تعیین همزمان داروهای اسیدی و بازی با استفاده از تکنیک جدید استخراج فازجامد میکرو پخشی به کمک ورتکس برپایه نانو ذرات مغناطیسی از نمونه های مایعات بیولوژیکی و فاضلاب

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

در این مطالعه یک روش جدید، ساده، سریع، گزین و حساس برای اندازه گیری همزمان دارو های اسیدی و بازی در نمونه های بیولوپیکی و پساب ها بسط و توسعه داده شده است. روش فوق با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی بر اساس میکرواستخراج فاز جامدپخشی با کمک ورتکس و سپس شناسایی با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا وآشکارساز فرابنفش معرفی شده است. نانو ذره مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@Kit\text{-}6@NH_2$ به عنوان یک جاذب قابل قبول و کار آمد برای استخراج داروهای اسیدی و بازی(ایبوبروفن،فنوپروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپام) مورد استفاده قرار گرفته است. مشخصات نانو ذره سنتزی با استفاده از تکنیک های مختلف مشخص شد. اثرات پارامترهای مختلفی در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی پراکنده با کمک گرداب به طور کامل ازطریق طراحی آزمایش روش پاسخ سطی برمبنای طرح پلاکت- بارمن ابتدا غربال شد و سپس بر اساس طرح باکس- بنکن(BBD) و تابع مطلوبیت مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین میزان استخراج را در شرایط بهینه زیر بدست آمد:pH نمونه ، مقدار جاذب برحسب میلی گرم، زمان جذب ، غلظت نمک ۱۰ درصد W / V در محلول نمونه ، غلظت محلول سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم برومایدCTAB) برحسب میلی مول مولار،حجم حلال شویش متانول (میکرو لیتر) و زمان شویش با استفاده ازنرم افزار مینی تب و روش پاسخ سطی برمبنای طرح پلاکت- بارمن و باکس- بنکن(BBD) طراحی و بهینه شد. با استفاده از شرایط بهینه، حد تشخیص و منحنی کالیبراسیون در محدوده خطی به ترتیب در محدوده ۰/۳۲-۰/۰۶۲ میکرو گرم بر لیتر و ۸۰۰-۰/۱ میکرو گرم بر لیتر بدست آمد. وضریب همبستگی خطی آنها ۰/۹۹۵۱ <R^2بود. انحراف استانداردنسبی(تکرارپذیری و تکثیرپذیری ($n = 5$) بین ۲.۴٪ - ۳/۸٪ و۳/۲٪ - ۵/۱٪ به ترتیب بود. در نهایت، این روش به سادگی برای تعیین و استخراج آنالیتهای هدف در نمونه های ادرا،پلاسما وفاضلاب انسان مورد استفاده قرار گرفت. درصد بازیابی بیش تراز ۹۴/۳ درصد به دست آمد.

واژه های کلیدی: میکرو استخراج فاز جامد،نانو ذره مغناطیسی، داروهای اسیدی و بازی،باکس بنکن،کلوناز پام،

نویسنده مسئول : alizadehkam@yahoo.com

مقدمه

در سال‌های اخیر تولید متنوع داروها و مصرف روزافزون آنها مسئله بسیار مهمی شده است. بنابراین شناسایی و اندازه‌گیری داروها در نمونه‌های مختلف زیستی، شیمیایی و بافت‌های مختلف اهمیت بسیار زیادی در علوم و صنایع مختلف دارد(۱و۲)که از آن جمله می‌توان به اندازه‌گیری مقادیر کم این‌گونه‌ها در نمونه‌های حیاتی چون سرم و پلاسمای خون انسان و یا ادرار جهت تشخیص بیماری‌ها، کنترل کیفیت داروها، اندازه‌گیری ترکیبات داروی مختلف برای تعیین مقدار آلاینده‌ها و نیز کنترل کیفیت و ارزش مواد غذایی اشاره کرد.(3) در این مطالعه شناسایی و اندازه‌گیری همزمان داروهای اسیدی و بازی از جمله ایبوبروفن، فنوپروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپام انجام شده است. (4)داروی ایبوبروفن یا بروفن داروی ضدالتهاب غیراستروئیدی است و ساختاری اسیدی دارد که به عنوان ضد التهاب،ضد درد به ویژه در درمان ناشی از التهاب،تب بر،میگرن،درد عضلانی،درد دندان و آرتروز مورد استفاده قرار می گیرد.(5)همچنین به طور قابل توجهی در آب های زیر زمینی،سطحی،فاضلاب های غیر تصفیه، رودخانه ها و نمونه های بیولوژیکی شناخته شده است(6).کلونازپام از گروه بنزودیازپین ها، عامل ضد تشنج و بی قراری حرکتی تجویزمی شود.عمدتا برای مقابله با صرع، شوک های ناشی از ترس،افسردگی و اضطراب در بزرگسالان و کودکان استفاده می شود.(7) متوکاربامول داروی کمکی که اختلالات دردناک حاد عضلانی،اسکلتی و کمر درد وهمچنین به عنوان شل کننده استفاده می شود.متوکابامول به طور کلی بر روی سیستم عصبی مرکزی اثر کرده و اثر شل کنندگی این دارو ممکن است ناشی از تضعیف CNS باشد.

روش های تجزیه ای مختلفی از قبیل، اسپکتروفتومتری(8-9)،کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا(10)،کروماتوگرافی گازی(11)،کمولومینسانس(12) اندازه گیری متوکاربامول در نمونه های پلاسما انسان با استفاده از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا همراه با طیف سنج جرم، طیف سنجی فلوئورسانس(13)، الکتروفروزموئینه (14)، کروماتوگرافی فوق بحرانی ،کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا–فاز معکوس ،کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا –فاز نرمال(15) و ولتامتری عریان سازی آندی جذبی موجی مربعی که اکثر روش های فوق دارای معایبی از جمله نمونه های بزرگ،مدت زمان طولانی آنالیز ،تجهیزات گران قیمت و حلال های سمی استفاده شده است (۱۴). بنابراین توسعه روش ساده، حساس، سریع، گزینش‌پذیر و قابل اعتماد برای تعیین ترکیبات داروی در نمونه‌های انسانی، حیوانی و محیط زیست اهمیت زیادی دارد.از این رو شناسایی و تعیین مقادیر کم دارو در نمونه‌های بیولوژیکی نیازمند پیش‌تغلیظ و روش استخراجی با کارایی بالا می‌باشد.(۱۶) هدف اصلی این مطالعه توسعه روشی سریع،انتخابی و ساده برای اندازه گیری دارو های اسیدی و بازی در نمونه های بیولوپیکی و پساب ها است. یکی از راههای موثر برای این منظور روش V- D-μ- SPE(استخراج فاز جامد پخشی یاری شده با ورتکس براساس نانو ذرات مغناطیسی) است که یک روش استاندارد برای استخراج دارو از نمونه‌های حقیقی می‌باشد. و مزایایی هم‌چون فاکتورهای تغلیظ بالا، مصرف کم حلال آلی، زمان استخراج کم، سریع و سادگی، تمیزی، نمونه کم فاز آبی و انتخاب حلال‌های غیر سمی شامل می‌شود (۱۷).استخراج فاز جامد مغناطیسی که در آن از ذرات مغناطیسی به عنوان فاز جامد استفاده شده و نیروی جدا کننده، میدان مغناطیسی است. یک روش نسبتا جدید و کارآمد است. (۱۸)در نتیجه به دلیل اهمیت بهبود و استفاده گسترده از ترکیبات فوق ، روش استخراج و اندازه گیری سریع، حساس، ساده ، گزینش پذیر برای مطالعه نمونه های بیولوییکی ، کلینیکی ، سمی و نمونه های آبی ضروری است.نانو ذرات جاذب مغناطیسی اصلاح شده به عنوان جاذب در مقایسه با جاذب‌های رایج که ابعاد میکرونی دارند شامل مزایایی هم‌چون مساحت سطح به حجم خیلی بالا، شیمی سبز و غیر سمی بودن، نفوذ کوتاه و نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 اصلاح شده با استفاده از یک میدان مغناطیسی

خارجی جذب و از فاز نمونه خارج می‌شوند.که این خاصیت آنها را برای استخراج نمونه در آنالیز شیمیایی مفید می‌سازد.زیرا نیاز به سانتریفیوژ کردن و صاف کردن نمونه بعد از فرایند استخراج نیست. همچنین نانو ذرات مغناطیسی به راحتی شویش می‌یابند. که این فاکتورها منجر به ظرفیت استخراج بالا و راندمان بالاتر می‌شود.(۱۹)در این مطالعه برای اولین بار پس از سنتز نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ابتدا با SiO_2 پوشش داده شده و سپس در دو مرحله با Kit-6 و گروه‌های عاملی آمینی جهت کارایی و بازده استخراج بالاتر اصلاح شده است.برای بهینه سازی متغیر های تاثیرگذار بر کارایی استخراج دارو های اسیدی و بازی با استفاده از نرم افزار مینی تب و دیزاین اکسپرت به روش پاسخ سطی برمبنای طرح پلاکت- بارمن و باکس-بنکن(BBD) و تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل انجام شده است.روش های صفحه پاسخ کمک مضاعفی برای یافتن حالت بهینه فاکتورها می باشد و نشان دهنده چگونگی تاثیر فاکتورهای (دامنه مورد مطالعه) برنتایج آزمایشات است.علاوه بر این اثر متقابل فاکتورها را نیز در برمی گیرد. در طراحی آزمایشات به روش صفحه پاسخ،ما می توانیم بیشترین اطلاعات را با کمترین تعداد آزمایش به دست آوریم(۲۰).

بخش تجربی

حلال‌ها و مواد مصرفی

اتانول، استونیتریل، متانول، آب، هیدروکلریک اسید، استیک اسید، فسفریک اسید، سدیم کلرید،آمونیاک،تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، بوتیل الکل، تولوئن، آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS)، سدیم هیدروکسید،P12,3، پلونیک، ایبوبروفن،فنوبروفن کلسیم،متوکاربامول،کلونازپم، کلرید آهن ۶ آبه، کلرید آهن ۲ آبه از شرکت مرک و پلورونیک P۱۲۳(EO_{20}–PO_{70}–EO_{20}) از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد. محلول‌های استاندارد اولیه ایبوبروفن،فنوبروفن کلسیم،متوکاربامول وکلونازپم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درالکل تهیه شد. برای رقیق‌سازی محلول‌های استاندارد اولیه از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

دستگاه‌ها و تجهیزات

آنالیزایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مجهز به آشکارساز فرابنفش/مرئی استفاده شد. بهترین شرایط برای آنالیز ترکیبات نام‌برده هنگام استفاده از بافر فسفات (PH=۵): استونیتریل (۳۰:۷۰ درصد حجمی/حجمی) به عنوان فاز متحرک در سرعت جریان ۰/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه به دست آمد. طول موج آشکارساز فرابنفش/مرئی در ۲۶۸ نانومتر تنظیم شد. از سایر تجهیزات ذکر شده از جمله PH متر،اتوکلاو، اسپکترو فوتومتر مادون قرمز – تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و ورتکس مدل نیز استفاده شد.

سنتز نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$

سنتز نانو ذرات آهن (Fe_3O_4) : ۲ گرم آهن(III) کلرید ۶ آبه و ۵/۴۶ گرم آهن (II) کلرید ۲ آبه در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت جو نیتروژن و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حل شد. با اضافه کردن ۱۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ به مخلوط قبلی، نانو ذرات سیاه رنگ Fe_3O_4 به سرعت در محلول تشکیل شد در طول فرایند مخلوط با سرعت ۱۲۰۰ rpmبه هم زده شد. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه نانو ذرات Fe_3O_4 با استفاده از آهن‌ربا از محلول جدا و پس از چندین بار شستشو با آب تا رسیدن به pH=7 در آون در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد[۲۳].

سنتز نانو ذرات ($Fe_3O_4@SiO_2$) : ۲گرم از نانو ذرات Fe_3O_4 در ۵۰۰میلی‌لیتر آب دوبار تقطیرپخش شد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۳۰دقیقه به اولتراسونیک هم زده شد.

نانو ذرات مغناطیسی به کمک آهن‌ربا از محلول جداشد. سپس در مقایر مختلف محلول آمونیاک ۲ نرمال (NH_4OH, 28–30 wt% stock solution) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت به هم زده شد.مخلوط حاصل در دمای اتاق سرد شد.در مرحله بعد ۳ میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS, 98%,) که پیش ماده سیلان دار کردن است در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول حل شد. این محلول با سرعت ۰/۸ میلی لیتر بر دقیقه قطره به نانو ذره Fe_3O_4 که محلول سوسپانسیون تشکیل داده برای پوشش سطح نانو ذره اضافه شد. در نهایت نانو ذرات قهوه‌ای $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از آهن‌ربا از محلول جدا و پس از چندین بار شستشو با اتانول و آب مقطر در آون خشک شد [۲۴].

سنتز نانو ذرات($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$): مقدار ۱/۲۵ گرم پلورنیک پی ۱۲۳در ۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شد.سپس مقدار ۲ گرم نانو ذره $Fe_3O_4@SiO_2$ و ۲/۴ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ(۳۷٪) اضافه شد در یک بالن ته‌گرد و با سرعت rpm ۱۲۰۰ به شدت بهم زده شد. در مرحله بعد ۲ میلی‌لیتر n– بوتیل الکل و ۲/۴ میلی لیتر تترا اتیل اورتو سیلیکات اضافه شد بعد از ۲۴ ساعت مخلوط واکنش انتقال داده شدبه اتو کلاو فولادی ضد زنگ تفلونی و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگرادبه مدت ۱۲ ساعت انکوبه شد.بعد از اصلاح سطح ماده جامد حاصل با محلول اتانولی هیدروکریک اسید در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک شد. نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$ اصلاح شده با قهوه‌ای تیره با استفاده از آهن‌ربا از محلول جدا و پس از چندین بار شستشو با آب مقطر و اتانول در آون خشک شد.[۲۵]

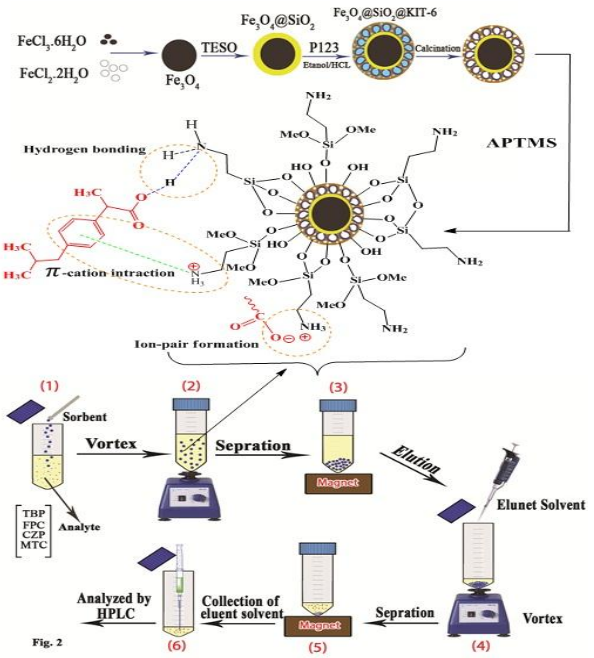
-سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$

اصلاح سطح نانو ذره هسته –پوسته دار $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$ با گروه عاملی آمین(NH_2) به روش پیوند سنتزی پست(۲۱) با استفاده از آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) در تولوئن خشک انجام شد. محلول از ۱گرم از نانو ذره $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$ در ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد و در حضور ۴ میلی لیتر آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان به مدت ۴ ساعت در بالن ته گرد رفلاکس شد.مخلوط واکنش صاف شد و ماده جامد قهوهای روشن $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$ به دست آمد.که با اتانول و آب دیونیزه شتشو داده شد و در پایان در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در آون خشک شد.[۲۶]

– روش میکرواستخراج مایع – مایع پخشی برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم

در شکل (1) مکانیسم سنتز و برهمکنش آنالیت ها با نانو ذره سنتزی و مراحل میکرواستخراج فاز جامد پخشی یاری شده با ورتکس نشان داده شده است. ۱۰میلی‌لیتر نمونه آبی، (۶/۵ =pH، تنظیم شده با هیدروکلریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر) حاوی ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم (۱۰۰ میکروگرم بر لیتر) ، سپس25 میلی گرم نانو ذرات($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$) اصلاح شده در ظرف نمونه ریخته شد. پس از بستن در ظرف، به منظور پخش کردن نانو ذرات در فاز آبی، محتوی ظرف به مدت 6 دقیقه با استفاده از دستگاه ورتکس به شدت هم زده شد. بعد از گذشت این زمان، جاذب مغناطیسی با استفاده از آهن ربا جمع آوری شد. پس از دور ریختن فاز آبی، ۳۰ میکرولیتر حلال متانول شوینده به جاذب اضافه شد. به منظور واجذب کامل گونه‌های جذب شده، مخلوط جاذب و حلال شوینده به مدت ۵ دقیقه ورتکس شد. پس از جمع آوری جاذب به کمک آهن‌ربا، حدود ۱ میکرولیتر از حلال شوینده به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به منظور آنالیز ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم تزریق شد. فاز متحرک دستگاه کروماتوگرافی مایع با

کــــــــــــــــــــارایی بــــــــــــــــــــالا (بافرفسفات pH=5:استونیتریل ۷۰:۳۰(حجمی/حجمی) با سرعت جریان ۰/۸ میلی لیتر در دقیقه بود.



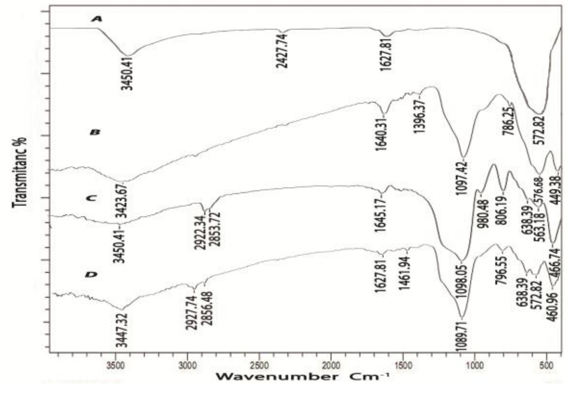
شکل (1)- مکانیسم سنتز نانو ذره و مراحل میکرواستخراج فاز جامد پخشی برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم

– آماده‌سازی نمونه‌های سرم خون و ادرار

نمونه‌های سرم خون و ادرار از افراد سالم جمع‌آوری شد. به منظور رسوب دادن پروتئین‌های سرم خون، ۳ میلی‌لیتر استونیتریل به ۱ میلی‌لیتر از هر نمونه اضافه شد. پس از سانتریفیوژ، فاز بالایی جمع‌آوری و با آب دو بار تقطیر رقیق شد. نمونه‌های ادرار پس از رقیق‌سازی و صاف کردن با استفاده از کاغذ صافی، در یخچال نگه‌داری شد.

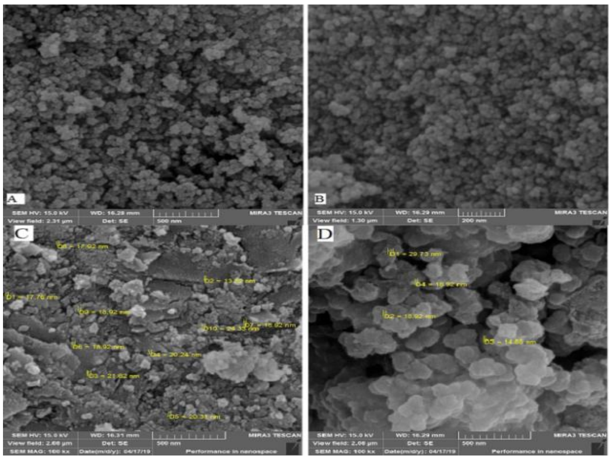
شناسایی نانو ذرات($(Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$

برای تایید ساختار شیمیایی و خاصیت مغناطیسی نانو ذرات($(Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$ از تکنیک FT-IR، SEM، EDX,TEM و XRD استفاده شد. درطیف FT-IR نانو ذره Fe_3O_4 نوار واقع در $۵۸۲cm^{-1}$ به ارتعاشات کششی Fe-O تعلق دارد و طیف ارتعاش OH در ناحیه cm^{-1} ۳۴۵۷ نشان داده شده است. شکل(2) در طیف $Fe_3O_4@SiO_2$که در شکل(2) نشان داده شده است . و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن مربوط به Si-O-Si به ترتیب در نوار های پهن واقع در $1220\ cm^{-1}$و ۱۰۹۷ به تعلق دارند. ارتعاش کششی متقارن Si-O و ارتعاش خمشی O-Si-O به ترتیب در cm^{-1} ۷۹۸و ۴۷۴ ظاهر شده اند. پیک ارتعاشی گروه سیلانول (Si-OH)cm^{-1} ۹۴۶ ظاهر شده است.این پیک ها نشان دهنده اصلاح سطح نانو ذره مغناطیسی با حضور سیلیس است. این نتایج مشابه نتایج گزارش شده در سایر مقالات است [64]. پیک مربوط به N-H در cm^{-1} ۳۴۵۰ ظاهر شده اند. با توجه به تصویر طیف Ft-IR که در شکل نشان داده شده است.میکروسکوپ الکترونی اسکن(SEM) نیز برای نشان دادن مورفولوژی سطح ، تخمین اندازه و ساختار هسته پوسته نانوذرات به دست آمده مورد استفاده قرار گرفت .(شکل(3) تصویر میکروسکوپ الکترونی(SEM) نانو ذرات سنتزی در هر مرحله را نشان می دهد.تصویر SEM نشان می دهد که شکل نانوسایز ذرات حدودا بین ۱۳/۵۲تا ۲۹/۷۲ نانومتر و تقریبا کروی است(شکل ۳-A,B) . واضح است که نانو ذرات به دلیل طبیعت مغناطیسی آنها جمع شده اند.



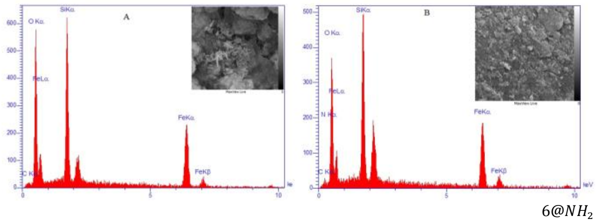
شکل (2)- طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی

شکل(۳)(C,D) تصویربرداری SEM نانو ذرات اصلاح شده که ساختار حفره ای و افزایش سطح نانوذرات را نشان داد. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می‌رود.(شکل (۴) طیف EDX نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$ و $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$ نشان می دهد. شکل(۴) عناصر Fe،C،Si وO نشان می دهد که نشان دهنده اصلاح سطح نانو ذره با ترکیب پلورونیک پی ۱۲۳ است. و شکل(۴B) علاوه بر عناصر فوق عنصر نیتروژن را نشان می دهد که نشان دهند گروه عاملی NH_2 در ساختار نانو ذره نهایی است.



شکل(۳) تصویر نانوذرات SEM

A: (Fe_3O_4) ،B: $(Fe_3O_4@SiO_2)$, C: $(Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$, D: $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$



شکل(۴) طیف پراش انرژی پرتو ایکس(EDX)برای نانو ذرات A: $(Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$, B: $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$

بهینه‌سازی روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم

انتخاب حلال شوینده: انتخاب حلال شوینده مناسب برای واجذب کامل گونه ها از سطح جاذب بسیار مهم است.قطبیت ، حلالیت گونه ها، سبز بودن حلال،ارزان ، در دسترس بودن و سازگاری با دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا در حلال شوینده از جمله مواردی هستند که باید در انتخاب حلال شوینده به آن ها توجه شود. حلال های مختلفی از جمله استونیتریل،استون، اتانول، متانول و آب به عنوان حلال شوینده استفاده شد. کارایی واجذب حلال ها در شرایط یکسان بررسی شدو متانول به عنوان بهترین حلال انتخاب شد.

طرح پلاکت – بارمن

روش پلاکت – بارمن یک ابزار قدرتمند در جستجوی سریع متغیرهای کلیدی و مهم در سیستم‌های چند متغیره می‌باشد به دلیل سادگی یکی از روش‌های بسیار مفید در مراحل اولیه فرآیند بهینه‌سازی است [۲۰]. از میان 7 متغیر مقدار جاذب، PH، قدرت یونی محلول آبی(غلظت سدیم کلرید درصد وزنی/حجمی)، غلظت سورفکتانت CTAB ، حجم حلال شوینده، زمان جذب و زمان واجذب، متغیرهای موثر بر کارایی استخراج با استفاده از طرح پلاکت – بارمن (PB)انتخاب غربال و توسط روش سطح پاسخ(RSM) طرح باکس-بنکن(BBD) بهینه شدند. پاسخ‌های به دست آمده با استفاده از نمودار پارتو مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت . نمودار پارتو بیانگر این واقعیت است که متغیرهای موثر بر پاسخ آزمایش عبارت است از مقدار جاذب، حجم حلال شوینده، PH، و زمان جذب نمونه آبی که از خط‌چین عمودی که نشان‌دهنده حدود اطمینان ۹۵ درصد است، عبور کرده‌اند. سه متغیر دیگر (قدرت یونی و زمان واجذب، غلظت سورفکتانت CTAB) بر پاسخ آزمایش اثر معنی‌داری ندارند. ممکن است هر متغیر اثر مثبت یا منفی بر پاسخ تجزیه‌ای نشان دهد. اثر مثبت به این معناست که با تغییر مقدار آن متغیر پاسخ تجزیه‌ای نیز افزایش می‌یابد. زمان

واجذب، غلظت سورفکتانت CTAB و قدرت یونی اثر مثبت ناچیزی در کارایی استخراج دارند. بنابراین این متغیرها برای انجام آزمایش‌های بعدی در سطح وسط ۵ دقیقه، زمان واجذب، غلظت سدیم کلرید =۰ درصد وزنی/ حجمی و غلظت سورفکتانتCTAB درسطح پایین نگه داشته شدند. به علت اثر منفی زمان واجذب بر کارایی استخراج مقدار این متغیر در سطح پایین (۵ دقیقه) حفظ شد

طرح باکس– بنکن

. طرح آزمایشی طرح باکس- بنکن با معادله پایین بیان می‌شود.

یک تکنیک چند متغیره درجه دوم مبتنی بر طرح فاکتوریال ناقص است و دارای کاربرده های گسترده ای در تعیین شرایط بهینه آزمایش می باشد..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 فوق و ۲۷ آزمایش طرح شد[۲۰]

$$N= 2K\ (K-1)\ +C_P$$

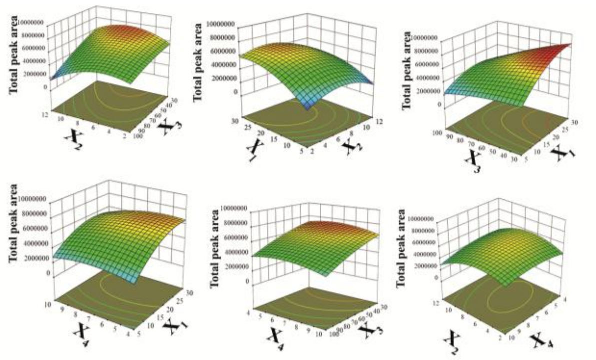
جدول (1)- آنالیز واریانس طرح باکس بنکن برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپیم .

متغیرها(منبع)	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-مقدار	p-مقدار	
مدل	8.835E+13	14	6.311E+12	31.27	< 0.0001	significant
مقدار جاذب (میلی گرم)- (X_1)	3.082E+13	1	3.082E+13	152.71	< 0.0001	
PH- (X_2)	2.314E+12	1	2.314E+12	11.47	0.0054	
حجم حلال شوینده (میکرولیتر)- (X_3)	2.874E+13	1	2.874E+13	142.40	< 0.0001	
زمان جذب (دقیقه)- (X_4)	1.098E+12	1	1.098E+12	5.44	0.0379	
X_1X_2	6.889E+11	1	6.889E+11	3.41	0.0894	
X_2X_3	2.016E+12	1	2.016E+12	9.99	0.0082	
X_2X_4	6.320E+11	1	6.320E+11	3.13	0.1022	
X_1X_3	3.133E+12	1	3.133E+12	15.52	0.0020	
X_1X_4	6.006E+11	1	6.006E+11	2.98	0.1101	
X_3X_4	1.225E+09	1	1.225E+09	0.0061	0.9392	
X_1^2	9.458E+12	1	9.458E+12	46.87	< 0.0001	
X_2^2	1.360E+13	1	1.360E+13	67.38	< 0.0001	
X_3^2	6.976E+11	1	6.976E+11	3.46	0.0877	
X_4^2	2.248E+12	1	2.248E+12	11.14	0.0059	
Residual	2.422E+12	12	2.018E+11			
Lack of Fit	2.049E+12	10	2.049E+11	1.10	0.5662	not significant
Pure Error	3.725E+11	2	1.862E+11			
Cor Total	9.077E+13	26				
ضریب تعیین -R^2	0.9733					
ضریب تعیین تصحیح	0.9422					
ضریب تعیین پیش بینی شده	0.8607					

در این معادله Nتعداد آزمایش ها، K تعداد متغیرها و Cp تعداد نقاط مرکزی را نشان می دهد.نتایج آزمایشات انجام شده به وسیله ای طرح باکس بنکن شامل سطح متغیرها، کد مربوط به آن‌ها، تعداد آزمایش‌های لازم و پاسخ به دست آمد. برای کاهش اثر متغیرهای غیر قابل کنترل، آزمایش‌ها به طور تصادفی انجام شد.بعد از شناسایی متغیرهای معنی‌دار در طرح پلاکت – بارمن ، طرح باکس بنکن چهار متغیره (مقدار جاذب، حجم حلال شوینده و زمان جذب و pH)، برای به دست آوردن شرایط بهینه استفاده شد.پاسخ‌های به دست آمده مرحله دوم بهینه و طراحی با استفاده از نمودار پارتو مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز واریانس طرح باکس بنکن در جدول (۱) گزارش شده است. مقدار P بیشتر از ۰/۰۵ نقص در برازش مدل(Lack of Fit) که برابر ۰/۵۶۶۲ ، نشان‌دهنده این واقعیت است که مدل طرح شده برای برازش داده‌های تجربی مناسب بوده است. همانطور که در جدول (۱) گزارش شده است، ضریب تعیین مدل طرح شده ۰/۹۷۳۳ است که نشان‌دهنده توانایی بالای مدل برای برازش داه‌های تجربی است. معادله چند جمله‌ای زیر ارتباط بین پاسخ تجزیه‌ای مجموع درصدمساحت پیک ها(Y) و متغیرهای معنی‌دار را نشان می‌دهد.

$$Y=-98.77\times10^{6}+13.72\times10^{6}X_2+6.68\times10^{5}X_1-5.92\times10^{4}X_3-12.87\times10^{6}X_4-8.5\times10^{3}X_1^2-2.95\times10^{2}X_3^2-6.4\times10^{4}X_2^2-7.2\times10^{4}X_4^2-6.64\times10^{3}X_1X_2-4.06\times10^{3}X_2X_3-2.022\times10^{3}X_1X_3-1.04\times10^{4}X_1X_4-2.65\times10^{4}X_2X_4-1.67\times10^{2}X_3X_4$$

برهم‌کنش بین متغیرها در نمودارهای سه بعدی شکل (5) نشان داده شده است.باتوجه به مقدار – p در جدول آنالیز و نمودارسه بعدی برهمکنش بین متغیر ها برهمکنش های مقدار جاذب و pH، زمان جذب و pH،مقدار جاذب و زمان جذب و حجم حلال شوینده و زمان جذب معنی دار نیست. و تنها برهمکنش مقدار جاذب و حجم حلال شوینده و برهمکنش حجم حلال شوینده وpH مقدار –p کمتری به دست آمده است و معنی دار هستند. نتایج تجربی به دست آمده به منظور بررسی توزیع نرمال مقادیر باقیمانده تجزیه و تحلیل شد. دید ضریب رگرسیون مدل خطی برازشR^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. بنابراین مقدار بالای R^2 خود مدرکی دیگر دال بر مناسب بودن مدل پیشنهادی (تجربی)استفاده شده در این مطالعه است.



شکل (۵)- نمودارهای سه بعدی در طرح باکس بنکن برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم . (X_1) مقدار جاذب (میلی‌گرم)، ، (X_2) PH (X_3) ،حجم حلال شوینده (میکرولیتر) و(X_4) زمان جذب (دقیقه)

برای انتخاب مقدار بهینه هر متغیر از تابع مطلوبیت استفاده شد. براساس نتایج به دست آمده بیشترین مقدار مجموع درصدمساحت پیک ها ۸۰/۲ و کمترین مقدار آن ۱۳/۶ است. بر این اساس، مطلوبیت ۱ برای بیشترین مقدار مجموع درصدمساحت پیک ها، صفر برای کمترین مقدار و ۰/۵ برای میانگین نتایج (۴۵/۴۳ درصد) تنظیم می‌شود. نتایج به دست آمده از نمودارهای تابع مطلوبیت نشان می‌دهد که با افزایش

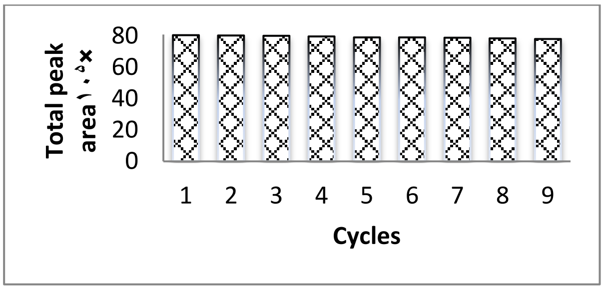
مقدار جاذب از ۵ تا ۳۰ میلی‌گرم کارایی استخراج نیز افزایش یافته است. ۲۵ گرم جاذب بهترین مقدار جاذب به دست آمد.

اثر حجم حلال شوینده بر کارایی استخراج در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ میکرولیتر بررسی شد. نتایج (شکل۵) نشان‌دهنده افزایش پاسخ تجزیه‌ای تا حجم ۳۰ میکرولیتر از حلال شوینده است.

تغییرات پاسخ تجزیه‌ای با تغییر زمان واجذب نیز نشان داده شده است. با افزایش زمان واجذب کارایی استخراج افزایش یافته است و بیشترین پاسخ تجزیه‌ای در زمان ۶ دقیقه به دست آمده است.تغییرات پاسخ تجزیه ای با تغییرات pH از ۲ تا ۱۲ را نشان می دهد. با افزایش pH تا محدوده خنثی شدن کارایی استخراج افزایش یافته است و از محدوده خنثی با افزایش pH و ناحیه بازی کاهش پاسخ تجزیه ای نشان می دهد و بیشترین پاسخ تجزیه ای در pH=۶/۵ به دست آمده است.نمودارهای تابع مطلوبیت نشان داد که رسیدن به مطلوبیت یک و بیشترین مجموع درصدمساحت پیک ها (۸۵/۵) هنگام استفاده از ۲۵ میلی‌گرم از جاذب، ۳۰ میکرولیتر از حلال شوینده، pH= ۶/۵ و زمان واجذب ۶ دقیقه به دست آمده است. 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 بازیابی به دست آمده نشان‌دهنده انطباق بین داده‌های تئوری و تجربی با خطایی کمتر از ۴/۳ درصد بود.

بررسی استفاده مجدد از جاذب ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)

به منظور بررسی استفاده مجدد از جاذب ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)، بعد از انجام یکبار استخراج، جاذب با استفاده از آهن‌ربا جمع‌آوری شد و پس از شستشو با متانول، بار دیگر در فرآیند استخراج مورد استفاده قرار گرفت. نتایج گزارش شده در شکل (۶) نشان می‌دهد که کارایی نانو ذرات تا 9 بار کاهش چندانی نداشته است.



شکل (۶)- بررسی استفاده مجدد از جاذب نانو ذره مغناطیسی ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)

محاسبه ظرفیت جذب نانو ذرات مغناطیسی ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)

ظرفیت جذب به صورت مقدار گونه جذب شده بر گرم جاذب گزارش می‌شود و یک ویژگی مهم در ارزیابی جاذب بکار رفته در میکرواستخراج فاز جامد پخشی است. به منظور بررسی ظرفیت جذب نانو ذرات ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)،ازمحلول استاندارد۲۰۰ میلی‌گرم بر لیترمتوکاربامول، فنوبروفن کلسیم، ایبوبروفن، وکلونازپم استفاده شد.ظرفیت جذب برای متوکاربامول، فنوبروفن کلسیم، ایبوبروفن، و کلونازپم به ترتیب ۷۰/۳۶، ۹۲/۶۸، ۴۵/۷۵ و ۷۳/۵۴میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. ظرفیت جذب بیشتر جاذب مطرح شده در این پژوهش به مساحت سطح بالای نانو ذره مغناطیس و ساختار متخلخل آن مرتبط است.

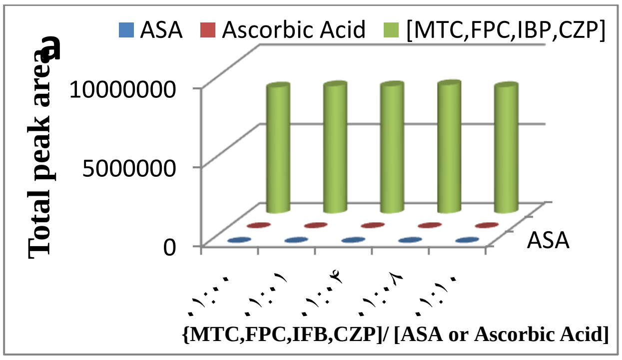
بررسی گزینش‌پذیری جاذب ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)

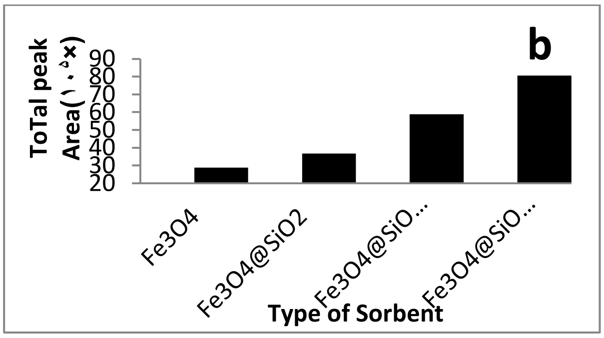
به طور معمول استیل سالیسیلیک اسید(آسپیرین) وآسکوربیک اسید به همراه ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم در نمونه‌های زیستی یافت می‌شوند. ممکن است در طول فرآیند استخراج، آسکوربیک اسید و آسپیرین برای جذب

شدن بر سطح جاذب با گونه‌های موردنظر رقابت کند و این امر سبب کاهش کارایی استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپام شود. به منظور بررسی گزینش‌پذیری جاذب ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)، میکرواستخراج فاز جامد پخشی به کمک ورتکس بر روی نمونه‌های آبی که نسبت غلظت ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم به آسکوربیک اسید و آسپرین ۱:۰ تا ۱:۱۰ بود، اعمال شد.نتایج گزارش شده در شکل (۷ (a)) حاکی از آن است که حضور آسپیرین و آسکوربیک اسید تغییری در کارایی استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم ایجاد نمی‌کند. کارایی استخراج ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)برای استخراج ایبوبروفن،فنوبروفن کلسیم،متوکاربامول و کلونازپم با نانو ذرات(Fe_3O_4)،$Fe_3O_4@SiO_2$، $Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6$مقایسه شد. نتایج شکل (۷ (b)) نشان می‌دهد زمانی که ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2$)به عنوان جاذب استفاده شد، کارایی استخراج افزایش یافته است. تفاوت در کارایی استخراج ممکن است به دلیل تفاوت در گروه‌های عاملی،افزایش سطح جاذب و حفره‌های ویژه سطح نانو ذره مغناطیسی اصلاح شده باشد.

ارزیابی میکرواستخراج فاز جامد پخشی برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم

برای ارزیابی روش مطرح شده در این پژوهش، ارقام شایستگی از قبیل گستره خطی، حد تشخیص، حد کمی، فاکتور غنی‌سازی و دقت محاسبه شد. منحنی‌های کالیبراسیون در ۱۰ سطح غلظتی رسم شدند. نتایج به دست آمده در جدول (۲) گزارش شده است.





شکل (۷)- (a) بررسی گزینش پذیری نانو ذره سنتزی (b) بررسی اثر انواع جاذب

میزان بازیابی ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و

جدول (۲)- ارقام شایستگی روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی به کمک ورتکس(گردابی) برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم .

پارامتر	گستره خطی [الف]	حد تشخیص [الف]	حد کمی [الف]	ضریب تعیین (R^2)	انحراف استاندارد نسبی تکرارپذیری (دقت در یک روز) (n=5)	انحراف استاندارد نسبی تکثیرپذیری (دقت در بین روز) (n=۳)
متوکاربامول	۱–۸۰۰	۰/۳۲	۱/۰۸	۰/۹۹۷۶	۳/۲	۴/۸
فنوبروفن کلسیم	۰/۱–۵۰۰	۰/۰۷۵	۰/۲۵	۰/۹۹۹۸	۲/۴	۳/۶
ایبوبروفن	۱–۶۰۰	۰/۲۷	۰/۹	۰/۹۹۵۱	۳/۸	۵/۱
کلونازپم	۰/۱–۶۰۰	۰/۰۶۲	۰/۲۱	۰/۹۹۹۶	۲/۹	۳/۲

کلونازپم به روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی با افزودن غلظت‌های مختلفی از محلول استاندارد ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم به نمونه‌های ادرار، سرم خون و

مقایسه روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی برای استخراج متوکاربامول ، فنوبروفن کلسیم، ایبوبروفن و کلونازپم با سایر روش‌ها

در جدول (۴) مقادیر گستره خطی، حد تشخیص، ضریب تعیین،

جدول (۳) درصد بازیابی متوکاربامول ، فنوبروفن کلسیم، ایبوبروفن و کلونازپم از سرم خون ، ادرار و آب

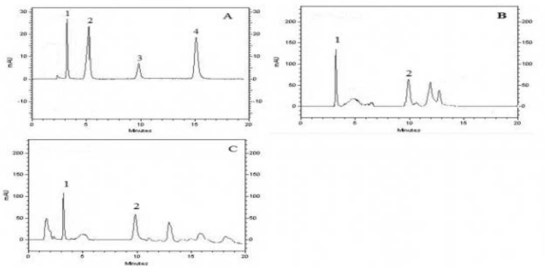
نمونه	گونه	مقدار یافت شده [الف]	درصد بازیابی(درصد انحراف نسبی) غلظت های اضافه شده [الف]		
			۱۰	۱۰۰	۳۰۰
خون	متوکاربامول	۱۵/۸	۹۸/۷(۳/۳)	۱۰۱/۳(۳/۳)	۱۰۲/۵(۲/۹)
	فنوبروفن کلسیم	–	۹۶/۹(۲/۵)	۹۷/۱(۴/۱)	۹۵/۴(۳/۸)
	ایبوبروفن	۲۶/۵۵	۹۹/۳(۴/۱)	۱۰۰/۶(۳/۲)	۱۰۳/۷(۲/۲)
	کلونازپم	–	۹۸/۷(۲/۸)	۹۶/۸(۲/۳)	۹۴/۸(۲/۷)
ادرار	متوکاربامول	۱۹/۲	۱۰۳/۳(۳/۷)	۱۰۰/۷(۴/۱)	۹۸/۶(۲/۸)
	فنوبروفن کلسیم	–	۹۴/۸(۳/۰)	۹۵/۳(۳/۱)	۹۷/۵(5/1)
	ایبوبروفن	۳۲/۶۸	۱۰۳/۶(۴/۲)	۱۰۱/۴(۳/۳)	۱۰۵/۲(۳/۳)
	کلونازپم	–	۹۵/۹(۲/۱)	۹۷/۲(۳/۴)	۱۰۰/۷(۲/۷)
آب	متوکاربامول	–	۹۷/۳(۳/۷)	۱۰۲/۳(۲/۸)	۹۴/۴(۲/۶)
	فنوبروفن کلسیم	–	۹۷/۳(۲/۹)	۹۶/۸(۳/۳)	۹۸/۹(۳/۵)
	ایبوبروفن	–	۹۴/۳(۲/۳)	۹۸/۹(۴/۲)	۹۹/۲(۲/۶)
	کلونازپم	–	۹۸/۴(۲/۵)	۹۴/۶(۳/۶)	۹۹/۶(۴/۶)

آب آماده شده، ارزیابی شد. برای محاسبه در جدول (۳) درصد بازیابی ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم در سه سطح غلظتی ۱۰، ۱۰۰ و ۳۰۰میکروگرم بر لیتر گزارش شده است.درصد بازیابی بیش از ۹۴/۳ درصد ترکیبات نام‌برده می‌باشد.کروماتوگرام نمونه سرم خون، ادرار و آب پس از اعمال روش مطرح شده نشان داده شده است شکل(۸). همانطور که مشاهده می‌شود پیک متوکاربامول، فنوبروفن کلسیم، ایبوبروفن و کلونازپم به ترتیب در زمان‌های بازداری 3/2، 5/5، ۸ /۹ و ۱۵/۲دقیقه با تفکیک قابل قبول و بدون هیچ‌گونه تداخلی ظاهر شده است. در نمونه ادرار، سرم خون به ترتیب متوکاربامول و ایبوبروفن تشخیص داده شد.در نمونه آبی هیچ کدام از گونه ها مشاهده نگردید.

