and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar-based fertilizers. Journal of separation science, ۲۰۱۵. ۳۸(۵): p. .۸۷۰-۸۶۴

[36] Ferreira, S.C.; et al.; Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. Analytica chimica acta, ۲۰۰۷. ۵۹۷(۲): p. .۱۸۶-۱۷۹

[37] Zolgharnein, J.; A. Shahmoradi, and J.B. Ghasemi ,Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. Journal of Chemometrics, ۲۰۱۳. ۲۷(۲-۱): p. .۲۰-۱۲

[39] Citová, I.; R. Sladkovský, and P. Solich, Analysis of phenolic acids as chloroformate derivatives using solid phase microextraction–gas chromatography. Analytica chimica acta, ۲۰۰۶. ۵۷۳: p. .۲۴۱-۲۳۱

[40] Saraji, M. and M. Ghani, Dissolvable layered double hydroxide coated magnetic nanoparticles for extraction followed by high performance liquid chromatography for the determination of phenolic acids in fruit juices. Journal of Chromatography A, ۲۰۱۴. ۱۳۶۶: p. .۳۰-۲۴

[41] Saraji, M. and F. Mousavinia, Single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection for determination of organic acids in fruits and fruit juices. Journal of separation science, ۲۰۰۶. ۲۹(۹): p. -۱۲۲۳ .۱۲۲۹

[42] Bakar, N.B.A.; A. Makahleh, and B. Saad, In-vial liquid–liquid microextraction-capillary electrophoresis method for the determination of phenolic acids in vegetable oils. Analytica chimica acta, ۲۰۱۲. ۷۴۲: p. .۶۶-۵۹

[43] Rao, Wua.; Fei, Maa,.; Liangxiao, Z .; Peiwu Li, Simultaneous determination of phenolic compounds in sesame oil using.; LC–MS/MS combined with magnetic carboxylated multi-walled carbon Nanotubes, ,Food Chemistry 2016.204: 334–342

[44] María, Isabel, A.; Flores, Roberto, Romero.; González Antonia G.; Frenich José l.;, Analysis of phenolic compounds in olive oil by solid-phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry,J, Food Chemistry , 2012,134, 2465-2472

Determination of Ferulic, Gallic, Cinnamic acid and Rutin from Sesame, Almond, Hazelnut,Olive, Edible Oil Using a Novel and Green Ultrasonic-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Method Based Nanopolymer (GCNP) by the HPLC-UV

Golam Basati[b], Sabah Shiri[a,b], Kamal Alizadeh[a*], Naser Abbasi[b 3]

[a] *Department of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran,*

[b] *Elam,Elam university, Department of Farmashemy,researcher Buoteknologhe plant drug*

Abstract*:*

A novel, simple, sensetive and green ultrasonic-assisted liquid-liquid micro extraction method based on synthetic Nano polymer (GCNP) solution(UALLME-NP) was used for the extraction of antioxidants acids (Ferulic, Cinamic, Gallic acid and Rutin,) in five kinds of oil samples from vegetables. The synthetic Nano polymer from Citric acid and Glycerol with absolute molar ratio was synthesized and its specifications were characterized by (FTIR, DLS, GPC, AFM and NMR). Its solution as a green extractor (as oil sample) was added to n-hexane contain analysts. Then, the extraction was speeded up by using ultrasonic. After the extraction, phase separation (rich phase/n-hexane phase) was accomplished by using a centrifugation. Rich phase (lower phase) was removed by a micro-syringe and injected to reverse-phase HPLC with UV detector. Volume of nanopolymer solution, concentration of nanopolymer, extraction time, temperature of ultrasonic' bath were optimum conditions and obtained by response surface methodology (RSM) and desirable function (DF). This method has good linear calibration ranges (between 0.7 to 1300 μgL^{-1}), coefficients of determination ($r2<0.9997$) and low limits of detection (between 0.05 to 0.81 μgL^{-1}). The method was successfully applied to the determination of Ferulic, Cinamic, Gallic acid and Rutin in olive, almond, sesame, hazelnut and edible oils samples with inter and intraday precision of extraction and satisfactory recoveries (93.4 to 107.1%).

Keywords: Ultrasonic-assisted liquid-liquid micro extraction; Nanopolymer; HPLC; extraction; Response surface methodology (RSM); Vegetable oils.

*Corresponding author: alizadehkam@yahoo.com