درصد بازیابی، انحراف استاندارد نسبی و ظرفیت جذب روش میکروکروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا کوپل شده با طیف سنجی جرمی/جرمی [۲]، الکترود کربن خمیری اصلاح شده مونتموریلونیت کلسیم [۸]، استخراج فاز جامد با استفاده از جاذب پلیمری مشبک مولکولی چند نمونه ای [۵]، کروماتوگرافی گازی الکترونی یونیزاسیون طیف سنجی جرمی [68]، و اسپکتروفتومتری و فلوریمتریک [69] برای استخراج متوکاربامول ، فنوبروفن کلسیم، ایبوبروفن و کلونازپم گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ارقام شایستگی روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی مشابه و یا بهتر از سایر روش‌های گزارش شده است.

جدول (٤)- مقایسه روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی برای استخراج ایبوبروفن، فنوبروفن کلسیم، متوکاربامول و کلونازپم با سایر روش‌ها

پارامتر	مرجع(2)	مرجع(۸)	مرجع(۵)	مرجع(۲۷)	مرجع(۳۰)	روش مطرح شده
گستره خطی	۰/۳۱-۲۱/۷ میکرو گرم بر لیتر	$۱×۱۰^{-۸}$-$۳×۱۰^{-۶}$ مول بر لیتر	------	۲/۵-۱۰۰ میکرو گرم بر لیتر	۰/۳۱۶-۳/۱۶ میکرو گرم بر لیتر	۰/۱-۵۰۰میکرو گرم بر لیتر
حد تشخیص LOD	۰/۲۵ میکرو گرم بر لیتر	$۳×۱۰^{-۹}$ مول بر لیتر	۱ میکرو گرم بر لیتر	۰/۵۸	۰/۱۳	۰/۰۶۲-۰/۳۲ میکرو گرم بر لیتر
حد کمی LOQ	۰/۵ میکرو گرم بر لیتر	$۱×۱۰^{-۸}$ مول بر لیتر	۳/۳۳ میکرو گرم بر لیتر	۱/۷۵	-----	۰/۲۵-۱/۰۸ میکرو گرم بر لیتر
ضریب تعیین	۰/۹۹۵۰	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸۷	۰/۹۸	۰/۹۹۵۱<
درصد بازیابی		۹۹/۴<	۹۷<		۹۴/۴>	۹۴/۳<
درصد انحراف استاندارد نسبی	۵/۲>	۱/۵	۴/۲	۲/۴-۳/۷	۵/۴۲	٤/٦>



شکل (۸) کروماتوگرام‌های به دست آمده از (A) محلول استاندارد، (B) ادرار و (C) سرم خون پس از اعمال روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی.۱- متوکاربامول(MTC) ۲- فنوبروفن کلسیم(FPC)۳- ایبوبروفن(IBP) ٤- کلونازپم(CZP) . شرایط استخراج: مقدار جاذب: 25میلی‌گرم؛ حجم حلال شوینده: 30 میکرولیتر؛ زمان واجذب: 5 دقیقه؛ زمان جذب: 6 دقیقه؛ PH=6/5.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو ذرات $(Fe_3O_4@SiO_2@Kit-6@NH_2)$ در روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی برای اندازه‌گیری و پیش‌تغلیظ متوکاربامول ، فنوبروفن کلسیم، ایبوبروفن و کلونازپم از نمونه های ادرار و سرم خون بکار رفت. با استفاده از نرم افزار مینی تب و روش سطح پاسخ بر اساس طرح پلاکت- بارمن ابتداد پارمتر های بهینه سازی غربال گردید و سپس با طرح باکس –بنکن آزمایش طراحی و بهینه سازی گردید.روش مطرح شده سریع، ساده و گزینش‌پذیر است. اندازه‌گیری ترکیبات موردنظر بدون مزاحمت آسکوربیک اسید انجام شد. علاوه بر این از متانول به عنوان حلال‌های سبز و ارزان به جای حلال‌های آلی سمی که معمولا در مرحله واجذب بکار می‌روند، استفاده شد.روش فوق برای اندازه گیری داروها در سه نمونه خون،ادرا و آب بکار برده شد.که دارای تکرار پذیری، تکثیر پذیر و درصد بازیابی بسیار خوب نسبت به بعضی از روش های مطرح شده می باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه لرستان و دانشگاه علوم پزشکی که حمایت مادی و معنوی از پروژهش فوق داشته اند کمال تشکر و قدر دانی دارند.

منابع

[10] Baker, D,R.; Kasprzyk-Hordern B., Multi-residue determination of the sorption of illicit drugs and pharmaceuticals to wastewater suspended particulate matter using pressurised liquid extraction, solid phase extraction and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry,J,Chromatogr,A. 2011,1218:7901–7913
[11] Pujadas, M.; Pichini, S.; Civit, E.; Santamarina, E.; Perez, K.; De la Torre, R., A simplereliable procedure for the determination of psychoactive drugs in oral fluidby gas chromatography-mass spectrometry, *J, Pharm, Biomed, Anal*. 2007, 44: 594
[12] Chaichi, M,J.; Alijanpour, S,O., A new chemiluminescence method for determi-nation of clonazepam and diazepam based on 1-Ethyl-3-MethylimidazoliumEthylsulfate/copper as catalyst, *Spectrochim, Acta A*. 2014,118: 36
[13] Murillo, J, A.; Alañón, M, A.; F Robles, S., Rapid simultaneous determination of four nonsteroidal anti-inflammatory drugs by means of derivative nonlinear variable-angle synchronous fluorescence spectrometry, *Appl Spectrosc*. 2010, 64: 949-55
[14] Hosseiny Davarani, S,S.; Pourahadi, A.; Nojavan, S.; Hossein Banitaba M.; Nasiri-Aghdam,M., Electro membrane extraction of sodium diclofenac as an acidic compound from wastewater, urine, bovine milk, and plasma samples and quantification by high-performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*. 2012, 722: 55– 62
[15] Purnachand, D,; Veerareddy, A.; Ramadevi, B.; Madhusudhanreddy, B.; Development and Validation of Stability Indicating RP-HPLC Method for Determination of Related Substances in Fenoprofen Calcium, *J, Chem, Pharm, Res*. 2016, 8 : 251-259
[16] Goyal, R,N.; Gupta, V,K.; Chatterjee, S.; Electrochemical oxidation of 2_,3_-dideoxyadenosine at pyrolytic graphite electrode, *Electrochim, Acta*. 2008,53: 5354
[17] Zhao, Y, G.; Chen, X,-H.; Pan, S, D.; Zhu, H.; Shen, H, Y.; Jin, M, C., Simultaneous analysis of eight phenolic environmental estrogens in blood using dispersive micro-solid-phase extraction combined with ultra-fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*. 2013,115:787
[18] Robinson, P,J.; Dunnill, P.; Lilly, M,D.; The properties of magnetic supports in relation to immobilized enzyme reactors, *Biotechnol, Bioeng*. 1973,15: 603
[19] Tahmasebi, E.; Yamini, Y.; Seidi, S.; Rezazadeh, M., Extraction of three nitrophenols using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles based on anion exchange process. *J, Chromatogr, A*.2013, 1314: 15-23
[20] Ferreira, S,L,C.; Bruns, R.; Ferreira, H.; Matos, G.; David, J.; Brandao, G., Box-Behnken design: An
[1] Payán M,R;, López, M,Á,B; Fernández-Torres ,R,, M,C, Mochón, J,L, Gómez Ariza, Application of hollow fiber-based liquid-phase microextraction (HF-LPME) for the determination of acidic pharmaceuticals in wastewaters, *Talanta* . 2010, 82: 854-858
[2] Zoltán M.; Balázs B.; Jen˝o Fekete., Simultaneous determination of ten nonsteroidal anti-inflammatorydrugs from drinking water, surface water and wastewater using microUHPLC-MS/MS with on-line SPE system, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2018, 160: 99–108
[3] Furutani, K.; Aihara, T.; Nakamura, E.; Tanaka, S.; Ichikawa, A.; Ohtsu, H.; Okabe, S., Crucial role of histamine for regulation of gastric acid secretion ascertained by histidine decarboxylase-knockout mice, *J, Pharmacol, Exp, Therap*. 2003, 307: 331-8
[4] Marwa, E.; Mohamed, Eman Y,Z.; Frag, Abla A.; Hathoot, Essam A.; Shalaby, Spectrophotometric determination of fenoprofen calcium drug in pure and pharmaceutical preparations, Spectroscopic characterization of the charge transfer solid complexes, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2018 ,189:357-365
[5] Lawrence, Mzukisi, M.; Luke, C, Determination of ibuprofen, naproxen and diclofenac in aqueoussamples using a multi-template molecularly imprinted polymer asselective adsorbent for solid-phase extraction, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2016,128: 210–215
[6] Samaras, V,G.; Thomaidis, N,S.; Stasinakis, A,S.; Lekkas, T,D., An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal, Bioanal, Chem*. 2011, 399: 2549–2561
[7] Cowen, P,J.; Green, A,R.; Nutt, D,J., Ethyl beta-carboline carboxylate lowers seizurethreshold and antagonizes flurazepam-induced sedation in rats, Nature. 1981, 290: 54-62
[8] Salem, A,A.; Barsoum, B,N.; Izake, E,L., Determination of bromazepam and clon-azepam in pure and pharmaceutical dosage forms using chloranil as a chargetransfer complexing agent, *Anal, Letters*. 2002,35 : 1631
[9] Salem, A,A.; Barsoum, B,N.; Izake, E,L.; Spectrophotometric and fluorimetricdetermination of diazepam, bromazepam and clonazepam in pharmaceuticaland urine samples, *Spectrochim, Acta*. 2004,60:771

alternative for the optimization of analytical methods, *Anal, Chim, Acta*. 2007,597: 179-186

[21] Asgharinezhad, A,A.; Mollazadeh, N.; Ebrahimzadeh, H., Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phaseextraction as a novel technique for coextraction of acidic and basicdrugs from biological fluids and waste water, *Journal of Chromatography A.* 2014,1338: 1–8
[22] Yomna, A.; Salem, M, E.; Hammouda, A., Application of Derivative Emission Fluorescence Spectroscopy for Determination of Ibuprofen and Phenylephrine Simultaneously inTablets and Biological Fluid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* . 2019, 210: 387-397
[23] Laing,r,p,;Yao,G,HFan,L,X;Qiu,J,D, Magnetic Fe_3O_4@Au composite enhanced surface plasmon resonance for Anal, *chim,Acta*, 2013,737: 22-28
[24] Gye Seok, A.; Jin Soon, Han.; Jae Rok, S.; Dong Ho, C., In situ synthesis of Fe_3O_4@SiO_2 core–shell nanoparticles via surface treatment, *Ceramics International, Ceramics International* 2018, 44: 11
[25] Kleitz, F.; Choi, S,H.; Ryoo, R., Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorodsand carbon nanotubes, *Chem, Commun*, 2003,17: 2136–2137

[26] Amin, R.; Khorshidi, A.; Fallah A.; Shojaei,S.; Rezaei, M, Faramarzi, A., Immobilization of laccase on modified Fe3O4@SiO@Kit-6 magnetite nanoparticles for enhanced delignification of olive pomace bio-waste, International, *Journal of Biological Macromolecules*. 2018,114,106–113
[27] Waraksa, E.; Wójtowicz-Zawadka, M.; Kwiatkowska, D.; Jarek, A.; Simultaneous determination of ibuprofen and its metabolites in complex equine urine matrices by GC-EI-MS in excretion study in view of doping control, *J. Pharmaceutical, Biomedical Analysis*. 2018,152: 279–288
[28] Wang, Z.; Zhao, X.; Xu , X.; Lijie W., Deming Dong, An absorbing microwave micro-solid-phase extraction device used in non-polar solvent microwave-assisted extraction for the determination of organophosphorus pesticides, *Analytica Chimica Acta*. 2013,760: 60– 68
[29] Ho Y,S.; Malarvizhi, R.; Sulochana, N., Equilibrium isotherm studies of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Delonix regia pods, Journal of environmental protection science. 2009, 3 : 111-6
[۳۰] Wang, S.; Wang, K.; Dai, C.; Shi, H.; Li, J., Adsorption of Pb^{2+}on amino-functionalized core- shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite, *Chem, Eng*, J. 2015,262: 897–903

Simultaneous *determination* of acidic and basic drugs using Magnetic nanoparticles based Vortex Assisted dispersive micro-solid-phase extraction a novel technique from biological fluids and waste water

Sabah Shiri[a,b], Kamal Alizadeh[a*], Naser Abbasi[b 3]

[a] *Kamal Alizadeh, Ph.D., Department of Chemistry, Lorestan University, Khorramabad, Iran,*

[b] *Biotechnology and Medicinal Plants Research Center, Medical School, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran*

Abstract:

In this study, a novel, simple, fast, green and sensitive method was developed to simultaneous determination acid and basic drug in biological and wastewater samples. The above method is introduced by using magnetic nanoparticles based on Vortex-Assisted Dispersive Micro-Solid Phase Extraction of and then identification with high-performance liquid chromatography-uv detector. The magnetic nanoparticle ($Fe_3O_4@SiO_2@Kit\text{-}6@NH_2$) has been used as available and efficient sorbent for the extraction of acid and basic drugs (ibuprofen, calcium phenoprofen, Methocarbamol, and clonazepam). The magnetic nanoparticle was characterized by diverse characterization techniques.The effects of various parameters in the V-D-μ-SPE method were completely studied through the design of the BBB-based response method and the utility function. The highest extraction rate was obtained under optimum conditions: pH, absorbance, absorption time, 10% w / v salt concentration in the sample solution, CTAB solution concentration, and solvent volume were reached. Using the optimum conditions, the detection limit and calibration curve in the linear range were obtained in the range of 0.062 - 0.32 $\mu g.L^{-1}$ and 0.1- 800$\mu g.L^{-1}$, respectively. Its linear correlation was $R^2>0.9951$. The relative standard deviation (n = 5) was between 2.4-3.8 and 3.2-5.1 finally, this method was simply used to determine and extract target analytes in human, plasma, urine and west water. The recovery was more than 94.3%

Keywords: Vortex-Assisted Dispersive Micro-Solid Phase Extraction; magnetic nanoparticle; HPLC metocarbamol; clonazepam;

*Corresponding author: alizadehkam@yahoo.com

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

حفاظت استیل از خوردگی درمحلول سدیم کلرید خورنده ۳.۵ ٪ با استفاده از ترکیب کارمیوزین به عنوان یک بازدارنده سبز

نازیلا خرم مسلک[۱] ، سید مسعود سید احمدیان[۱] ، خلیل فرهادی *[۲]

[۱]ساختمان شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی اذربایجان، تبریز، ایران.
[۲]ساختمان شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

چکیده

اثر بازدارندگی از خوردگی ترکیب کارمیوزین بر سطح استیل در محیط ۳.۵ ٪ سدیم کلرید با روشهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد بررسی قرار گرفت.منحنی های پلاریزاسیون نشان می دهند که کارمیوزین به عنوان یک بازدارنده مختلط عمل میکند. فرایند جذب بازدارنده بر سطح استیل از ایزوترم لانگموییر تبعیت میکند، پارامترهای ترمودینامیکی (K_{ads}, ΔG^0)قابل محاسبه بوده و نشان دهنده جذب شیمیایی این بازدارنده میباشند.ضریب بازدارندگی از خوردگی فیلم کارمیوزین تشکیل شده بر سطح استیل در شرایط بهینه شده ازمایش برابر با 96.91% بوده و انرژی گیبس استاندارد 35.351 kJ/mol بدست می اید که نشان دهنده مکانیسم جذب شیمیایی می باشد.

واژه های کلیدی: *خوردگی، بازدارنده، کارمیوزین، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی*

مقدمه

استیل الیاژی است که به وفور در صنعت بویژه صنعت ساخت و ساز مورد استفاده قرار میگیرد اما قابلیت ان برای خوردگی در محیط های مرطوب و سرعت انحلال نسبتا بالای ان در محیط های خورنده، موانع اصلی برای استفاده گسترده تر از ان می باشند[1] . هر چند استیل یک الیاژ نسبتا مقاوم است اما در محیط خورنده حاوی سدیم کلرید دچار خوردگی شده و اسیب های جدی به این الیاژ وارد میشود. بنابراین ترکیبات مختلفی برای جلوگیری ازخوردگی این الیاژ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. امین

ایمیل نویسنده مسئول: khalil.farhadi@yahoo.com ; kh.farhadi@urmia.ac.ir

ها، مشتقات ازولها و ترکیبات الی مرکاپتو، به عنوان ترکیبات مطلوبی برای حفاظت استیل از خوردگی معرفی شده اند[2] . به طور کلی این بازدارنده ها دارای هترو اتمهایی مانند سولفور، نیتروژن، فسفر و اکسیژن به همراه حلقه های اروماتیک می باشند که به عنوان مراکز اصلی جذب ترکیب و تشکیل فیلمی متراکم بر سطح فلز عمل کرده و به مانند یک سد سطح فلز را بلاک نموده و مانع از رسیدن گونه های خورنده به سطح فلزشده و در نهایت باعث کاهش سرعت خوردگی میشوند.[3]

هدف از این تحقیق، بررسی امکان حفاظت از استیل در محیط خورنده سدیم کلرید با استفاده از ترکیب کارمیوزین به عنوان یک بازدارنده خوردگی سبز می باشد. کارمیوزین ($C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$)یک ترکیب پودری غیر سمی بوده که در صنعت غذایی به عنوان رنگ غذای قرمز مایل به خرمایی مورد استفاده قرار می گیرد. این ترکیب عضو گروه ازودی ها بوده و در ساختار ان ، دو اتم نیتروژن، سه اتم گوگرد و هفت اتم اکسیژن و حلقه های اروماتیک وجود دارد که می توانند به عنوان مراکز اصلی جذب این ترکیب بر سطح فلز مورد توجه باشند. [۴]

بخش تجربی

در مرحله اول ورقه های استیل را با کاغذهای سنباده ای با درجات مختلف، تمیز و صیقلی نموده و با اب فراوان شستشو می دهیم. در ادامه با اب دیونیزه شسته و به مدت پانزده دقیقه درون محلول استن دردستگاه التراسونیک قرار می دهیم تا سطح ورقه استیل کاملا تمیز شود. محلولهای مختلفی که نسبت به سدیم کلرید ۳.۵ درصد بوده و شامل غلظتهای متفاوتی از کارمیوزین میباشند را با استفاده از اب دیونیزه تهیه میکنیم در حالیکه محلول سدیم کلرید بدون حضور کارمیوزین به عنوان محلول شاهد مورد استفاده قرار می گیرد. مساحت مشخصی از ورقه های استیل اماده شده ،به عنوان الکترود کار در تماس با این محلولها قرار می-گیرد. اندازه گیریهای پلاریزاسیون تافلی و امپدانس الکتروشیمیایی ۸ و ۲۴ ساعت بعد از غوطه وری الکترود کار در محلول و در دمای ازمایشگاه انجام می شود. در اندازه گیری تافلی محدوده روبش پتانسیل از $E_{ocp} - 1$ mv تا $E_{ocp} + 1$ mv و سرعت اسکن 1 $mv.s^{-1}$ می باشد. در روش امپدانس الکتروشیمیایی ولتاژ تحریک اعمالی 1 mv می باشد. از نرم افزارهای Zview و Sigmaplot برای فیت داده ها استفاده می شود.

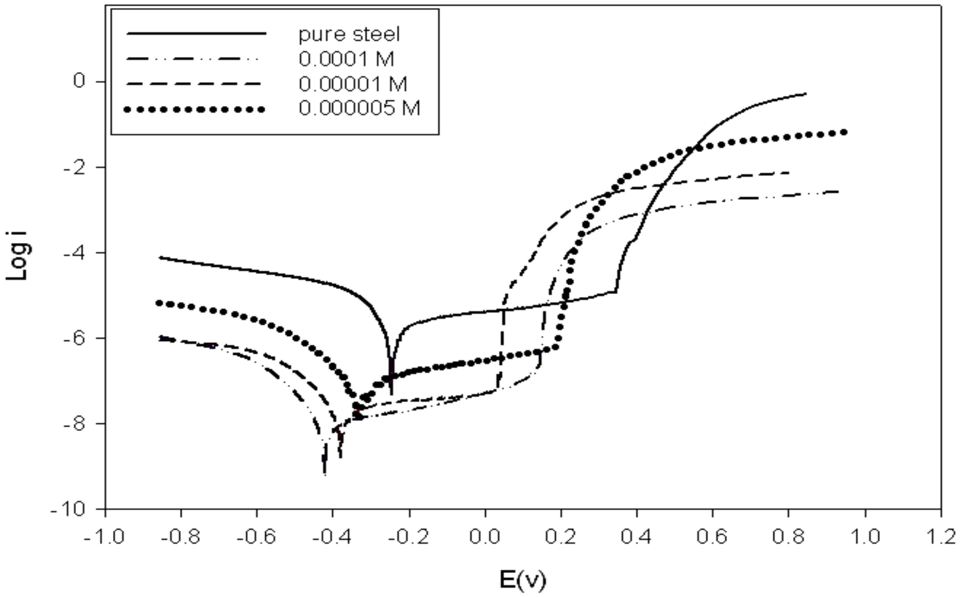
نتایج و بحث

مطالعات پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

شکل.۱ منحنی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک الکترود کار را ۸ ساعت بعد از غوطه وری الکترود استیل در محلولهای ۳.۵ درصد سدیم کلرید بدون حضور و با حضور غلظتهای مختلف بازدارنده کارمیوزین نشان می دهد. واکنش اندی شامل انحلال اهن و واکنش کاتدی شامل احیای اکسیژن محلول می باشد. با توجه به شکل ، مشاهده می شود که در حضور بازدارنده کارمیوزین، پتانسیل خوردگی الکترود به سمت مقادیر منفی شیفت پیدا کرده است و سرعت خوردگی به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته است. پس می توان نتیجه گرفت که تشکیل پوشش کارمیوزین بر سطح استیل به طور موثری از انجام واکنشهای اندی و کاتدی جلوگیری نموده و سرعت انحلال فلز را کاهش داده است.

با استفاده از منحنی های تافلی مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) ، شدت جریان خوردگی(I_{corr}) ، شیبهای اندی و کاتدی تافل (β_a, β_c)، مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، سرعت خوردگی (CR) و ضریب بازدارندگی (η) هشت ساعت بعد از غوطه وری الکترود در محلول، بدست امد و نتایج در جدول ۱. نشان داده شده است. با توجه به داده های جدول می توان نتیجه گرفت که بازدارنده کارمیوزین به عنوان یک بازدارنده مختلط عمل نموده و با جذب

شدن بر سطح استیل سرعت هر دو واکنش اندی و کاتدی را کاهش داده است. با توجه به جدول ، می توان مشاهده کرد که برای الکترود غوطه ور شده در محلول 10^{-4} مولار کارمیوزین، مقدار ضریب بازدارندگی در شرایط بهینه برابر با 96.91% می باشد که تایید کننده محافظت بسیار خوب الکترود استیل در برابر خوردگی در حضور این بازدارنده می باشد.



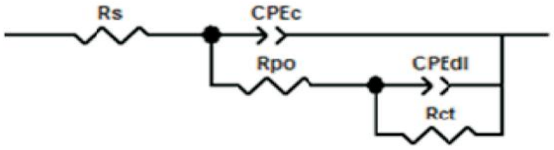
شکل ۱. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای الکترود استیل غوطه ور در محلول ۳.۵٪ سدیم کلرید در عدم حضور و حضور غلظتهای مختلف بازدارنده کارمیوزین ۸ ساعت بعد از غوطه وری در محلول

C (M)	Ecorr (mV/SCE)	Icorr (A cm^{-2})	bc (mV dec^{-1})	ba (mV dec^{-1})	CR (mm y^{-1})	Rp(Ω)	η (%)
Blank	-252	1.12×10^{-7}	552	417	2.62×10^{-3}	89.35×10^{7}	......
10^{-4}	-422	3.45×10^{-9}	737	657	8.27×10^{-5}	43.73×10^{9}	96.91
10^{-5}	-385	8.34×10^{-9}	617	619	2.01×10^{-5}	15.91×10^{9}	92.55
5×10^{-6}	-340	2.83×10^{-8}	594	513	6.79×10^{-4}	45.86×10^{8}	74.73

جدول. ۱. داده های حاصل از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای الکترود استیل غوطه ور در محلول ۳.۵٪ سدیم کلرید در عدم حضور و حضور غلظتهای مختلف بازدارنده کارمیوزین ۸ ساعت بعد از غوطه وری در محلول

مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

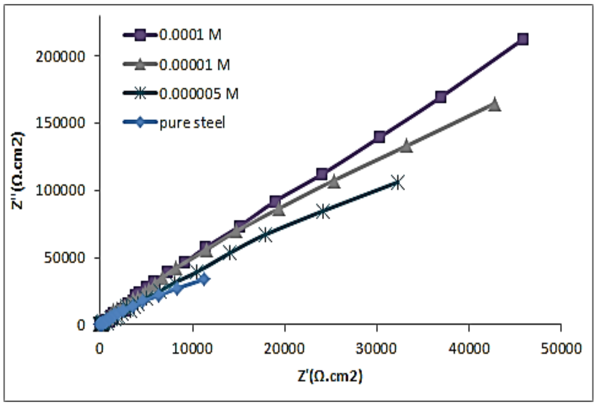
اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) می تواند به عنوان یک روش سریع و اسان برای بررسی ویژگیهای حفاظتی بازدارنده های الی درحفاظت از خوردگی سطوح فلزات بکار رود [5] . در این مطالعه علاوه بر روش پلاریزاسیون تافلی روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای بررسی اثر حفاظتی بازدارنده فیلم کارمیوزین بر سطح الکترود استیل بکار میرود. منحنی های نایکوییست ، بد و فاز بد به دست امده برای الکترود استیل غوطه ور شده در محلول ۳.۵ ٪ سدیم کلرید حاوی غلظتهای مشخصی از بازدارنده کارمیوزین ۲۴ ساعت بعد از غوطه وری، در شکل۲. نشان داده شده است. داده های امپدانسی با کمک مدار معادل ارایه شده در شکل.۳ بدست می ایند. در این مدار Rs مقاومت الکترولیت، CPEc عنصر فاز ثابت خازن پوشش، R p مقاومت پوشش، CPEp عنصر فاز ثابت خازن لایه دوگانه الکتریکی و R_{ct} مقاومت انتقال بار می باشد که به فرایند خوردگی فلز در زیر حفره ها ی پوشش نسبت داده می شود. با توجه به شکل .۲. می توان مشاهده نمود که قطر نیم دایره های نایکوییست به ازای غلظت 10^{-4} مولار کارمیوزین، به بیشترین مقدار رسیده است که نشانگر افزایش چشمگیر مقاومت در برابر خوردگی برای الکترود می باشد.با توجه به نمودار بد می توان مشاهده کرد که با افزایش غلظت بازدارنده، مقدار امپدانس در کل محدوده فرکانسی، افزایش یافته است و با توجه به نمودارهای فاز بد مشاهده می شود که با افزایش غلظت بازدارنده مقدار زاویه فاز افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش تعداد مولکولهای جذب سطحی شده با افزایش غلظت، می باشد. جذب مولکولهای بازدارنده بر سطح الکترود استیل و تشکیل تک لایه ای از این مولکولها باعث افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش سرعت خوردگی استیل شده است.



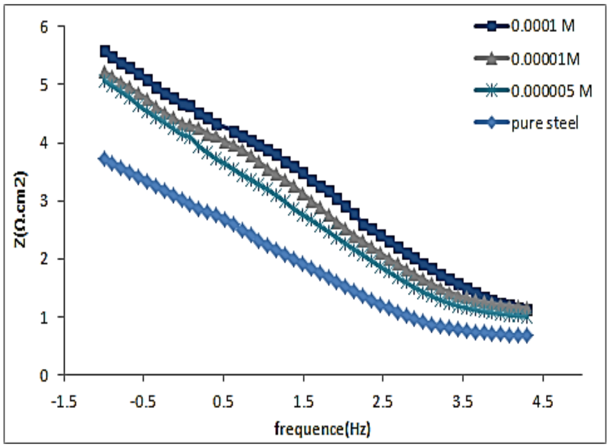
شکل ۳. مدار معادل استفاده شده برای فیت داده های تجربی امپدانسی

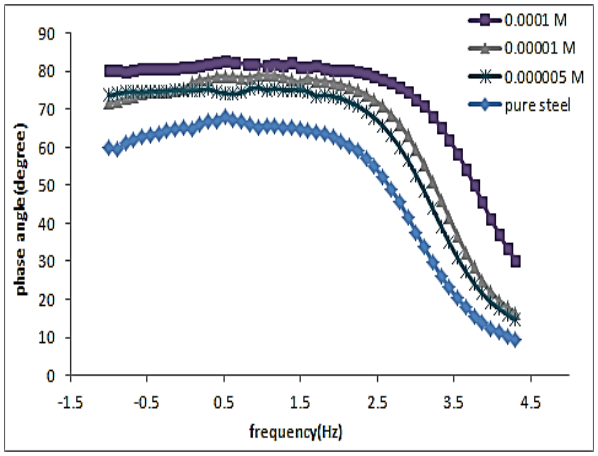
نتیجه گیری

در این مطالعه اثر حفاظتی بازدارنده کارمیوزین در ممانعت از خوردگی استیل ، در محیط خورنده سدیم کلرید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست امده تایید کننده این است که فیلم کارمیوزین تشکیل شده در سطح استیل، به طور موثری توانسته است از خوردگی استیل جلوگیری نموده و تحت شرایط بهینه ضریب حفاظتی برابر با ۹۷ درصد ایجاد کند. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دهنده عمل مولکولهای کارمیوزین در نقش بازدارنده مختلط می باشد که توانسته اند سرعت هر دو واکنش اندی و کاتدی را به شدت کاهش دهند. مقادیر ΔG^0_{ads} بدست امده نشان دهنده تشکیل فیلم بر سطح الکترود با مکانیسم جذب شیمیایی می باشد.



شکل.۲. منحنی های نایکوییست ، بد و فاز بد برای الکترود استیل غوطه ور شده در محلول ۳.۵ ٪ سدیم کلرید حاوی غلظتهای مختلف از بازدارنده کارمیوزین ۲۴ ساعت بعد از غوطه وری





قدر دانی

نویسنده مقاله در نهایت قدردانی از حمایت کنندگان انجام این تحقیق، اقای پروفسور خلیل فرهادی هیات علمی دانشگاه ارومیه و اقای دکتر سید مسعود سید احمدیان هیات علمی دانشگاه شهید مدنی اذربایجان تبریز، سپاسگزاری نموده و انجام این تحقیق را مدیون زحمات بی دریغ اساتید فرهیخته می داند.

مراجع

1. Handbook of Conducting Polymers; Skotheim, T. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1986; Vols. I and II.
2. Nalwa, H. S. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; Wiley: New York, 1997; Vols. 1–4.
3. Salaneck, W. R.; Clark, D. T.; Samuelsen, E. J. Science andApplications of Conducting Polymers; Adam Hilger: Bristol, PA, 1991.
4. Aldissi, M. Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology; Kluwer Academic: Dordrecht, 1993.
5.Chandrasekhar, P. Conducting Polymers: Fundamentals and Applications; Kluwer Academic: Dordrecht, 1999.

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

Corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl solution by Carmoisine as a green inhibitor

<u>Nazila Khorrammaslack</u>[1], Seyed Masoud seyedahmadian[1], Khalil Farhadi*[2]

[1]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.*
[2]*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran. Corresponding*

Abstract

The inhibitory effect of Carmoisine on the corrosion of steel surface in 3.5% NaCl solution was studied by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Polarization curves indicated that Carmoisine acted as mixed inhibitor. The adsorption of inhibitors obeyed Langmuir adsorption isotherm; and the thermodynamic parameters (K_{ads}, ΔG^0) were calculated and discussed. The inhibition efficiency of carmoisine film reached 96.91% at an optimized conditions and the standard Gibbs energy of 35.351 kJ/mol indicated a chemisorption mechanism.

Keywords: corrosion, inhibitor, carmoisine, steel, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy

Corresponding author: khalil.farhadi@yahoo.com ; kh.farhadi@urmia.ac.ir

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

حفاظت از خوردگی مس با استفاده از پوشش نانو ذرات تریونین /پلی الورا رد

نازیلا خرم مسلک[۱] ، سید مسعود سید احمدیان[۱] ، خلیل فرهادی *[۲]

۱- ساختمان شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی اذربایجان، تبریز، ایران.

۲- ساختمان شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

چکیده

پوشش پلی الورا رد (PAR) طی یک فرایند دو مرحله ای بر سطح فلز مس،لا یه نشانی شد. در مرحله اول، به منظور افزایش چسبندگی این پوشش بر سطح فلز مس، تک لا یه ای از مولکولهای تریونین بر سطح مس لا یه نشانی می شود و در ادامه پوشش پلی الورا رد طی یک فرایند اتوپلیمریزاسیون به صورت شیمیایی بر سطح فلز مس دارای پوشش تریونین، جذب سطحی میشود. رفتار بازدارندگی از خوردگی پوششهای تریونین و پلی الورا رد در محلول خورنده سدیم کلرید ۳.۵ ٪ با روشهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک واسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج ازمایشات انجام شده نشان می دهد که پوشش تریونین/پلی الورا رد حاصل به خوبی توانسته است سطح فلز مس را در محیط مهاجم سدیم کلرید از خوردگی محافظت نماید.

واژه های کلیدی: خوردگی، الورا رد، تریونین، بازدارنده

مقدمه

اخیرا تک لایه هایی که توانایی جذب خود به خودی بر سطوح مختلف را دارند مورد توجه و مطالعه محققان قرار گرفته اند، زیرا این تک لایه ها علاوه بر اهمیت اساسی در شناخت ویژگی های سطحی، دارای قابلیتهای کاربردی مهم صنعتی نیز می باشند. [1] در صنعت به وفور از مس و الیاژهای ان استفاده می شود زیرا این فلز یک هادی خوب گرما و الکتریسته بوده و علاوه بر ان قابلیت شکل پذیری بالایی نیز دارد. این فلز به عنوان یک فلز نسبتا نجیب م شناخته می شود بویژه در محیط های هوادهی شده دارای مقاومت خوبی در برابر خوردگی می باشد.اما از انجاییکه مس در محیطهای نمکی و اسیدی دچار خوردگی میشود لذا مطالعات محافظت از مس در برابر خوردگی اهمیت بالایی دارند.[2] در این تحقیق از ترکیب الورا رد برای به دست اوردن لایه چسبنده پلی الورا رد بر سطح فلز مس استفاده شده است تا سطح این فلز را در محیط خورنده سدیم کلرید محافظت نماید. پوشش پلیمری به ماتند یک سد

نویسنده مسؤل : kh.farhadi@urmia.ac.ir, khalil.farhadi@yahoo.com

عمل کرده و مانع از رسیدن گونه های مهاجم به ت سطح فلز می شود. تقریبا تمامی پوششهای پلیمری، بسته به ویژگیهای پوشش و تکنیک بکار رفته برای ایجاد پوشش، تا حدودی در مقابل اب، گازهایی مانند O_2 و یونهایی مانند Cl^- و Na^+ نفوذ پذیرمی باشند. بنابراین اب و سایر گونه ها می توانند با سوراخ کردن پوشش سطح فلز، خود را به زیر لایه پوشش پلیمری رسانده و باعث خوردگی در سطح مشترک فلز/پوشش شده و در نهایی باعث اسیب دیدگی و تخریب سطح فلز شوند[3] .

بسیاری از ترکیباتی که به عنوان بازدارنده های خوردگی مورد استفاده قرار می گیرند دارای برخی ویژگیهای نامطلوب مانند سمیت بالا می باشند، بنابراین اخیرا تلاشهای زیادی برای یافتن بازدارنده های غیر سمی و سازگار با محیط زیست صورت گرفته است. ترکیب الورا رد مورد استفاده قرار گرفته در این تحقیق، یک ترکیب غیر سمی و در دسترس است که در صنعت غذا به عنوان رنگ مجاز خوراکی مورد استفاده قرار میگیرد. حضور حلقه های اروماتیک و هترواتم هایی مانند نیتروژن و گوگرد در ساختار این ترکیب باعث شده است که الورا رد با جذب شدن به سطح فلز و ایجاد یک لایه پلیمری چسبنده، بتواند به عنوان یک بازدارنده موثر خوردگی عمل نماید.[4]

هدف از این تحقیق بررسی رفتار خوردگی فلز مس پوشش داده شده با پوشش تریونین/پلی الورا رد در محلول خورنده سدیم کلرید (3.5% NaCl) با استفاده از روشهای اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافلی می باشد.

بخش تجربی

اماده سازی و اصلاح سطح الکترود مس

در مرحله اول میله های مسی را با کاغذهای سنباده ای با درجات مختلف، تمیز و صیقلی نموده و با اب فراوان شستشو می دهیم. در ادامه با اب دیونیزه شسته و به مدت پانزده دقیقه درون محلول استن دردستگاه التراسونیک قرار داده تا سطح الکترود مس کاملا تمییز شود. بعد از اماده سازی سطح، الکترود به مدت دو روز در محلول تریونین قرار داده می شود. بعد از جذب مولکولهای تریونین به سطح فلز و تشکیل لایه تریونین در سطح مس، میله مسی را از محلول خارج کرده و با اب دیونیزه شستشو می دهیم تا مولکولهای تریونین که به شکل فیزیکی جذب الکترود شده اند از سطح الکترود پاک شوند. در ادامه میله مسی در دمای اتاق خشک شده و در محلولهای حاوی الورا رد با غلظتهای معین، قرار میگیرند. ۴۸ ساعت بعد الکترودها را از محلولها خارج نموده و با اب دیونیزه شستشو داده و دمای اتاق خشک می نماییم.

پلاریزاسیون

ازمایشات الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون تافلی و اندازه گیری امپدانس با استفاده از دستگاه اتولب PGSTAT30 انجام می شود. برای مطالعات الکتروشیمیایی از پیلی با سه الکترود بهره میگیریم. الکترودهای مس اماده شده به عنوان الکترود کار، الکترود Ag/AgCl اشباع به عنوان الکترود رفرنس و الکترود استیل زنگ نزن به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفتند.اندازه گیریهای پلاریزاسیون تافلی ۸ ساعت بعد از غوطه وری الکترود کار در محلول و در دمای اتاق انجام شد. محدوده پتانسیل روبشی از ۰/۲۵- تا ۰/۲۵+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) می باشد. اندازه گیریهای امپدانسی (EIS)، ۲۴ ساعت بعد از غوطه وری الکترود کار در محلول، تحت پتانسیل مدار باز انجام میشود.

بحث و نتایج

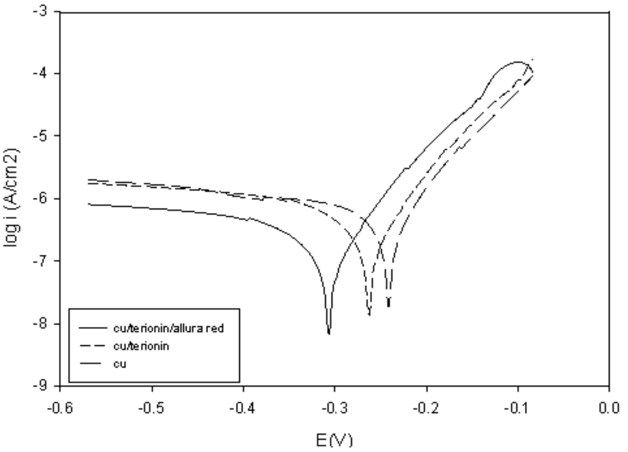
بررسی روش پلاریزاسیون تافلی

منحنی های پلاریزاسیون تافلی برای الکترود مس برهنه، مس با پوشش تریونین و مس با پوشش پلی الورا رد/ تریونین در

محلول ۳.۵٪ سدیم کلرید در شکل ۱. نشان داده شده است. با استفاده از این منحنی و با کمک نرم افزار GPES ، مقدار پتانسیل خوردگی (E_{corr}) ، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr}) ، شیبهای تافلی اندی و کاتدی (b_a , b_c) ، مقاومت پلاریزاسیون الکترود برهنه (R_p) و مقاومت پلاریزاسیون الکترود پوشش دار ($R_{P.film}$) بدست امده و نتایج حاصل در جدول ۱. ارایه شده اند. نتایج بدست امده نشان می دهند که مقدار پتانسیل خوردگی برای الکترود مس با پوشش پلیمری نسبت به مس برهنه به سمت مقادیر منفی شیفت داشته است که تایید کننده حفاظت کاتدی می باشد.علاوه بر این کاهش دانسیته جریان خوردگی تایید کننده اثر حفاظتی موثرحاصل از پوشش برای سطح الکترود مس می باشد.

بررسی روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

اثر حفاظتی فیلم تشکیل شده بر سطح فلز مس با کمک روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی نیز مورد بررسی و



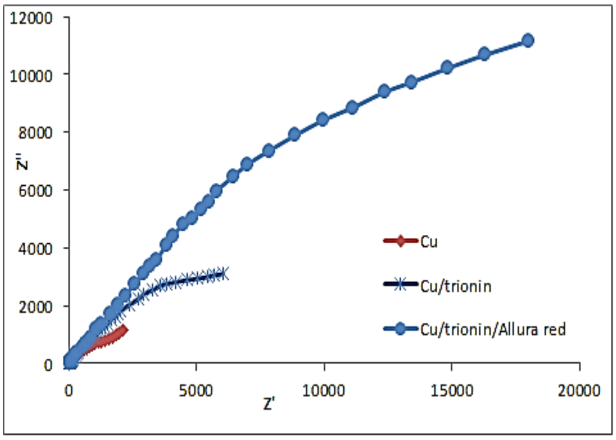
شکل ۱. منحنی پلاریزاسیون تافلی برای مس برهنه، مس با پوشش تریونین و مس با پوشش تریونین/پلی الورا رد در محلول سدیم کلرید

مطالعه قرار گرفت. شکل ۲. نمودارهای نایکوییست، شکل ۳. نمودار بد و شکل ۴ . نمودار فاز بد به دست امده برای الکترود مس برهنه، مس با پوشش تریونین و مس با پوشش تریونین/پلی الورا رد را در محلول سدیم کلرید نشان می دهد. مطابق شکل ۲. منحنی نایکوییست بدست امده برای الکترود مس با پوشش تریونین و مس با پوشش تریونین / پلی الورا رد کاملا متفاوت از منحنی نایکوییست مس برهنه می باشد، در مقایسه شعاع نیم دایره های منحنی های نایکوییستی مس پوشش دار بسیار بیشتر از مس برهنه است که نشان دهنده وجود مقاومت بالا در برابر خوردگی در مس پوشش دار نسبت به مس مس بدون پوشش می باشد.

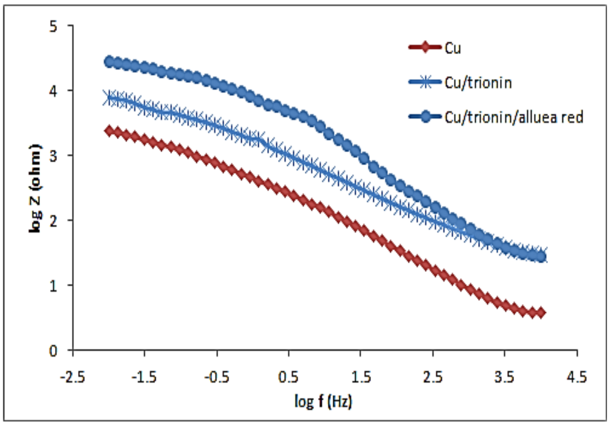
در حد فرکانسهای پایین ، مقدار امپدانس برای مس برهنه حدود ۱۰۰۰ اهم می باشد در حالیکه در همین محدوده فرکانسی مقدار امپدانس برای مس پوشش دار بسیار بیشتر بوده و در حال افزایش می باشد مقدار زاویه فاز افزایش یافته است که نشان دهنده جذب سطحی مولکولهای بازدارنده به سطح الکترود می باشد. جذب مولکولهای بازدارنده بر سطح الکترود مس و تشکیل تک لایه ای از این مولکولها باعث افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش سرعت خوردگی الکترود شده است.

داده های امپدانسی با کمک مدار معادل ارایه شده در شکل ۵. بدست می ایند. در این مدار Rs مقاومت الکترولیت، CPEc عنصر فاز ثابت خازن پوشش، Rp مقاومت پوشش، CPE_{dl} عنصر فاز ثابت خازن لایه دوگانه الکتریکی و R_{ct} مقاومت انتقال بار می باشد که به فرایند خوردگی فلز در زیر حفره ها ی پوشش نسبت داده می شود.

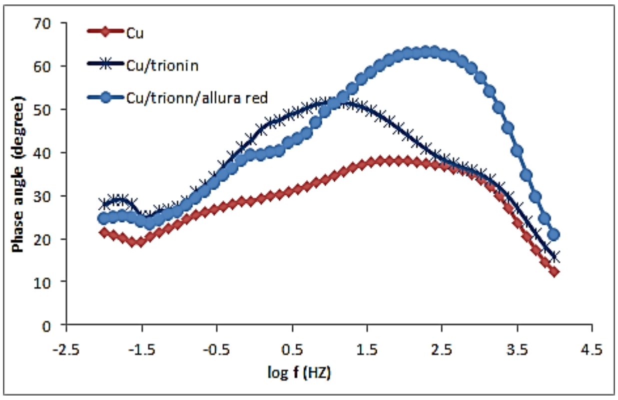
با استفاده از نرم افزار Zview و مدار معادل ارایه شده در شکل ۵. می توان مقادیر عناصر مدار را بدست اورد.این مقادیر در جدول ۲. ارایه شده اند. باتوجه به نتایج حاصل از فیت نمودارهای نایکوییست که در جدول ۲. امده است، مشاهده می شود که با لایه نشانی پوشش ها ، Rs یا مقاومت محلول که نشانگر مقاومت اهمی بین الکترود کار و مرجع می باشد افزایش یافته است. این افزایش مقاومت محلول به دلیل اثر پوشش ها می باشد که باعث افزایش مقاومت اهمی بین الکترود کار و الکترود مرجع می شوند. پارامتر مهم دیگر مورد بررسی Rp یا مقاومت پلاریزاسیون می باشد که با مجموع Rf مقاومت فیلم ها و Rct مقاومت انتقال بار برابر می باشد که مشاهده می شود با لایه نشانی پوشش ها مقدار ان به طور قابل توجهی افزایش یافته است. همچنین مقدار Rct با لایه نشانی نانو پوشش ها افزایش افزایش یافته است که به دلیل رفتار سد مانند موثر این پوشش هاست.



شکل ۲. نمودار نایکوییست بدست امده برای مس برهنه و مس با پوشش تریونین و تریونین/الورا رد، در محلول سدیم کلرید



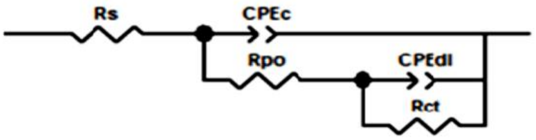
شکل۳ . نمودار بد بدست امده برای مس برهنه و مس با پوشش تریونین و تریونین/الورا رد، در محلول سدیم کلرید



شکل٤ . نمودار فاز بد بدست امده برای مس برهنه و مس با پوشش تریونین و تریونین/الورا رد، در محلول سدیم کلرید

جدول ۱ : داده های پلاریزاسیون تافل مس و پوششهای تریونین و الورا رد نشانده شده در سطح مس ۱۲ ساعت بعد از غوطه وری در محلول ۳.۵٪ سدیم کلرید

sample	Ecorr (mV/SCE)	log i_{corr} (A cm^{-2})	bc (mV.dec^{-1})	ba (mV.dec^{-1})	CR (mm y^{-1})	Rp (Ω)
Cu	-242	-7.84	108	260	3.21×10^{-1}	2.80×10^{4}
Cu/threonine	-262	-7.83	236	355	7.16×10^{-3}	5.33×10^{5}
Cu/Th/P.A.R	-306	-8.14	289	424	1.22×10^{-3}	1.22×10^{6}



شکل۵ .مدار معادل استفاده شده برای فیت داده های تجربی امپدانسی

مس، با روشهای پلاریزاسیون تافلی و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل نشان دهنده کاهش شدید جریان خوردگی فلز مس در حضور این پوششهاست.نتایج حاصل از هر دو روش تایید کننده اثر حفاظتی بالای این پوششهاست که نشان دهنده کاهش سرعت خوردگی فلز و حفاظت ان می باشد.

جدول ۱۱-۳ نتایج مربوط به فیت نمودارهای نایکوییست مس برهنه و مس پوشش داده شده با تریونین و الورا رد (A.R) پس از ۴۸ ساعت غوطه وری الکترود کار در محلول ۳.۵ ٪ سدیم کلرید

نمونه	Rs	CPEf-T	CPEf-P	Rfilm	CPEdl- T	CPEdl-P	Rc	Rp	%PE
Cu	4.3	4.32×10^{-5}	0.82	130	3.32×10^{-4}	0.55	840	1043	-
Cu/trionin	40	2.2×10^{-5}	0.88	1130	1.9×10^{-4}	0.64	4367	5497	81
Cu/trionin/A.R	34	8.4×10^{-6}	0.83	4840	8.42×10^{-6}	0.63	34125	38965	97

باتوجه به نتایج حاصل از فیت نمودارهای نایکوییست که در جدول ۲. امده است، مشاهده می شود که با لایه نشانی پوشش ها ، Rs یا مقاومت محلول که نشانگر مقاومت اهمی بین الکترود کار و مرجع می باشد افزایش یافته است. این افزایش مقاومت محلول به دلیل اثر پوشش ها می باشد که باعث افزایش مقاومت اهمی بین الکترود کار و الکترود مرجع می شوند. پارامتر مهم دیگر مورد بررسی Rp یا مقاومت پلاریزاسیون می باشد که با مجموع Rf مقاومت فیلم ها و Rct مقاومت انتقال بار برابر می باشد که مشاهده می شود با لایه نشانی پوشش ها مقدار ان به طور قابل توجهی افزایش یافته است. همچنین مقدار Rct با لایه نشانی نانو پوشش ها افزایش افزایش یافته است که به دلیل رفتار سد مانند موثر این پوشش هاست.

نتیجه گیری

پوشش پلی الورا رد بر سطح الکترود مس اصلاح شده با تریونین، اتو پلیمریزه می شود. لایه میانی تریونین یک لایه چسبنده می باشد که علاوه بر ایجاد اثر حفاظتی باعث افزایش تاثیر محافظتی پوشش پلی الورا رد بر سطح مس نیز میشود. رفتار خوردگی پوششهای تریونین و تریونین/پلی الورا رد بر سطح

قدر دانی

نویسنده مقاله در نهایت قدردانی از حمایت کنندگان انجام این تحقیق، اقای پروفسور خلیل فرهادی هیات علمی دانشگاه ارومیه و اقای دکتر سید مسعود سید احمدیان هیات علمی دانشگاه شهید مدنی اذربایجان تبریز، سپاسگزاری نموده و انجام این تحقیق را مدیون زحمات بی دریغ اساتید فرهیخته می داند.

مراجع

[1] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, From Langmuir-Blodgett to Self Assembly, Academic Press: Boston, 45 (1991).
[2] J. D. Swalen, D.L. Allara, J.D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garof, J. Israelachvili, T.J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, Y.H. Wynne, Molecular monolayers and films. A panel report for the Materials Sciences Division of the Department of Energy, Lungmuir 3(6) (1987) 932-950.
[3] D.Q. Zhang, L.X. Gao, Q.R. Cai, K. Y. Lee, Inhibition of copper corrosion by modifying cysteine self-assembled film with alkyl amine/alkyl acid compounds, Mater. Corros. 61(1) (2010) 16-21.
[4] H. Y. Ma, C. Yang, S.H. Chen, Y.L. Jiao, S. X. Huang, D.G. Li, J. L. Luo, Electro chemical

investigation of dynamic interfacial processes at 1-octadecanethiol-modified copper electrodes in halide-containing solutions, Electrochim. Acta 48(28) (2003) 4277-4289.

Threonine/Allura Red Nanoparticle-Coatings for Copper Corrosion Protection

Nazila Khorrammaslack[1], Seyed Masoud seyedahmadian[1], Khalil Farhadi*[2]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.
[2]Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran.

Abstract

Poly Allura red (PAR) coating on a copper surface was successfully prepared using a two-step process. In the first stage, in order to improve the adhesion of PAR on the copper surface, a self-assembled monolayer of Threonine was deposited on a bare copper. Thereafter, the PAR coating was fabricated through the chemical adsorption and auto-polymerization of the Allura red on the Threonine-coated copper surface. The inhibitory behavior of Threonine and PAR films has been investigated in aqueous 3.5% NaCl solution using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. It is demonstrated that the Threonine/ PAR coating provides significant protection against copper corrosion.

Keyword: corrosion, Allura red, Threonine, inhibitor

Corresponding author E-mail: khalil.farhadi@yahoo.com ; kh.farhadi@urmia.ac.ir

پیش تغلیظ و استخراج یون کروم به روش ریزاستخراج جریان پیوسته قطره نمونه همراه طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی

سمیه فولادلو*، حکیم فرجی، حمیدرضا شهبازی، علی مقیمی، فریبرز عزیزی نژاد

ایران ، ورامین ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین-پیشوا ، دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

چکیده

در این مطالعه، از روش ریز استخراج جریان پیوسته قطره نمونه (CSDF-ME) برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم یون کروم در نمونه های آبی استفاده و با بکارگیری حلال سبز (تعویض پذیر) به عنوان حلال استخراج کننده فرایند سانترفیوژ که یک مرحله وقت گیر در روش های استخراج است، حذف گردید. براساس طراحی آزمایش توسط روشهای کمومتریکس مقادیر بهینه متغیرها مستقل آزمایش بدست آمد. نتایج نشان داد که متغیرهای حجم حلال استخراج کننده و غلظت لیگانداز تاثیرگذار ترین متغییرها می باشند. با توجه به مقدار $P<$ ۰/۰۵ و (LOF)> ۰/۰۵ نتایج حاکی از تناسب مدل می باشد. همچنین طبق نتایج $R^2 = 0.9993$ ، تکثیرپذیری با سطح اطمینان ۹۵ % ، مقادیر حد تشخیص و حد اندازه‌گیری تعیین کمی را به ترتیب۷/۲ و۶/۹ (نانو گرم برلیتر) گزارش گردید. خطی بودن مدل با استفاده ازآنالیزآماری واریانس (ANOVA) انجام و فرضیه صفر در سطح ۵٪ برای اهمیت آزمون رگرسیون پذیرفته و مدل مورد قبول گردید. آزمایشات اثر یون‌های مزاحم نشان داد که تاثیر چندانی بر اندازه گیری یون کروم ندارند و درنهایت روش بر روی نمونه ای واقعی آبی تحت شرایط بهینه انجام گرفت و نتایج با بازدهی مطلوبی بدست آمد.

واژه های کلیدی: *حلال سبز،ریز استخراج جریان پیوسته قطره نمونه،کمومتریکس ، طراحی آزمایش*

مقدمه

این پژوهش با هدف ارزیابی اهمیت اندازه گیری و پیش تغلیظ غلظت یون کروم انجام شده است. کروم به طور گسترده اهمیت ویژه ای در صنعت دارد. Cr(III) به عنوان مکمل تغذیه نقش حیاتی برای موجودات زنده دارد ، در حالی که Cr (VI) با افزایش خطر ابتلا به انواع بسیاری از بیماری های سیستم تنفسی، کبد و کلیوی و سرطان های دستگاه تناسلی همراه است[1]. از تکنیک های پیشین به منظور پیش تغلیظ و اندازه گیری فلزات سنگین از جمله کروم می توان به چندین روش استخراج ، مانند استخراج فاز مایع (LLP) و استخراج فاز جامد (SPE) [2] وغیره اشاره کرد.که تمامی روش ها در جهت بهبود فرآیند ازجمله صرفه جویی در زمان کاهش مصرف حلال های سمی میباشد.در مطالعه حاضر استفاده از روش ریز استخراج جریان پیوسته قطره نمونه CSDF-ME [3] از دیرباز در روش های استخراج حذف فرآیند سانترفیوژ که یک روش وقت گر میباشد مورد توجه بوده است [4]. در این مطالعه با استفاده حلال سبز(تعویض پذیر) دکانوآت که نوعی اسید چرب میباشد و با توجه به ویژگی آن که دارای یک سر

* نویسنده مسئول: s.fouladloo@gmail.com

آبدوست و یک سرآبگریز میباشد فرآیند سانترفیوژ حذف گردید . از دستگاه های شناخته شده برای اندازه گیری مقادیر کم کروم میتوان به دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله (FAAS) وپلاسمای جفت شده القائی ICP اشاره کرد ، روش طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS)یکی از پرکاربردترین دستگاه دراین چهارچوب میباشدو در این پژوهش استفاده گردید.به منظور کاهش تعدادآزمایشات و بهینه سازی متغییرهای آزمایش ازتکنیک های کمومتریکس طراحی آزمایش غربالگری ، توسط نرم افزارهایMinitab17 استفاده شد .

بخش تجربی

مواد ، دستگاههاو نرم افزار ها :

محلولهای موجود اولیه کروم(VI) (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) با آب مقطر دو بار تقطیر یونزدایی شده به صورت روزانه تهیه گردیدند. نمک سدیم دکانوات ≤۹۸٪ ، ۱،۵-دی فینیل کربازید (DPC)، خریداری شده از شرکت سیگما آلدریچ بودند. متانول، استونیتریل و تمام اسید معدنی استفاده شده از شرکت مرک خریداری شد.از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی کوره گرافیت (Perkin Elmer) جهت اندازه گیری میزان جذب استفاده گردید جهت اندازه گیری وکنترل سرعت جریان نمونه ازپمپ پریستالتیک مدل(Kamoer new-kp) استفاده شد. نرم افزارهای Minitab17 جهت طراحی آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

روش کار و آماده ساز کمپلکس

طبق مقادیر بهینه بدست آمده از متغیرهای موجود در یک لوله آزمایشگاه حاوی ۱۰ میلی لیتراز محلول Cr (VI) با غلظت ۵ (میکرو گرم بر لیتر) به همراه ۰/۱۵میلی لیتر از لیگاند DSP با غلظت ۳/۳ میلی مول بر لیتر(محلول در متانول) مورد استفاده قرارگرفته، کمپلکس (محلول نمونه) توسط سوزن که در لوله آزمایش غوطه ور شده بود با اعمال نیرو از پمپ پریستالتیک با سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه به لوله آزمایش حاوی ۸/۵ میلی لیتر از محلول نمک دکانوآت سدیم حل شده در آب مقطر یونیزاسیون شده انتقال داده شده با اضافه کردن ۰.۵ میلی لیتراز اسید سولفوریک غلیظ(۳/۶ pH= استخراج یون کروم توسط اسید چرب دکانوآت انجام میگیرد. پس از آن فاز جامدی به عنوان فاز استخراج شده در بالای لوله شناور شده ،جمع آوری کرده و جهت انجام تست بعدی با ۱ میلی لیتر استونیترول خالص رقیق گردید.

نتایج و بحث

طراحی آزمایش و آنالیز داده ها

به منظور بررسی عملکرد و بهینه سازی متغیرهای از طرح غربالگری پلاکت-برمن (PBD) به روش های آماری استفاده شد.آزمایشات غربالگری برای تعیین اثرات متغیرهای تجربی با هدف صرفه جویی در تعداد آزمایشات، زمان ودر نتیجه هزینه های مرتبط انجام میشود. [5]متغیرهای آزمایش،سطوح وکد (جدول ۱)و آزمایش های انتخابی طراحی پلاکت برمن (PBD) طراحی گردید (جدول۲) برطبق نتایج بدست آمده،مهمترین اثرات و تعاملات برای بهینه سازی فرآیند را پارامترهای حجم حلال استخراج کننده(A) وغلظت لیگاند(B) میگذارند.

جدول ۱ متغیرهای آزمایش،سطوح وکد مربوط به طراحی پلاکت برمن

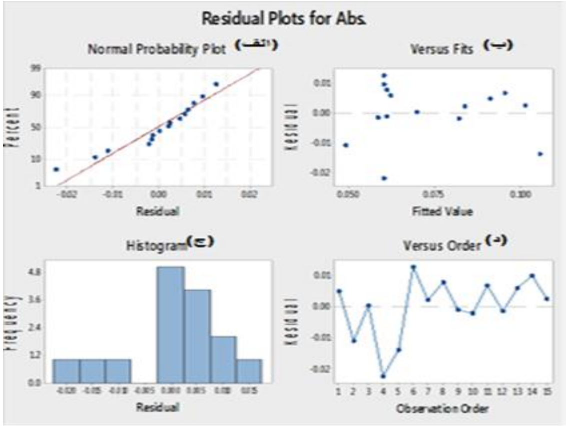
متغیرها	کد	سطوح		
		(-)	۰	(+)
حجم حلال استخراج کننده(μl)	A	۲۰۰	۵۰۰	۸۰۰
غلظت لیگاند $mmol/l$	B	۴/۹	۱۰/۷	۱۶/۵
pH	C	۳/۶	۴/۶	۵/۶
قدرت یونی	D	۰/۵	۱/۲۵	۲
حجم محلول نمونهml	E	۳	۶/۵	۱۰
سرعت جریان محلول نمونه ml/min	F	۰/۵	۱	۱/۵

جدول ۲ آزمایش های انتخابی طراحی پلاکت برمن

جذب	متغیر ها F	E	D	C	B	A	شماره آزمایش
۰/۰۹۶	+	−	+	+	−	+	۱
۰/۰۳۸	+	−	+	+	+	−	۲
۰/۰۷	−	−	−	−	−	−	۳
۰/۰۳۸	·	·	·	·	·	·	۴
۰/۰۹۲	+	+	−	−	−	+	۵
۰/۰۷۳	·	·	·	·	·	·	۶
۰/۰۸۶	−	+	+	−	+	+	۷
۰/۰۶۹	+	+	+	−	−	−	۸
۰/۰۶	−	+	−	+	+	−	۹
۰/۰۸	−	−	+	−	+	+	۱۰
۰/۱۰۲	+	+	−	+	+	+	۱۱
۰/۰۵۷	−	+	+	+	−	−	۱۲
۰/۰۶۸	+	−	−	−	+	−	۱۳
۰/۰۷	·	·	·	·	·	·	۱۴
۰/۱۰۴	−	−	−	+	−	+	۱۵

برای بررسی عوامل موثربر پاسخ های روش از آنالیز آماری واریانس (ANOVA) استفاده شد و سطح معنی دار p<۰/۰۵تعیین گردید. باتوجه به نمودار های مقادیر باقی مانده (شکل ۱) نمودار نرمال پلات که برای تحلیل واریانس استفاده میشود نشان میدهد فرض نرمال بودن داده ها برقرار است .فرض ثابت بودن واریانس ها در نمودار تغییرات باقی مانده روند خاصی را نشان نمیدهند، با توجه به اینکه در نمودار هیستوگرام نیز حالت گوسینی به خود گرفته است داده ها تقریبا از جمعیت نرمال بدست آمده اندو فرض مستقل بودن داده ها پارامتر های مورد نظر ما از یکدیگر طبق نمودار استقلال را نشان شده است .با توجه به بررسی و تحلیل نمودار ها مدل برای تحلیل داده ها مناسب است. .طبق نتایج سرعت جریان محلول نمونه ۱.۵ میلی لیتر بر دقیقه ، حجم محلول نمونه ۱۰ میلی لیترودر محدوده ۳/۶ =pH بیشترین تا ثیر جذب را نشان میدهد برای بررسی قدرت یونی از غلظت های مختلف کلراید سدیم استفاده و نتایج میزان جذب با کاهش میزان نمک افزایش می یابد.

شکل ۱ نمودارهای مقادیر باقی مانده(الف-نمودار نرمال پلات ،ب- نمودار تغییرات باقی مانده،ج- نمودار هیستوگرام،د- نمودارفرض استقلال پارامترها



طراحی مرکب مرکزی

طراحی مرکب مرکزی مهمترین و کاربردی ترین طراحی برای مدل سازی واکنش در سطح دوم است . مطالعات و آزمایش ها برای دو متغیر حجم حلال استخراج کننده و غلظت لیگاند درچهارسطح بالا ،پایین ،متوسط و $\pm\alpha = \pm$۱.۴۱۴۲۱ مورد بررسی قرار گرفت که در (جدول۳) نشان داده شده است. با توجه به مقدار P< ۰/۰۵ و عدم تناسب ۰/۰۵ <(LOF) مدل قابل توجه ونتایج حاکی از تناسب مدل می باشد (جدول٤**)**. با توجه به پارامترهای باقی مانده مدل(معادله۱) طراحی گردید.

معادله ۱

$$Y = 0.07623 + 0.01650A - 0.00450B$$

در این معادله Y برابر میزان جذب ، (A) حجم حلال استخراج کننده و (B) غلظت لیگاند میباشد.طبق نتایج حاصل از بررسی میزان جذب ، سرعت جریان محلول نمونه ۱.۵ میلی لیتر بر دقیقه ، حجم محلول نمونه۱۰ میلی لیترودر محدوده ۳.۶ = pH بیشترین تا ثیر جذب را نشان میدهد برای بررسی قدرت

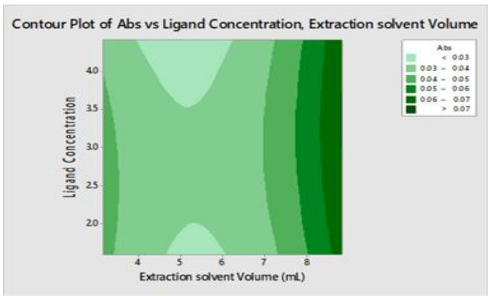
یونی از غلظت های مختلف کلراید سدیم استفاده و نتایج میزان جذب با کاهش میزان نمک افزایش می یابد؛ در نتیجه، استخراج بدون افزودن نمک انجام شد ومیزان متغییر غلظت لیگاند ۳/۳میلی مول بر لیتر(حداقل)وحجم حلال استخراج کننده ۸/۵ میلی لیتر (حداکثر) در نظر گرفته شد.یافته های مربوط به نمودار کانتور(شکل۲) نشان میدهد افزایش میزان حلال استخراج کننده باعث افزایش جذب خواهد شد.

جدول٤ تجزیه و تحلیل واریانس برای ارزیابی تناسب مدل

p-value	F-value	درجه آزادی	منبع
۰/۰۵۶	۳/۶۸	۷	مدل
۰/۹	۰/۲۶	۵	عدم کفایت مدل

جدول۳آزمایش انخابی بهینه سازی مطابق طراحی مرکب مرکزی

جذب	سطوح B	سطوح A	شماره آزمایش
۰/۰۲۸	۰	۰	۱
۰/۰۵۱	-۱	۱	۲
۰/۰۳۴	۱	۱	۳
۰/۰۴۵	-۱	-۱	۴
۰/۰۳۷	۰	۰	۵
۰/۰۸۳	۰	۰	۶
۰/۰۳۶	۱	-۱	۷
۰/۰۴۱	۰	۰	۸
۰/۰۲۶	۰	۰	۹
۰/۰۳۵	۰	-۱/۴۱۴۲	۱۰
۰/۰۲۱	۰	۰	۱۱
۰/۰۳۱	۱/۴۱۴۲	۰	۱۲
۰/۰۷۶	۰	۱/۴۱۴۲	۱۳
۰/۰۲۴	-۱/۴۱۴۲	۰	۱۴



شکل۲ نمودار کانتور

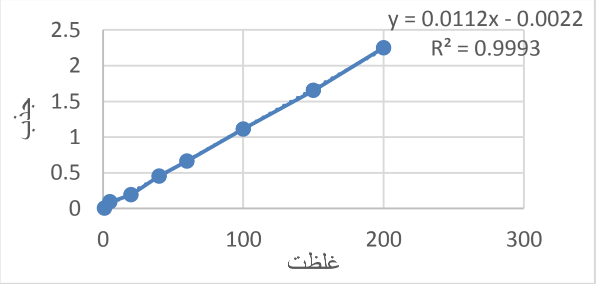
مدل کالیبراسیون ومحدوده خطی روش

برای انتخاب بهترین مدل ۸ غلظت استاندارد از یون کروم (VI) در محدوده (۱-۲۰۰میکروگرم بر لیتر) تهیه شدو۸آزمایش شامل غلظتهای (۵،۲۰،۴۰،۶۰،۱۰۰،۱۵۰،۲۰۰،۱میکروگرم بر لیتر)در شرایط بهینه طراحی شد . طبق نتایج ضریب همبستگی R^2 = ۰/۹۹۳بدست آمد(شکل۳). بررسی خطی بودن ، در محدوده غلظت مختلف اندازه گیری انجام می شود در این مطالعه، خطی بودن مدل با استفاده از آنالیز واریانس روش توسط عدم کفایت مدل(LOF) که نشان دهنده مقایسه بین خطای خالص و خطای باقی مانده است مورد بررسی قرار گرفت . آزمون آماری نشان می دهد که مقدار F (۱۸و۷)=۲/۳۷)بدست آمده کمتر از ارزش بحرانی(۲/۵۷)است، فرضیه صفر در سطح ۵٪ مدل رگرسیون مورد قبول است .

شکل ۲ منحنی کالیبراسیون

جدول ۵ نتایج بدست آمده از نمونه های آبی واقعی

نمونه	مقدار اضافه شده ($\frac{\mu g}{l}$)	(٪)بازیابی ± انحراف استاندارد نسبی Cr(VI)	(٪)بازیابی ± انحراف استاندارد نسبی Cr(III)
قنات	۶	۹۹.۲±۵	۹۷±۳
فاضلاب صنعتی	۳۰	۹۷±۹	۹۴±۸



تکثیر پذیری

در این روش نمونه های با غلظت های مختلف (۳،۶،۹ میکروگرم بر لیتر)از کروم (VI) استفاده شد. ۹ آزمایش در یک روز تحت شرایط بهینه ویکسان آزمایش انجام شد و نتایج با سطح اطمینان ۹۵ درصد گزارش گردید.

حد تشخیص و حد اندازه گیری کمی

در این مطالعه با توجه به معادله تعریف شده IUPAC [۲] اندازه گیری انجام شد.نتایج مقادیر حد تشخیص وحد اندازه گیری کمی را به ترتیب۷.۲ و۶.۹ (نانو گرم برلیتر) بدست آمد.

بررسی اثر سایر یونهای مزاحمت

تأثیر تداخل ناشی از وجود کاتیونهای دیگر با جذب کروم توسط روش مورد مطالعه و تحت شرایط مطلوب آزمایش محلولهای حاوی ۱۰ میلی لیتراز یون کروم(VI) ۲۰میکروگرم بر لیترو یون های مزاحم شامل کلسیم (۲+) و پتاسیم (۱+) به غلظت۸۰۰ برابر، باریم(۱+)، نیکل(۲+) ،روی(۲+)۱۰۰ برابر و یون آهن(۳+) ۲۰ برابر غلظت یون کروم(VI) استفاده گردید. نشان میدهد اختلال جدی در اندازه گیری یون کروم (VI) ندارد.

نمونه واقعی

کارایی روش در اندازه گیری یون های کروم (VI)و کروم(III) در نمونه تحت ارزیابی قرار گرفت [1] (جدول۵)، نمونه ها تاثیر قابل توجهی بر میزان بازیابی گونه شناسی یون کروم ندارد.

نتیجه گیری

این روش مقرون به صرفه، سریع،دوستدار محیط زیست و اقتصادی برای آنالیز فلزات سنگین نظیر کروم ارائه شده است . با توجه به استفاده از حلال تعویض پذیر و حذف فرآیند سانترفیوژ باعث بهبود روش CSDF-ME شد.با کمک طراحی آزمایش انجام شده .متغیرهای مستقل را به حداقل رسانید .نتایج اعتبار سنجی نشان داد که حساسیت، ،دقت، انتخاب پذیری روش پیشنهاد شده برای ارزیابی گونه شناسی یون کروم در نمونه های آبی و فاضلاب صنعتی تصفیه شده مطلوب است.

منابع

[1] M.D.M. Abadi, M. Chamsaz, M.H. Arbab-Zavar, F. Shemirani, Supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction based solidification of floating organic drops for speciation and spectrophotometric determination of chromium in real samples, Anal. Methods. 5 (2013) 2971–2977. doi:10.1039/c3ay00036b.
[2] H. Faraji, M. Helalizadeh, Lead Quantification in Urine Samples of Athletes by Coupling DLLME with UV-Vis Spectrophotometry, Biol. Trace Elem. Res. 176 (2017) 258–269. doi:10.1007/s12011-016-0844-7.

[3] T. Ahmadi-Jouibari, N. Fattahi, N. Mirzaei, K. Sharafi, H. Reza Ghafari, Determination of cadmium in cosmetics from Kermanshah, Iran by graphite furnace atomic absorption spectrometry, New J. Chem. 41 (2017) 11948–11954. doi:10.1039/c7nj00406k.

[4] L. Hu, H. Wang, H. Qian, C. Liu, R. Lu, S. Zhang, W. Zhou, H. Gao, D. Xu, Centrifuge-less dispersive liquid-liquid microextraction base on the solidification of switchable solvent for rapid on-site extraction of four pyrethroid insecticides in water samples, J. Chromatogr. A. 1472 (2016) 1–9. doi:10.1016/j.chroma.2016.10.013.

[5] شايان مهر ,محسن, زمان جهرمي, رضا.طراحي و تحليلي آزمايش ها وكاربردآنها براي مهندسان و پژوهشگران , ص۴۷.

Pre-concentration and extraction of chromium ion by Continuous Sample Drop Flow-based microextraction with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy

Somayeh Fouladlou[a]*, Hakim Faraji [a], Hamidreza Shahbaazi [a], Ali Moghimi [a], Fariborz Azizinejad[a]

a Department of Chemistry, Faculty of Science, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

Abstract:

In this study, centrifuge-less process based on The continuous sample drop flow-based micro extraction (CSDF-ME) for determination and pre concentration chromium of aqua sample was carried out, using Green Solvent (switchable solvent). Optimum values of the variables were obtained by using Chemometrics methods based on screening design in Minitab17 software. The variables of extraction solvent volume and ligand concentration had the most important effects on the process. Given that value of P <0.05 and (LOF)> 0.05 the model is significant and the results indicate the fit of the model. According to the results of R^2 = 0.9993, the amplitude of 95% with a confidence level and the values of the limit of detection and the limit of quantitative measurement were reported as: 2.7 and 9.6 (ng / l) respectively. The linearity of the model was performed using ANOVA and the zero point at 5% was accepted for the significance of the regression test, showing that the model was accepted. The linearity of the model was performed using ANOVA and the zero point at 5% was accepted for the significance of the regression test, showing that the model was accepted. Experiments on the probably interference of other ions showed that they did not have much effect on chromium ion measurements. On a real water test, experiments were carried out under optimum conditions and the obtained results were favorable.

Keywords: Green Solvent; continuous sample drop flow-based micro extraction(CSDF-ME); Chemometrics; Experimental Design

*Corresponding author: s.fouladloo@gmail.com

ریزاستخراج جریان پیوسته نمونه براساس حلال یوتکتیک عمیق و کاربرد آن در سنجش گونه شناسی یون کروم در نمونه آبی

سمیه فولادلو*[۱]، حکیم فرجی[۱]، حمیدرضا شهبازی[۱]، علی مقیمی[۱]، فریبرز عزیزی نژاد[۱]

۱-گروه شیمی، دانشکده علوم پایه،دانشگاه آزاد اسلامی واحد ورامین-پیشوا ،ورامین ،ایران.

چکیده

در این مطالعه ؛حلال یوتکتیک عمیق (DES) ، فنول – کولین کلراید سنتز شده ، به عنوان حلال استخراج کننده عمل میکند . از تکنیک ریز استخراج جریان پیوسته نمونه (CSDF-ME) به منظور پیش تغلیظ و اندازه گیری یون کروم (VI) استفاده گردید. تکنیک مورد مطالعه تحت پارامترهای تاثیرگذار مانند pH، غلظت لیگاند، قدرت یونی، سرعت جریان محلول نمونه، حجم حلال استخراج کننده و حجم محلول نمونه بهینه سازی و داده های به دست آمده توسط روش های کمومتریکس با نرم افزار مینی تب۱۷ تحت مدل های طراحی آزمایش پلاکت برمن (PBD) و طراحی مرکب مرکزی (CCD) مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی شعله اندازه گیری میزان یون کروم انجام گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از تکنیک میکرواستخراج برپایه جریان پیوسته قطرات نمونه (CSDF-ME) و حلال استخراج کننده یوتکتیک عمیق (فنل-کولین کلراید) در سنجش گونه شناسی یون کروم در نمونه ای آبی توسط دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله با درصد بازیابی بالای ۹۵ ٪ کارایی بسیارعالی را از خود نشان می دهد.

واژه های کلیدی: *حلال یوتکتیک عمیق،ریز استخراج جریان پیوسته نمونه،کمومتریکس،طراحی آزمایش*

مقدمه

از مهمترین پژوهش های انجام شده د ر روشهای تجزیه ای استفاده از حلال ها ی استخراج کننده سبز است.که میتوان به حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES) اشاره کرد [۱]. تعریف کلی حلال‌های یوتکتیک عمیق : مخلوطی از دو یا چند ماده (جامد یا مایع) که در بعضی از موارد در اثر مخلوط شدن نقطه ذوب بسیار کاهش میابد و در دمای اتاق مایع میباشند [۱].با وجود اینکه کروم کاربرد گسترده ای در صنعت و همچنین نقش حیاتی را برای موجودات زنده دارد ولی گونه کروم (VI) باعث بروز بیماری متابولیکی وخطرناکی میشود[۲] روش های مختلفی برای اندازه گیری و پیش تغلیظ فلزات سنگین از جمله یون کروم مانند روش میکرو استخراج ، مانند میکرو استخراج استخراج مایع-مایع [۲] میکرواستخراج مایع مایع پراکنده شده [۲] و غیره وجود دارد . که هریک از روشها دارای محدودیت های هستند وبه حد اقل رساندن این محدویت ها اهمیت ویژه ای دارد .در این مطالعه به واسطه روش (CSDF-ME) [۳]قطراتی از محلول نمونه با تماس مداوم از حلال استخراج کننده عبور داده میشوندودر نهایت فاز استخراج شده بعد از

* نویسنده مسئول: s.fouladloo@gmail.com

فرآیند سانترفیوژ جدا میگردد . برای اندازه گیری یون کروم از طیف سنجی جذب اتمی شعله (FAAS) استفاده گردیدو با استفاده از طراحی آزمایش داده های بدست آمده با نرم افزار مینی تب مورد آنالیز واقع شدند.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها:

۱/۵–دی فینیل کربازید (DPC) به عنوان لیگاند ، سدیم دودسیل سولفات (SDS)،فنول و کولین کلراید خریداری شده از شرکت سیگما آلدریچ بودند. متانول، استونیتریل و تمام اسید معدنی خریداری شده از شرکت مرک استفاده شد. محلول های اولیه کروم (VI) (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) با آب مقطر دو بار تقطیر یونزدایی شده به صورت روزانه تهیه میگردید. جهت اندازه گیری میزان جذب از دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی شعله (shimadzu model 680)، استفاده گردید و پمپ پریستالتیک (Kamoer new-kp) و دستگاه سانترفیوژ(Hettich) استفاده شد.

سنتز حلال استخراج کننده(یوتکتیک عمیق)

به منظور سنتز حلال یوتکتیک عمیق، فنول و کولین کلراید به نسبت ۲ به ۳ با یکدیگر مخلوط گردید و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق با همزن مغناطیسی مخلوط شد.در ادامه ۰.۵میلی لیتر از محلول خالص ترا هیدرو فوران به آن اضافه گردید.

روش ریزاستخراج جریان پیوسته نمونه

باتوجه به مقادیر بهینه متغیرها به روش زیر عمل گردید. حلال سنتز شده به داخل لوله آزمایش انتقال داده شد. در یک لوله آزمایشگاه دیگر ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی کروم (VI) با غلظت ۵ میلیگرم برلیتر در ۳/۵ =pH (بافر اسیدی) بااضافه کردن ۰/۱۵ میلی لیتر لیگاند DSP ۳/۳(میلی مول بر لیتر)محلول در اتانول و۰/۵میلی لیتر از محلول SDS (۰/۱٪) وزنی حجمی ،کمپلکسی (محلول نمونه) را تشکیل دادند. محلول نمونه توسط سوزنی که در لوله آزمایش قرار داده شده بود توسط پمپ پریستالتیک با سرعت جریان ۱/۵ (میلی لیتر بر دقیقه) به داخل لوله آزمایش حاوی ۲میلی لیترحلال استخراج کننده انتقال و در نهایت با اضافه کردن ۰/۵ میلی لیتر از اسیدسولفوریک غلیظ در محلول حالت ابری ایجاد گردید. سپس محلول بدست آمده در داخل دستگاه سانترفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده و محلول به صورت دو فاز تشکیل شد . فاز ته نشین شده بعد از جمع آوری توسط ۱ میلی لیتر آب مقطر یونزدایی شده رقیق سازی و در ادامه جهت اندازه گیری با دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله انجام گردید.

نتایج و بحث

بهینه سازی توسط مدل غربالگری

آزمایش های غربالی به منظور تعیین برهمکنش ها و متغیرهای مهم آزمایشی که با طراحی پلاکت-برمن (PBD) [۵] یکی از انواع آن است انجام می شود.در این مطالعه ۱۲ آزمایش شامل ۶ متغیرو برای هر متغیر سه سطح به نام بالا و پایین ومتوسط طبق(جداول۱و ۲) طراحی گردید.

جدول ۱-متغییرهای آزمایش،سطوح وکد مربوط به طراحی (PBD)

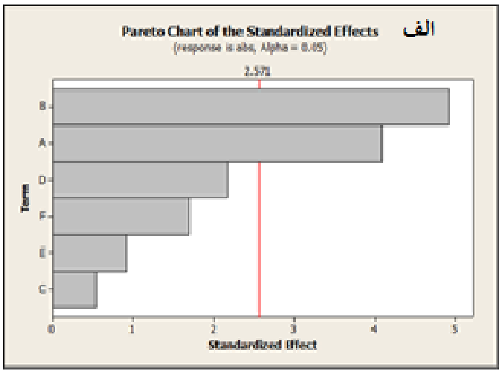
متغییرها	کد	سطوح (+۱) بالا	0	(-۱) پایین
حجم حلال استخراج کننده (ml)	A	۸۰۰	۵۰۰	۲۰۰
غلظت لیگاند $(mmol/L)$	B	۱۶/۵	۱۰/۷	۴/۹
pH	C	۵.۶	۴.۶	۳/۶
قدرت یونی	D	۲	۱/۲۵	۰/۵
حجم محلول نمونه ml	E	۱۰	۶/۵	۳
سرعت جریان محلول نمونه ml/min	F	۱/۵	۱	۰/۵

جدول۲ -آزمایش های انتخابی غربالگری طراحی پلاکت برمن

شماره آزمایش	A	B	C	D	E	F	جذب
۱	۱	۰	۱	-۱	۱	۱	۰/۵۲۸
۲	-۱	-۱	۰	۱	۱	-۱	۰/۴۲۵
۳	۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱	۰/۴۵۸
۴	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۰/۳۲۶
۵	۱	-۱	۱	۱	-۱	۱	۰/۴۵۹
۶	-۱	۱	۰	-۱	۱	-۱	۰/۴۰۲
۷	-۱	-۱	-۱	۱	۰	۱	۰/۴۳۴
۸	۱	۱	-۱	۱	-۱	-۱	۰/۵۶۱
۹	۱	۰	۱	-۱	-۱	-۱	۰/۴۳
۱۰	۱	۰	-۱	۱	۱	-۱	۰/۵۸۱
۱۱	-۱	۱	۰	۱	-۱	۱	۰/۴۹۶
۱۲	-۱	۱	-۱	-۱	-۱	۰	۰/۴۹۹

از آنجایی در نمودار پارتو مشخص است ، پارامترهای A و B اثرات اصلی را برای بهینه سازی فرآیند. (شکل ۱)

شکل۱ . نمودار پارتو



با توجه به نتایج سرعت جریان ۱/۵ (میلی لیتر بر دقیقه) به عنوان سرعت جریان بهینه در pH =۳/۵ و حجم محلول نمونه ۱۰میلی لیتر ، با بیشترین تاثیر مطلوب انتخاب شد. برای بررسی اثر قدرت یونی بر کارایی استخراج کروم غلظت های مختلف نمک سدیم کلراید مورد استفاده شد. بر طبق اینکه که میزان جذب با کاهش میزان نمک افزایش می یابد استخراج بدون افزودن نمک انجام شد. به منظور بررسی و ارائه یک تفسیر توسط منحنی سه بعدی پاسخ سطحی بالاترین میزان جذب در ناحیه ای که مقدار حلال استخراج کننده در حد پایین(۲میلی لیتر) و مقدار غلظت لیگاند در حد متوسط(۱۰/۷میلی مول بر لیتر).بود بدست آمد. .(شکل۲)

طراحی مرکب مرکزی (CCD)

ساختار این طرح ها براساس طرح های فاکتوریال کامل یا کسری بعلاوه تکرار در نقطه مرکزی و یک قسمت محوری است. به منظور مطالعه بر روی دو متغیر (A)و (B) در سطوح پایین (−)، مرکزی (۰)و بالا(+) و $\pm\alpha = \pm۱.۴۱۴۲۱$ استفاده شد و مراحل آزمون (CCD) مشخص گردیده شده است (جدول ۳) با توجه به مقدار نشان می دهد که مدل ،رگرسیون معنا داربوده و عدم تناسب طراحی (LOF) معنادار نبود است (جدول۴) با حذف متغییرهای بدست آمده مدل رگرسیونی بدست آمده متغیر های مستقل شامل حجم حلال استخراج کنندهَ(A) و غلظت لیگاند (B) مطابق(معادله ۱) زیر پاسخ جذب میباشد. Y با هم مرتبط هستند.

معادله ۱

$$y = ۰.۷۱۰۸۳ + ۰.۰۴۰۷۵\ A + ۰.۰۴۹۰۸۳۳B$$

مدل منحنی کالیبراسیون

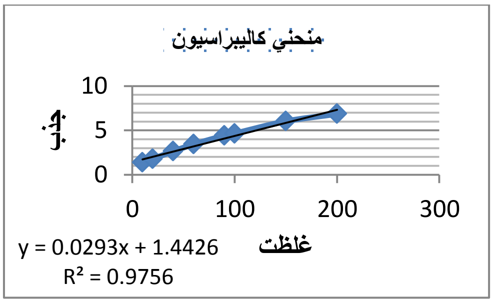
منحنی کالیبراسیون با در نظر گرفتن ده غلظت استاندارد کروم (VI)با شرایط یکسان تهیه شده شامل غلظتهای (۱،۵،۲۰،۱۰،۴۰،۶۰،۹۰،۱۰۰،۱۵۰،۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) بود،در شرایط بهینه و طی سه بارآزمایش انجام گرفت باتوجه به

(شکل۳) معادله خط رگرسیون و ضریب همبستگی مشخص است.

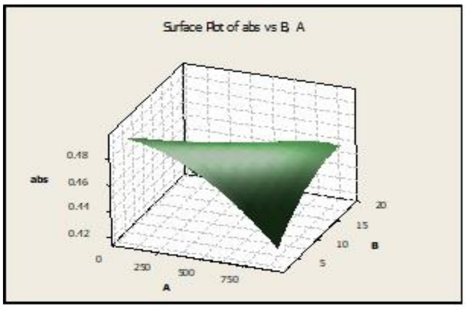
جدول ۳ آزمایش های طراحی بهینه سازی مرکب مرکزی

جذب	متغییر ها		شماره آزمایش
	B	A	
۰/۴۵۳	۰	۰	۱
۰/۴۸۹	۰	۰	۲
۰/۴۴۹	–	+	۳
۰/۴۹	−α	۰	۴
۰/۴۴۹	۰	۰	۵
۰/۴۸۶	۰	α	۶
۰/۴۴۴	۰	-α	۷
۰/۴۶۵	۰	۰	۸
۰/۴۵۹	۰	۰	۹
۰/۴۳۸	+	–	۱۰
۰/۴۴۶	α	۰	۱۱
۰/۴۷۶	+	+	۱۲
۰/۴۶۵	–	–	۱۳

شکل ۳ منحنی کالیبراسیون



شکل ۲ منحنی سه بعدی پاسخ سطحی



جدول ٤ تجزیه و تحلیل واریانس

منبع	درجه آزادی	F-value	p-value
مدل	۴	۲/۳۴	۰/۰۲
عدم کفایت مدل	۵	۱/۴۵	۰/۷۶

تعیین محدوده خطی بودن

با توجه منحنی کالیبراسیون محلول هایی از کروم (VI)با غلظت های مختلف تهیه گردید و میزان جذب آن تحت شرایط بهینه آزمایش به منظور بررسی خطی بودن اندازه گیری شد. با استفاده از روش آماری واریانس به بررسی و تجزیه و تحلیل مدل پرداخته شد. نتایج حاصل از مقدار آزمون آماری F و قابل قبول بودن فرضیه صفر در سطح ۵٪ نشان میدهد که مدل رگرسیون مورد تایید است .

تعیین قابلیت تکرارپذیری

برای تعیین تکرارپذیری محلولهایی با غلظت مختلف(۱ و۱۰و۴۰ میلیگرم برلیتر) از یون کروم (VI) تهیه و آزمایش با ۳ بار تکرار در سه روز متفاوت تحت شرایط یکسان و بهینه انجام شد. نتایج حاصل از انحراف استاندار های بدست آمده به ترتیب غلظت ها شامل ۳/۶-۴/۲-۶/۴ درصد بیانگر دقت قابل قبول روش است.

تعیین حد تشخیص و حد کمی

کوچکترین مقداری که میتوان با اطمینان آماری تشخیص داد.مطابق فرمول جدید IUPAC [۴] ارزیابی حد تشخیص (LOD)وحد کمی (LOQ) آزمایشات انجام شد و نتایج به ترتیب حد تشخیص ۴/۶ و حد کمی ۱۰/۸ میکروگرم بر لیتر بدست آمد.

گزینش پذیری

برای ارزیابی گزینش پذیری روش ، نمونه های مجزا از محلول استاندارد کروم (VI) با غلظت ۲۰ (میلی گرم برلیتر) به غلظت متفاوتی از دیگر یون ها (کلسیم (۲+) و به غلظت ۸۰۰ برابر، سدیم (۱+) ومنیزیم(۲+) ۵۰۰ برابر وباریم (۱+)، نیکل(۲+) ،روی(۲+)۱۰۰ برابر و یون آهن(۳+) ۲۰ برابر غلظت یون کروم) افزوده شد و پس از انجام آزمایش تحت شرایط بهینه میزان بازیابی آنالیت در حظور یون های دیگر محاسبه شد. حد تحمل روش تا ۵ درصد قابل قبول در نظر گرفته شد نتایج نشان میدهد که با این روش کروم در حظور مزاحمت ها در نمونه ای آبی با موفقیت عمل خواهد کرد .

کاربرد بر روی نمونه حقیقی

به منظور بررسی و ارزیابی روش در اندازه گیری و گونه شناسی مقایر کم کروم در نمونه های حقیقی مطابق جدول ۵ عمل شد.نتایج نشان میدهد راندمان روش مورد مطالعه به منظور ارزیابی یون کروم در نمونه های حقیقی مطلوب است .

جدول ۵ ارزیابی گونه شناسی یون کروم در نمونه های آبی

نمونه	مقدار افزوده شده $(\frac{mg}{L})$	درصد بازیابی± درصد انحراف استانداردنسبی n=۳ Cr(VI)	درصد بازیابی± درصد انحراف استانداردنسبی n=۳ Cr(III)
قنات	۳	۹۶±۱۲	۱۰۱/۱ ±۶/۲۸
	۶	۹۶±۳	۹۶±۹۳
رودخانه	۳	۹۸±۸/۹۳	۱۰۴±۲۸
	۶	۱۰۷±۷۸	۹۹±۵۷
چشمه	۳	۹۹±۳	۱۰۳ ±۲۳
	۶	۱۰۱/۶ ±۳/۳	۹۷±۴

نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده ازحلال یوتکتیک عمیق و روش ریز استخراج جریان پیوسته نمونه گونه کروم مورد سنجش قرار گرفت. هدف از انجام این پروژه، ارائه روشی ، سریع، تکرارپذیر، اقتصادی، دوستدار محیط زیست و کاربردی برای اندازه گیری یون کروم درمقادیر کم می باشد .به وسیله پیش تغلیظ انجام شده توسط این روش ما قادر به اندازه گیری و گونه شناسی کروم در مقادیر کم تر از حد تشخیص دستگاه میشویم . با توجه به نتایج بدست آمده این روش میتواند برای سنجش مقادیر جزیی گونه کروم در نمونه های واقعی آبی موفقیت آمیز عمل کند .

منابع

[1] Shishov, A.; Bulatov, A.; Locatelli, M.; Carradori,S;,Andruch,V., Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review, J. Microchemical. 2017, 135: 33–38.

[2] Dehghani Mohammad Abadi, M.; Chamsaz, M.; Hossein Arbab Zavar,M.;Shemirani,F.,Supramolecular dispersive liquid–liquid micro extraction based solidification of floating organic drops for speciation and spectrophotometric determination of chromium in real samples,2017 , 134: 261–291.

[3] Moinfar, S.; Khayatian G., Continuous sample drop flow-based microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of cadmium, J Microchemical. 2016, 256: 01–31.

[4] Faraji, H.; Helalizadeh, M., Lead Quantification in Urine Samples of Athletes by Coupling DLLME with UV-Vis Spectrophotometry, J. Biol Trace Elem Res. 2016, 176:258–269

[۵] نورالسناء، رسول ؛ .طراحی آزمایشها (روشی برای بهبود کیفیت)، انتشارات سازمان مدیریت صنعتی ، ۱۳۸۲، ص ۱۰۴.

Microextracting continuous flow of sample based on deep eutectic solvent and application of characterization of chromium ion in aqueous samples

Somayeh Fouladlou[a]*, Hakim Faraji [a], Hamidreza Shahbazi [a], Ali Moghimi [a], Fariborz Azizinejad[a]

[a] Department of Chemistry, Faculty of Science, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

Abstract:

Deep Eutectic Solvent (DES) is synthesized by phenol-choline chloride and acts as a solvent extraction agent. In this study, the continuous flow sample microextraction technique (CSDF-ME) was used to pre-concentration and measurement of chromium (VI). This technique was studied under the influence of parameters such as pH, ligand concentration, ionic strength, flow rate of sample solution, volume The extraction solvent and sample solution; the relevant data were obtained by statistical quantitative methods and with Minitab software under design models. Plackett burman design (PBD) and Central composite design (CCD) were evaluated and analyzed using a flame atomic absorption spectroscopy. The results showed that the use of CSDF-ME and Deep Eutectic Solvent (Phenol- choline chloride) for pre-concentration species of chromium ion (VI) By flame atomic absorption spectroscopy with a recovery rate of 95% is very effective in measuring.

Keywords: Deep Eutectic Solvent;CSDF-ME; Chemometrics; experimental design .

*Corresponding author: s.fouladloo@gmail.com

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

سنتز هیدروژل های نانوکامپوزیتی برپایه پلی ساکارید طبیعی مستخرج از ریحان با افزودنی گرافن اکسید و بررسی خواص آن‌ها

علی اولاد[*1]، رقیه گردانی[1]، مراد اسلام زاده[1]

۱-دانشگاه تبریز-دانشکده شیمی-آزمایشگاه تحقیقاتی کامپوزیت های پلیمری

چکیده

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه بعدی هستند که در آب حل نمی شوند ولی در عین حال می‌توانند آب را جذب کرده و تا مدت زمان معینی در خود نگه دارند. قابلیت حل نشدن هیدروژل‌ها در آب به دلیل وجود اتصالات عرضی در ساختار هیدروژل‌ها می باشد. هیدروژل‌ها می‌توانند برپایه سنتزی یا طبیعی باشند. امروزه به دلیل حساسیت بالا برعوامل آلاینده محیط زیست، تهیه موادی که کمترین آسیب را بر محیط زیست بزنند حائز اهمیت می‌باشند.

در کار تحقیقی انجام گرفته، یک هیدروژل نانوکامپوزیتی طبیعی جدید، با ظرفیت و سرعت جذب آب بالا، دارای استحکام زیاد سنتز شده است. بدین منظور مونومرهای آکریل آمید در حضور یک پلی ساکارید طبیعی مستخرج از گیاه ریحان ، پلیمریزه شده و با استفاده از شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید به روش پلیمریزاسیون پیوندی، هیدروژل مورد نظر سنتز می‌شود. میزان تورم در محیط‌های آبی و محلول‌های نمکی اندازه گیری شده و اثر آن‌ها برروی هیدروژل، مورد مطالعه قرار گرفته است. با بررسی داده‌های حاصل از میزان جذب آب هیدروژل، به دلیل کم بودن میزان تورم هیدروژل غیر کامپوزیتی وهمچنین استحکام کم، از افزودنی گرافن اکسید به منظور بهینه‌سازی میزان جذب آب استفاده می‌شود. نتایج بدست آمده از بررسی طیف FTIR و مورفولوژی مربوط به هیدروژل کامپوزیتی و غیرکامپوزیتی، نشانگر این است که افزودن گرافن اکسید به هیدروژل موفقیت آمیز بوده و بعد از افزودن گرافن اکسید خواص مکانیکی و جذب آب هیدروژل بهبود یافته است.

واژه های کلیدی: *هیدروژل، نانوکامپوزیت، پلی ساکارید،پلیمر،گرافن اکسید*

مقدمه

هیدروژل‌های پلیمری دسته ای از مواد پلیمری هستند که به دلیل دارابودن پیوندهای فیزیکی و شیمیایی بین زنجیره های پلیمری آبدوست، قادر به جذب مقدار زیادی آب، بدون حل شدن در آن هستند. گروه‌های عاملی آب دوستی که در ساختار هیدروژل‌ها موجود می‌باشند، باعث جذب آب و تورم هیدروژل‌ها می‌شوند. این گروه‌ها ممکن است آنیونی، کاتیونی و یا خنثی باشند [۱]. حل نشدن هیدروژل‌ها در آب و استحکام مکانیکی آن‌ها، این مواد را مورد توجه بیش از پیش قرار داده است که می توان ازکاربردهای آن‌ها به مهندسی بافت، چسب و باندزخم، بیوسنسورها، لنزها، جذب رنگ‌ها، رهایش کنترل شده دارو، تصفیه آب و جذب انواع مختلف آلاینده‌های آب مانند مواد رنگی وفلزات سنگین اشاره کرد. یک هیدروژل مطلوب باید دارای ویژگی‌های خاصی نظیر قدرت جذب بالا، سرعت جذب مناسب، حجم محلول و مونومر باقیمانده پایین، استحکام مکانیکی مناسب، خنثی بودن محیط بعد از متورم شدن درآب،

* نویسنده مسئول: a.olad@yahoo.com

بی رنگ بودن و عدم سمیت و توانایی دوباره متورم شدن[1] باشد[۲, ۳]. معمولا برای سنتز هیدروژل‌ها سه عامل مونومر، شبکه ساز و در برخی موارد آغازگر مورد نیاز است. از شبکه سازهای معمول میتوان به متیلن بیس آکریل آمید[2] ،اتیلن گلیکول[3] و دی متاکریلات[4] اشاره کرد [۴]. هیدروژل‌ها را از نظر منبع میتوان به دو دسته طبیعی و سنتزی تقسیم بندی کرد. برای تهیه هیدروژل‌های طبیعی می‌توان از پلی ساکاریدهای[5] طبیعی استفاده کرد.هیدروژل‌های سنتزی برپایه موادی هستند که از فرآورده‌های نفت و پتروشیمی تهیه می‌شوند [۵, ۶]. اکسید گرافن به دلیل داشتن گروه های عاملی آبدوست مورد توجه شیمیست ها قرار گرفته است. گرافن اکسید در کاربردهایی مانند دستگاه های نانوالکترونیک، سنسورهای گاز، ابر خازن‌ها و سیستم های رهایش دارو استفاده می‌شود [۷].

در کار پژوهشی حاضر هیدروژلی بر پایه یک پلی ساکارید طبیعی استخراج شده از ریحان و مونومر آکریل آمید، سنتز شده است که با استفاده از نانوذرات گرافن اکسید هیدروژل نانوکامپوزیتی با خواص بهینه ایجاد می‌شود که قابلیت جذب آب قابل ملاحظه ای دارد. هیدروژل‌های تهیه شده به روش پلیمریزاسیون پیوندی، در محیط‌های آبی و نمکی مورد آزمایش قرار گرفته و میزان جذب آب آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

در این پژوهش به منظور تهیه هیدروژل مورد نظر ابتدا پلی ساکارید طبیعی مستخرج از گیاه ریحان در ۴۰میلی لیتر آب حل شد. سپس مقدار معین مونومر و همچنین متیلن بیس آکریل آمید افزوده و اجازه داده شد تا به مدت ۱ساعت هم بخورد. پس از آن آمونیوم پرسولفات و تترا متیل‌اتیلن‌دی آمین برای تشکیل ژل اضافه شد. برای تهیه هیدروژل نانوکامپوزیتی مراحل قبل تکرار شد، با این تفاوت که در اولین گام گرافن اکسید درون آب دیسپرس شده و به محلول افزوده شد و تا زمانیکه محلول بصورت یکنواخت درآید هم زده شد. در این پژوهش از گاز نیتروژن با درصد خلوص بالا جهت خارج نمودن اکسیژن از سیستم واکنش استفاده گردید. هیدروژل سنتزی توسط الکل شستشوداده شد تا مواد اضافی و آب اضافی موجود در آن خارج شود. پس از شستشو، هیدروژل سنتزی برای خشک شدن درون آون قرار گرفت.

نتایج و بحث

مقایسه میزان تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی

بااستفاده از رابطه شماره ۱ میزان جذب آب هرکدام از هیدروژل ها را میتوان بدست آورد.

$$Q_{eq} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \qquad \text{(رابطه۱)}$$

در این رابطه، W_s جرم هیدروژل متورم شده بر حسب گرم، W_d جرم هیدروژل خشک بر حسب گرم و Q_{eq}ظرفیت جذب آب هیدروژل به ازای واحد جرم هیدروژل خشک می‌باشد.

جدول۱- مطالعه میزان جذب آب توسط هیدروژل ها:

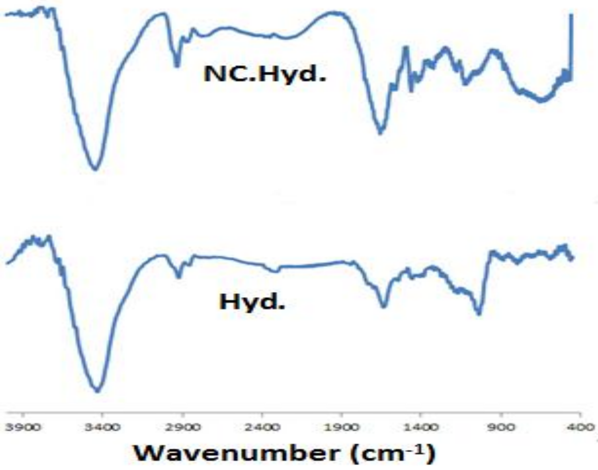
هیدروژل غیرکامپوزیتی (g/g)	هیدروژل نانوکامپوزیتی (g/g)	هیدروژل غیرکامپوزیتی (g/g) در حضور سدیم کلرید ۱مولار	هیدروژل نانوکامپوزیتی (g/g) در حضورسدیم کلرید ۱ مولار	زمان (hr)
۲۳۱.۷۲	۶۸۴.۱۷	۷۹.۹۹	۱۴۴.۴۳	۲۴

با توجه به داده های بدست آمده از میزان تورم هیدروژل و هیدروژل نانوکامپوزیتی، کاملا مشهود است که حضور گرافن اکسید باعث افزایش میزان جذب آب توسط هیدروژل می‌شود که در جدول ۱ می‌توان ملاحظه کرد.

[1] Re-wetting capability
[2] Methylenebisacrylamide (MBA)
[3] Ethylene glycol
[4] Di methacrylate
[5] Polysaccharide

بررسی طیف FTIR مربوط به هیدروژل ها

شکل ۱، طیف FTIR هیدروژل‌های غیرکامپوزیتی و نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. بررسی این طیف، اعمال موفقیت آمیز گرافن اکسید برروی هیدروژل را نشان می دهد.

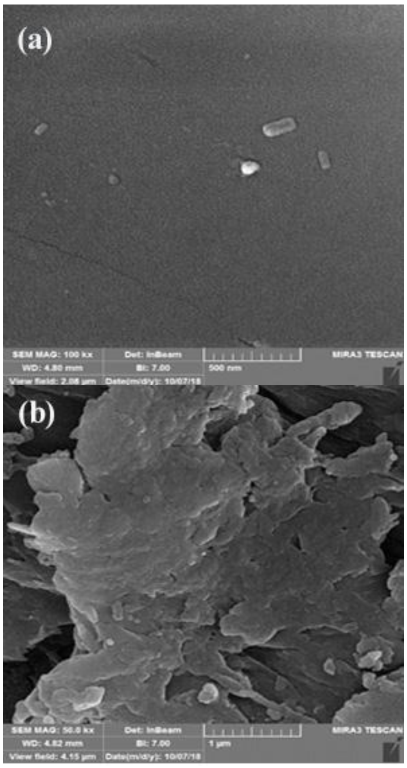


شکل ۱- طیف FTIR به دست آمده برای هیدروژل غیر کامپوزیتی و هیدروژل نانوکامپوزیتی

با مقایسه طیف‌های به دست آمده برای هیدروژل‌های غیر کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی کاملاً مشهود است که هر دو طیف روند مشابهی دارند که نشان از صحت روند سنتز دارد. تنها تفاوت موجود بین دو طیف به دست آمده، ایجاد پیک قوی در ناحیه حدود $۷۰۰cm^{-1}$ است که ناشی از ارتعاشات خارج از صفحه پیوند **C-H** آروماتیک است که مؤید حضور گرافن اکسید در ساختار هیدروژل می‌باشد. همچنین تقویت پیک‌های مربوط به پیوندهای O-H و کربونیل در نواحی $۳۴۰۰cm^{-1}$ و $۱۷۱۲cm^{-1}$ تأییدی بر حضور گرافن اکسید در ساختار هیدروژل نانوکامپوزیتی می‌باشد.

بررسی مورفولوژی هیدروژل ها

شکل۲، مقایسه SEM هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و غیرکامپوزیتی را نشان می‌دهد. باتوجه به شکل ۲ قسمت (a)، ساختار یکنواخت هیدروژل پلی آکریل آمیدگرافت شده با پلی ساکارید مستخرج از گیاه ریحان، نشانگر این است که پلیمر مربوطه سنتز شده و هیچگونه انباشتگی و یا جدایش فاز در سطح هیدروژل دیده نمی‌شود. در قسمت(b) لایه لایه بودن ساختار نشان می‌دهد که گرافن اکسید درون ساختار هیدروژل پلی آکریل آمید گرافت شده با پلی ساکارید مستخرج از گیاه ریحان وارد شده و نانوکامپوزیت موردنظر سنتز شده است.

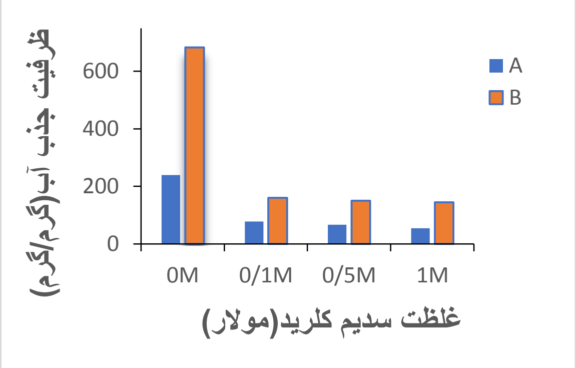


شکل۲- a) تصویر SEM مربوط به هیدروژل غیرکامپوزیتی b) تصویر مربوط به هیدروژل نانوکامپوزیتی

مطالعه تاثیر محلول NaCl با غلظتهای مختلف برروی ظرفیت جذب آب تعادلی هیدروژل‌ها

شکل۳، میزان ظرفیت جذب آب هیدروژل ها در آب مقطر و محلول نمکی سدیم کلرید را مقایسه می کند. همانطور که در شکل ۳ دیده می‌شود ظرفیت جذب آب مقطر برای نمونه

هیدروژل غیرکامپوزیتی (A) به مقدار ۲۴۰ (g/g) و برای هیدروژل کامپوزیتی (B) به میزان ۶۸۳/۴۸ (g/g) می‌باشد. این مقدار در حضور محلول نمکی نسبت به آب مقطر کاهش پیدا کرده و با افزایش غلظت نمک میزان جذب آب کاهش چشمگیری پیدا می‌کند. این پدیده را می‌توان با اثر هم‌پوشاندگی بار کاتیون‌های موجود در محلول نمک توجیه کرد.



شکل ۳: مقایسه میزان ظرفیت جذب آب در آب مقطر و محلول نمکی سدیم کلرید

نتیجه‌گیری

در کار پژوهشی حاضر، باتوجه به نتایج بدست آمده هیدروژل غیرکامپوزیتی جذب آب کمی داشت ، که با افزودن نانوذرات گرافن اکسید، هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی آکریل آمید-گرافن اکسید سنتز شد و بصورت قابل توجهی میزان جذب آب را افزایش داد وهمچنین حضور عوامل مزاحم مانند عوامل کاتیونی باعث کاهش میزان جذب آب توسط هیدروژل می‌شود.

تقدیر و تشکر

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

منابع

[1]یوسف تمثیلیان، احمد رمضانی سعادت آبادی، مقایسه روشهاي تهیه هیدروژل بر پایه کیتوسان به طریق حرارتي و تابشي و بررسي تاثیر هیدروژلهای تهیه شده برخواص رئولوژي گل حفاری پژوهش نفت, ۱۳۹۰(۶۸): p. 3-18.

[2]Thakur, S., et al., *Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond.* Vacuum, **2017**. 146: p. 396-408.

[3]Caló, E. and V.V. Khutoryanskiy, *Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products.* European Polymer Journal, **2015**. 65: p. 252-267.

[4]Nam, K., J. Watanabe ,and K. Ishihara, The characteristics of spontaneously forming physically cross-linked hydrogels composed of two water-soluble phospholipid polymers for oral drug delivery carrier I: hydrogel dissolution and insulin release under neutral pH condition. Eur J Pharm Sci, **2004.** 23(3): p. 261-70.

[5]Kuang, J., K.Y. Yuk, and K.M. Huh, *Polysaccharide-based superporous hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties.* Carbohydrate Polymers, **2011**. 83(1): p. 284-290.

[6]Xiao, C., *Current advances of chemical and physical starch-based hydrogels.* Starch - Stärke, **2013**. 65(1-2): p. 82-88.

[7]Chen, Y., et al., *Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification.* J. Mater. Chem. A, 2013. **1**(6): p. 1992-2001

Synthesis of nanocomposite hydrogels based on natural polysaccharide extracted from basil integrated with graphene oxide additive and investigation of their properties

A.Olad[a]*, R.Gordani[a], M.Eslamzadeh[a]
[a] *Polymer Composite Research Laboratory, Department of Applied Chemistry, University of Tabriz*

Abstract:

Hydrogels are three dimensional polymer networks which can absorb large amount of aqueous solutions and preserve them even under pressure or heat. Hydrogels do not dissolve in water due to their crosslinked structure. Hydrogels can be prepared from natural or synthesis resources. Nowaday preparing biodegradable and biocompatible products based on natural resources attracted a lot of attention.

In the present work, a new type of hydrogel nanocomposite based on a natural polysaccharide extracted from basil, was synthesized by graft polymerization method. Acrylamide monomers grafted on to polysaccharide in the presence of methylene bisacrylamide (MBA) crosslinker and graphene oxide additive. The equilibrium swelling capacity of the synthesized hydrogel nanocomposite and the neat hydrogel were evaluated in distilled water and different saline solution. The results indicated that the incorporation of graphene oxide into the hydrogel matrix, had positive effect on the equilibrium swelling capacity. FTIR and SEM analyses confirmed the successful incorporation of graphene oxide into the hydrogel matrix.

Keywords: Hydrogel; Nanocomposite ; Polysaccharide ; Polymer; Graphene oxide

*Corresponding author: a.olad@yahoo.com

New Flour Link Cupper-Vanadium Mixed Ligand-Mixed Metal Coordination Polymers, Synthesis, Characterization, Biological and Thermal Studies

Seyid Javad Musevi[2] and Alireza Aslani*[1]

[1]Department of Chemistry, Jahan-Ara-Spadana Research Center, Iran, a.aslani110@yahoo.com, nanochemistry@yahoo.com

[2]Department of Chemistry, Shahid Beheshti Technical Faculty, Technical and Vocational University, Urmia, Islamic Republic of Iran

1. Abstract:

Anticancer cells and antimicrobial activity of new mixed metal $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$ Complex (BPA = 2,2-Bipyridineamine) at Bulk and Nano-sized have been studied and these new unusually structure complex characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and its structures studied by single Crystal X-ray crystallography. Nanopowder of this compound synthesized by sonochemical method then characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM).

These synthesized CP and NCP (CP = Coordination Polymers and NCP = Nano Coordination Polymers) of fluoride link Copper-Vanadium with 2,2-bipyridine amine, as ligand, after being subjected to biological tests, showed anticancer activity. As ligand BPA is biologically active, the results of biological activity are as expected specifically, an activity was demonstrated in breast cancer cells (MCF7 and MDA MB 231) and proliferative cells (MCF7).

Keywords: *Cu(II), Vanadium, Antitumor, Nano Coordination Polymers*

2. Introduction:

In the last decade coordination compounds with infinite one-, two-, and three-dimensional network structures have been intensively studied in particular compounds with back-bonds constructed by metal ions and ligand form a family of polymers, which are called "Coordination Polymer" [1]. Research in the coordination polymers has rapidly grown in recent years due to an increasing demand for functional materials with conducting, magnetic , nonlinear optical, porous, thermal, fluorescence properties [2].

On the other hand nano-materials are at the leading edge of rapidly developing field of nanotechnology [3-6]. A reduction in particle size to nanometer scale results in various special and interesting properties compared to their bulk properties. Metallic nanomaterials, specifically materials with Nano-scale features,

have been the subject of numerous research efforts in fields such as gas sensors [7 and 8], fuel cells [9], solar cells [10 and 11] and electrodes for lithium ion batteries [12] to name a few. Antibacterial and antitumor activity of nanomaterials are important area of nanotechnology, but not applicable and suitable study accord about in this area. for application of metallic nanopowders it is still needed for synthesizing high-quality and ultra-fine powders with required characteristics in terms of their size, morphology, microstructure, composition purity, crystallizability, etc., which are the most essential factors determining the microstructure and performance of the final products. Therefore, it is very important to control the nanopowders properties during the preparation process [13-19].

Cancer is undoubtedly one of the main health concerns facing our society and one of the primary targets regarding medicinal chemistry. Even though platinum-based complexes had been in primary focus of research on chemotherapy agents [20-22], the interests in this field have shifted to non-platinum based agents [23-30], in order to find different metal complexes with less side effects and similar, or better, cytotoxicity. Furthermore, Cu (II) based complexes appear to be very promising candidates for anticancer therapy; an idea supported by a considerable number of research articles describing the synthesis and cytotoxic activities of numerous cupper (II) complexes [31-35]. The aim of the present study is to understand the interaction BPA and Flour with cupper (II) acetate to prepare new mixed ligand-mixed metal coordination polymers at bulk and nanoscale, investigate its antitumor activity.

1. Experimental:

3.1. Materials and suppliers:

All reagents and solvents for the synthesis and analysis in this work, were commercially available and were used as received. A multiwave ultrasonic generator (Bandlin Sonopuls Gerate-Typ: UW 3200, Germany), equipped with a converter/transducer and titanium oscillator (horn), 12.5 mm in diameter, operating at 24 kHz with a maximum power output of 600 W, was used for the ultrasonic irradiation. The ultrasonic generator automatically adjusts the power level. IR spectra were recorded using Perkin-Elmer 597 and Nicolet 510P spectrophotometers. The DTA and TGA data were obtained using a PL-STA 1500 apparatus and platinum crucibles with a heating rate of 5 ºCmin^{-1} in a vacuum. X-Ray Powder Diffraction (XRPD) measurements were performed using a Philips Diffractometer manufactured by X'pert with monochromatized CuK$_{\alpha}$ radiation. Simulated XRPD patterns were calculated using Mercury [43] based on the single crystal data. Particle sizes of selected samples were estimated using the Sherrer method. The samples were characterized with a scanning electron microscope (SEM) (Philips XL 30) with gold coating.

3.2. Antitumor Activity:

The compounds were evaluated for their in-vitro cytotoxicity towards two human breast adenocarcinoma cell lines (MCF7 and MDA-MB-231, respectively). Cytotoxic activity was evaluated by colorimetric sulforhodamine B (SRB) assay, after exposure of cells to tested compounds for 24 and 72 hours. The cells were grown in Dulbecco's Modified Eagle's Medium with 4.5% of glucose (DMEM, PAA Laboratories) supplemented with 10% fetal calf serum (FCS). Cells were seeded into 96-well microliter plates at the density 5,000 cells/0.1 ml/well, and 24 h after seeding, exposed in triplicate to serial dilutions (100-0.4 μM) of samples dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO). Control and blank wells were included in each plate. After 24 and 72 h SRB assay was carried out. The cells were fixed in treechloroacetic acid (TCA) (25 μl of 50% w/v TCA per well) for 1 h at 4°C, washed five times with distilled water, and stained with 50 μl of 0.4% SRB in 1% acetic acid for 30 min. The cells were washed five times with 1% acetic acid and air-dried. The stain was solubilized in 10 mM TRIS (pH 10.5), and light absorption was measured using a plate reader (Thermo-Lab-systems) on 492 nm, with reference wavelength 690 nm. Cell cytotoxicity was expressed as a percentage of corresponding control value (non-treated cells) obtained in two independent experiments. The original data was analyzed by one way ANOVA, followed by Duncan's multiple-range post hoc test. Differences were considered significant at $P<0.05$. The IC50 values, defined as a dose of compound that inhibits cell growth by 50%, were calculated from concentration-response curves.

3.3. Synthesis:

To isolate single crystals of this Coordination-Polymer, BPA (0.171 g, 1.0 mmol) and Cu(II) acetate (0.123 g, 1.0 mmol) were placed in the one main arm of a HT (HT = H Tube). V_2O_5 (0.181 g, 1.0 mmol) were placed in the other main arm of a HT. 10 M of KF solution was carefully added to fill both arms. The tube was sealed and the ligand-containing arm immersed in an oil bath at 65 ºC while the other bridge arm was kept at ambient temperature. After 3 days, blue crystals that deposited in the cooler bridge arm were isolated, filtered off, washed with acetone and ether and air dried. In order to prepare nanopowders, 15 ml KF solution of Cu(II) acetate (0.3 M) in a vessel was positioned in a high-density ultrasonic probe, operating at 24 kHz with a maximum power output of 600 W. Into this solution 15 ml V_2O_5 and BPA (0.3 M) solution were added drop wise. The precipitates were filtered off, washed with acetone/water and then dried in air. The different concentrations of metal and ligand solution (0.025, 0.05 and 0.1 M) with the same aging time (1h) were tested at different power of ultrasonic irradiation (60, 120 and 180 kHz).

3.4. Crystallography:

For the crystal structure determination, the single-crystal of the compound was used for data collection on a four-circle Rigaku R-AXIS RAPID-S diffractometer (equipped with a two-dimensional area IP detector). The graphite-monochromatized Mo K_α radiation (λ = 0.71073 Å) and oscillation scans technique with $\Delta\omega = 5^\circ$ for one image were used for data collection. The lattice parameters were determined by the least-squares methods on the basis of all reflections with $F^2 > 2\sigma(F^2)$. Integration of the intensities, correction for Lorentz and polarization effects and cell refinement was performed using Crystal Clear (Rigaku/MSC Inc., 2005) software [36]. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and refined by a full-matrix least-squares procedure using the program SHELXL-97 [37]. The final difference Fourier maps showed no peaks of chemical significance. Details of crystal data, data collection, structure solution and refinement are given in supplementary informations.

2. Results and discussion:

Reaction of L= BPA with a mixture of Cu(II) acetate and V_2O_5 in 10 M solution of KF led to the formation of a new 1D Cu(II) Mixed Ligand-Mixed Metal coordination polymer . Nanopowders of this Coordination-Polymer was obtained by ultrasonic irradiation in a KF solution. while single crystals of NCP were obtained using a heat gradient applied to a solution of the reagents (the "H-Tube method"). Scheme 1 gives an overview of the methods used for the synthesis of CP and NCP using the two different routes.

$$\mathrm{Cu(OAC)_2 + BPA + V_2O_5} \xrightarrow{\mathrm{(KF\ (10\ M))}} \begin{cases} \xrightarrow{\mathrm{H-Tube}} \\ \{\mathrm{CP\ of\ [Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n} \\ \xrightarrow{\mathrm{Ultrasond\ Irradiation}} \{\mathrm{NCP\ of\ [Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n} \to\to \\ \xrightarrow{\mathrm{Calcination\ at\ 700-800^\circ C}} \mathrm{CuO/V_2O_5\ \ Nanopowders} \end{cases}$$

The product was filtered off, washed with water and dried at 60˚C in air to give green crystals. Purity of phase was confirmed by elemental analysis, together with comparison of observed and simulated powder X–ray diffraction patterns. Elemental and crystallographic analyses are in good agreement with the structural formula $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$ Calcd: C, 31.80%; H, 2.40%; N 11.13%; F, 20.12%, measured: C, 31.61%; H, 2.27%; N 10.89%; F, 19.78%.

The crystal structure of $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$ reveals an infinite 1D chain running along the *a*-axis, as shown in Figure. 1.

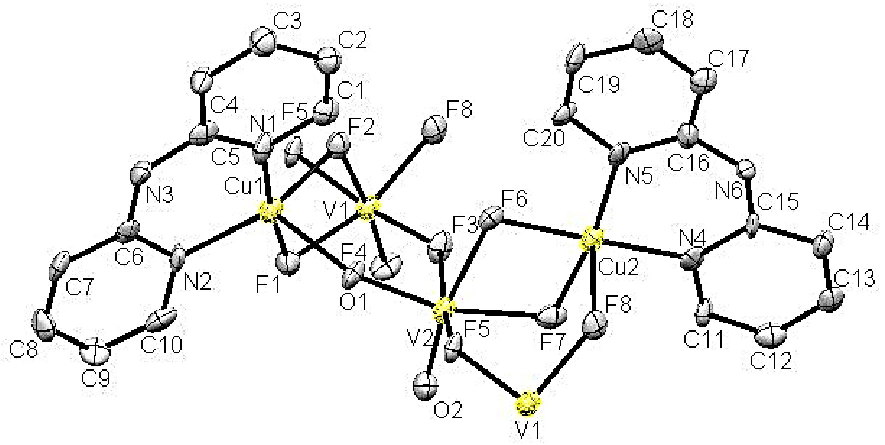


Figure.1. The building unit in **CP** with ellipsoids at 50% probability and symmetry operators (i) 1+x,y,z; (ii) −1+x,−y,z.

The single crystal X-ray diffraction data and the final crystallographic parameters are summarized in Table. 1. The building unit contains two crystallographically different square pyramidal copper centers present in the +2 oxidation state together with two distinct octahedral vanadium centers in +4 oxidation state, confirmed by BVS analysis (see Table. 2.). On the other hand atomic Coordinated parameter listed in Table. 3.

Table. 1. X-Ray Crystallography data from the structural determination of CP $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$.

CP	$[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$
Formula	$[Cu(C_{10}H_9N_3)]_2[VOF_4]_2$
Formula Weight	755.38
Crystal System	Triclinic
Space Group	P−1
(a)1	7.366(3)
(b)1	9.445(3)
(c)1	16.515(4)
α	91.937(7)
β	90.571(6)
γ	92.767(7)
volume($Å^3$)	1146.9(6)
Z	2
Total/Unique	6076/3626
ind.reflns>2 σ (I)	2950
T(˚C)	−180
λ(Å)	0.7107
ρcalcd (g/cm3)	2.19
R1[I>2 σ (I)]	0.112
wR2[I>2 σ (I)]	0.300

Table. 2. Selected bond lengths and BVS for $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$ CP.

Bonds	Bond Length (A)	Sij	Bonds	Bond Length (A)	Sij
V1-O1	1.600(10)	1.472	V2-O2	1.592(10)	1.504
V1-F1	1.975(8)	0.476	V2-F3	1.962(8)	0.493
V1-F2	2.079(9)	0.359	V2-F4	1.895(7)	0.590
V1-F3	1.981(8)	0.468	V2-F5	2.009(8)	0.434
V1-F5	1.969(8)	0.483	V2-F6	2.097(9)	0.342
V1-F8	1.926(8)	0.543	V2-F7	1.994(8)	0.452
		∑V1=3.80			**∑V2=3.82**
Cu1-F1	1.947(9)	0.385	Cu2-F6	1.908(7)	0.428
Cu1-F2	1.945(7)	0.387	Cu2-F7	1.940(8)	0.393
Cu1-F4	2.139(8)	0.229	Cu2-F8	2.286(8)	0.154
Cu1-N1	1.945(13)	0.590	Cu2-N4	1.971(11)	0.550
Cu1-N2	1.967(10)	0.556	Cu2-N5	1.967(13)	0.556
		∑Cu1=2.15			**∑Cu2=2.08**

Table. 3. Atomic coordinates for **CP**

N2	0.184(2)	0.314(1)	0.5116(6)	0.025(3)
N3	0.230(2)	0.547(1)	0.5649(6)	0.027(3)
N4	0.706(2)	0.312(1)	-0.0112(7)	0.027(3)
N5	0.702(2)	0.581(1)	0.0767(6)	0.024(3)
N6	0.816(2)	0.538(1)	-0.0546(6)	0.024(3)
C1	0.335(1)	0.640(1)	0.3609(6)	0.026(3)
C2	0.382(1)	0.778(1)	0.3672(6)	0.029(3)
C3	0.375(2)	0.850(2)	0.4446(8)	0.030(3)
C4	0.326(2)	0.770(2)	0.5093(8)	0.026(3)
C5	0.277(1)	0.626(2)	0.4973(8)	0.024(3)
C6	0.200(1)	0.409(2)	0.5748(7)	0.021(3)
C7	0.187(2)	0.362(2)	0.6550(7)	0.024(3)
C8	0.154(2)	0.220(2)	0.6671(8)	0.028(3)
C9	0.132(2)	0.122(2)	0.6012(8)	0.029(3)
C10	0.153(2)	0.171(2)	0.5250(9)	0.032(3)
C11	0.680(1)	0.171(1)	-0.0299(5)	0.020(3)
C12	0.722(1)	0.107(1)	-0.1026(5)	0.028(3)
C13	0.797(2)	0.195(2)	-0.1605(8)	0.025(3)
C14	0.827(2)	-0.337(2)	0.1455(8)	0.028(3)
C15	0.781(2)	0.395(2)	-0.0693(7)	0.023(3)
C16	0.782(2)	0.629(2)	0.0094(7)	0.026(3)
C17	0.835(2)	0.769(2)	0.0009(8)	0.025(3)
C18	0.804(2)	0.870(2)	0.0618(8)	0.028(3)
C19	0.709(2)	0.820(2)	0.1312(8)	0.027(3)
C20	0.664(2)	0.680(2)	0.1358(8)	0.023(3)

Each copper center forms a three-membered bimetallic ring with two distinct vanadium centres linking through fluoride ligands. Each vanadium octahedron shares its edge with copper as well as sharing a corner with crystallographically different vanadium and copper. Figure. 2. Shows the Fragment of the one-dimensional coordination polymer$[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$.

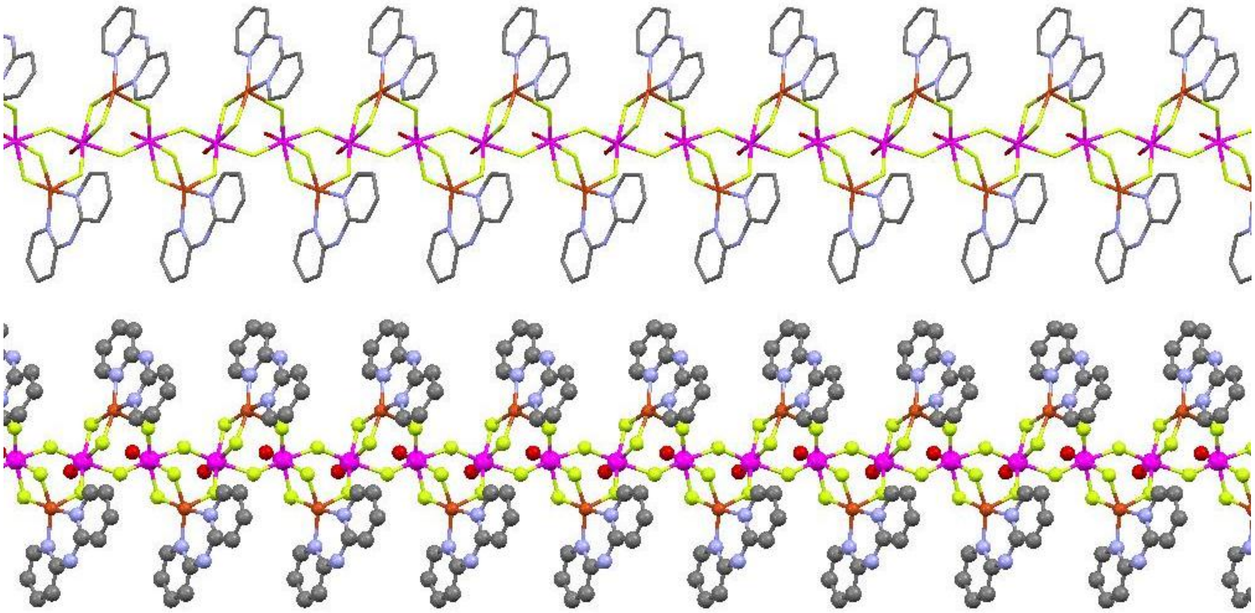


Figure. 2. Fragment of the 1D polymer in $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$ CP.

The anion $[VOF_5]_2$ 3-unit adopts a distorted octahedral environment, consistent with the presence of a short V-O bond, cis and trans positions are occupied by fluoride ligands coordinating to the copper complex. Further, these nucleophilic fluoride ligands accept hydrogen bonds from bipyridylamines of neighbouring chains thus forming a supramolecular 3-D network (N-H…F 1.92-2.11 Å; N…F 2.74-2.96 Å) (see Figure. 3.). The oxide ligands of the anion motifs neither coordinate to the copper center nor accept a hydrogen bond. When compared to the previous structures, here vanadium oxyfluoride forms a continuous chain and the copper complex acts as ‘decoration’ to the chain, rather than being directly involved in chain formation itself.

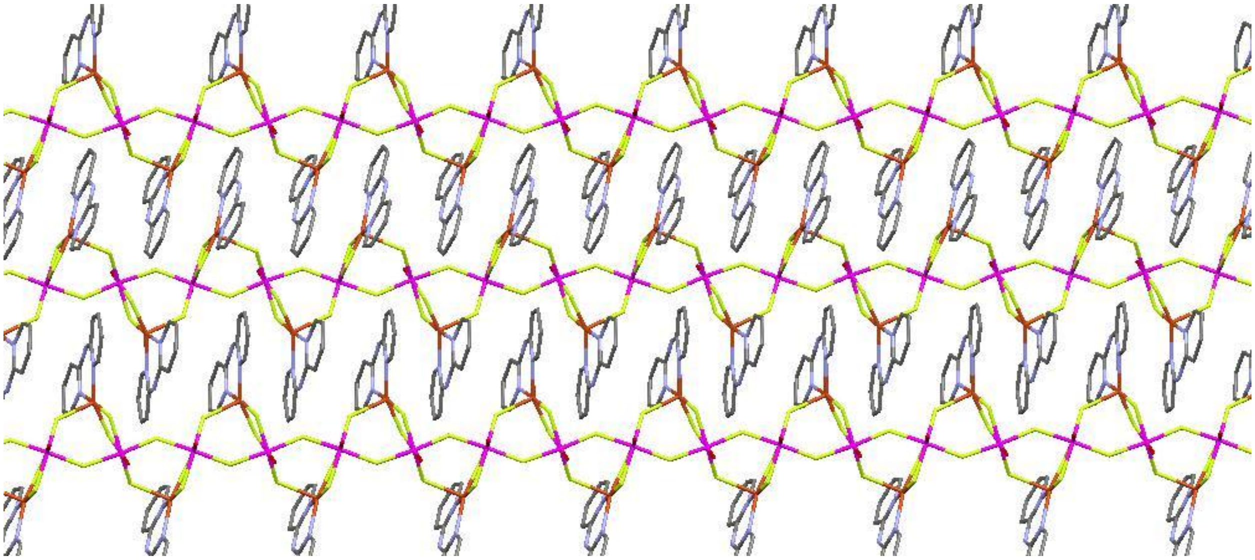


Figure. 3. Coordination environment and some of other interactions of Cu(II) in CP $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$.

As can be seen from Figure. 4. the comparison of the experimental and simulated PXRD patterns shows that there are two phases present in the product; CP and NCP is the minor product and the major product unfortunately could not be identified. Estimated by the Sherrer formula, $D = 0.891\lambda/\beta\cos\theta$, where D is the average grain size, λ the X-ray wavelength (0.15405 nm), and θ and β the diffraction angle and full-width at half maximum of an observed peak, respectively, the average size of the particles is 40 nm, which is in agreement with that observed by scanning electron microscopy, as shown in Figure. 5. The morphology of the compound prepared sonochemical method (Figure. 3) is the same and they are composed of particles with sizes of about 40 nm.

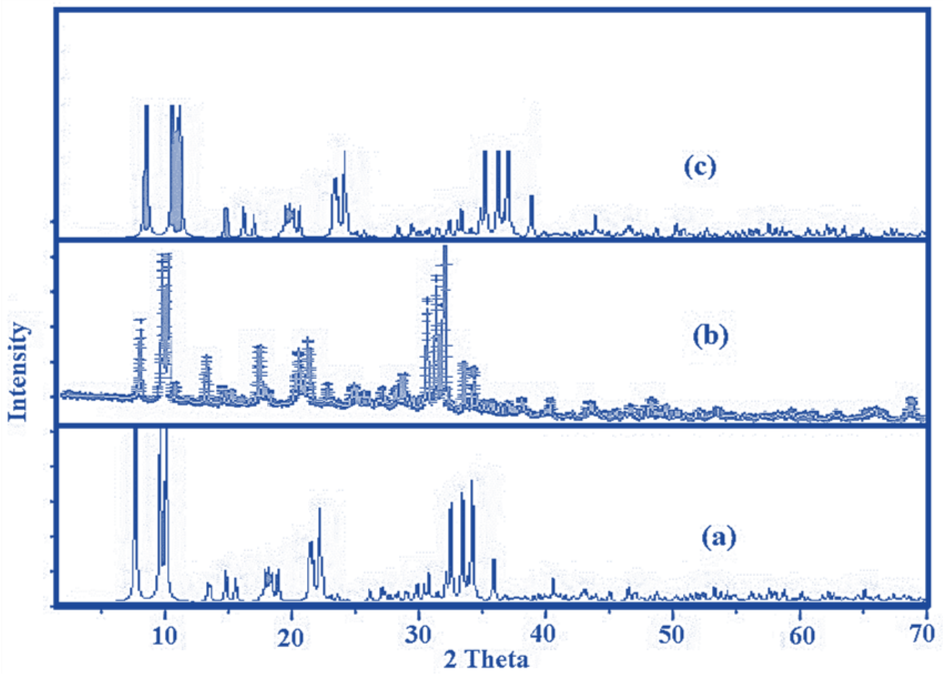


Figure. 4 The XRPD patterns 1:(a) simulated from single crystal X-ray data of CP, (b) nano-structured of compound prepared by the sonochemical method and (c) prepared by single crystals.

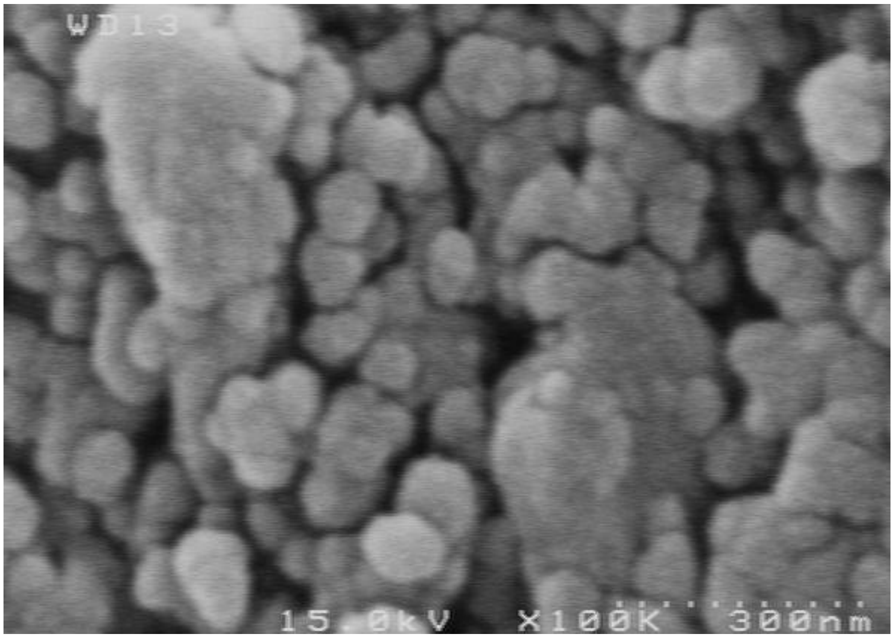


Figure. 5. SEM image of nanopowders of compound (NCP), produced by sonochemical method.

2.1.Antitumor Activity Studies:

Effect of tested CP and NCP on cell proliferation was evaluated using SRB colorimetric assay, based on bonding of SRB compound with total proteins of the living cells. Figure. 6. shows effect of different concentrations of tested compounds on two human breast cancer cell lines (MCF7 and MDA MB 231) after 24 and 48 h incubation times. The results suggest that compound NCP exhibit antiproliferativelly effect from CP. NCP exhibits cytotoxic effects on both cell lines, but only after 48 h treatment by the highest tested concentrations. NCP exhibited antitumor effects upon TS/A murine adenocarcinoma cell line after the same exposure times, with reported IC50 values ranging from 5-8 μM. The cytotoxic effect was considerably less pronounced, since calculated IC50 values for compound CP and NCP were in the range of 50-100 μM. It could be speculated that such results indicate either lower susceptibility of the human breast cancer cell lines towards the tested CP and NCP, or their lower inhibitory action on cell proliferation.

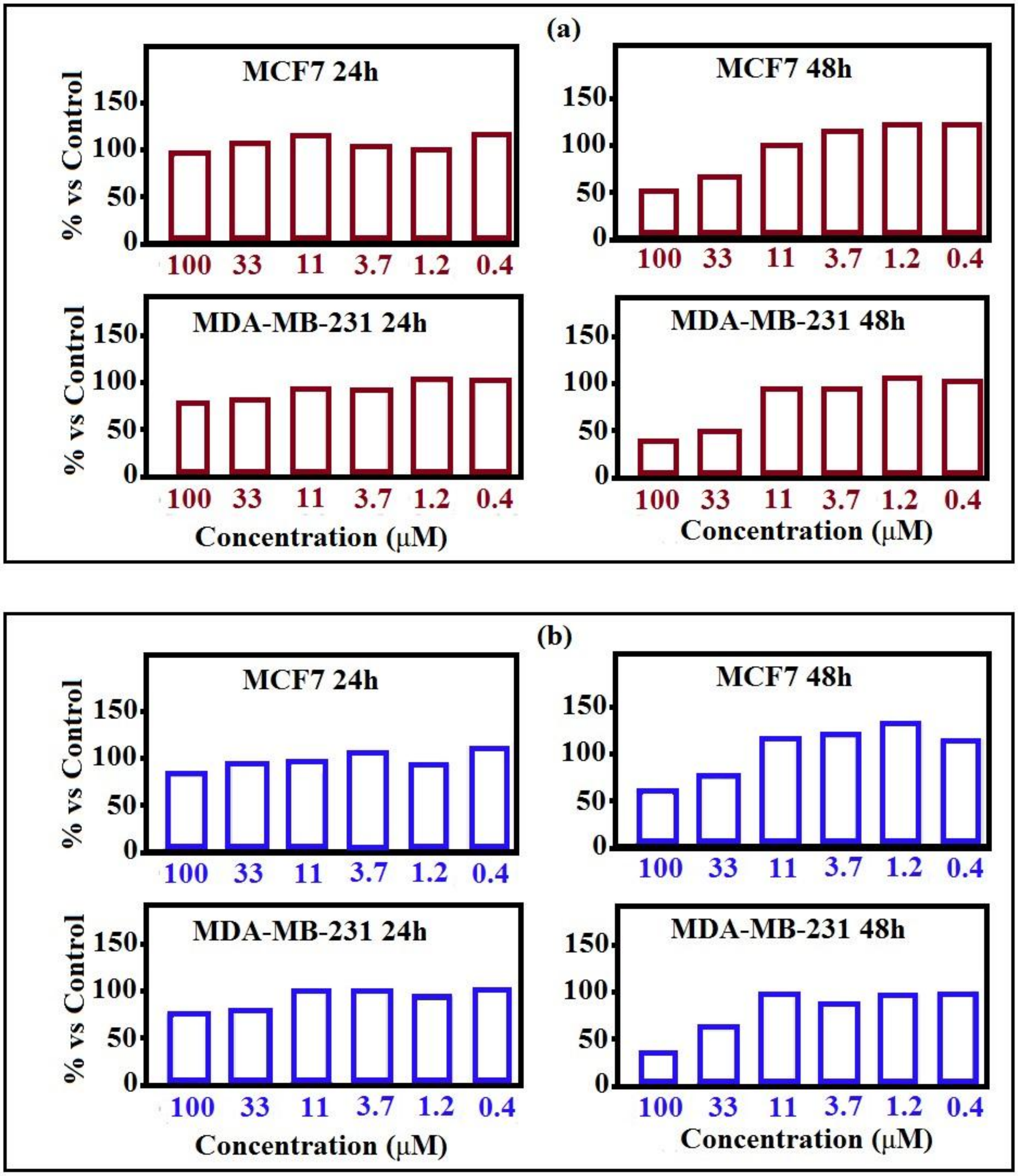


Figure. 6. Effects of CP (A), **NCP** (B) on cell proliferation of MCF7 and MDA-MB-231 human breast cancer cell lines after 24 and 48 h of treatment.

3. Conclusion:

A new mixed metal-mixed ligand flour bridge Coordination Polymer, $[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$ has been synthesized using a H-Tube method and ultrasound irradiation (Sonochemistry Method). The compound was structurally characterized by single-crystal X-Ray Diffraction. The crystal structure of the compound consists of a 1D coordination polymer in which the Cu(II) ions is octahedral coordinated by two BPA ligands. The anticancer study of CP and NCP showed that these compounds have antitumor activity, as indicated by the response of MCF7 and MDA-MB-231. NCP exhibited antitumor effects upon TS/A murine adenocarcinoma cell line after the same exposure times, with reported IC50 values ranging from 5-8 μM. Also, NCP showed greater antitumor activity than CP. These results are important because they demonstrate the potential for developing antitumor agent and a new type of synthetic nanoparticles from Coordination Polymers. Preparation of other CP and NCP are ongoing in our laboratory and the results will be published soon.

4. Supplementary data:

CCDC 973809 contains the supplementary crystallographic data for$[Cu_2(BPA)_2(VOF_5)_2]_n$. These data can be obtained free of charge via http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

5. Acknowledgements:

This work Proffer to Prof. Dr. Veysel. T. Yilmaz. Supporting of this investigation by the Lorestan University, Khorram Abad, Lorestan, Islamic Republic of Iran and Ataturk University of Erzurum, Turkey, is gratefully acknowledged.

6. References:

[1] J. C. Bailar, Preparative Inorganic Reaction. Vol1, Interscience, York, 1964.

[2] C. Janiak. Dalton Trans, (2003) 2781.

[3] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, Annu. Rev. Matter Sci. 30 (2006) 545.

[4] G.-M. Chow, N. IvanovaNoskova, Nano-structured Materials Science and Technology, Kluwer Academic publishers, Dordrecht, 1998.

[5] L. Mazzola, Nat. Biotechnol. 21 (2003) 1137.

[6] R. Paul, J. Wolfe, P. Hebert, M. Sinkula, Nat. Biotechnol. 20 (2003) 277.

[7] G. Blaser, T. Ruhl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl, Physica A: Statistical and Theoretical Physics 266 (1999) 218–223.

[8] G. Korotcenkov, Sensors and Actuators B 107 (2005) 209–232.

[9] B. Levy, Journal of Electroceramics 1 (1997) 239–272.

[10] J. Bandara, C.M. Divarathne, S.D. Nanayakkara, Solar Energy Materials and Solar Cells 81 (2004) 429–437.

[11] J. Bandara, J.P. Yasomanee, Semiconductor Science and Technology 22 (2007) 20–24.

[12] C.L. Liao, Y.H. Lee, S.T. Chang, K.Z. Fung, Journal of Power Sources 158 (2006) 1379–1385.

[13] P. Tomezyk, H.P. Sata, K. Yamada, J. Electroanal. Chem. 391 (1995) 125.

[14] Z. Hao, L. An, J. Zhou, Chin. Chem. Lett. 6 (4) (1995) 345.

[15] G. Wang, L. Zhang, J. Mu, Phys. Chem. 13 (5) (1997) 445 (in Chinese).

[16] Y. Li, C. Li, H. Zhen, Uni. Chem. 18 (12) (1997) 1921 (in Chinese).

[17] B. Tan, J. Liu, W. Pan, B.J. Qingdao, Ins. Chem. Tech. 19 (2) (in Chinese).

[18] R. Gao, M. Du, X. Lu, Qingdao Sea Uni. (Add Edition) (1999) 200 (in Chinese).

[19] F. Porta, S. Recchia, C. Bianchi, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. 155 (1999) 395

[20] B. Lippert, Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug, Wiley Interscience 1999.

[21] A. S. Abu-Surrah, M. Kettunen, Curr. Med. Chem. 13 (2006) 1337.

[22] C. S. Allardyce, P. J. Dyson, Met. Rev. 45 (2001) 62.

[23] I. Ott, R. Gust, Arch. Pharm. Chem. Life 340 (2007) 117.

[24] M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, Dalton Trans. (2008) 183.

[25] P. Yang, M. Guo, Coord. Chem. Rev. 185 (1999) 189.

[26] S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 235.

[27] K. Strohfeldt, M. Tacke, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1174.

[28] P. M. Abeysinghe, M. M. Harding, Dalton Trans. (2007) 3474.

[29] R. Gust, D. Posselt, K. Sommer, J. Med. Chem. 47 (2004) 5837.

[30] C. G. Hartinger, P. J. Dyson, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 391.

[31] M. B. Ferrari, F. Biscegliea, G. G. Favaa, G. Pelosia, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, J. Inorg. Biochem. 89 (2002) 36.

[32] M. B. Ferrari, F. Biscegliea, G. Pelosi, P. Tarasconia, R. Albertini, A. Bonati, P. Lunghi, S. Pinelli, J. Inorg. Biochem. 83 (2001) 169.

[33] M. R. Arguelles, M. B. Ferrari , F. Biscegli, C. Pelizzi, G. Pelosi, S. Pinelli, M. Sassi, J. Inorg. Biochem. 98 (2004) 313.

[34] M. B. Ferraria, F. Bisceglie, A. Buschini, S. Franzoni, G. Pelosi, S. Pinelli, P. Tarasconi, M. Tavone, J. Inorg. Biochem. 104 (2010) 199.

[35] V. Jevtovic, S. Ivkovic, S. Kaisarevic and R. Kovacevic, Contemporary Materials I−2 (2010)

[36] Rigaku/MSC, Inc., 9009 new Trails Drive, The Woodlands, TX 77381.

[37] Sheldrick, G. M., SHELXS97 and SHELXL97, University of Göttingen, Germany, 1997

Mixed-Metal Cupper-Vanadium Coordination Polymer at bulk and Nano scale: Biological (Antitumor and Antimicrobial), Structural and Thermal properties Studies

Seyid Javad Musevi[2] and Alireza Aslani*[1]

[1]Department of Chemistry, Jahan-Ara-Spadana Research Center, Iran, a.aslani110@yahoo.com, nanochemistry@yahoo.com

[2]Department of Chemistry, Shahid Beheshti Technical Faculty, Technical and Vocational University, Urmia, Islamic Republic of Iran

1. Abstract:

Anticancer and antimicrobial activity of new one-dimensional mixed-metal Cupper-Vanadium coordination polymer $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ at bulk and nano-sized have been studied and these new coordination polymers characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), XRD powder diffraction and its structures, studied by single Crystal X-ray crystallography.

The in-vitro anticancer studies reveal that the mixed-metal Cu-V coordination polymers at bulk and nano-sized had the best anticancer activity against MCF-7 (HBA = Human breast adenocarcinoma) cells with IC_{50} values of 5.89 μM and 7.90 Mm. This coordination polymer effects on the antibacterial activity (against Staphylococcus epidermidis (Se) ATCC 14990, Bacillus subtilis (Bs) ATCC 6633, Bacillus cereus (Bc) ATCC 14579, Pseudomonas aeruginosa (Pa) ATCC 9027 and Escherichia coli (Ec) ATCC 25922 strains).

Keywords: Coordination Polymers, Nanostructure, Anticancer, Antimicrobial

2. Introduction:

Coordination polymer are defined as a polymeric substance containing a coordination compound or metal complex in its repeating unit. The metal complex is not necessarily part of the polymer backbone. Fifteen to twenty years ago, the main interest in coordination polymers depended on the expectation of increased thermal stability for the materials. Thermal, moisture and oxidative stabilities of many coordination polymers fell below expectation at that time, and despite the vast number of coordination polymers already prepared many problems and limitations still exist. However as shown by more recent studies, many earlier problems have been overcome, and new,

unanticipated application have been realized. In the last decade coordination compounds with infinite one-, two-, and three-dimensional network structures have been intensively studied in particular compounds with back-bonds constructed by metal ions and ligand form a family of organic-inorganic or Schiff-base, which are called "Coordination Polymer" [1]. Research and study about coordination polymers has rapidly grown in recent years due to an increasing demand for functional materials with conducting, magnetic, porosity, nonlinear optical, porous, thermal, fluorescence and antimicrobial properties [2].

In contrast to inorganic nanomaterial's, specific syntheses of nano-structured Coordination Polymers or Metal-Organic Frameworks seems to be surprisingly sparse, and to date most investigations on supramolecular coordination polymers have been carried out only in the solid state and studies of their properties were limited to investigations at the macroscopic scale. The potential use of supramolecular coordination complexes as materials for nano technological applications would seem to be very extensive as nano-scaled materials often exhibit the new interesting size-dependent physical and chemical properties that cannot be observed in their bulk size. For this reason, nano-scale coordination polymers are interesting candidates for applications in many fields, including catalysis, membrane application, magnetism, antimicrobial, nonlinear optics, luminescence, antifungal and molecular sensing, but nano-scale particles of metal-organic coordination polymers have rarely been investigated yet [3-9].

These new features of nanoparticles offers them the possibility to be used in a wide range of technological (magnetic data storage, refrigeration), environmental (catalysts, hydrogen storage), energy (lithium-ion batteries, solar cells) and biomedical applications. In biomedical applications there are different kind of nanoparticles used like metallic, magnetic, fluorescent (quantum dot), polymeric and protein-based nanoparticles, in which much of the research in this field is focused on the magnetic nanoparticles. The choice of the coordinated ligand(s) in synthesis of coordination polymers seems to be as important as the choice of metal(s) because besides being the integral part of biologically active complexes these organic molecules (ligands) can exert a biological activity of their own]. In vitro anticancer studies of several metallic complexes with varies and different organic ligands on MCF-7 human

breast cancer cells reveal that this complexes is more actively inhibiting cell proliferation.

This work focuses on the simple synthetic preparation of a new 1-D Cu-V mixed-metal coordination polymers $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ at bulk and nanoscale. Also studies of these compound to antimicrobial and anticancer activity is very interest.

The $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ were also tested for their in vitro antibacterial activity against Staphylococcus aureus var. Oxford 6538, Klebsiella pneumoniae ATCC 100131, Escherichia coli ATCC 10536, and Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027 strains using the paper disc diffusion method (for the qualitative determination) and the serial dilutions in liquid broth method (for determination of MIC) [10 and 11].

3. Experimental:

3.1. Materials and Physical Techniques:

All reagents and solvents for the synthesis and analysis in this work were commercially available and were used as received. A multiwave ultrasonic generator (Bandlin Sonopuls Gerate-Typ: UW 3200, Germany), equipped with a converter/transducer and titanium oscillator (horn), 12.5 mm in diameter, operating at 24 kHz with a maximum power output of 600 W, was used for the ultrasonic irradiation. The ultrasonic generator automatically adjusts the power level. IR spectra were recorded using Perkin-Elmer 597 and Nicolet 510P spectrophotometers. Melting points were measured on an Electro thermal 9100 apparatus and are uncorrected. The DTA and TGA data were obtained using a PL-STA 1500 apparatus and platinum crucibles with a heating rate of 5 $^{o}Cmin^{-1}$ in a static atmosphere of nitrogen. X-Ray Powder Diffraction (XRPD) measurements were performed using a Philips Diffractometer manufactured by X'pert with monochromatized CuK_{α} radiation. Simulated XRPD patterns were calculated using Mercury based on the single crystal data. Particle sizes of selected samples were estimated using the Sherrer method. For characterization with a Scanning Electron Microscope, samples were gold coated.

Crystallography:

For the crystal structure determination, the single-crystal of the **CP** (Coordination Polymers) and **NCP** (Nano Coordination Polymers) $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ was used for data

collection on a four-circle Rigaku R-AXIS RAPID-S diffractometer (equipped with a two-dimensional area IP detector). The graphite-monochromatized Mo K_α radiation (λ=0.71073 Å) and oscillation scans technique with $\Delta\omega$=5° for one image were used for data collection. The lattice parameters were determined by the least-squares methods on the basis of all reflections with $F^2>2\sigma(F^2)$. Integration of the intensities, correction for Lorentz and polarization effects and cell refinement was performed using Crystal Clear (Rigaku/MSC Inc., 2005) [12] software. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and refined by a full-matrix least-squares procedure using the program SHELXL-97 [13]. The final difference Fourier maps showed no peaks of chemical significance. Crystal data for$[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_\mathrm{n}$, bond distances, bond and torsion angles are given in Table. 1. and Table. 2. respectively.

To isolate single crystals of$[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_\mathrm{n}$, 0.5 mmol of DPA = 0.171 g and 1.0 mmol Cu(II) acetate = 0.180 g, were placed in the one arm of a H tube, 1.0 mmol of V_2O_5 = 0.182 g were placed in the another arm of a H tube 10 M solution of KF was carefully added to fill both arms. The H tube arms were sealed immersed in an oil bath at 60 °C. After 3 days, yellow-color crystals deposited in the cooler bridge were isolated, filtered off, washed with acetone and ether and air dried. Product: Mp>420 °C. Found: IR bands: 117m, 173w, 197w, 852m, 1021m, 1250w, 1331w, 1412vs, 1482v, 1598vs, 1664v, 2023vs and 3057w.

To prepare the nano-particles of$[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_\mathrm{n}$, 15 ml of 0.1 M solution of $Cu(OAC)_2$ and V_2O_5 in 30 ml of (KF = 10 M) Solution was positioned in a high-density ultrasonic probe, operating at 60 kHz with a maximum power output of 800 W. Into this solution a 10 ml of 0.3 M solution of the ligand DPA (0.2 M) in 30 ml of (KF = 10 M) was added drop wise. The obtained precipitates were filtered, washed with methanol and then dried in air. Product 1: Mp>310 °C. IR bands: 119m, 174w, 195w, 848m, 1011m, 1248w, 1328w, 1402vs, 1478v, 1587vs, 1654v, 2013vs and 3057w.

3.3. Biological Studies:

3.3.1. Anticancer Cells Activity:

The MCF-7 (human breast adenocarcinoma) and HT-29 (colon carcinoma) cells were maintained in minimum essential medium (MEM) supplemented with 10 % of fetal caw serum (FCS), and 25 mg of gentamycin at 37 °C in a humidified atmosphere with 5 % CO_2. A concentration of 100 mL of a cell suspension in culture medium [7500 cells/mL for (MCF-7) and 2500 cells/mL for

(HT-29)] were plated into each of 96 well plates and incubated for three days under culture conditions. After the addition of various concentrations of the test compounds, the cells were incubated for another 72 h and 48 h respectively. The medium was then removed and the cells fixed with 1 % glutardialdehyde solution and stored under phosphate buffered saline (PBS) at 5 °C. Cell biomass was determined by a crystal violet staining, followed by the extraction of the bound dye with ethanol, and a photometric measurement at 625 nm. Mean values were calculated and the effects of the compounds were expressed as % Treated/Control$_{corr}$ values according to the following equation:

$$\frac{T}{C_{corr}}(\%) = \left[\frac{(T - C_0)}{(C - C_0)}\right] \times 100$$

Where (C_0 = the biomass of control cells at the tie of compound addition; C = the biomass of control cells at the time of the test end; T = the biomass of probes/samples at the time of the test end. The test compounds were prepared fresh as stock solutions in DMF and diluted with the cell culture medium to the final assay concentrations (0.1 % v/v DMF). Cis-platin was used as the reference drug. The IC_{50} value was determined as the concentration causing 50 % inhibition of cell proliferation.

3.3.2. Antimicrobial activity:

The mixed metal coordination polymers of $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$ at bulk and nano-sized, and ligands were tested for their in vitro antibacterial activity against S. aureus var. Oxford 6538, K. pneumonia ATCC 100131, E. coli ATCC 10536, and P. aeruginosa ATCC 9027 strains. Suspensions in sterile peptone water from 24 h cultures of microorganisms were adjusted to 0.5 McFarland. Muller-Hinton petri dishes of 90 mm were inoculated using these suspensions. Paper disks (6 mm in diameter) containing 10 µL of the substance to be tested (at a concentration of 2048 µg/mL in DMSO) were placed in a circular pattern in each inoculated plate. Incubation of the plates was done at 37 ºC for 24 h. Reading of the results was done by measuring the diameters of the inhibition zones generated by the tested substances, using a ruler. Streptomycin was used as a reference substance. Determination of MIC (µg/mL) was done using the serial dilutions in liquid broth method. The materials used were 96-well plates, suspensions of microorganism (0.5 McFarland), Muller–Hinton broth (Merck) and solutions of the substances to be tested (2048 µg/mL in DMSO). The following concentrations of the substances to be tested were obtained in the 96-well plates: 64; 32; 16; 8; 4; 2 µg/mL. After incubation at 37 ºC for 12-

18 h, the MIC for each tested substance was determined by macroscopic observation of microbial growth. It corresponds to the well with the lowest concentration of the tested substance where microbial growth was clearly inhibited.

4. Results and discussion:

Reaction between mixture of DPA with a mixture of $Cu(OAC)_2$ and V_2O_5 in 10 M of KF solution led to formation of the new one-dimensional coordination polymer $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$. Nanoparticles of this Nano Coordination Polymers (NCP) were obtained by ultrasonic irradiation in a KF = 10M solution and single crystalline material was obtained using H-Tube (Scheme 1).

$$Cu(OAC)_2 + 2,2 - DPA + V_2O_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{(KF=10\ M)\ in\ H-Tube} \{\text{Single Crystal of } [Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n \\ \xrightarrow{\text{Ultrasond Irradiation}+(KF=10\ M)} \{\text{Nanoscale of } [Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n \end{cases}$$

(Scheme 1). Materials produced and synthetic methods.

The relatively weak IR absorption bands around 3050-3062 cm^{-1} are due to the C-H modes involving the aromatic ring hydrogen atoms. The absorption bands with a variable intensity in the frequency range 1330-1601 cm^{-1} correspond to vibrations of the pyridine rings. Determination of the structure of $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$ by single crystal X-ray diffraction showed that the complex in the solid state (Figures.1. (a, b and c) consists of one-dimensional polymeric units, i.e. $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$ Crystallizes as a hybrid inorganic-organic 1D infinite chain extending along the *a* axis. The building unit consists of a dimeric $[Cu_2F_2(DPA)_2]^{4+}$ complex situated on an inversion center and linked via $[V_2O_7]^{4-}$ anionic units through oxygen ligands. The fluoride is contained exclusively within the coordination sphere of copper rather than vanadium, acting as bridge between the two edge-sharing Cu-centered octahedral (see Figure 1a and 1b). Table. 1. Shows the single crystal X-Ray data for$[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$. The axial sites of the cation motif connect to the $[V_2O_7]^{4-}$ anions, which unusually have a 180° V-O-V bond angle, and the outer equatorial sites are occupied by a bidentate dipyridylamine ligand. The vanadium oxidation state is confirmed as

+5 by BVS analysis (see Table. 2). In this coordination polymer the dipyridylamine is protonated due to the strongly acidic conditions in the KF reaction medium.

Figure. 2. Shows the TGA and DTA analysis for **CP** and **NCP** of $[Cu_2(2{,}2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$. To examine the thermal stability of the nano-structured and single crystalline samples of compound, thermal gravimetric and differential thermal analyses (TGA and DTA) were carried out between 40 and 700 °C in a static atmosphere of argon (Figure. 2a and 2b). In contrast to simple cupper acetate, which starts to decompose already at 110 °C and is completely converted at 445 °C, single crystals of compound is very stable and do not decompose up to a temperature of 363 °C. Decomposition of compound occurs between 363 and 417 °C with a mass loss of 47.7% (calcd 43.50%). This is thought to be owing to the loss of organic template from the material. The total weight loss of 47%, corresponds to the removal of 2,2'–dipyridylamine (calculated composition is 47.55%). The final product at 500˚C is largely amorphous.

Simulated XRD powder pattern based on single crystal data were prepared using Mercury software [14]. The observed anisotropic thermal parameters, the calculated structure factors, and full lists of bond distances, bond angles and torsion angles are given in the Supplementary data.

Figure. 3 shows the simulated XRD pattern from single crystal X-Ray data of **NCP** of $[Cu_2(2{,}2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ in comparison with the XRD pattern of a typical sample prepared by the sonochemical process and evaporation method. Acceptable matches, with slight differences in 2h, were observed between the simulated and experimental powder X-ray diffraction patterns (Figures. 3a and b). This indicates that the compound obtained by sonochemical process has single crystalline phases, almost identical to that obtained by the H Tube method.
Scanning electron Microscopy (SEM) morphology analysis of $[Cu_2(2{,}2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ prepared by the sonochemical method is interesting and it is composed of normally particles (Figure. 4).

4.1. Anticancer activity:

The results of the anticancer activities are presented in Table. The mixed ligand Cu(II) coordination polymers at bulk and nano-sized are more sensitive to the HT-29 (colon carcinoma), than the MCF-7 (human breast adenocarcinoma) cells. The activities of the $[Cu_2(2{,}2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ at bulk and nano-sized are 94.5 %, 97.5 % of Cis-platin

activity respectively, against MCF-7 cells; while the ligands (BPA) has an activity of 42 % that of Cis-platin. On the contrary, the mixed metal **NCP** (Nnao Coordination Polymers) of $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ has the best activity against HT29 cells, exceeding that of Cis-platin by 95.5 %. The mixed metal **CP** (Coordination Polymers) of $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ has about the same activity as Cis-platin. IC_{50} values of the ligands and its coordination polymers in one unite of $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ at bulk and nano-sized against MCF-7 and HT-29 Cells presented in Table. 3.

4.2. Antimicrobial Activity:

A comparative study of MIC values of the NCP of $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ indicates that the **CP** and **NCP** generally have a better activity to antimicrobial activity. The synthesized coordination polymers at bulk and nano-sized have comparable inhibitory effects (low to moderate MIC values 8 and 64 μg/mL) on the growth of tested strains (Table. 4). The antibacterial results evidently show that the activity of the coordination polymers became more pronounced. So, all the compounds (**CP**, **NCP** and **BPA** Ligand) shown high bactericidal activities against K. pneumonia (MIC = 64 μg/mL), S. aureus (MIC = 32 μ/mL) and P. aeruginosa (MIC = 64 μg/mL) which exerts a visible increase of antimicrobial action. The structure of the tested compounds seemed to be the principal factor influencing the antimicrobial activity. Coordination polymer of mixed metal Cu(II) at nano-sized was found to have better activity against all the bacterial species, form in the DMSO solution. The high bactericidal activity of the. The present investigations of antimicrobial screening data revealed that all of the newly synthesized compounds exhibited poor activity compared to that of the control drugs. Because the MIC values are not spectacular, no statistical calculations were made.

5. Conclusion:

In summary a new single crystal and nano-sized of one-dimensional mixed metal $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ coordination polymers have been synthesized by using H-Tube method and sonochemical irradiation. $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. The crystal structure of it consists of a one-dimensional mixed ligand coordination polymer and shows the coordination number in the Cu(II) ions is six. This paper is one of the few samples using sonication as an alternative synthetic procedure to

form coordination polymers [5, 6 and 14-16]. This method for preparation of coordination polymers may be had some advantages such as: it takes place in shorter reaction times, produces better yields and also it may produce the coordination polymer at nano-size.

The antibacterial data given for the compounds presented in this paper allowed us to state that the coordination polymers generally have a better activity than the free ligands and the antimicrobial activity depends on the tested compound structure. The sensitivity spectrum of the microbial strains towards the ligands and the corresponding coordination polymers was determined by qualitative and quantitative methods. The quantitative antimicrobial activity test results proved that both the ligand and complex combinations have specific antimicrobial activity, depending on the microbial species tested. Even if none of the presented compounds are effective against the tested microorganisms comparable with reference used drugs, the antibacterial assay against other Gram negative and Gram-positive strains is in progress.

My student and our research group study of many properties of Coordination polymer at Bulk and Nano size such as magnetism, antimicrobial and optical properties, and so published them soon.

6. Supplementary data:

CCDC 973801 contains the supplementary crystallographic data for$[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$. These data can be obtained free of charge via http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

7. Acknowledgements:

This work Proffer to, Prof. Dr. Veysel. T. Yilmaz. Supporting of this investigation by the Lorestan University, Khorram Abad, Lorestan, Islamic Republic of Iran, Baqiyatallah University Medical of Science, Tehran, Islamic Republic of Iran and Ataturk University of Erzurum, Turkey, is gratefully acknowledged.

8. References:

[1] J. C. Bailar, Preparative Inorganic Reaction. Vol1, Interscience, York, 1964.

[2] C. Janiak. Dalton Trans, (2003) 2781.
[3] A. Aslani, A. Morsali, V. T. Yilmaz, O. Büyükgüngör, Inorg. Chim. Acta 362 (2009) 1506.
[4] Seyid Javad Musevi , Ertan Sahin , Alireza Aslani, Powder Technology, 229, (2012) 30-36,.
[5] Alireza Aslani , Ali Morsali , Veysel T. Yilmaz , Canan Kazak, Journal of Molecular Structure, 929, 1-3, (2009) 187-192.
[6] Alireza Aslani, Ali Morsali, Inorganica Chimica Acta, Volume 362, 14, (2009) 5012-5016.
[7] Homa Sadeghzadeh, Ali Morsali, Ultrasonics Sonochemistry, 18, 1, (2011) 80-84.
[8] Alireza Aslani , Ali Morsali , Matthias Zeller, Solid State Sciences, 10, 11, (2008) 1591-1597
[9] Mojtaba Khanpur and Ali Morsali, Polyhedron 29 (2010) 1520–1524
[10] A. Barry, Procedures and theoretical considerations for testing antimicrobial agents in agar media, in: Lorian (Ed.), Antibiotics in Laboratory Medicine, fifth ed., Williams and Wilkins, Baltimore, 1991.
[11] National Committee for Clinical Laboratory Standard, NCCLS: Methods for Antimicrobial Dilution and Disk Susceptibility Testing of Infrequently Isolated or Fastidious Bacteria; Approved Guideline, Document M45-A, vol. 26 (19), Willanova, PA, USA, 1999.
[12] Rigaku/MSC, Inc, 9009 new Trails Drive, The Woodlands, TX 77381.
[13] G. M. Sheldrick, University of Gottingen: Germany, (1997).
[14] Mercury 1.4.1, Copyright Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, 2001–2005.
[15] Z.R. Ranjbar, A. Morsali, Journal of Molecular Structure. 936 (2009) 206-211.
[16] S. Khanjani, A. Morsali, Journal of Molecular Structure. 935 (2009) 27-32.

Figure. 1. A fragment of the one-dimensional CP of $[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_n$ coordination polymer.

Figure. 2. The TGA and DTA analysis of $[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_n$ at bulk and nanoscale.

Figure. 3. The XRD patterns of (a) simulated from single crystal X-ray data and nano-structure of $[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_n$ at bulk and nanoscale.

Figure. 4. SEM photograph of $[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_n$ nanoparticles.

Table. 1. Crystal Data for $[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_n$

Table. 2. Selected Bond Length and BVS for $[\mathrm{Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V}]_n$

Table. 3. IC_{50} values of the ligands and its coordination polymers in one0unite of $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$ at bulk and nano-sized against MCF-7 and HT-29 Cells

Table. 4. Antibacterial activities of mixed metal coordination polymers at Bulk and Nano-sized as MIC values (μg/mL).

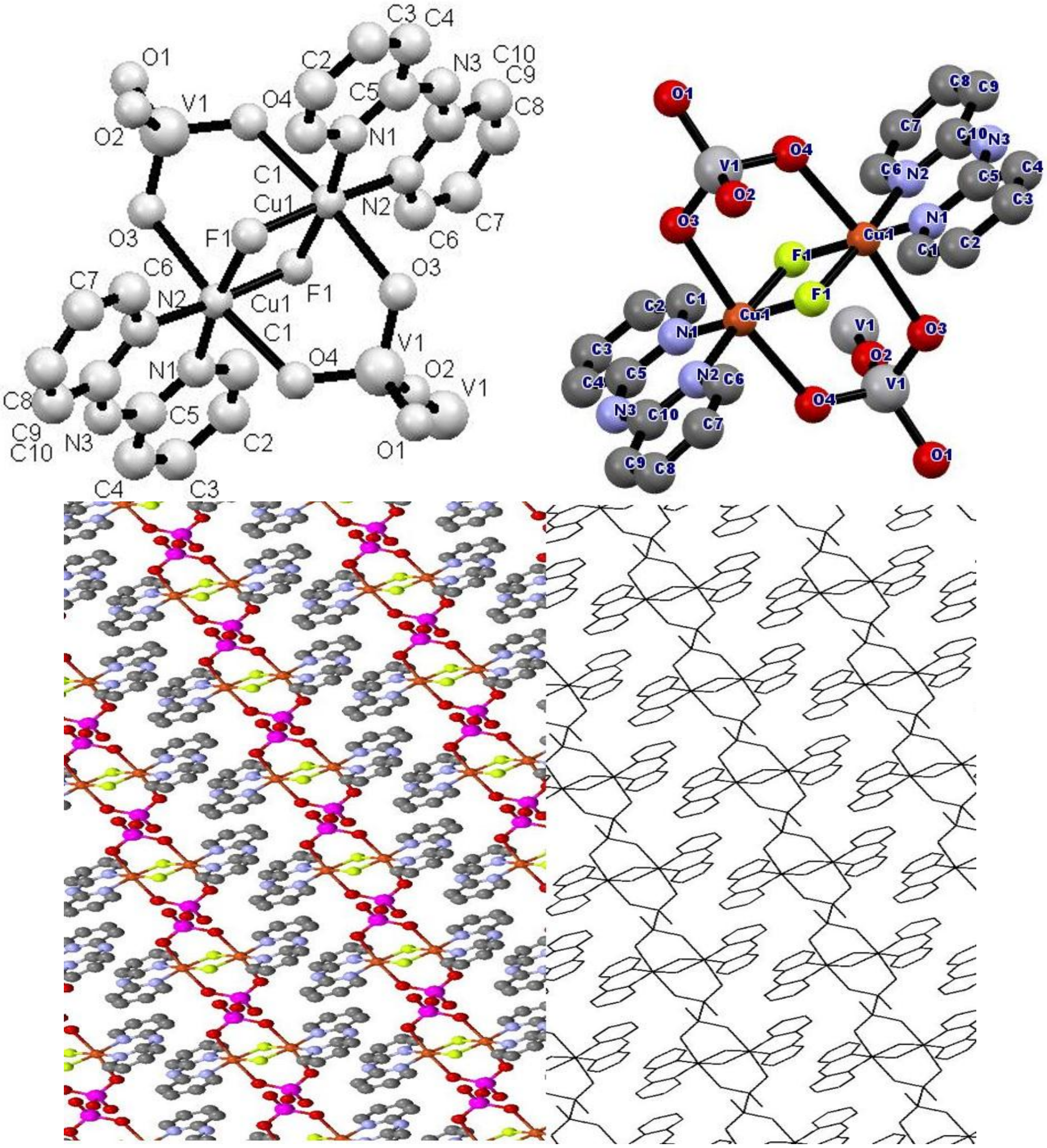


Figure. 1. A fragment of the one-dimensional **CP** of 1D $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$ coordination polymer.

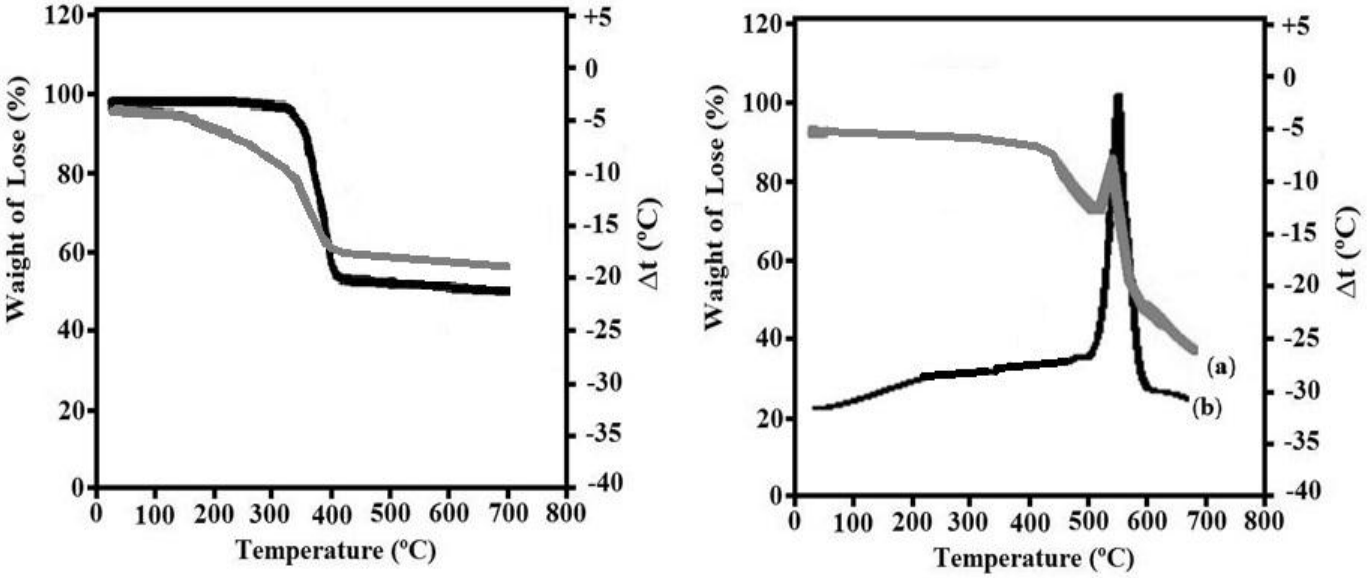


Figure. 2. The TGA and DTA analysis of $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ at bulk and nanoscale, (a) **CP** and (b) **NCP**.

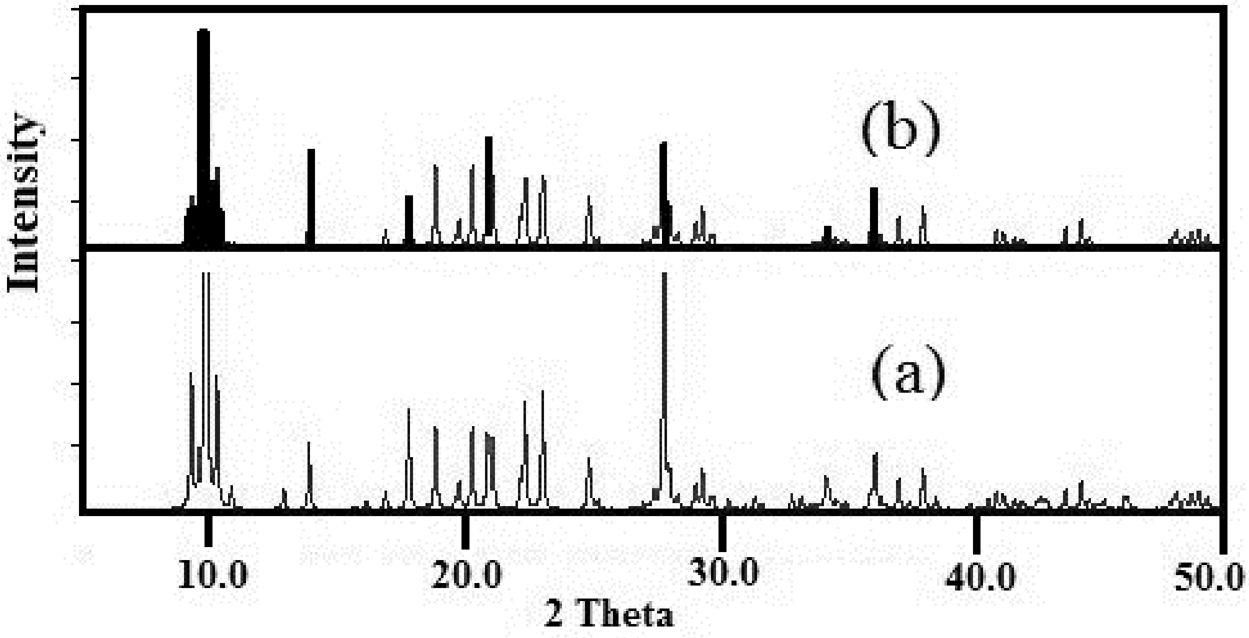


Figure. 3. The XRD patterns of (a) simulated from single crystal X-ray data for **CP** of $[Cu_2(2,2'-BPA)(F_2)(\mu-O)_2V]_n$ and (b) XRD powder difraction of **NCP**.

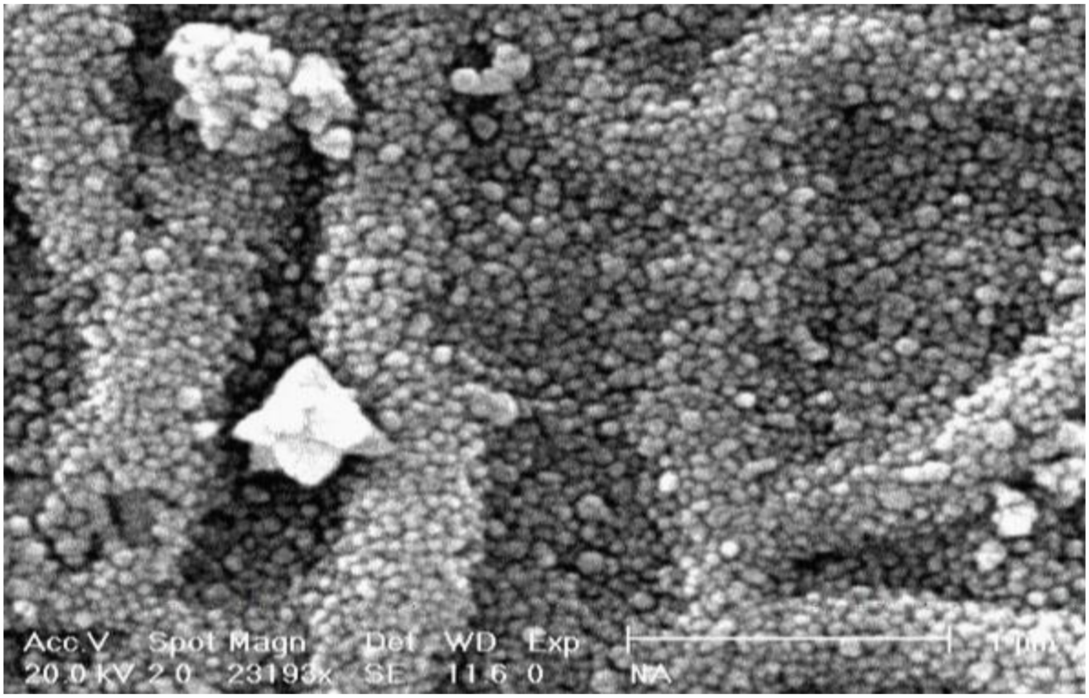


Figure. 4. SEM photograph of $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$ nanoparticles.

Table. 1. Crystal Data for $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$

Coordination Polymer	Data's
Formula	$[Cu_2F_2(C_{10}H_{10}N_3)_2]$ $[V_2O_7]$
Formula Waight	723.40
Crystal System	Triclinic
Space Group	P−1
a(A)	8.047(2)
b(B)	8.836(2)
c(C)	9.399(1)
α	65.531(2)
β	73.97(3)
γ	78.14(3)
volume(Å3)	581.5(8)
Z	2
Total/Unique	4029/2209
Ind.reflns>2σ(I)	1671
T(˚C)	-180
λ(Å)	0.7107
ρcalcd (g/cm3)	2.07
R1[I>2σ(I)]	0.073
wR2[I>2σ(I)]	0.210

Table. 2. Selected Bond Length and BVS for $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$

Bond	Bond Length (A°)	S_{ij}
V1-O1	1.738(5)	1.192
V1-O2	1.770(1)	1.093
V1-O3	1.653(5)	1.500
V1-O4	1.693(5)	1.346
		ΣV1= 5.13
Cu-F1	1.937(4)	0.396
Cu-F1	1.942(4)	0.390
Cu-N1	1.974(5)	0.546
Cu-N2	1.977(5)	0.540
Cu-O3	2.485(1)	0.110
CuO4	2.466(1)	0.104
		ΣCu1=1.87

Table. 3. IC_{50} values of the ligands and its coordination polymers in one-unite of $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$ at bulk and nano-sized against MCF-7 and HT-29 Cells

Compounds	MCF-7 (human breast adenocarcinoma) [μM]	HT-29(colon carcinoma cells) [μM]
CDDP	2.0	7.0
BPA[1]	4.25±0.5	8.32±0.5
CP[2]	2.05±0.1	7.25±0.3
NCP[3]	2.02±0.2	7.04±0.2

[1]"BPA"=" 2,2′-bipyridineamine"

[2]"CP"="Coordination Polymers"

[3]"NCP"="Nanoscael Coordination Polymers"

Table. 4. Antibacterial activities of mixed metal coordination polymers at Bulk and Nano-sized as MIC values (μg/mL).

Compounds	Gram-Positive Bacteria		Gram-Negative Bacteria	
	Kp[(1)]	Sa[(1)]	Pa[(2)]	Ec[(2)]
CP[(3)] of $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$	32	32	16	16
NCP[(4)] of $[Cu_2(2,2' - BPA)(F_2)(\mu - O)_2V]_n$	16	8	32	16
BPA[(5)]	64	32	64	64
Streptomycin	16	8	32	16

[(1)]Kp (Klebsiella pneumoniae ATCC 31488); Sa (Staphylococus aureus var. ATCC 6538).

[(2)]Pa (Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027); Ec (Escherichia coli ATCC 10536).

[(3)]CP (Coordination Polymer).

[(4)]NCP (Nano Coordination Polymer).

[(5)]BPA (bipyridineamine).

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

سنتز سه جزئی مشتقات جدیدی از پروپارژیل آمین‌های دارای هسته اوژنول به عنوان عوامل بالقوه‌ی درمانی

نیلوفر رستگارپناه*، سمیه بهروز
ایران ،شیراز ،دانشگاه صنعتی شیراز ، دانشکده شیمی ، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی آلی دارویی.

چکیده

پروپارژیل آمین‌ها حدواسط‌های کلیدی جهت تهیه‌ی بسیاری از محصولات طبیعی حاوی نیتروژن و ترکیبات فعال بیولوژیکی‌اند. آن‌ها بدلیل اهمیت و کاربرد گسترده در علم پزشکی (جهت کشف دارو) و شیمی سنتزی توجه زیادی را در چند دهه‌ی گذشته به خود جلب کرده‌اند. ترکیبات دارای اوژنول خاصیت بی‌حس‌کنندگی، ضدعفونی‌کنندگی، و... را دارا می‌باشد که از لحاظ دارویی و بیولوژیکی از اهمیت زیادی برخورداراست. با توجه به خصوصیات واکنش‌های چندجزئی، از جمله ساده و سریع بودن آن‌ها و امکان تولید محصولاتی متنوع با ساختار مولکولی متفاوت در زمان کوتاه، دراین مقاله برآن شدیم تا با به کاربردن اوژنول در ساختار پروپارژیل آمین مشتقاتی جدید از این ترکیب که به‌صورت بالقوه دارای خواص درمانی هستند سنتز شوند تا خاصیت ضدعفونی-کنندگی و بی‌حس‌کنندگی آن افزایش یابد.

واژه های کلیدی: *پروپارژیل آمین، اوژنول، ضدعفونی‌کننده، بی‌حس‌کننده، واکنش‌های چند جزئی.*

مقدمه

پروپارژیل‌آمین‌ها در چند دهه‌ی گذشته به خاطر استفاده زیاد از آن‌ها در تولید انواع داروها مورد توجه واقع شده‌اند. همچنین این ترکیبات واسطه‌های مهمی برای تهیه ترکیبات مختلف دارای نیتروژن بوده و نیز به‌عنوان ترکیبات کلیدی بیولوژیکی فعال برای سنتز مواد دارویی، محصولات طبیعی و مشتقات آمین چند عاملی به کار می‌روند. برای مثال می‌توان به ایزوسترهای پپتیدی، بتالاکتام، آنولوگ‌های اکسوترمورین و مولکول‌های دارو درمانی اشاره کرد [۱]. ازجمله مشتقات پروپارژیل آمینی که به‌عنوان دارو کاربرد دارند می‌توان به راساجیلین و لادوستیجیل برای درمان پارکینسون و آلزایمر، ودپرنیل به عنوان داروی ضدافسردگی اشاره کرد [۲].

اوژنول یکی از عناصر طبیعی دارویی است که در روغن‌های استخراج شده گیاهان مختلف به‌طور عمده در گیاه گل میخک یافت می‌شود [۳]. این ترکیب همچنین در ریحان، دارچین و برگ درخت جوز هندی در مقادیر مختلف وجود دارد [۴]. اوژنول مایعی بی‌رنگ است که در مجاورت با هوا رنگ آن به قهوه‌ای کم‌رنگ تبدیل می‌شود و مشتقی از کتکول فنول‌ها

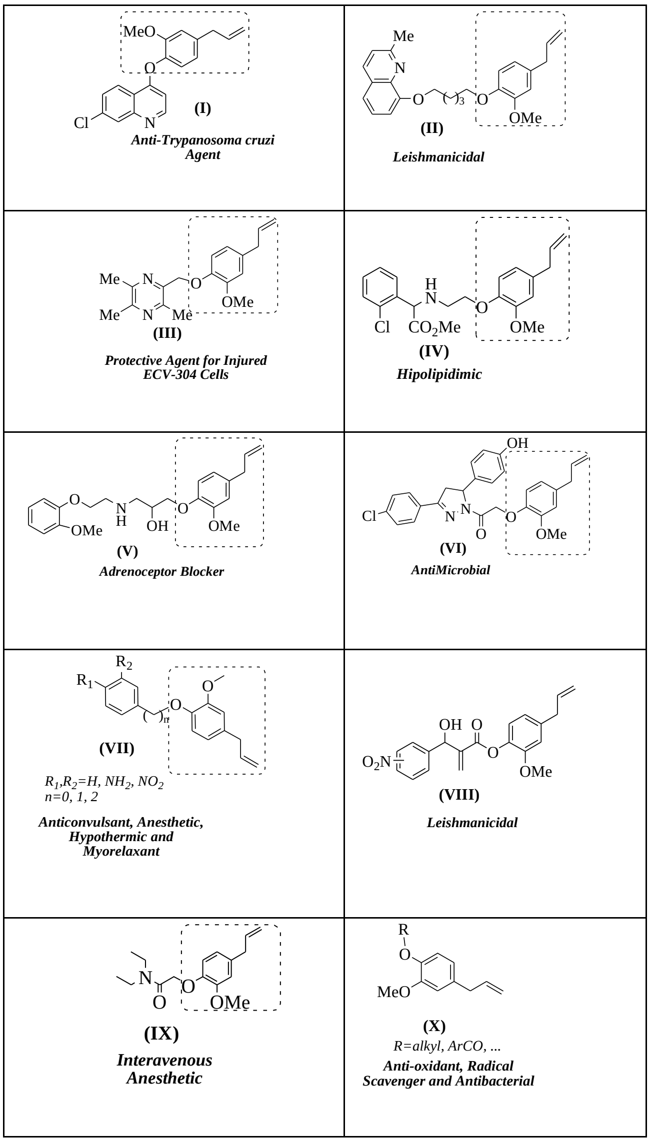
نویسنده مسئول : N.rastegarpanah@sutech.ac.ir

محسوب می شود. اوژنول به طور گسترده در پزشکی بخصوص در دندانپزشکی به‌علت خواص ضددرد و ضدعفونی‌کننده آن پس از مخلوط شدن با اکسید روی (ZOE) به‌عنوان پرکننده برای پر کردن موقت دندان استفاده می‌شود [۵]. اوژنول علاوه بر کاربرد سنتی آن به‌عنوان یک داروی ضددرد و ضدعفونی، به خاطر فعالیت‌های بیولوژیکی آن شناخته شده‌است که عبارتند از فعالیت‌های ضدالتهابی، ضداسپاسم، محافظت از هپاتیت [۶]، ضدانسداد، داروهای ضدتب [۷]، ضدقارچ [۸]، ضدویروسی [۹]، انتی‌اکسیدانت [۱۰]، ضدباکتری [۱۱]. ساختار تعدادی از مشتقات فعال دارای هسته اوژنول در شکل ۱ نشان داده شده است.

اوژنول با خاصیت بی‌حس‌کنندگی موضعی مانند سایر بی-حس‌کننده‌های موضعی با بلوکه کردن برگشت‌پذیر کانال‌های انتقال‌دهنده سدیم موجود در غشای سلول‌ها باعث جلوگیری از انتقال پیام عصبی ودر نتیجه بی‌حسی در ناحیه مورد نظر می‌شود. جریان سدیم در غشای سلول‌های عصبی برای دپلاریزاسیون جدار سلول و انتقال پیام عصبی الزامی است. اوژنول علاوه بر خاصیت بی حس کنندگی خاصیت آنتی بوتیک هم دارد، تلاش برای توسعه مشتقات اوژنول به‌عنوان آنتی‌بیوتیک‌های داخل وریدی برای جایگزینی پروپانید (پروپانید برای القاء بیهوشی و ایجاد بیهوشی کامل کوتاه‌مدت استفاده می‌شود ولی به دلیل عوارض مصرف آن محدود است) ساخته شده است. پروپانید عوارض جانبی غیرقابل قبول چون افزایش و سپس کاهش تهویه ریوی، ایست تنفسی، حرکات غیر ارادی عضلات، بروز سکسکه، افت فشارخون، ایست قلبی، تهوع، استفراغ و آلرژی را در اطراف محل تزریق در بسیاری از بیماران ایجاد می‌کند [۱۲].

واکنش‌های چندجزئی همواره در حال توسعه و گسترش هستند. واکنش‌های چندجزئی به واکنش‌هایی اطلاق می‌شود که درآن‌ها بیش از دو ماده اولیه با یکدیگر واکنش داده و فرآورده‌ای را حاصل می‌کند که شامل تمام یا بخش اعظمی از اتم‌های مواد اولیه است، یعنی قسمت عمده اتم‌های تشکیل دهنده مواد اولیه در ساختار این فراورده شرکت دارند. دلیل اهمیت فوق العاده واکنش‌های چند جزئی، ویژگی‌های منحصر به‌فرد آن‌ها است که عبارت است از: تک مرحله‌ای بودن آن‌ها، که این خود به کاهش زمان و هزینه‌های مرتبط با جداسازی و خالص سازی فرآورده‌های حدواسط کمک می‌کند. ضمنا بهره واکنش نیز نسبت به واکنش‌هایی که در چندین مرحله صورت می‌گیرند بالاتر است [۱۳].

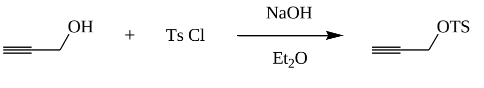
شکل ۱- ساختارها و رفتارهای بیولوژیکی ترکیبات با هسته اوژنول



با توجه به خصوصیات واکنش‌های چندجزئی، از جمله ساده و سریع بودن آن‌ها و امکان تولید محصولات متنوع با ساختار مولکولی متفاوت در زمان کوتاه، که شرایط ایده‌آل برای هر روش سنتزی است، برآن شدیم در این مقاله مشتقاتی از پروپارژیل آمین‌های دارای هسته اوژنول که به‌طور بالقوه دارای خواص درمانی می‌باشد را سنتز کنیم.

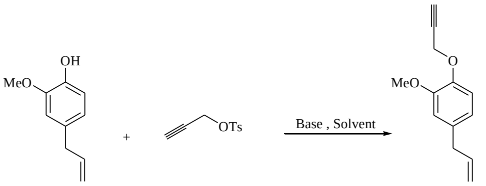
بخش تجربی

کلیه مواد شیمیایی از شرکت‌های تجاری مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص سازی از آن‌ها استفاده شده است. تمام حلال‌های مورد استفاده با روش‌های استاندارد خالص گردیده‌اند وتحت مولکولارسیو نگه داری شده‌اند. راندمان‌های گزارش شده مربوط به محصولات بدست آمده از ستون کروماتوگرافی است. شناسایی محصولات از طریق آنالیز داده‌های طیفی انجام شده است. فرآیند ساخت ترکیب یاد شده در سه مرحله انجام گرفت. درمرحله اول، در یک بالن یک دهانه (۱۰۰ میلی لیتر)، پروپارژیل تاسیلات از واکنش بین پروپارژیل الکل (۰/۰۲۰مول) با تاسیل کلرید (۰/۰۱۵مول) و سدیم هیدروکسید (۰/۰۲۰مول) در حضور حلال دی اتیل اتر وآب (۵:۱) قرار داده شد (طرح۱). میزان پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک کنترل شد.



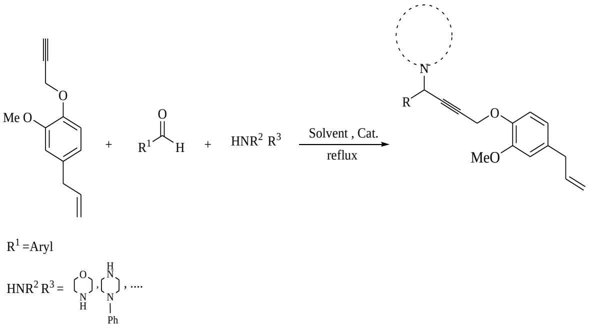
طرح ۱- واکنش سنتز پروپارژیل تاسیلات در حضور باز و حلال

در مرحله دوم، در یک بالن یک دهانه(۱۰۰ میلی‌لیتر) پروپارژیل تاسیلات سنتز شده در مرحله قبل (۰/۰۱۰مول) به همراه اوژنول (۰/۰۱۰مول)، پتاسیم کربنات (۰/۰۱۰مول) و تری اتیل آمین(۰/۰۱۰مول) به عنوان باز و حلال استونیتریل اضافه شد. مخلوط واکنش روی همزن مغناطیسی در دمای محیط قرار داده شد، پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک کنترل شد. با اطمینان از پایان واکنش، استونیتریل تبخیر و مواد باقی مانده در ۲۵۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل شد، فاز آلی بدست آمده با آب (۳×۲۵۰میلی‌لیتر) شستشو داده شد و کلروفرم آن تبخیر گردید. سپس از ستون کروماتوگرافی جهت خالص‌سازی محلول استفاده شد(طرح۲).



طرح۲- واکنش اوژنول با پروپارژیل تاسیلات در حضور باز و حلال

مرحله سوم، در یک بالن دو دهنه(۱۰۰میلی‌لیتر)، پروپارژیل‌اوژنول حاصل از مرحله قبل (۰/۰۱۰مول) به همراه آلدهید (۰/۰۱۰مول) و آمین نوع دوم مورد نظر (۰/۰۱۰مول) و کاتالیزور حاوی مس یک ظرفیتی و حلال تولوئن خشک در شرایط بازروانی قرار داده شد، روند واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد. پس از اتمام واکنش، تولوئن خشک آن تبخیر ومواد باقی مانده در ۲۵۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل شد، فاز آلی بدست آمده با آب (۳×۲۵۰میلی‌لیتر) شستشو داده شد و کلروفرم آن تبخیر گردید. محصول مورد نظر از طریق ستون کروماتوگرافی جداسازی شد (طرح۳).

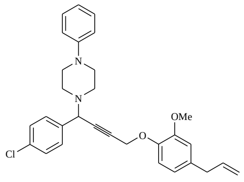
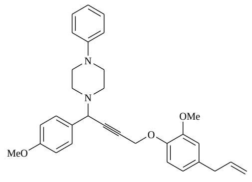
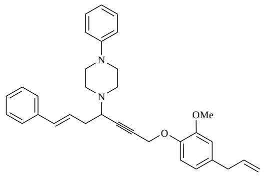
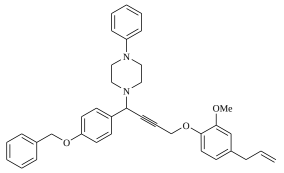
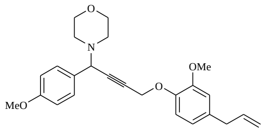
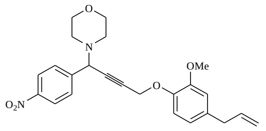
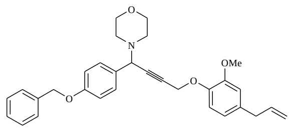
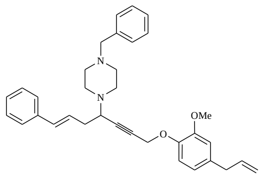
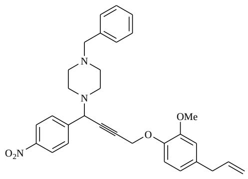


طرح۳ - سنتز سه جزئی پروپارژیل آمین‌های دارای هسته اوژنول

نتایج و بحث

ساختار ترکیبات سنتز شده جدید از پروپارژیل آمین با هسته اوژنول در جدول ۱ نشان داده شده است. راندمان تمام ترکیبات سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است و نتایج نشان دهنده تولید این ترکیبات با راندمان بالا است و ساختارهای تمام

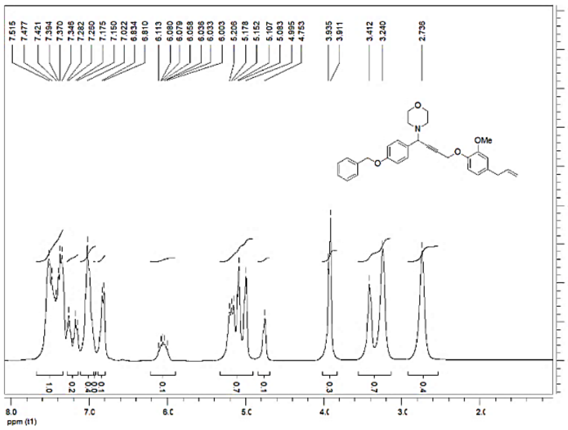
جدول ۲ - مشتقات سنتز شده از پروپارژیل آمین دارای هسته اوژنول

Compound	**1a**	**1b**	**1c**
Structure			
Yield	70%	70%	78%
Time	22h	22h	24h
Compound	**1d**	**1e**	**1f**
Structure			
Yield	80%	70%	78%
Time	24h	22h	23h
Compound	**1g**	**1h**	**1i**
Structure			
Yield	80%	78%	79%
Time	24h	24h	23h

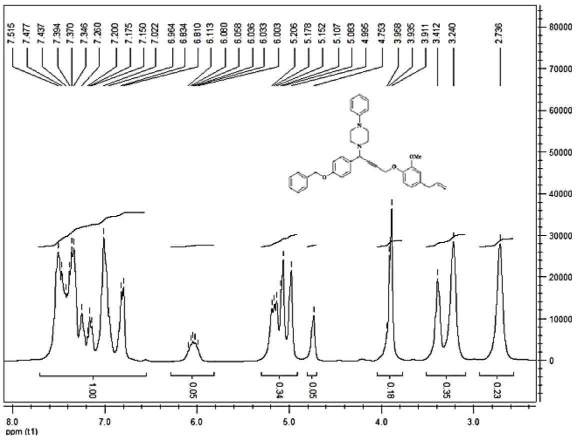
محصولات با استفاده از روش‌های ^{1}H و ^{13}C-NMR، IR، CHN و MS تایید شد.

به‌طور خلاصه مراحل سنتز مشتقات جدید پروپارژیل آمین دارای هسته اوژنول به عنوان عوامل بالقوه درمانی در این پژوهش نشان داده شده است. مطالعات بیولوژیکی ترکیبات سنتز شده نیز در مرحله بررسی می باشد و به زودی گزارش خواهد شد.

طیف ^{1}H-NMR (300 MHz) ترکیبات **1g** و **1h** که به‌وسیله Bruker Avanced DPX-250 و اسپکترومتر FT-NMR با استفاده از تترا متیل سیلان (TMS) به‌عنوان استاندارد داخلی در حلال‌های دوتره ($CDCl_3$ DMSO-d_6) به‌دست‌آمده است، در شکل ۲ و ۳ نشان داده‌شده‌است، که تایید کننده تشکیل ساختار ترکیب‌های **1g** و **1h** می‌باشد.



شکل ۲- طیف H-NMR برای ترکیب 1g



شکل ۳- طیف H-NMR برای ترکیب 1h

نتیجه‌گیری

در این مقاله مشتقاتی از پروپارژیل آمین‌های دارای هسته اوژنول از طریق واکنش چندجزئی بین آمین نوع دوم، اوژنول و آلدهیدهای مختلف سنتزی و تجاری با راندمان بالا سنتز گردیده‌اند. این ترکیبات دارای خواص بالقوه بی‌حس کنندگی و ضدعفونی‌کنندگی هستند. فعالیت بیولوژیکی این ترکیبات در درست بررسی است و نتایج آن متعاقبا اعلام خواهد شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] Dabiri, M.; Salehi, P.; Otokesh, S.; Baghbanzadeh, M.; Kozehgary, G.; Mohammadi, A. A., Efficient synthesis of mono-and disubstituted 2, 3-dihydroquinazolin-4 (1H)-ones using $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ as a reusable catalyst in water and ethanol, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46: 6123–6126.

[2] Maruyama, W.; Yamamoto, T.; Kitani, K.; Carrillo, M. C.; Youdim, M.; Naoi, M., Mechanism underlying anti-apoptotic activity of a (−) deprenyl-related propargylamine, rasagiline, *Mech. Ageing dev.* **2000**, 116: 181–191.

[3] Bhuiyan, M. N. I.; Begum, J.; Akter, F., Constituents of the essential oil from leaves and buds of clove (Syzigium caryophyllatum (L.) Alston), *Afr. J. Plant Sci.* **2010**, 4: 451–454.

[4] Sadeghian, H.; Seyedi, S. M.; Saberi, M. R.; Arghiani, Z.; Riazi, M., Design and synthesis of eugenol derivatives, as potent 15-lipoxygenase inhibitors, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16: 890–901.

[5] Schmalz, G.; Arenholt-Bindslev, D., *Biocompatibility dental mat*. Springer: 2009; Vol. 1.

[6] Yogalakshmi, B.; Viswanathan, P.; Anuradha, C. V., Investigation of antioxidant, anti-inflammatory and DNA-protective properties of eugenol in thioacetamide-induced liver injury in rats, *Toxicology* **2010**, 268: 204–212.

[7] Rojo, L.; Vázquez, B.; San Román, J.; Deb, S., Eugenol functionalized poly (acrylic acid) derivatives in the formation of glass-ionomer cements, *Dental mat.* **2008**, 24: 1709–1716.

[8] Schmidt, E.; Jirovetz, L.; Wlcek, K.; Buchbauer, G.; Gochev, V.; Girova, T.; Stoyanova, A.; Geissler, M., Antifungal activity of eugenol and various eugenol-containing essential oils against 38 clinical isolates of Candida albicans, *J. Essential Oil Bearing Plants* **2007**, 10: 421–429.

[9] Prakash, P.; Gupta, N., Therapeutic uses of Ocimum sanctum Linn (Tulsi) with a note on eugenol and its pharmacological actions: a short review, *Ind. J. physiology Pharm.* **2005**, 49: 125.

[10] Awasthi, P. K.; Dixit, S. C.; Dixit, N.; Sinha, A. K., Eugenol derivatives as future potential drugs, *J. Pharm. Res.* **2008**, 1: 215–220.

[11] Burt, S. A.; Reinders, R. D., Antibacterial activity of selected plant essential oils against Escherichia coli O157: H7, *Lett. in Appl. microbiology* **2003**, 36: 162–167.

[12] Wright D. and Payne J.; A clinical study of intravenous anaesthesia with a eugenol derivative, G. 29.505, *Br. J. Anaesth.* **1962**, 34: 379–385.

[13] Ugi, I.; Recent progress in the chemistry of multicomponent reacstions, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73: 187–191.

Three-component synthesis of some novel propargylamines involving eugenol core as potential chemotherapeutic agents

Niloofar Rastegarpanah*, Somayeh Behrouz

Medicinal Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Abstract*:*

In the past decades, propargylamines are key intermediates due to its importance and widespread use of medical science for the preparation of many natural products containing nitrogen and active biological compounds. In addition, eugenol derivatives have bioactivity such as anesthetic, disinfection and etc. which is important in terms of drug and biologically properties. According to the characteristics of multi-component reactions such as simplicity, being fast, and the possibility of producing various products in a short time with different molecular structures, herein, we have described the synthesize novel propargylamines containing eugenol core to enhance the disinfection and anesthetic activities of eugenol.

Keywords: propargylamines; eugenol; disinfection; anaesthetic; multi-component reaction.

*Corresponding author: N.rastegarpanah@sutech.ac.ir

سنتز مشتقات جدید بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن به‌عنوان پیش داروهای جدید ایبوپروفن با استفاده از نانو کاتالیزور جدید بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات

اسماعیل آتش بسته*[۱]، محمد نوید سلطانی راد[۱]

۱- ایران ،شیراز ،دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی ، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی

چکیده

ایبوپروفن به دلیل داشتن خواص ضددرد وضدالتهاب توجه زیادی را از گذشته تاکنون به خود جلب کرده است. مشتقات ایبوپروفن سنتز پروستاگلاندین را مهار می‌کند و با توجه به اینکه اثری بر روی برهمکنش‌های میان غده هیپوفیز و غده فوق‌کلیه ندارد آن را به یک داروی ضددرد و التهاب غیراستروئیدی تبدیل می‌کند. علی رغم سودمندی‌های داروی ایبوپروفن اما عوارض جانبی نامساعد از جمله تاثیر بر روی دستگاه گوارش دارد. لذا ضرورت دارد ایبوپروفن را در قالب پیش‌داروهای بی‌خطری تبدیل نمود، یک راه برای سنتز مشتقات آن تبدیل ایبوپروفن به مشتقات بتاهیدروکسی استر آن می‌باشد. در این مقاله برخی از مشتقات بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن که دارای خواص بالقوه ضددرد وضدالتهاب هستند را با استفاده از نانو کاتالیزور هتروژن بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات(BMIMSS) سنتز کرده‌ایم. از آنجا که کاتالیزور بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات دارای مزایایی مانند فعالیت کاتالیزوری بالا، قابلیت بازیابی، سهولت سنتز، ارزان بودن، غیرسمی و رفتار سازگار با محیط زیست می‌باشد لذا با استفاده از آن سنتز مشتقات بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن انجام گردید.

واژه های کلیدی: *ایبوپروفن، پروستاگلاندین، نانو کاتالیزور بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات.*

مقدمه

ایبوپروفن به‌عنوان یک داروی ضددرد وضدالتهاب در سال ۱۹۶۷در انگلستان معرفی شد اثرات ضدالتهابی آن همانند آسپیرین قطعی است با این وجود اثرات مخرب کمتری نسبت به آسپیرین روی معده دارد. ایبوپروفن نشان داده که برای تسکین علائم آرتریت، دیسمنوره، حملات نقرس و آسیب‌های حین ورزش و نیز به‌عنوان تب‌بر و ضددرد و به‌ویژه در دردهای ناشی از التهاب استفاده می‌شود [۱و۲].

ایبوپروفن همانند ناپروکسن و فنوپروفن در متابولیسم آراشیدونیک اسید به وسیله مهار آنزیم سیکلواکسیژناز مداخله می‌کند که این فرایند باعث مهار تولید حدواسطهایی باطول عمر کوتاه پراکسیدی و همچنین پروستاگلاندین‌های PGE_2 و PGF_{2a} می‌شود [۳]. ایبوپروفن همزمان با اینکه اثراتی روی پروستاگلاندین دارد روی حدواسط‌های سیستم هیستامینی و کینین نیز اثر می‌کند [۴].

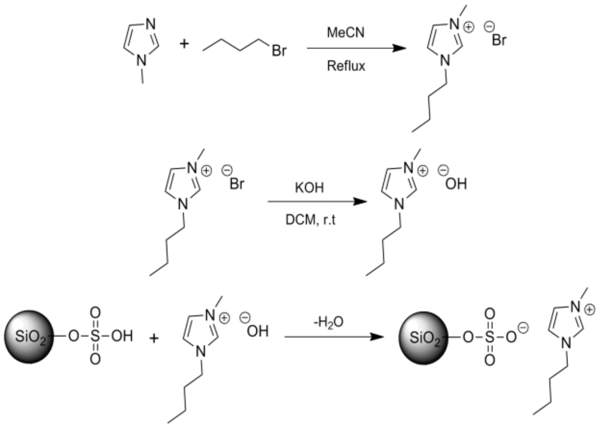
همانطور که گفته شد ایبوپروفن دارای خواص ضددرد وضدالتهاب قابل ملاحظه‌ای است با این حال این دارو نیز دارای عوارض جانبی از جمله سرگیجه، خارش، اسهال و نفخ معده و از همه مهتر زخم معده و خونریزی از ناحیه معده و

نویسنده مسئول : E.atashbasteh@sutech.ac.ir

روده است بنابراین راهکارهای برطرف کردن این عوارض ساخت و سنتز پیش داروهایی از ایبوپروفن است که خواص درمانی بهتری نسبت به ایبوپروفن داشته باشد و در عین حال دارای عوارض کمتری باشد. یکی از راه‌های سنتز پیش داروهای ایبوپروفن سنتز بتاهیدروکسی استر آن است. در دهه های اخیر سنتز ترکیبات بتاهیدروکسی استر در شیمی آلی و دارویی اهمیت زیادی پیدا کرده است. این ترکیبات فعال نوری به‌خاطر اهمیتی که به‌عنوان حدواسط در سنتز ترکیبات شیمیایی مختلفی مانند بتالاکتام‌ها، فرمون‌ها و کارتنوئیدها دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. علاوه براین بتا-هیدروکسی استرها همچنین به‌عنوان پیش ماده برای مهارکنند-ه‌های باز جذب سروتونین و نوراپی‌نفرین از اهمیت بالایی برخوردار هستند برای مثال داروی فلوکستین که یکی از داروهایی برای درمان افسردگی است یکی از حدواسط‌های آن بتاهیدروکسی است [۵]. یکی از مهمترین اصول شیمی سبز حذف مواد خطرناک و سمی در سنتز شیمیایی و جلوگیری از تولید زباله‌ها است در این راستا مایعات یونی به‌دلیل دارا بودن خواص منحصربه‌فردی از جمله زیست سازگاری، پایداری حرارتی بالا، قابلیت بازیافت و فشار بخار ناچیز توجه محققین را به خود جلب کرده‌است [۶]. همچنین در سال‌های اخیر استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در واکنش‌های آلی به‌دلیل جنبه‌های زیست محیطی و اقتصادی نسبت به کاتالیزورهای همگن رو به افزایش بوده‌است در حال حاضر کاتالیزورهای هیبرید آلی–معدنی توجهات خاصی را به سوی خود معطوف می‌کند. در این میان سیلیکاسولفوریک اسید یک کاتالیزور ناهمگن اسیدی سازگار با محیط زیست است که از سیلیس استخراج شده که با موفقیت در تحولات شیمی آلی کاربرد داشته است. همچنین کاتالیزور بوتیل متیل ایمیدازولیوم نیز بطور قابل توجهی در پیشرفت واکنش اثر می‌گذارد که هم به-عنوان مایع یونی و هم به‌عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. با توجه به عوارض بیان شده ایبوپروفن و اهمیت بتاهیدروکسی استرها و همچنین مزایای نانو کاتالیزور موردنظر برآن شدیم در این مقاله مشتقاتی از بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن را که دارای خواص ضددرد وضدالتهاب هستند در حضور نانو کاتالیزور هتروژن و جدید بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات که اهداف شیمی سبز را به‌همراه دارد سنتز کنیم که بطور بالقوه دارای خواص بیولوژیکی می‌باشد.

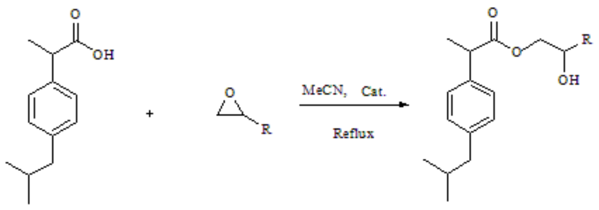
بخش تجربی

کلیه مواد شیمیایی از شرکت‌های تجاری مرک و فولکا خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی از آن‌ها استفاده شده است. تمام حلال‌های مورد استفاده با روش‌های استاندارد خالص گردیده‌اند و تحت مولکولارسیو نگهداری شده‌اند. ابتدا جهت سنتز کاتالیزور، N-متیل ایمیدازول و بوتیل برمید در حلال استونیتریل و شرایط بازروانی وارد واکنش گردید، سپس محصول به‌دست آمده که بوتیل متیل ایمیدازولیوم برمید بوده با پتاسیم هیدروکسید در حلال دی‌کلرومتان وارد واکنش گردید. بعد از اتمام واکنش آن را فیلتر کرده و در ظرفی که سیلیکا سولفوریک اسید به همراه آب سه بار تقطیر بوده بوتیل متیل ایمیدازولیوم هیدروکسید قطره قطره اضافه کرده تا در نهایت به pH خنثی رسید و بعد از فیلتر کردن کاتالیزور موردنظر سنتز شد. سیلیکاسولفوریک اسید با استفاده از روش گزارش شده سنتز گردیده است [۸]. شمای کلی از سنتز نانو کاتالیزور مورد نظر در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: مراحل سنتز نانوکاتالیزور BMIMSS

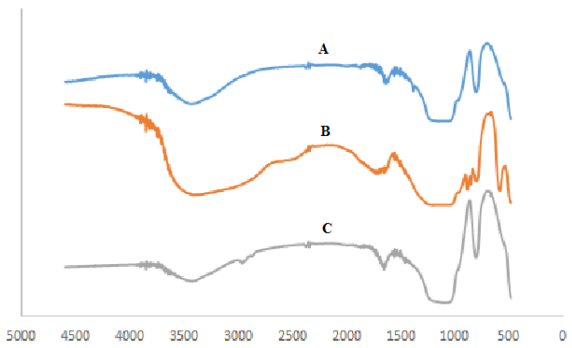
مشتقاتی از بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن از طریق باز شدن حلقه اپوکسید طی واکنش ایبوپروفن با اپوکسیدهای مختلف در حضور نانو کاتالیزور بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات با استفاده از حلال استونیتریل سنتز گردید. در یک بالن دو دهانه ایبوپروفن (۰/۰۱مول) و ۱۵میلی لیتر حلال استونیتریل را اضافه کرده و سپس اپوکسید (۰/۰۱مول) و نانو کاتالیزور بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات (۰/۰۳گرم) به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش در شرایط بازروانی قرار گرفت و روند انجام واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازک کنترل گردید. پس از ۳۶ ساعت کاتالیزور جداسازی شده و محصول نهایی توسط ستون کروماتوگرافی خالص‌سازی شد. روش سنتز مشتقات بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن در شکل (۲) آورده شده است.



شکل ۲: روش سنتز مشتقات بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن

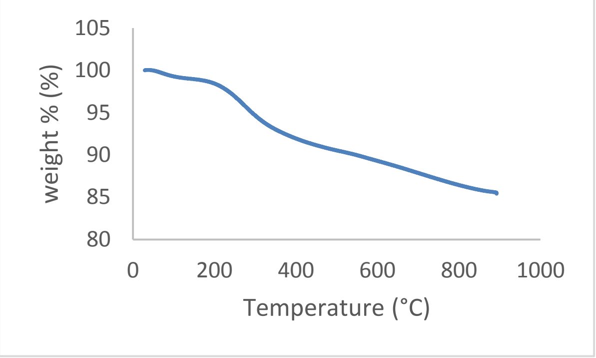
نتایج و بحث

در شکل (۳) طیف FT-IR مربوط به سیلیکاژل(A)، سیلیکا سولفوریک اسید(B) و بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات (C)آورده شده است. در منحنی (A) پیک پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۶۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی OH بستر سیلیکا ژل می‌باشد و پیک پهن در ناحیه cm^{-1} ۱۲۰۰ مربوط به ارتعاش کششی Si–O–Si می‌باشد، در منحنی (B) در ناحیه cm^{-1} ۳۶۰۰ پیک مربوط پهن‌تر و قوی‌تر هست که دلیل بربارگذاری سولفوریک اسید بر روی بستر سیلیکا ژل می‌باشد، در منحنی (C) پیک پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۶۰۰ مربوط به OHهای موجود در نمونه می‌باشد و همچنین پیک‌های ناحیه ۲۹۲۵ و cm^{-1} ۲۸۵۲ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن CHهای گروه‌های آلی نمونه مورد نظر است.



شکل ۳: مقایسه طیف مادون قرمز (FT-IR)

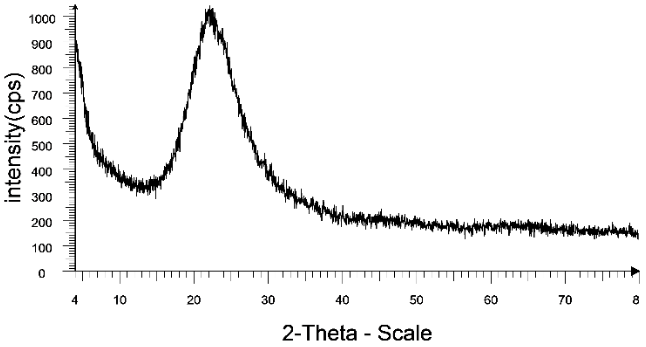
اطلاعات حاصل از گرماسنجی حرارتی موجود در شکل (۴) بیانگر آن است که بارگذاری بوتیل متیل ایمیدازولیوم هیدروکسید بر روی بستر سیلیکا سولفوریک اسید موفقیت‌آمیز بوده است. کاهش وزن اولیه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد مربوط به از دست دادن آب موجود در نمونه می‌باشد. کاهش وزن‌های بعدی اتفاق افتاده مربوط به از دست دادن قسمت آلی بارگذاری شده بر روی بستر سیلیکا سولفوریک اسید و همچنین از دست دادن قسمت معدنی نمونه می‌باشد.



شکل ٤: طیف گرماسنجی حرارتی (TGA)

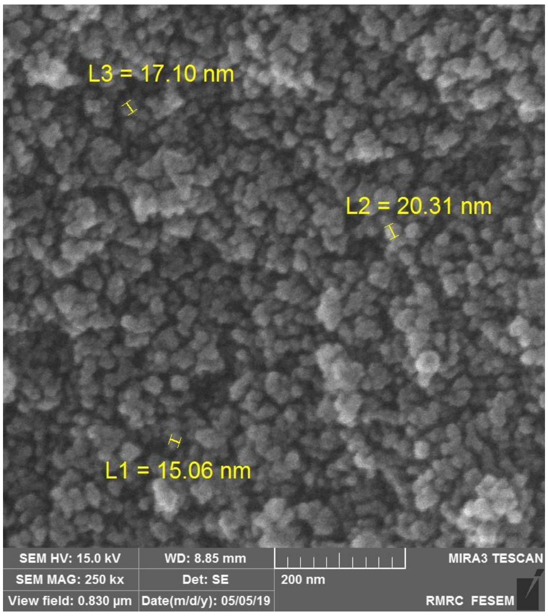
الگوی بدست آمده از آنالیز پراش اشعه X روی پودر BMIMSS به وسیله محلول تازه ساخته شده از کاتالیزور

BMIMSS نشان می‌دهد که نمونه موردنظر دارای ساختاری آمورف و بدون شبکه کریستالی منظم است.



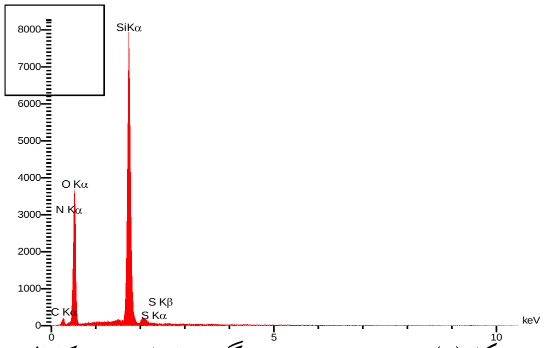
شکل ۵: پراش اشعه X (XRD)

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای اندازه‌گیری و مورفولوژی کاتالیزور BMIMSS مورد استفاده قرار گرفت با توجه به آن پودر کاتالیزور در اندازه نانوذره، و این ذرات در مورفولوژی غیرکروی هستند. توزیع اندازه ذرات در حدود ۱۵/۰۶ تا ۲۰/۳۱ نانومتر می‌باشد شکل (۶).

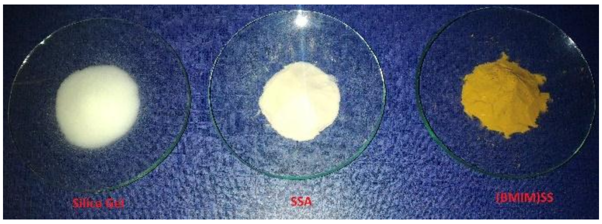


شکل ٦: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

همچنین آنالیز ترکیب شیمیایی نانوذرات به وسیله‌ی طیف-سنجی انرژی پراکندگی اشعه X (EDS)، به‌خوبی حضور اتم-های کربن، سیلیسیم، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد را نشان می‌دهد که دلیل خوبی برای سنتز کاتالیزور موردنظر است شکل (۷).



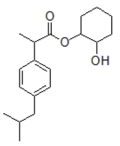
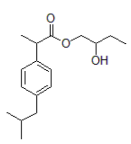
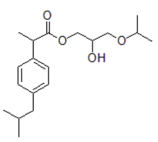
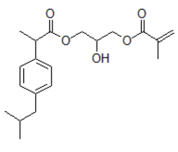
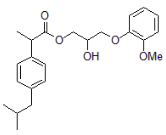
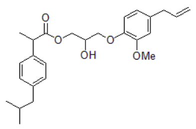
در شکل(۸) نیز تصویر تغییر رنگ مراحل سنتز کاتالیزور BMIMSS آورده شده‌است.

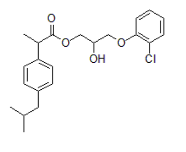
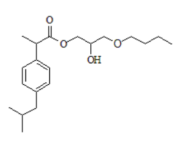
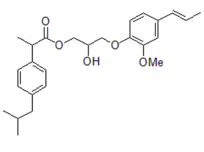
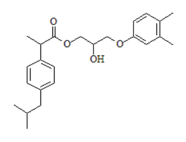
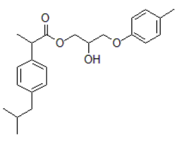
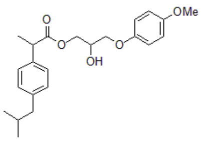
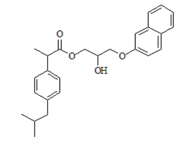
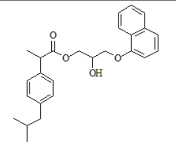
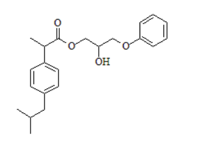


شکل ۸: تغییر رنگ مراحل سنتز کاتالیزور BMIMSS

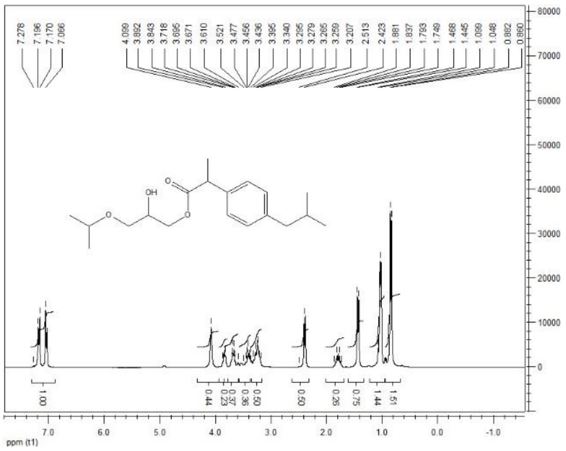
ساختار ترکیبات سنتز شده جدید از بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن در جدول (۱) آورده شده است و تمام محصولات با استفاده از روش های آزمایشگاهی ^{1}H,^{13}C-NMR، IR، CHN و MS تایید شد.

جدول ۱: ترکیبات سنتز شده از بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن

		
Yield=90% **1a**	Yield=88% **1b**	Yield=92% **1c**
		
Yield=85% **1d**	Yield=90% **1e**	Yield=95% **1f**

		
Yield=93% **1g**	Yield=87% **1h**	Yield=94% **1i**
		
Yield=91% **1j**	Yield=90% **1k**	Yield=93% **1l**
		
Yield=93% **1m**	Yield=94% **1n**	Yield=88% **1o**

طیف ^{1}H-NMR ترکیب 1c به‌طور انتخابی در شکل (۹) آورده شده‌است.



شکل ۹: طیف H-NMR ترکیب 1c

نتیجه‌گیری

در این مقاله مشتقاتی از بتاهیدروکسی استر ایبوپروفن در حضور نانو کاتالیزور هتروژن بوتیل متیل ایمیدازولیوم سیلیکا سولفات از واکنش بین ایبوپروفن و اپوکسیدهای مختلف از طریق باز شدن حلقه اپوکسید با راندمان بالا سنتز گردیده‌اند. نانوکاتالیزور سنتز شده دارای مزایای متعددی از جمله قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، کارآمدی بالا، دوستدار محیط زیست، سادگی روش تهیه و کار با آن، ارزان و غیرسمی است و همچنین مشتقات به‌دست آمده از بتاهیدروکسی استر دارای خواص بالقوه ضددرد و ضدالتهاب می‌باشند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] Huskisson, E.C.; Hart, F.D.; Shenfield, G.M.; Taylor, R.T., Ibuprofen, A review. **1971**, 639–643

[2] Davies, E.F.; Avery, G.S., Ibuprofen, A review of its pharmacological properties and therapeutic efficacy in rheumatic disorders, *Drugs*. **1971**, 2: 416–446

[3] Oyanaggui, Y., Inhibition of superoxide anion production in nonstimulated guinea pig peritoneal exudate cells by anti-inflammatory drugs, *Biochemical pharmacology*. **1978**, 27: 777–782

[4] Szczeklik, A.; Gryglewski, R. J.; Czerniawska-Mysik, G.; Zmuda, A., Aspirin-induced asthma, Hypersensitivity to fenoprofen and ibuprofen in relation to their inhibitory action on prostaglandin generation by different microsomal enzymic preparations, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. **1976**, 58: 10–18

[5] Diazlvarez, A.E.; Mesas-Sanchez, L.; Diner, P., Access to Optically Pure β-Hydroxy Esters via Non-Enzymatic Kinetic Resolution by a Planar Chiral DMAP Catalyst, *Molecules*. **2014**, 19: 14273–14291

[6] Behrouz, S.; Rad, M.N.S.; Piltan, M.A., Ultrasound promoted rapid and green synthesis of from epoxides in water catalyzed by chitosan silica sulfate nano hybrid (CSSNH) as a green, novel and highly proficient heterogenous nano catalyst, *Ultrasonics sonochemistry*. **2018**, 40: 517–526

[7] Rad, M.N.S.; Behrouz, S., The base-free chemoselective ring opening of epoxides with carboxylic acids using [bmim] Br: a rapid entry into 1,2-diol mono-ester synthesis, *Molecular diversity*. **2013**, 17: 9–18

[8] Zolfigol, M.A., Silica sulfuric acid/$NaNO_2$ as a novel heterogeneous system for production of thionitrites and disulfides under mild conditions, *Tetrahedron*. **2001**, 57: 9509–9511

Synthesis of Some Novel β-Hydroxyester of Ibuprofen as the New Prodrugs of Ibuprofen Using the New Nano Catalyst: Butyl Methyl Imidazolium Silica Sulfate (BMIMSS).

Esmaeil Atashbasteh[a*], Mohammad Navid Soltani Rad[a]

[a] *Medicinal Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran*

Abstract:

Due to remarkable anti-inflammatory and analgesic properties, Ibuprofen has found particular attention from the past. Ibuprofen inhibits prostaglandin synthesis, and because it prevents affecting the interactions between the pituitary and the hypertrophic glands, it has been considered as a nonsteroidal drug. In spite of its remarkable pharmaceutical benefits, however ibuprofen has unwanted side effects in particular on human digestion system. Thus it is critically essential to convert ibuprofen into its corresponding prodrugs. One way for preparation of ibuprofen prodrugs is its conversion to related β-hydroxy esters. To this end, we synthesised some of the β-hydroxyester ibuprofen derivatives with potential analgesic and anti-inflammatory properties, utilizing a nanocatalyst butyl methyl imidazolium silica sulfate (BMIMSS). The butyl methyl imidazolium silica sulfate catalyst has the advantages such as high catalytic activity, recyclability, ease of synthesis, low cost, non-toxicity, and eco-friendly behaviour.

Keywords: Ibuprofen; Prostaglandin; Butyl methyl imidazolium silica sulfat nanocatalyst;

*corresponding auther : E.atashbasteh@sutech.ic.ac

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

طراحی روش تشخیص آنتی‌بیوتیک پنی سیلین در شیر گاو با استفاده از آپتامر متصل به نانو ذره طلا

معصومه طائی*، حسین طغیانی

[۱]گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

چکیده

در این پژوهش برای اندازه‌گیری پنی‌سیلین در نمونه شیر گاو یک کیت بر اساس آپتامر اختصاصی پنی‌سیلین متصل شده به نانوذرات طلا طراحی شده است و اندازه‌گیری با استفاده از روش رنگ سنجی توسط دستگاه الایزا صورت گرفت. ابتدا نانوذرات طلا به روش کاهش با نمک سیترات سنتز و سپس سطح ذرات با آپتامر عاملدار شد. برای اتصال آپتامر به نانوذرات طلا پارامتر مهم نظیر غلظت نمک کلرید سدیم بهینه سازی شد. منحنی استاندارد در گستره غلظتی ۲۰۰-۵۰ نانومولار رسم و مجذور ضریب همبستگی r^2 =۰/۹۸۴۶ محاسبه شد. بررسی گزینش‌پذیری کیت طراحی شده در حضور آنتی‌بیوتیک‌های دیگر مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که کیت طراحی شده گزینش‌پذیری بالا یی دارد. کارایی کیت طراحی شده برای نمونه حقیقی شیر گاو نیز مورد بررسی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: شیر، آنتی‌بیوتیک، نانو ذرات طلا، آپتامر، آنتی ژن، پنی‌سیلین.

مقدمه

آنتی بیوتیک¬ها موادی هستند که برای از بین بردن عوامل بیماری‌زا به کار گرفته می‌شوند. تجویز این گروه از داروها در بیماری‌های عفونی بیشتر کاربرد دارد. آنتی¬بیوتیک در درمان انسان، حیوانات، و تولید محصولات کشاورزی کاربرد دارد و طراحی آن به گونه¬ای است که دوز کم نیز بر بدن اثر می¬گذارد و مقدار کمی از آن از بدن دفع و بقیه در بدن تجمع می¬یابد[۱].بتالاکتام¬ها کلاس گسترده‌ای از آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشند که دارای یک حلقه بتالاکتام در ساختار خود می‌باشند که مشتقاتی از پنی‌سیلین، سفالوسپورین¬ها، مونوباکتام¬ها و کرباپنم¬ها می‌باشند[۲]. پنی‌سیلین G اغلب آنتی‌بیوتیک β لاکتام برای درمان و جلوگیری از رشد عفونت‌های باکتریایی کاربرد دارد.پنی‌سیلین G بیشترین کاربرد را در درمان تب نفاسی(تب شیر)،پنومونی باکتری‌ها، بیماری‌های مقاربتی جنسی باکتریایی، منثریت و... دارد[۳]. برای تشخیص پنی سیلین G روش های متفاوتی از قبیل روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (آشکارساز اسپکتروسکوپی جرمی)[۴] و روش تست دلوست[۵] گزارش شده است.

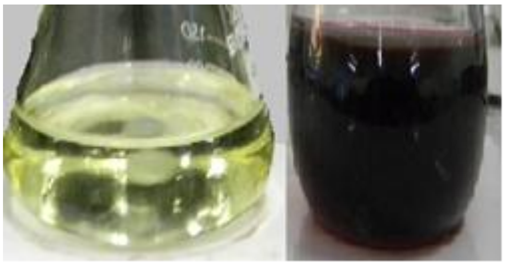
آپتامرها لیگاندهایی اولیگومرهای تک‌رشته‌ای اسیدنوکلئیک RNA) و باطول بین ۳۰ تا ۷۰ نوکلئوتید که می‌توانند ساختارهای دو و سه بعدی خاصی را تشکیل دهند. بر اساس همین ساختارهای چندبعدی، آپتامر می‌تواند به مولکول‌های کوچک، کمپلکس‌ها و یا حتی ارگانیسم‌ها متصل شود. اتصال آپتامر به هدف، نتیجه مطابقت ساختاری این دو، تجمع حلقه‌های آروماتیک، میان‌کنشهای الکتروستاتیک، واندروالس، باندهای هیدروژنی و یا حتی ترکیبی از آنها باشد). در این کار تحقیقاتی پس از ساخت نانوذرات طلا و اتصال آن به آپتامر با توالی GGG TAT CGT GCT CTC TGG CAC

* نویسنده مسئول: masoumehtaei@gmail.com :

GGG GAG ATA CGG TTG CTG GGA CAG GAG CGA GCG TTG CG در حضور NaCl یک روش با گزینش پذیری بالا جهت تشخیص پنی سیلین در نمونه های حقیقی ارائه گردیده است.

بخش تجربی

برای ساخت نانو ذرات طلا از روش کلاسیک کاهش نانوذرات توسط سدیم سیترات سنتز استفاده می نماییم.ابتدا ۰/۰۰۱ گرم از نمک طلا وزن شد و به آن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون افزوده شد. ظرف محتوی نمونه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. دما به گونه‌ای تنظیم شد که نمونه درون بالن پس از مدتی شروع به جوشیدن کند. در ظرف دیگری ۱ گرم تری سدیم سیترات در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. هنگامی که محلول شروع به جوشیدن نمود به آن ۳/۵ میلی‌لیتر از محلول سدیم سیترات افزوده شد. پس از گذشت ۲۵ ثانیه رنگ محلول ابتدا به رنگ آبی آسمانی، سپس بنفش و در نهایت به رنگ قرمز شرابی تغییر یافت. پس از تغییر رنگ، محلول ۱۵ دقیقه بدون حرارت هم زده شد. در نهایت محلول در دمای اتاق خنک شد. ظرف و درب آن با فویل آلومینیومی پوشانده و تا زمان استفاده در یخچال نگه داری شد[۶]در شکل ۱-۱ تغییر رنگ محلول پس از افزودن سدیم سیترات قابل مشاهده است.



شکل ۱- تغییر رنگ محلول پس از افزودن سدیم سیترات

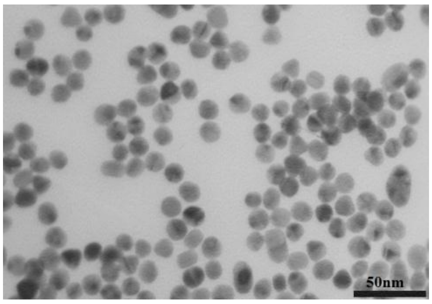
طیف جذبی نانوذرات طلا پس از آماده سازی و سنتز با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش- مرئی در محدوده ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر ثبت گردید(آب به عنوان نمونه شاهد انتخاب شد).

مولاریته نانوذرات طلا با استفاده از مقدار ضریب خاموشی مولی ۲/۴۳ ×۱۰^۸ $M^{-1}\ cm^{-1}$ در ۵۲۰ نانومتر محاسبه شد. برای اتصال آپتامر به نانوذرات طلا، ابتدا از محلول نانوذرات طلای آماده شده مقدار ۷/۷ میلی‌لیتر با آب مقطر دیونیزه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد. مقدار ۷۰-۵۰ میکرولیتر از آپتامر احیا شده به ۱۵۰ میکرولیتر از محلول نانوذرات طلا افزوده و کاملا مخلوط شد. مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در انکوباتور قرار داده شد. اتصال آپتامر بر روی نانوذرات طلا در محیط خنثی انجام شد. پس از جداسازی پروتئین از نمونه شیر، از کیت twinsensor جهت اطمینان از عدم وجود آنتی بیوتیک در نمونه شیر استفاده شد. عدم تغییر رنگ این کیت دلیل محکمی بر عدم حضور آنتی بیوتیک های خانواده β لاکتام و تتراسایکلین در نمونه حقیقی شیر است. نمونه حقیقی شیر جهت بررسی کارایی نانوذرات طلا متصل به آپتامر انتخاب و آماده سازی شد. آماده سازی نمونه شیر برای حذف پروتئین از شیر صورت گرفت. جداسازی پروتئین از نمونه‌ی شیر مورد بررسی با استفاده از استونیتریل فوق خالص (گرید کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا) انجام شد. به همین منظور مقدار ۱۲۵ میکرولیتر از استونیتریل سرد به ۵۰ میکرولیتر شیر افزوده شد. ظرف نمونه با آرامی در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه در انکوباتور قرار گرفت. پس از آن مخلوط در سانتریفیوژ با ۹۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد. محلول رویی جداسازی و مقدار پنی سیلین آن اندازه‌گیری شد[۷]. برای تشخیص و اندازه‌گیری پنی‌سیلین در نمونه‌ها و نمونه حقیقی از روش رنگ سنجی برای کیت آپتامر قرار گرفته بر روی نانوذرات طلا استفاده شد. در این روش دستگاه الایزا برای قرائت میزان جذب رنگ به کار گرفته شد. پلیت مورد استفاده در دستگاه دارای ۹۶ چاهک بود. نمونه‌ها درون چاهک‌ها قرار

گرفت و جذب هر چاهک قرائت گردید. یکی از مزایای استفاده از آپتامرها، گزینش‌پذیری آنها در تشخیص مواد و آنالیت‌ها می‌باشد. به همین منظور در این پژوهش آپتامر متصل شده به نانوذرات طلا در تشخیص پنی سیلین در حضور تتراسایکلین، سولفونامید و انروفلوکسایلین که ساختاری مشابه با پنی سیلین دارند، انتخاب و بررسی انجام شد. تشخیص پنی سیلین در حضور آنتی بیوتیک‌های ذکر شده با غلظت ۱۰ نانومولار مورد بررسی قرار گرفت.

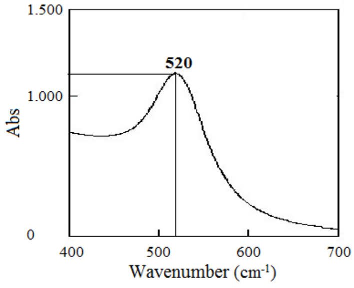
نتایج و بحث

در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)نانوذرات طلا آورده شده است. مطابق شکل اندازه نانوذرات ۱۲ نانومتر بدست آمد.



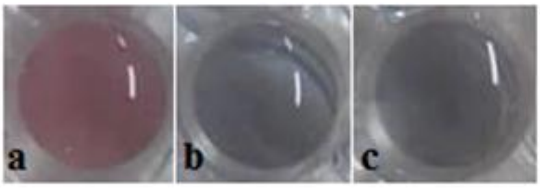
شکل ۲ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات طلا

پس از سنتز نانوذرات طلا برای بررسی تایید ساختار آن از طیف سنجی جذبی استفاده شد. در شکل ۳ طیف جذبی نانوذرات طلا سنتزی آورده شده است. مطابق شکل طول موج ماکسیمم ۵۲۰ نانومتر بدست آمد.



شکل ۳- طیف جذبی نانوذرات طلا سنتز شده

پایداری اتصال آپتامر به نانوذرات طلا سنتز شده با بررسی مقدار نمک کلرید سدیم مورد مطالعه قرار گرفت. محلول‌ها با غلظت ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی مولار از نمک کلرید سدیم تهیه شد. محلول با غلظت ۷۵ میلی مولار نمک، تغییر رنگ لحظه‌ای بنفش آبی داشت. در شکل ۴ نتایج این بررسی آورده شده است. در شکل قسمت a مربوط به غلظت ۲۵ میلی مولار، b مربوط به غلظت ۵۰ میلی مولار و قسمت c مربوط به غلظت ۷۵ میلی مولار از نمک کلرید سدیم می‌باشد.

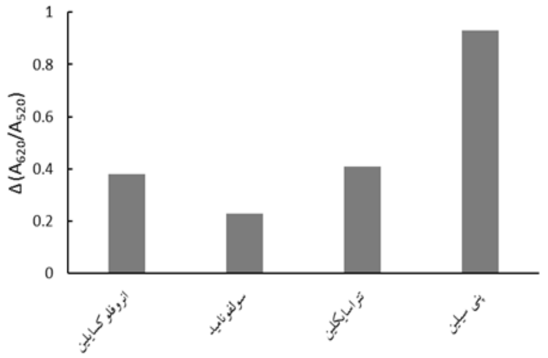


شکل ٤- نتایج بررسی غلظت نمک در اتصال آپتامر به نانوذرات طلا

تشخیص و تعیین کمی پنی‌سیلین با استفاده از آپتامر متصل شده به نانوذرات طلا در نمونه‌ها و نمونه حقیقی با استفاده از تکنیک رنگ‌سنجی با استفاده از دستگاه الایز انجام شد و میزان جذب قرائت گردید. ابتدا غلظت ۴۰۰-۰ نانومولار از پنی‌سیلین تهیه و با استفاده از کیت طراحی شده، میزان آن اندازه‌گیری شد. نمودار غلظت پنی‌سیلین و میزان جذب قرائت شده در محدوده ۲۰۰-۰ نانو مولار با ضریب پیوستگی r^2 =۰/۹۹۴۶ خطی می باشد.

بررسی گزینش‌پذیری آپتامر متصل شده به نانوذرات طلا در تشخیص پنی سیلین در حضور تتراسایکلین، سولفونامید و

انروفلوکسایلین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به شکل، آپتامر متصل شده به نانوذرات طلا در تشخیص پنی‌سیلین، گزینش پذیری خوبی داشته است.



شکل ۵- نتایج بررسی گزینش‌پذیری تشخیص پنی‌سیلین

نتیجه‌گیری

در این پژوهش یک روش برای تشخیص آنتی بیوتیک پنی‌سیلین در نمونه‌های آبی بر مبنای رنگ سنجی با استفاده از نانوذرات طلا پوشیده شده با آپتامر ارائه شد. روش ارائه شده بسیار سریع و قابل اطمینان است. در این روش ابتدا نانوذرات طلا سنتز و سپس آپتامر بر روی آن قرار گرفت. تایید ساختار سنتز نانوذرات طلا و آپتامر قرار گرفته بر روی آن با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنج فرابنفش- مرئی انجام شد. نتایج حاصل از بررسی‌ها ساختار نانوذرات طلا و آپتامر قرار گرفته بر روی آن را تایید نمود. نمونه حقیقی به‌کار گرفته در این بررسی نمونه شیر بود که با استفاده از استونیتریل آماده‌سازی گردید. اختصاصیت و گزینش‌پذیری در حضور آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین، سولفونامید و انروفلوکسایلین که دارای ساختار مولکولی مشابه با پنی‌سیلین هستند نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داده کیت طراحی شده با آپتامر قرار گرفته بر روی نانوذرات طلا گزینش‌پذیری خوبی نسبت به تشخیص آنتی بیوتیک پنی‌سیلین دارد.

منابع

[1] Molina, M. P.; Althaus, R. L.; Balasch, S.; Torres, A.; Peris, C.; & Fernandez, N., Evaluation of screening test for detection of antimicrobial residues in ewe milk.*J. dairy sci.* **2003**, 86: 1947-1952.

[2] Arroliga, M. E.; Radojicic, C.; Gordon, S. M.;Popovich, M. J; Bashour, C. A; Melton, A. L; Arroliga, A. C., A prospective observational study of the effect of penicillin skin testing on antibiotic use in the intensive care unit. *Infect. Control Hosp. Epidemiol*, **2003**, 24: 347-350.

[3] Caviedes, L.; Delgado, J.; Gilman, R. H. Tetrazolium microplate assay as a rapid and inexpensive colorimetric method for determination of antibiotic susceptibility of Mycobacterium tuberculosis. *J. Clin. Microbiol.*, **2002**, 40, 1873-1874.

[4] Jauset-Rubio, M.; Svobodová, M.; Mairal, T.; McNeil, C.; Keegan, N.; El-Shahawi, M. S.; O'Sullivan, C. K., Aptamer lateral flow assays for ultrasensitive detection of β-conglutin combining recombinase polymerase amplification and tailed primers. *Anal. Chem.*, **2016**, 88: 10701-10709.

[5] Nahum, G. G., Uhl, K., & Kennedy, D. L. (2006). Antibiotic use in pregnancy and lactation: what is and is not known about teratogenic and toxic risks. Obstetrics & Gynecology, 107(5), 1120-1138.

[6] Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.;Ballot, H.; Plech, A., Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited., *J. Phys. Chem. B*, **2006**,110: 15700-15707.

[7] Bonfatti, V.; Grigoletto, L.; Cecchinato, A.; Gallo, L.; & Carnier, P., Validation of a new reversed-phase high-performance liquid chromatography method for separation and quantification of bovine milk protein genetic variants. *J. Chromatogra. A.*, **2008**, 1195: 101-**106**

Development of a detection method for penicillin antibiotic based on gold nanoparticle conjugated aptamer

Masoumeh Taei[a], Hossein Toghyani Dolat Abadi*
Chemistry Department, Payame Noor University, 19395-3697 Tehran, Islamic Republic of IRAN

Abstract

In this study a novel aptamer-conjugated gold nano particle has been fabricated for penicillin detection. Chloroauric salt was reduced using citrate then aptamer bind to Au-nanoparticles without any functional group, which is the main advantages of constructed aptamer in this proposal. After optimization of chemical factors, there was linear relationship between Colorimetric response and penicillin concentration in the range of 50-200 nM .Designed aptamer showed high binding affinity and specificity toward penicillin and able to direct analysis of this drug in milk using colorimetric assay.

Keywords: Milk, Antibiotics, Gold Nanoparticles, Aptamar, Antigen, Penicillin.

*Masoumeh Taei: masoumehtaei@gmail.com

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

اندازه گیری کابرگلین با استفاده نانولوله های کربنی چند دیواره ای آراسته شده با DNA دو رشته ای بر روی الکترود گرافیت مغز مداد

معصومه طائی *، نسرین سهرابی، حسین طغیانی

[۱]گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

چکیده

در این کار تحقیقاتی، برای ساخت یک بیوسنسور الکتروشیمیایی حساس جهت اندازه گیری کابرگولین، از بستر یک الکترود گرافیت مغز مداد اصلاح شده، همراه با نانولوله های کربنی چند دیوار ه و چیتوسان آراسته شده با DNA دو رشته ای استفاده شده است. پیک اکسایش کابرگلین بر روی سطح الکترود مغز مداد اصلاح نشده، در محلول بافر فسفات با pH برابر با ۵/۵ حاوی کلرید سدیم (۰/۰۲مولار)، در پتانسیل۰/۷ + ولت واقع است. سپس با افزودن ds-DNA ، موقعیت پیک اکسیداسیون کابرگلین ، با یک شیب مثبت، کاهش یافت که این امر به نوبه خود مبین برهمکنش بین کابرگلین و ds-DNA به صورت الحاق درون لا یه ای است. درنهایت، الکترود مغز مداد اصلاح شده با MWCNTs – CHIT – ds-DNA ، برای اندازه گیری کابرگلین درمحلول بافر استات با pH برابر با ۵/۵ ، مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین محدوده ی خطی کابرگلین، از ۳۰ $nmol\ L^{-1}$ تا ۳۶۰ $nmol\ L^{-1}$ با حد تشخیص ۰/۰۶ $nmol\ L^{-1}$ تعیین شد. شایان ذکر است که این بیوسنسور به طور کاملا" موفقیت آمیزی در نمونه های دارویی و بیولوژیکی به منظور بررسی کابرگلین، مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: کابرگلین، نانولوله هـــای کربن چند دیواره ای اصلاح شده با چیتوسان ، ولتامتری ،الکترود گرافیت مغز مداد

مقدمه

DNA در بدن به شکل یک مارپیچ دو تایی وجود دارد که هر رشته آن متشکل از ترکیبی از چهار نوکلئوتید آدنین(A) ، تیمین (T) ، گوانین (G) و سیتوزین(C) است. در یک رشته، این نوکلئوتیدها به وسیله ی پیوند های فسفودی استر به هم متصل شده اند . داروهای سرطانی برای مهارDNA یک سلول سرطانی بکار می رود. در حالت کلی دو نوع پیوند میان دارو –DNA وجود دارد. در حالت کوواالانسی، پیوند دارو – DNA غیر قابل برگشت است و همواره باعث مهار کامل فرایند های مربوط به DNA و مرگ متعاقب سلول می شود. یکی از مزایای عمده این حالت، استحکام زیاد پیوند است.[۱].

کابرگولین در درمان ترشح بالای پرولاکتین (هایپرپرولاکتینمی معمولاً ناشی از تومور هیپوفیز)، در کنترل بیماری پارکینسون ، آکرومگالی و درمان سندرم کوشینگ مصرف می‌شود . این دارو با تحریک مستقیم گیرنده‌های D2 دوپامینی مغز موجب کاهش ترشح پرولاکتین می‌شود. همچنین افزایش اثرات دوپامینی می‌تواند در کنترل پارکینسون مفید و مؤثر باشد. کابرگولین در شکل قرص‌های خوراکی تجویز می‌شود[۲]. کابرگلین خواص نوری ضعیفی از خود نشان میدهد

* نویسنده مسئول: masoumehtaei@gmail.com

همچنین این ماده دارای فراریت پایین و پایداری حرارتی بسیار پایین است لذا اندازهگیری این دارو با روش نوری و فلورسانس امکان پذیر نیست. لازم به ذکر است رو شهای متفاوتی برای اندازه گیری کابر گلین ارائه شده است از قبیل ، نور سنجی[۳] و الکتروشیمی [۴و۵].در سالهای اخیر کاربرد الکترود های اصلاح شده شیمیایی در الکتروشیمی برای بهبود خواص آنالیزی بیوحسگر و بررسی بر همکنش بین داروها و رشته های DNA افزایش یافته است . در این بررسی، برهمکنش کابرگلین با DNA اسپرم ماهی جذب شده بر روی سطح الکترود مغز مداد اصلاح شده با نانو لوله های کربنی و چیتوسان بررسی شد . کابرگلین یک پیک در پتانسیل۰/۷ از خود نشان می دهد با افزودن DNA ، پیک اکسایش ماده به مقادیر مثبت شیفت می یابد که دلیل محکم بر برهمکنش با DNA است. نانولولهای کربنی دارای بار منفی می باشند بنابراین با گروههای فسفات موجود در بافت DNA نوعی دافعه ملکولی ایجاد می کنند. برای ایجاد ماتریسی که این دو ملکول در کنار هم قرار گیرند چیتوسان نقش یک بافت مثبت مناسب را بازی می کند. از طرف دیگر تمام اجزای حاصل سطح الکترود کربن شیشه ای را بطور چشمگیری افزایش داده و در نتیجه سبب جذب بیشتر مللکول های کابر گلین و افزایش هر چه بیشتر حساسیت بیوسنسر می گردد.

بخش تجربی

رفلاکس نانو لوله های کربنی چند دیواره به مدت ۱۵ ساعت در اسید نیتریک ۲ مولار به منظور حذف کریستال های اکسید فلزی انجام شد. لازم به ذکر است که اسید نیتریک معمولا" به طور قابل ملاحظه ای سبب تخریب نانولوله های کربنی شده و ایجادگروههای COOH – و OH – را در بخش های انتهایی و یا دیواره ی جانبی ساختمان نانولوله ها می گردد. و لذا باعث بروز نواقصی در ساختار نانولوله ها می شود. از جمله اینکه، این امر باعث می شود تا نانولوله ها ی کربنی پس از تیمار شدن، هیدروفیلیک(آب دوست) شوند .سپس محلول ۱ ٪ حجمی – حجمی از چیتوسان، در ۱ ٪ اسید استیک تهیه شد .۱ میلی گرم نانولوله های کربنی چند دیواره با این محلول ترکیب وبه مدت سه ساعت اولتراسونیک شد و سپس الکترود مغز مداد به مدت ۱۵ دقیقه در این کامپوزیت فرو برده شد. در نهایت الکترود با آب دیونیزه، شستشو داده شد و خشک گردید.

بدنه ی مغزی مداد با نوار تفلونی به طور کاملا" محکم ، روکش دار شد. اتصال الکتریکی با مغزی از طریق لحیم کاری یک سیم مسی به نگهدارنده ی فلزی الکترود حاصل شد. سپس مغزی مداد به طور عمودی ثابت شده و داخل محلولی فرو برده شد تا اتصال، تنها از طریق برش مقطع عرضی الکترود، میسر باشد. سپس پیش تیمار سطح الکترود مغز مداد با اعمال پتانسیل ۱/۸+ ولتی به مدت ۳۰۰ ثانیه به منظور افزایش قدرت جذب ترکیبات بر روی سطح. در یک محلول راکد از بافر استات ۰/۵ مولار و حاوی سدیم کلراید ۰/۲ مولار در ۴/۸ = pH ، پیش تیمار شد. این فرآیند پیش تیمار کردن باعث می شود تا بیومولکول ها، نانو ذرات و پلی مرها، جذب بهتری بر روی سطح الکترود نشان دهند. در نهایت استقرار DNA با استفاده از محلول ۱۰ نانومولار تهیه شده در بافر تریس با۷/ ۴ =pH به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. بیو حسگر تهیه شده سپس سه مرتبه با آب مقطر شسته شد.

جهت تست صحت کارکرد و اطمینان از کارایی الکترود گرافیت مغز مداد و دستگاه الکتروشیمی، از محلول زرد رنگ آهن استفاده شد. برای ساخت این محلول آهن، ابتدا ۰/۱۶ گرم از $K3Fe(CN)_6$ را با ۰/۲۱ گرم از K4Fe(CN)6 را با مقدار ۰/۷۴۵گرم KCl در یک بالن به حجم ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و به حجم رساندیم و سپس به منظور یکنواخت نمودن محلول به دست آمده، نمونه کاملا" به هم زده شد.

نتایج و بحث

در ابتدا لازم است در هر مرحله قبل از انجام آزمایش، سطح الکترود اصلاح شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای در محلول

آهن ۱ mM (به عنوان پروب) و در سرعت روبش های متفاوت، تعیین گردد. شایان ذکر است برای یک فرآیند برگشت پذیر، فرمول مورد استفاده تحت عنوان فرمول رندلس- سویک(randles-sevik) عبارت است از:

$$I_{Pa}=2.69\times10^{5} \times n^{3/2} \times A \times C_0 \times D_R^{1/2} \times V^{1/2}$$

که دراینجا، I_{Pa} همان جریان پیک آندی ، n برابر با تعداد با تعداد فرآیندهای انتقال الکترون ، A مبین مساحت سطح الکترود، D_R نشانگر ضریب انتشار ، C_0 بیانگر غلظت $K_3Fe(CN)_6$ ، و V نمایانگر سرعت روبش است. لازم به ذکراست که برای K3Fe(CN)6 (۱ mM) در غلظت ۰/۱ مولار KCl از ، n = ۱ و DR = ۷/۶×۱۰ -۶ cm s-1 بوده، و بنابراین شیب جریان بر حسب جذر سرعت روبش، محاسبه شد. همچنین از روی شیب بدست آمده، سطح فعال الکترود اصلاح شده با ds-DNA – $MWCNT_s$ -CHIT ، محاسبه و برابر با cm^- ۰/۵۸۵^2 برآورد گردید.

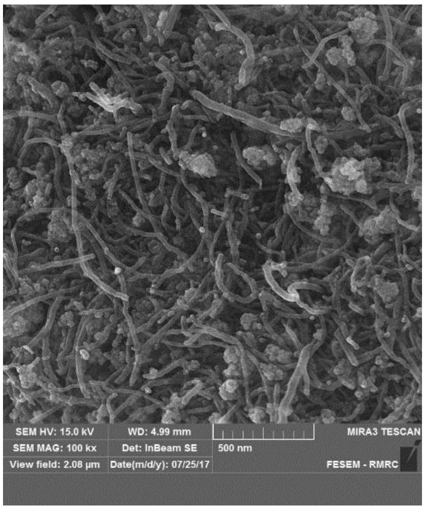
به منظور بهینه سازی شرایط در تشخیص رفتار کابرگلین، پارامترهای مختلف در این حسگر الکتروشیمیایی زیستی، بهینه سازی شدند که به طور اجمالی می توان گفت که پارامترهایی نظیر شامل pH ، غلظت چیتوسان ، جرم نانولوله های کربنی چند دیواره ، زمان لازم جهت استقرار ترکیب MWCNTS-CHIT بر روی سطح PGE و در نهایت زمان جذب الکترواستاسیک ds-DNA بهینه شد. لازم به ذکر است اثر مقـــادیر مختلف PH بر رفتـــار الکتروشیمیـــایی کابرگلین، بر روی سطـــح ds-DNA-MWCNTs- -CHIT-PGE از pH=۳ تا ۶ =pH مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. جدول زیر کمیت های بهینه شده را نشان می دهد[۶].

جدول۱- کمیت های بهینه شده برای اندازه گیری کابرگلین

DNA	MWCNTS-CHIT	MWCNTS	چیتوسان	pH
۳۰ دقیقه	۱۵ دقیقه	۱ میلی گرم	1٪ v/v	۵/۵

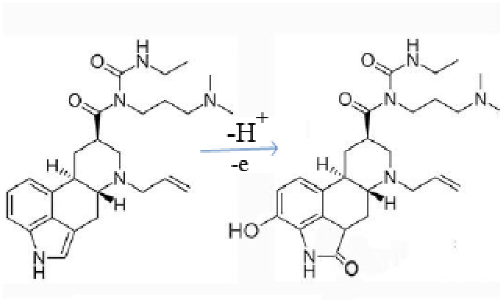
برای بررسی مکانیسم اثر DNA و دارو از بافر استات استفاده گردید. زیرا بالاترین پیک اکسایش در این محلول بافری دیده شد.جریان پیک اکسیداسیون از pH های ۳ تا ۶ افزایش یافته و این در حالی بود که در pH های بالاتر با افزایش pH ، جریـان کاهش پیدا کرد و با توجه به ماکزیمم پاسخ الکتــرود ، pH= ۵/۵ به عنوان pH بهینه، انتخاب شد.

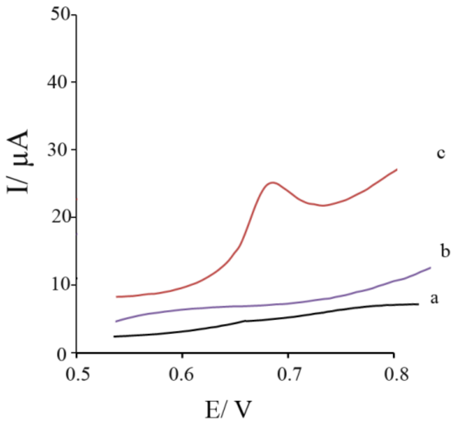
جهت اطمینان از استقرار پلیمر چیتوسان و نانو لوله های کربنی از تکنیک میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. شکل ۱ مشخص می کند که نانو لوله های کربنی در بافت پلیمری شناور می باشند. در حقیقت تصویر به وضوح روشن می کند که وجود نانو لوله های کربنی با ایجاد بافت اسپگتی مانند سطح فعال الکترود را افزایش می دهد.



شکل۱ – تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله های کربنی در بافت چیتوسان استقرار یافته بر روی سطح الکترود گرافیت

تست های مختلفی به منظور بررسی اکسایش کابرگلین بر روی سطح الکترودهای اصلاح شده ی متفاوت، انجام شد. شکل ۲ ، ولتامتری پالس تفاضلی کابرگلین را در سطح الکترودهای اصلاح شده ی مختلف، نشان می دهد. در واقع، هنگامی که چیتوسان ، نانولوله های کربنی و DNA بر روی سطح الکترود استقرار می یابد جریان کابرگلین به طور چشمگیری افزایش می یابد که ناشی از افزایش سطح و کاهش مقاومت الکتریکی است. به عبارت دیگر، جریان پیک های کابرگلین در سطح الکترود برهنه هیچ پیک مشهودی از خود نشان نمی دهد. استقرار نانولوله های کربنی با بافت چیتوسان سبب ایجاد بستری مناسب برای استقرار ملکول DNA می گردد به گونه ای که جذب سطحی آنالیت بر روی DNA جذب شده به طور مشهودی حساسیت روش آنالیتیکی را بهبود می دهد. این امر باعث افزایش حساسیت و بهبود حد تشخیص می گردد.



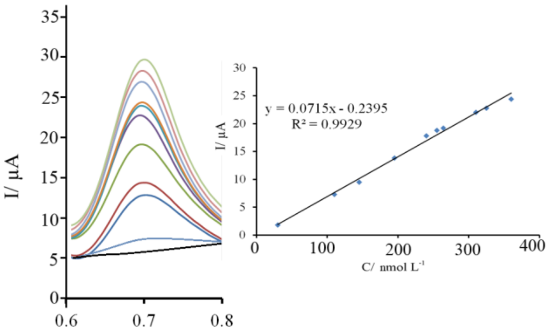


شکل ۲-سیگنال پالس تفاضلی اکسایش $nmol\ L^{-1}$ ۳۰۰ از کابرگلین در بافر استات با PH = ۵/۵ در سطح a)الکترود اصلاح نشده؛ b) MWCNTs-CHIT-PGE؛ c) ds-DNA-MWCNTs-CHIT-PGE

ولتامتری پالس تفاضلی برای تعیین محدوده خطی غلظت کابرگلین در محلولهای آبی با شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که یک رابطه ی مستقیم و نموداری خطی بین افزایش غلظت کابرگلین ازمحدوده $nmol\ L^{-1}$ ۳۰ تا $nmol\ L^{-1}$ ۳۶۰ و جریان ، با معادله:

$$I_p(\mu A)=(0.0715)\ C_{CAB}-(0.2395)(R^2=0.9929,\ n=3)$$

برقرار است. حد تشخیص این دارو هم (n=۱۰) ، معادل $nmol\ L^{-1}$ ۰/۰۶ تعیین شد(حد تشخیصی = $3\ s_b / m$ ؛ s_b = انحراف از استاندارد سیگنال بلانک ؛ شیب منحنی کالیبراسیون = m).

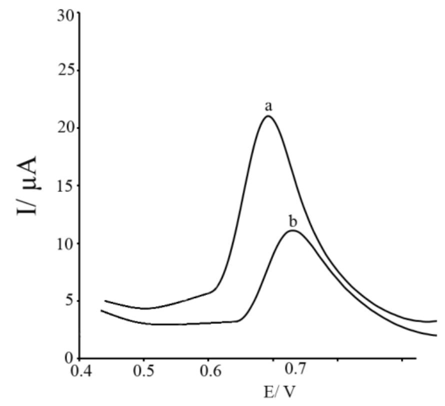


شکل ۳- منحنی معیارگیری کابرگلین بر روی الکترود اصلاح شده) ds-DNA-MWCNTs-CHIT-PGE

اثر عوامل مزاحم بر روی سیگنال اکسیداسیون $nmol\ L^{-1}$ ۵۰ کابرگلین ، در PH = ۵/۵ و تحت شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. حد مزاحمت، به عنوان غلظت حداکثری ماده ی مزاحم تعریف شد که خطایی کمتر از ۵ ± درصد را برای اندازه گیری کابرگلین ایجاد نماید. نتایج با بررسی نسبت مولی – مولی ۱۰۰۰ برای گونه های Na^+, Br^-

F^-,Ca^{2+},K^+,NO_3^-,NO_2^-، نسبت مولی – مولی ۶۰۰ برای آنیون SO_4^- و گلوکوز، نسبت مولی – مولی ۵۰۰ برای فرکتوز، سوکروز، لاکتوز، اوره و اسید آسپارتیک و نیز نسبت مولی – مولی ۲۰۰ برابری از سیترات، نشان داد که بر روی سیگنال کابرگلین بی تأثیر بوده و این عناصر و ترکیبات نمی توانند به عنوان یک عامل مزاحم در اندازه گیری کابرگلین، محسوب شوند. همچنین، نتیجه ی آزمایشات نشان می دهد تنها اسید اسکوربیک میتواند برای اندازه گیری کابرگلین، با استفاده از الکترود اصلاح شده، مزاحمت ایجاد کند؛ چرا که اسید اسکوربیک، یک پیک اکسایش در پتانسیل حدود ۴۰۰ میلی ولت از خود نشان می دهد. شایان ذکر است که به منظور به حداقل رساندن تداخل اسید اسکوربیک، می توان در صورت لزوم از آنزیم اسکوربیک اکسیداز استفاده نمود؛ چرا که این آنزیم، آنزیمی با قابلیت بالا و انتخاب ارجح برای اکسیداسیون اسکوربیک اسید است و لذا با تخریب اسکوربیک اسید توسط آنزیم اسکوربیک اکسیداز، هیچ مزاحمتی در تعیین داروی کابرگلین وجود نخواهد داشت.

شکل۴، ولتامتری پالس تفاضلی $2000\ nmol\ L^{-1}$ از کابرگلین را در حضور ds-DNA با غلظت های متفاوت در محلول بافر استات ۰/۱ مولار(pH = ۷/۴)، نشان می دهد. همانطور که مشاهده می کنید، با افزودن ds-DNA به محلول کابرگلین، ارتفاع (جریان) پیک کابرگلین به تدریج کاهش یافته و همچنین، شیفت مثبت در پتانسیل اکسایش کابرگلین دیده می شود که این امر، بر برهمکنش درون رشته ای کابرگلین و ds-DNA دلالت دارد.



شکل ۵- نمودار DPVs برای ($2000\ nmol\ L^{-1}$) کابرگلین در الکترود اصلاح نشده در بافراستات ($0.05 mol\ L^{-1}$)در ۵/۵ = PH و با غلظت از DNA : (a ۰/۰ $\mu g\ ml^{-1}$ ؛ (b $5\ \mu g\ ml^{-1}$ ؛

نتیجه‌گیری

عملکرد نانولوله های کربنی چند دیواره، چیتوسان و رشته های DNA، جهت تشخیص و اندازه گیری کابرگلین در نمونه های دارویی و بیولوژیکی (انسانی)، ارزیابی شد. همچنین با استفاده از ds-DNA-MWCNTs-CHIT-PGE، قابلیت تشخیص و بررسی برهمکنش میان کابرگلین و ds-DNA، بیش از پیش امکان پذیر و اندازه گیری کابرگلین در مقادیر ناچیز با استفاده از بیوسنسور ds-DNA-MWCNTs-CHIT-PGE، میسر گردید. نتایج بررسی ها حسگر ساخته شده نشان می دهد که الکترود مذکور دارای ویژگی های متمایزی همچون محدوده ی خطی وسیع جهت اندازه گیری این دارو ، حساسیت خوب، زمان پاسخ سریع، ثبات بالا و نیز قابلیت انتخابی عالی است در مقایسه با روشهای الکتروشیمیایی که تا کنون ارائه شده است .

منابع

[1] Chiba S.; Numakawat.; Ninomiya M.; Shin Yoon H.; Kunugi H., Cabergoline, a dopamine receptor agonist, has an antidepressant-like property and enhances brain-derived neurotrophic factor signaling.*Psychopharmacology*, **2010** ,211;291–301.
[2] PontikidesN.; Krassas G. E.; Nikopoulou E.; Kaltsas T.Cabergoline as a first-line treatment in newlydiagnosed macroprolactinomas. *Pituitary*,**2000**,2:277-281.

[3] Salman D.; Dogan A.; Basci N. E. Spectrophotometric analysis of Cabergoline in pharmaceutical preparations, *Lat. Am. J. Pharm*. **2011**,30:304-310.

[4] Tajik S.; Taher M. H.; Beitollahi H. First Report for electrochemical determination of levodopa and cabergoline: Application for determination of levodopa and cabergoline in human serum, urine and pharmaceutical formulations. *Electroanslysis*, **2014**, 26:796–806..

[5] FathiS.; Gholitabar Omrani S.; Zamani S.simple and low-cost electrochemical sensor based on nickel nanoparticles for the determination of cabergoline, *J Anal Chem.***2016**,71: 269–275.

[6] Ensafi, A.A. ; Amini M.;, Rezaei B. Biosensor based on ds-DNA decorated chitosan modified multiwall carbon nanotubes for voltammetric biodetection of herbicide amitrole, *Colloids Surf., B* **2013**,109: 45– 51.

Selective and sensitive cabergoline biosensor based on ds - DNA decorated chitosan modified carbon nanotubes

Masoumeh Taei[a],Nasrin Sohrabi, Hossein Toghyani Dolat Abadi*
Chemistry Department, Payame Noor University, 19395-3697 Tehran, Islamic Republic of IRAN

Abstract

A sensitive electrochemical biosensor for determination of cabergoline (CAB) based on ds-DNA decorated multiwall carbon nanotubes–chitosan modified pencil electrode (ds-DNA-MWNTs- CHIT- PGE) is presented in this paper. Cabergoline showed an oxidation peak at +0.70 V on the surface of the bare pencil graphite electrode (PGE) in pH 5.5. The presence of DNA results in a decrease in the current and a positive shift in the CAB oxidation peak indicates an intercalative interaction. The electrochemical data also confirmed the interaction between CAB and DNA is intercalative. Finally, a pretreated PGE modified with ds-DNA-MWNTs- CHIT was tested in order to determine linerar range and detection limit for CAB The dynamic range was from 30.0 to 360.0 nmol L^{-1} with a detection limit of 0.06 nmol L^{-1}. This sensing platform showed inner advantage such as simplicity, good stability and high sensitivity.

Keywords: Cabergoline, DNA biosensor, Chitosan-modified multiwall carbon nanotubes, Voltammetry

*Masoumeh Taei: masoumehtaei@gmail.com

عملیات بیوهیپ لیچینگ کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی در ستون هوشمند: شبیه سازی عملیاتی

علی بهراد وکیل آباد [*1]، زهرا منافی [2]، مهین شفیعی [3]، محمد رنجبر [4]

۱- ایران، کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، پژوهشکده مواد، گروه فلزات، ماهان، کرمان.
۲- ایران، کرمان، واحد تحقیقات هیدرومتالورژی، مرکز تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران.
۳- ایران، کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان ، گروه مهندسی شیمی .
۴- ایران ، کرمان ، دانشگاه شهید باهنر کرمان، گروه مهندسی معدن .

چکیده

به منظور بررسی تغییرات دمایی از نظر عملیاتی، تحلیل حرارتی بیولیچینگ توده‌ای با استفاده از ستون هوشمند به ارتفاع ۴ متر و قطر ۰/۵ متر انجام شد. این ستون عملیاتی مجهز به کنترل هوشمند برای پوشش عایق بود که امکان عایق‌بندی هوشمند دمای پوشش را فراهم می‌کرد. برای این کار سنسور حرارتی در مرکز ستون هوشمند نصب گردید و داده‌های آن به مرکز کنترل ارسال گردید. این دما با استفاده از کنترل هوشمند برنامه ریزی شده دقیقا بر پوشش عایق ستون اعمال شد. در این‌حالت، از افت دمای داخل ستون به طور قابل توجهی جلوگیری شد. با این کار، امکان شبیه‌سازی عملیاتی برای تغییرات دمای بیوهیپ فراهم شد. دمای داخل ستون به بالای ۵۵ درجه سانتیگراد رسید و بازیابی نهایی از این بیوهیپ شبیه سازی شده ۵۳ درصد در طول دوره ۱۲۰ روزه عملیات بدست آورده شد.

واژه های کلیدی: *واژه بیوهیپ لیچینگ، شبیه سازی عملیاتی، ستون هوشمند، کنترل دما.*

مقدمه

جنبه‌های میکروبی درگیر در فرایند بیولیچینگ و تولید حرارت از مهمترین پارامترهای موثر در فرایند بیوهیپ لیچینگ کانسنگ های سولفیدی مس است. میکروارگانیزم‌های بیولیچینگ برخی ویژگی‌های خاصی از خود نشان می‌دهند که نقش آنها را به طور خاصی برای حل کردن کانی مناسب می‌نماید. مهمترین میکروب‌های مربوط به عملیات بیواکسیداسیون کانی‌ها مسئول تولیدکردن آهن فریک (معادله ۱) و اسید سولفوریک (معادله ۲) هستند که این دو واکنش اساسی‌ترین واکنش‌های فرایند بیولیچینگ به شمار می‌روند. سولفات فریک به عنوان عامل اکسیدکننده قوی کانی‌های سولفیدی مس را اکسید می‌کند. این اکسنده قوی به همراه اسید تولید شده منجر به لیچینگ مس در بیوهیپ‌ها می‌شود [۱و ۲].

$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^0$
$\Delta H = -242.7$ kJ/mol

$CuFeS_2 + O_2 + 4H^+ \rightarrow Cu2++ Fe^{2+} + 2S_0 + 2H_2O$ (۱)

یکی از واکنش‌های کلیدی در فرایند بیولیچینگ حل‌شدن

* نویسنده مسئول: behzad.86mp@gmail.com

پیریت است که در این فرایند مقدار زیادی حرارت در محیط بیوهیپ تولید و ذخیره می‌شود. این تولید و ذخیره حرارت نقش حیاتی در بازیابی مس از کانسنگ کالکوپیریتی کم عیار بازی می‌کند. پیریت براساس معادله شیمیایی (۲) حل می‌شود [۳].

$$FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad \Delta H = -1546 \ kJ/mol \quad (۲)$$

نقش کلیدی میکروارگانیزم‌ها همانند اسیدیتوباسیلوس فرواکسیدانس [1] یا سولفوباسیلوس‌ها [2] در واکنش‌های (۱) و (۳) آورده شده است [۴]:

$$S^0 + 1.5O_2 + H_2O \rightarrow bacteria\ H_2SO \quad \Delta H = -611.79 \ kJ/mol \quad (۳)$$

یکی دیگر از ویژگی‌های مهم این میکروارگانیزم‌ها اتوتروف بودن است که به معنی تثبیت CO_2 هوا برای رشد و فعالیت خودشان است. از این نظر، کیمولیتوتروف‌های اکسیدکننده آهن و سولفور وجود دارند که برای عملیات بیوهیپ لیچینگ اساسی است [۵].

بخش تجربی

نمونه برداری و آنالیز کانسنگ [۲] : نمونه‌برداری از حدود ۲۰۰۰ تن از کانسنگ کم‌عیار کالکوپیریتی در محل انبار طرح بیوهیدرومتالورژی مجتمع مس سرچشمه انجام شد. آنالیز این کانسنگ براساس نمونه معرف گرفته شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

به منظور بررسی تغییرات حرارتی بیوهیپ، عملیات بیولیچینگ در ستون هوشمند برای شبیه‌سازی عملیاتی بیوهیپ استفاده شد. این ستون با کانسنگ آگلومره شده با d_{80} برابر ۱۰ mm اجرا شد. جرم کانسنگ تحت عملیات در این ستون kg ۶۰۰ بود. به منظور انتقال حرارت بهتر جنس این ستون عملیاتی استیل انتخاب شد. برای جلوگیری از اتلاف حرارت، دو لایه پشم سنگ و سه لایه فوم استفاده شد تا ایزولاسیون ستون تا حد ممکن به طور کامل صورت گیرد. دمای پوشش بیرونی این ستون براساس دمای حسگرهای داخلی ستون تنظیم گردید تا از اتلاف حرارت جلوگیری شود. شکل ۱ بخشی از جزئیات این ستون از جمله محل و نحوه نصب حسگرها را نشان می دهد.

شکل ۱. جزئیات نصب، ابزاربندی و برنامه ریزی PID برای کنترل ستون هوشمند.

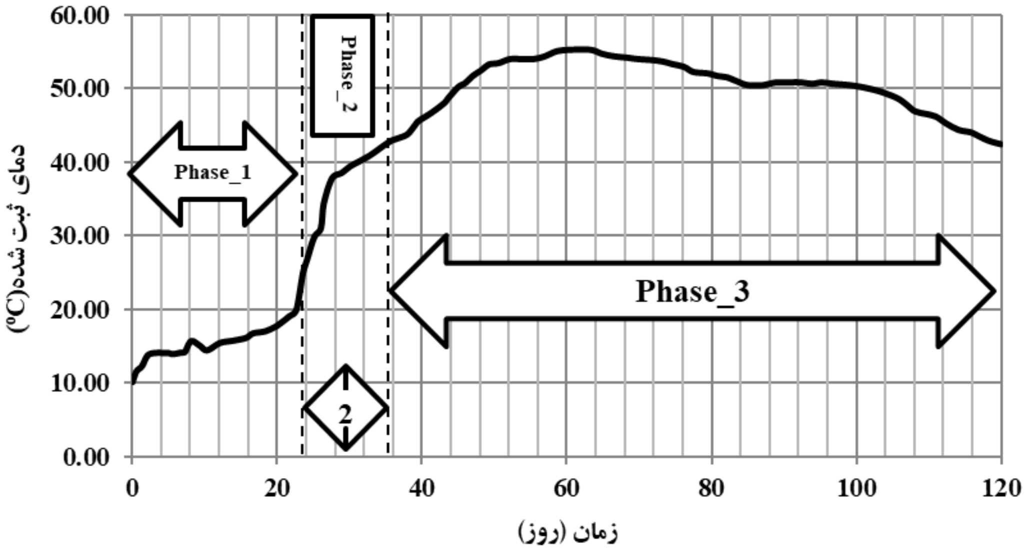
نتایج و بحث

شکل ۲ تغییرات دمای بیوهیپ شبیه‌سازی شده را نشان می‌دهد. در این ستون که با مقدار پیریت ۱۵ ٪ اجرا شد، دمای ستون از دمای محیط به دمای بالای ۵۰ درجه سانتیگراد بعد از حدود ۴۵ روز از عملیات بیولیچینگ رسید. بازیابی نهایی مس در این ستون به حدود ۵۳ درصد رسید.

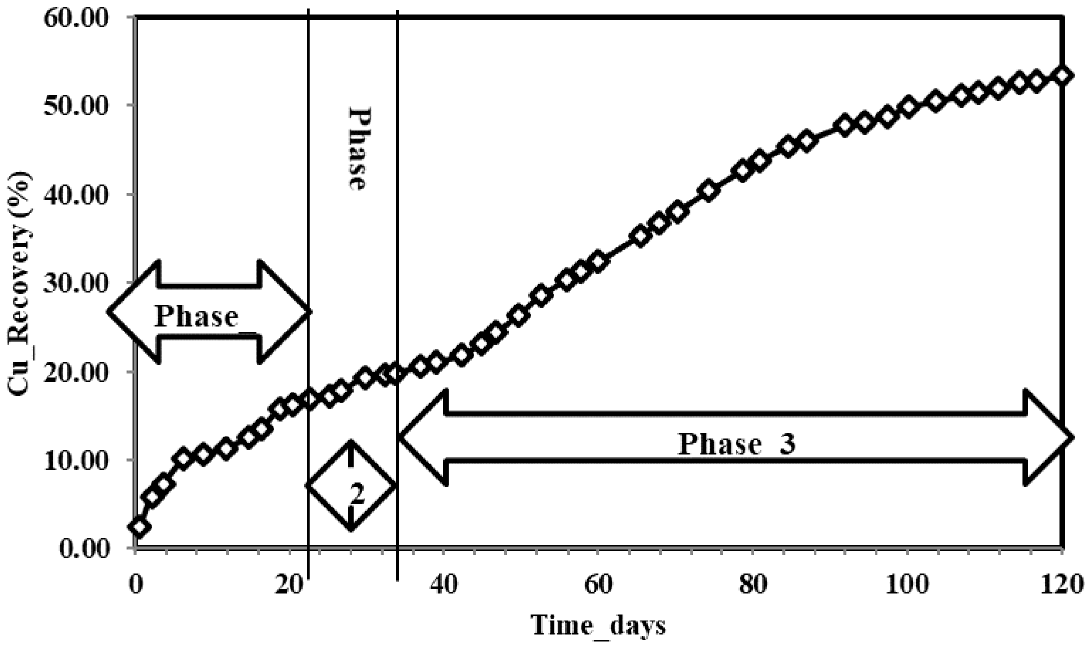
[1] Acidithiobacillus ferrooxidans
[2] Sulfobacillus-like

ترکیبات	Cu	Fe	Mo	S	CuO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MgO
متوسط	۰/۲۶۵	۲/۴۴	۰/۰۲۵	۱/۴۷۵	۰/۰۴۵	۱۶/۱	۶۰/۲۵	۱/۲۸	۵/۲۶	۲/۵۲	۰/۴۸	۱/۷۹

جدول ۱- تجزیه شیمیایی کانسنگ اکسیدی/سولفیدی کالکوپیریتی کم عیار.



شکل ۲- نمودار تغییرات دمای ستون هوشمند در طول ۱۲۰ روز از عملیات بیولیچینگ؛ سه مرحله عملیاتی: (۱) دوره تثبیت pH (Phase_1)، (۲) دوره استراحت (Phase_2) و (۳) دوره عملیات بهینه (Phase_3).



شکل ۳- بازیابی مس از ستون هوشمند: (۱) دوره تثبیت pH (Phase_1)، (۲) دوره استراحت (Phase_2) و (۳) دوره عملیات بهینه (Phase_3).

روند بازیابی مس از بیوهیپ شبیه‌سازی شده در شکل ۵-۲۰و ۵-۲۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳، ۴ ناحیه مشخص بر روی روند بازیابی قابل تشخیص بود: (۱) ناحیه با سرعت استخراج مس بالا، در مرحله شروع عملیات بیولیچینگ کانی‌های با ارزش در معرض عوامل شیمیایی برای لیچینگ قرار داشتند. در نتیجه، سرعت استخراج مس به طور قابل ملاحظه‌ای بالا بود. (۲) با ادامه واکنش‌ها و کاهش میزان کانی‌های با ارزش در معرض قرار گرفته و نیز پوشش آنها با محصولات جانبی واکنش سرعت واکنش در ناحیه ۲ به شدت کاهش پیدا کرد. (۳) در ناحیه سوم بهبود شرایط عملیاتی بیولیچینگ همانند رشد میکروارگانیزم‌ها و نیز افزایش دمای محیط به طور شاخص باعث افزایش در نرخ بازیابی مس شد. (۴) در ناحیه چهارم، افزایش رسوبات و کاهش مشخص کانی‌های با ارزش در معرض قرار گرفته منجر به کاهش مشخص در روند لیچینگ مس گردید.

نتیجه‌گیری

در این پروژه، امکان شبیه سازی عملیاتی بیوهیپ لیچینگ با استفاده از ایده ستون هوشمند فراهم گردید. دمای داخل ستون هوشمند در اثر واکنش های بیوشیمیایی گرما ده به تدریج بالا رفت و بیشترین مقدار دمای بالای ۵۰ درجه سانتیگراد در آن ثبت گردید. افزایش دمای داخل بیوهیپ شبیه سازی شده به طور دقیقی منطبق با افزایش بازیابی از این بیوهیپ بود. این موضوع نشان دهنده اهمیت تولید و حفظ حرارت در بیوهیپ های صنعتی برای افزایش کارایی عملیات بیوهیپ لیچینگ است.

تقدیر و تشکر

این پروژه با حمایت مالی شرکت ملی صنایع مس ایران در محل مجتمع مس سرچشمه اجرا شده است که به این ترتیب نویسندگان مراتب تشکر و سپاسگزاری فراوان خود را اعلام می دارند.

منابع

[۱] بهراد وکیل آباد، علی ؛ همکاران.توسعه فرایند بیولیچینگ توده ای مس از کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، رساله دکتری. ۱۳۹۵. دانشگاه شهید باهنر کرمان. مجتمع مس سرچشمه.

[2] Lundstrom M, Aromaa J, Forse´n O, Hyvrinen O, Barker M.H. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution, Hydrometallurgy. **2005**; 77: 89–95.

[3] Rohweder T, Schippers A, Sand W. Determination of reaction energy values for biological pyrite oxidation by calorimetry, Thermochimica Acta. 1998; 309: 79-85.

[4] Hunter R.M, Stewart F.M. Biocatalyzed anaerobic oxidation of metal sulfides for recovery of metal values, USA Patent 5,914,441(**1999**).

[5] Johnson D.B. Biodiversity and ecology of acidophilic microoganisms. FEMS Microbiol. Ecol. **1998**; 27: 307–317.

bio-heap Leaching Operation of Chalcopyrite ore in smart Column: Simulation of bio-heap-leaching Operational

Ali Behrad Vakylabad[1*], Zahra Manafi[2], Mahin Schaffie[3], Mohammad Ranjbar[4,5],

**Corresponding Author Address: 1. Department of materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran*
2. Hydrometallurgy Research Unit, Research and Development Center, Sarcheshmeh Copper Complex, National Iranian Copper Industries Company, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

4. Department of Mining Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

5. Mineral Industries Research Centre (MIRC), Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract*:*

In order to investigate the thermal variations in an industrial operation of bio-heap leaching, thermal analysis of massive bio-leaching was performed using a smart column with a height of 4 m and a diameter of 0.5 m. This operational column was equipped with intelligent control for insulating coating, which provided the possibility of intelligent or smart insulation of the coating. To do this, the thermal sensors were installed in the center of the smart column and its data was sent to the control center. This temperature was applied by using intelligent control precisely on the insulation of the column. In this case, the drop in inside column temperature was significantly prevented. By doing so, it was possible to simulate a real operation for monitoring the temperature variations. The temperature inside the column reached above 55 ° C, and the final recovery of this simulated bio-heap was approached to approximately 53% during the 120 days of the operation period.

Keywords: Bio-heap leaching; operational simulation; smart column; temperature control.

---

*Corresponding author: behzad.86mp@gmail.com, a.behrad@kgut.ac.ir

استحصال ارزش افزوده نانو پودر اکسید مس از کانسنگ های کم عیار کالکوپیریتی

علی بهراد وکیل آباد [*۱]، زهرا منافی [۲]، مهین شفیعی [۳]، محمد رنجبر [۴]

۱- ایران ، کرمان ، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، پژوهشکده مواد، گروه فلزات، ماهان، کرمان
۲- ایران ، کرمان ، شرکت ملی صنایع مس ایران ،مجتمع مس سرچشمه ،واحد تحقیقات هیدرومتالورژی، مرکز تحقیق و توسعه.
۳- ایران ، کرمان ، دانشگاه شهید باهنر کرمان ،گروه مهندسی شیمی .
۴- ایران کرمان ، دانشگاه شهید باهنر کرمان گروه مهندسی معدن .

چکیده

یکی از چالش های اصلی کارخانه های (بیو)هیپ لیچینگ فراوری محلول باردار مس (PLS) با غلظت پائین با استفاده از روش مرسوم استخراج از حلال-الکتروورینینگ (SX-EW) است. دلیل این موضوع کارایی پائین روش مذکور در غلظت های پائین مس است. از این رو، در این پروژه روش جایگزینی برای فرایند SX-EW ارائه و توسعه داده شده است. مقدار ۱۰۰ mL از PLS خروجی از ستون هوشمند پس از فیلتراسیون وارد فرایند ترسیب با استفاده از محلول آمونیاکی شد تا ناخالصی‌های اصلی آن به صورت رسوب جدا شود و مس به صورت کمپلکس آمونیاکی خالص گردد. در مرحله بعد، کمپلکس آمونیاکی مذکور وارد واحد عملیاتی ترسیب پیشرفته شد تا پیش‌ماده اصلی از کمپلکس گفته‌شده تولید شود ($Cu_{2.5}(OH)_3(SO_4).(H_2O)_2$). در مرحله سوم، به منظور تولید نانوپودر اکسیدمس، پیش‌ماده تولیدشده شستشو، فیلتر و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

واژه های کلیدی: *محلول بار دار مس (PLS)، نانوپودر، اکسید مس، توسعه فرایند.*

مقدمه

بخش اصلی انرژی مصرفی فرآیندهای بیولیچینگ مربوط به SX-EW است. فرآیند SX-EW همچنین از آلودگی های محیط زیست به دلیل استفاده از مواد آلی در حجم های بالا مواد زیست محیطی و مشکلات دنباله روی و جذب آلی رنج می برد . در نتیجه، فرآیندهای جایگزین به جای SX-EW معمولی بسیار اهمیت دارد، زیرا کارایی SX-EW برای چنین PLS های با غلظت های مس پائین بسیار کم است و در بسیاری موارد باعث غیر اقتصادی شدن فرایند می شود [۵-۱].

به طور خاص، فرایندهای نوآورانه برای بهره برداری از تمام ظرفیت های بالقوهPLS ، از قبیل تولید نانو پودر CuO با ارزش افزوده بالا و تولید محصولات جانبی غنی از آهن (مخلوط اکسید آهن، هیدروکسید، گوئتیت، جاروسیت، شوئرت مانیت و اکسی هیدروکسی سولفات) ممکن است راه حل های اصلی برای مشکلات فزاینده مربوط به فراوری هیدرومتالورژیکی از سنگ معدن با عیارهای پایین باشد [۱].

اولین هدف از این کار، ارائه روشی بود که در واقع با

* نویسنده مسئول: behzad.86mp@gmail.com

استفاده از یک سری از روش های ترسیب شیمیایی برای تولید پودر نانو پودر CuO از محلول باردار مس (PLS) بدون نیاز به مصرف انرژی قابل توجه بکار برده شود. مصرف بالای انرژی یکی از نقص های روش متعارف و استخراج حلال الکترووینینگ (SX-EW) است.

هدف بعدی این بود که فرآیند اقتصادی برای تولید نانو پودر CuO را از PLS با غلظت پائین معرفی کند. بنابراین، ممکن است ظرفیت واحد تولید پودر را با توجه به جریان PLS که به آن وارد می شود، تعریف کنیم. این فرآیند را می توان در هر ظرفیت با توجه به محدودیت های سرمایه گذاری انجام داد. به عنوان یک نوآوری پیشرفته، هدف سوم این بود که تقریبا به طور کامل آهن به صورت اکسید آهن از فرایند حذف شود و مانع انباشت آن در فرآیند بیوهیپ لیچینگ کردد. این ممکن است در کارآیی این فرایند بسیار موثر باشد. هدف چهارم در جریان این پروژه، طراحی یک فرآیند مهندسی بود تا تمام مواد شیمیایی بازیافت شده که در فرآیند به صورت بار در گردش مورد استفاده قرار می گرفت، در فرایند بیوهیپ لیچینگ بدون اثرات مضر به واکنش های زیستی-شیمیایی که در بیوهیپ اتفاق می افتاد، مورد استفاده قرار گیرد. مواد شیمیایی نه تنها اثر مضر را به واکنش های زیست شیمیایی در فرایند بیوهیپ نداشت، بلکه از جمله + K و + NH4 نیز توسط میکروارگانیسم های اتوتروف به عنوان مواد مغذی آنها برای رشد و فعالیت بهره برداری شد. از اهداف دیگری که برای این پروژه تعریف شده بود، ارائه یک فرایند با نیازهای انرژی به مراتب پایین تر نسبت به SX-EW معمولی و حذف کاربرد عناصر مضر در فراوری PLS بود.

بخش تجربی

نمونه برداری و آنالیز کانسنگ [۲] : نمونه‌برداری از حدود ۲۰۰۰ تن از کانسنگ کم‌عیار کالکوپیریتی در محل انبار طرح بیوهیدرومتالورژی مجتمع مس سرچشمه انجام شد. آنالیز این کانسنگ براساس نمونه معرف گرفته شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

فرایند تولید نانوپودر اکسیدمس:

مقدار ۱۰۰ mL از PLS خروجی از ستون هوشمند پس از فیلتراسیون وارد زیر فرایند ۱ شد تا ناخالصی‌های اصلی آن به صورت رسوب جدا شود. در مرحله بعد (زیرفرایند ۲)، کمپلکس آمونیاکی مس وارد واحد عملیاتی ۲ شد تا پیش‌ماده اصلی از کمپلکس گفته‌شده تولید شود ($Cu_{2.5}(OH)_3(SO_4).(H_2O)_2$). در ادامه، به منظور تولید نانوپودر اکسیدمس، پیش‌ماده تولیدشده شستشو، فیلتر و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد. شکل ۱ جزئیات فرایند توسعه داده شده را نشان می دهد.

نتایج و بحث

مکانیزم فرایند تولید نانوپودر اکسید مس

در این فرایند، ۳ واکنش اصلی به صورت ذیل در نظر گرفته شد:

$$NH_4OH$$

$[CuSO_4+FeSO_4+Fe_2(SO_4)_3+$(Mg, Al, Mn…) ترکیبات] in PLS → رسوب $(FeOOH, Fe(OH)_3, SiO_2, MgO, Al_2O_3,…)\downarrow + [Cu(NH_3)n]_2^+ SO_4^{2-}$ کمپلکس (۱)

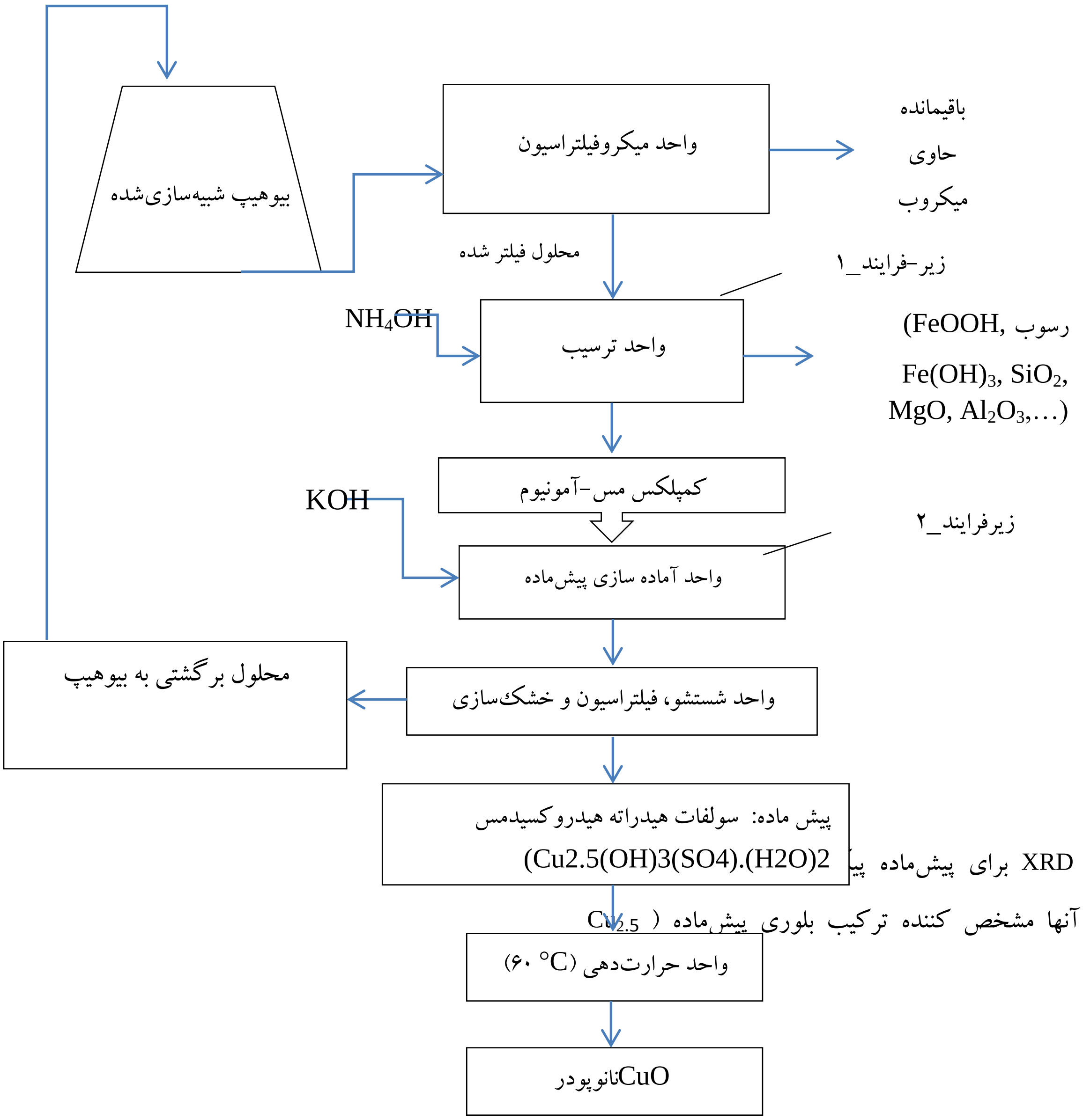
واکنش ۱ ترسیب ناخالصی‌های موجود در PLS و تشکیل کمپلکس آمونیاکی مس را نشان می‌دهد.

$[Cu(NH_3)n]^{2+} SO_4^{2-} + KOH \rightarrow Cu_{2.5}(OH)_3(SO_4).(H_2O)_2 \downarrow$(precipitate) + K_2SO_4 (soluble salt)+$(NH_4)_2SO_4$ (۲)

در مرحله بعد، پیش‌ماده سولفورهیدراته مس از کمپلکس آمونیاکی مس بدست آورده شد (واکنش ۲).

$Cu_{2.5}(OH)_3(SO_4).(H_2O)_2$ (رسوب) → 60°C-حرارت دهی → CuO (۳)

پیش‌ماده بدست‌آمده پس از حرارت‌دهی در دمای ۶۰ درجه‌سانتیگراد به نانوپودر اکسیدمس تبدیل شد (معادله ۳).



الگوی XRD برای پیش‌ماده پ... تحلیل آنها مشخص کننده ترکیب بلوری پیش‌ماده ($Cu_{2.5}$ $(OH)_3(SO_4).(H_2O)_2$) بود (شکل ۲ الف). شکل ۲ ب آنالیز XRD مربوط به نانوپودر CuO است (شماره کارت ICCD: ۰۹۳۷-۰۴۵-۰۰). پارامترهای ذرات بلوری CuO در سیستم بلوری مونوکلینیک به صورت ذیل است: a=۴/۶۸۵۳ Å، b=۳/۴۲۵۷ Å و c=۵/۱۳۰۳ Å (گروه فضایی C2/c).

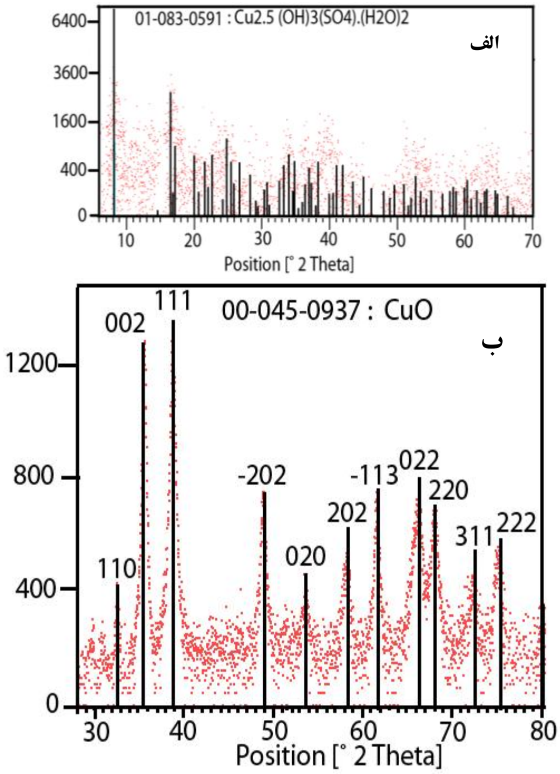
شکل ۱- شمای عملیاتی مربوط به فرایند تولید نانوپودر اکسیدمس از PLS خروجی از فرایند بیولیچینگ توده‌ای

جدول ۱- تجزیه شیمیایی کانسنگ اکسیدی/سولفیدی کالکوپیریتی کم عیار.

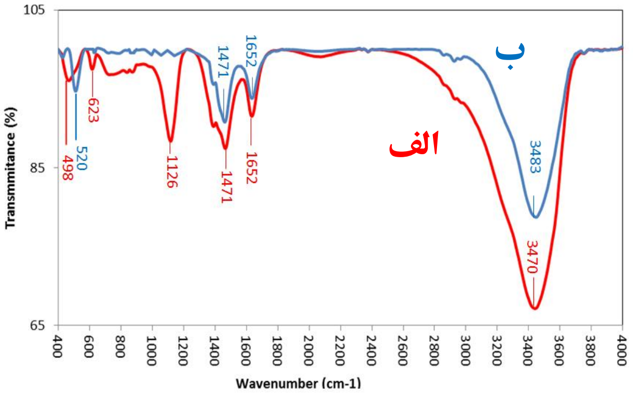
ترکیبات	Cu	Fe	Mo	S	CuO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MgO
متوسط	۰/۲۶۵	۲/۴۴	۰/۰۲۵	۱/۴۷۵	۰/۰۴۵	۱۶/۱	۶۰/۲۵	۱/۲۸	۵/۲۶	۲/۵۲	۰/۴۸	۱/۷۹

شیمی سطح

شکل ۳ الف طیف FTIR[1] مربوط به پیش‌ماده و نانوپودر را نشان می‌دهد. پیک‌های cm^{-1} ۶۲۳ و cm^{-1} ۱۱۲۶ مربوط به گروه سولفات (SO_4^{2-}) بود. شکل ۵-۳۰ ب پیک‌های شاخص مربوط به پیوند Cu(II)-O را نشان می‌دهد. شکل ۳ حذف گروه سولفاته را در نانوپودر اکسیدمس تولیدی نشان می‌دهد. شایان ذکر اینکه براساس آنالیز XRF، مقدار سولفات بسیار ناچیزی (کمتر از ۰/۶۷ ٪ (وزنی/وزنی)) در نانوپودر تولیدشده شناسایی شد.

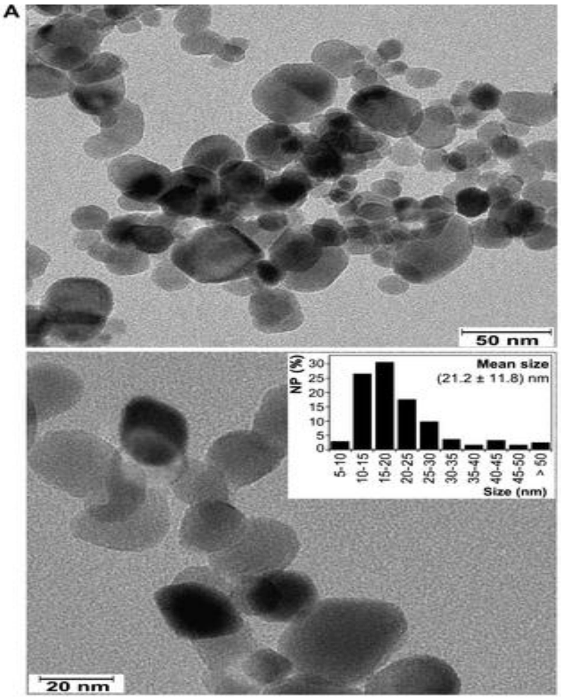


شکل ۲- الگوهای XRD: (الف) پیش‌ماده و (ب) نانوپودر CuO.



شکل ۳- طیف FTIR: (الف) پیش‌ماده (Cu2.5 (OH)3(SO4).(H2O)2) و (ب) نانوپودر اکسیدمس (CuO).

[1] Fourier Transform Infrared (FT-IR)



شکل ٤- آنالیز TEM و دانه بندی نانوپودر CuO

نتیجه‌گیری

در این کار، فرایند عملیاتی مهندسی شده ای برای تولید نانوپودر اکسیدمس از محلول های لیچینگ مس با غلظت پائین توسعه داده شد. نانوذرات خالص تولید شده ابعاد متوسط nm ۲۷/۹۱ با آنالیز ابعادی با استفاده از آنالیز تصویری نشان دادند.

تقدیر و تشکر

این پروژه با حمایت مالی شرکت ملی صنایع مس ایران در محل مجتمع مس سرچشمه اجرا شده است که به این ترتیب نویسندگان مراتب تشکر و سپاسگزاری فراوان خود را اعلام می دارند.

منابع

[1] بهراد وکیل آباد، علی ؛ همکاران.توسعه فرایند بیولیچینگ توده ای مس از کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، رساله دکتری. ۱۳۹۵. دانشگاه شهید باهنر کرمان. مجتمع مس سرچشمه.

[2] Allen, G.C., Nebeker, N.J., Burns, G.R., Copper Solvent Extraction and Electrowinning Process (US005849172A), **1998**.

[3] Marsden, J.O.,. Energy Efficiency and Copper Hydrometallurgy. In: C.A.Young, P.R.Taylor, Anderson, C.G., Choi, Y. (Eds.), Hydrometallurgy, Proceedings of the Sixth International Symposium, **2008**, pp. 29–38.

[4] Ochromowicz, K., Chmielewski, T., Solvent extraction inhydrometallurgical processing of polish copper concentrates. Physicochem. Probl. Miner. Process. **2011**. 46, 207–218.

[5] Peacey, J., Jian, G.X., Robles, E., Copper hydrometallurgy-current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. Trans. Nonferrous Metals Soc. China, **2004**. 14, 560–568.

Extraction of Value-added Material CuO Nano-powder from Low-grade Chalcopyrite Ore

Ali Behrad Vakylabad[1*], Zahra Manafi[2], Mahin Schaffie[3], Mohammad Ranjbar[4,5],

**Corresponding Author Address: 1. Department of materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran*

2. Hydrometallurgy Research Unit, Research and Development Center, Sarcheshmeh Copper Complex, National Iranian Copper Industries Company, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

4. Department of Mining Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

5. Mineral Industries Research Centre (MIRC), Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract*:*

One of the main challenges of Bio-heap leaching is the low-concentrated copper solution (PLS) treatment using the conventional solvent-extraction-electrowinning (SX-EW) technique. The reason for this is the low efficiency of process in the low concentrations of copper. Hence, the substitution method for the SX-EW process has been developed in this project. The amount of 100 mL of the PLS output from the smart column (simulated bioheap leaching in operational column) after ultra-filtration was introduced into the precipitation process using an ammonia solution to separate the impurities as precipitates and to make a pure ammonia complex of copper. In the next step, the ammonia complex entered into the Advanced precipitation Operations Unit in order to produce the major precursor from the mentioned complex ($Cu_{2.5}(OH)_3(SO_4)(H_2O)_2$). In the third step, in order to produce the pure oxidized nanopowder, after washing, filtering and drying the as-synthesized precursor, it was dried out at 60 °C.
Key words: pregnant leach solution (PLS), copper nano-powder, copper oxide, process development, solvent extraction-electrowinning (SX-EW).

Keywords: Low-concentrated PLS; Low-grade Ore; Chalcopyrite; CuO nanopowder.

*Corresponding author: behzad.86mp@gmail.com, a.behrad@kgut.ac.ir

مقایسه عملکرد شبیه سازی بیوهیپ لیچینگ کانسنگ کالکوپیریتی با استفاده از سیستم های خبره در مقایسه با شبیه سازی آماری رگرسیون چندگانه

علی بهراد وکیل آباد [*۱]، زهرا منافی [۲]، مهین شفیعی [۳]، محمد رنجبر [۳]

۱- دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، پژوهشکده مواد، گروه فلزات، ماهان، کرمان
۲- واحد تحقیقات هیدرومتالورژی، مرکز تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران.
۳- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان.

[*] نویسنده مسئول: behzad.86mp@gmail.com

توسعه روش های نوین شبیه سازی دقت و صحت آنها را در پیش بینی ها و شبیه سازی عملیات واقعی به طور قابل توجهی افزایش داده است. سیستم های خبره ترکیبی از علوم ریاضی فازی و تجربیات عملیاتی است که در واقع به عبارت دیگر رویکرد ریاضی تجربیات عملیاتی به صورت دانش است. این رویکرد باعث به حداقل رساندن خطای شبیه سازی ها می شود. در این کار، شبیه سازی فرایند لیچینگ بیوشیمیایی کانسنگ کالکوپیریتی کم عیار با استفاده از سیستم های خبره و روش آماری رگرسیون چند گانه انجام شد. نتایج نشان داد که شبیه سازی های سیستم های خبره ۵۵ درصد نزدیک تر به شرایط واقعی عملیاتی هستند. بنابراین، این روش می تواند با اطمینان جایگزین روش های آماری برای شبیه سازی شود. همچنین، قابلیت بالای این رویکرد جدید شبیه سازی امکان به روز رسانی و استفاده از تجربیات جدید را برای بیان واقعیت های عملیاتی و پیش بینی های دقیق تر برای منظور های طراحی، ساخت و عملیات فراهم می آورد.

کلمات کلیدی: *لیچینگ بیوشیمیایی، شبیه سازی، سیستم های خبره، رگرسیون چندگانه.*

مقدمه

کانسنگ‌های کالکوپیریتی منبع اصلی مس به شمار می‌رود که عیار مس آنها رو به کاهش است. به طور خاص، بیش از ۲۵ ٪ از کل ذخیره معدن مس سرچشمه کانسنگ کم‌عیارکالکوپیریتی با عیار متوسط کمتر از ۰/۳ ٪ است. این آمار نشان دهنده کاهش عیار معدن و تولید باطله چشمگیر در مجتمع مس سرچشمه است [۱]. بنابراین، توسعه پایدار مجتمع مس سرچشمه منوط به استفاده از روشی کارا از نظر فنی و اقتصادی برای بازیابی مس از کانسنگ‌های کم عیاری است که با عمیق‌تر شدن معدن و استخراج از بخش‌های هایپوژن این کانسنگ‌ها تنها حاوی کالکوپیریت سرسخت است. به منظور بررسی توسعه عملیات بیوهیپ لیچینگ و تعیین شرایط بهینه موثر و عملیاتی پیش از اجرای فرآیند در مقیاس صنعتی، آزمون‌های بیولیچینگ در شرایط بسیار نزدیک به عملیات بیوهیپ لیچینگ اجرا گردید. پژوهش حاضر به منظور ارزیابی قابلیت کاربرد بیولیچینگ و تعیین شرایط بهینه براساس پارامترهای موثر و عملیاتی جهت استحصال مس از کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی معدن مس سرچشمه انجام شده است.

بخش تجربی

آزمون‌های ستونی برای بررسی جزئیات پارامترهای عملیاتی بیوهیپ طراحی و اجرا گردید. این آزمون‌ها با هدف بررسی پارامترهای عملیاتی و بهینه‌سازی آنها شامل تاثیر افزودنی کلر در محلول پاششی (محلول پاششی ترکیبی سولفاته-کلریدی)، بیولیچینگ چندمرحله‌ای، کانی‌شناسی کانسنگ (افزودن پیریت)، نسبت نرخ هوادهی به پاشش، خردایش و برنامه پاششی انجام شدند. جدول ۱ مشخصات فنی و عملیاتی ستون‌های عملیاتی را نشان می‌دهد. معماری شبکه فازی-عصبی در این شبیه سازی استفاده شد.

نتایج و بحث

شبیه‌سازی ANFIS درک بهتری از رابطه مابین پارامترهای عملیاتی را نشان داد که تائیدکننده نتایج گرفته شده بود [۷-۲]. براساس این شبیه‌سازی‌ها، اندازه کانسنگ خردایش‌شده تاثیر شاخصی بر روی بازیابی مس داشت (شکل ۱ الف). به علاوه، نحوه اعمال میکروارگانیزم‌ها (به صورت مرحله‌ای) تعیین‌کننده کارایی استخراج مس از کانسنگ بود (شکل ۱ ب). پیش از این بحث‌های جزئی‌تر در این خصوص انجام شده است. به طور کلی، افزودن کلرید به محلول پاشش بازیابی مس را به طور مشخص افزایش داد. به علاوه، بازیابی مس وابسته به افزودنی کلرید بود همانطور که پیش از این بحث شد (شکل ۱ج). شکل ۱ د رابطه ۳ بعدی مابین اندازه خردایش ((Cum.(mm)) و توالی میکروبی (B.S.) با بازیابی مس را نشان می‌دهد. همچنین، شکل ۱ه وابستگی بازیابی مس به اندازه کانسنگ خردشده ((C(Cum.) و غلظت نمک (NaCl) را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، افزایش NaCl همراه با مهندسی توالی میکروبی در ستون بیولیچینگ بازیابی مس را از کانسنگ کم‌عیار کالکوپیریتی تشدید کرد.

شبیه‌سازی عملیاتی فرایند بیولیچینگ توده‌ای:

شبیه‌سازی بیوهیپ با استفاده از سیستم‌های خبره برای بهینه‌سازی و مدیریت عملیات بیوهیپ در ستون‌های ۲ متری بررسی شد. پارامترهای عملیاتی اصلی در ستون‌های ۲ متری با کنترل شرایط عملیاتی بررسی و بهینه‌سازی شدند. این ۴ پارامتر عملیاتی شامل پیریت (Py.)، نسبت نرخ هوادهی به پاشش (Ga:Gl)، خردایش (Cum.) و برنامه پاششی بیوهیپ (I.P.) بود. براساس شبیه‌سازی انجام شده با استفاده از سیستم‌های خبره، رابطه پارامترهای عملیاتی بیوهیپ با کارایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

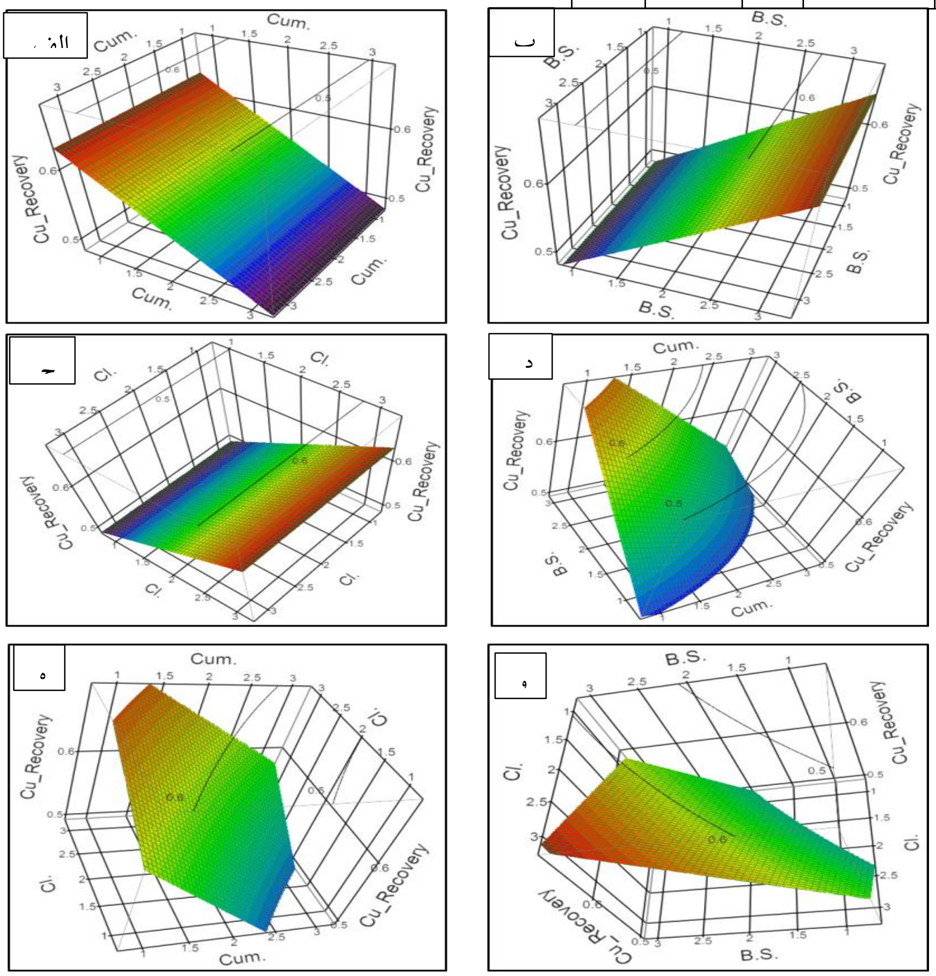
رابطه بین پارامترهای عملیاتی با کارایی استخراج مس از بیوهیپ با جزئیات بررسی شده است. براساس شبیه‌سازی‌های انجام شده با استفاده از سیستم خبره (ANFIS بهینه‌سازی شده) (۵۰۰۰ عملیات شبیه‌سازی شده)، رابطه خردایش با کارایی استخراج مس در شکل ۳الف نشان داده شده است. نقش پیریت در فرایند بیولیچینگ توده‌ای تعیین‌کننده بود. با این وجود، براساس عملیات بیولیچینگ در ستون‌های کنترل‌شده و نیز داده‌های عملیاتی شبیه‌سازی شده با سیستم خبره، مقدار بهینه‌ای برای افزایش پیریت در فرایند بیوهیپ وجود دارد که خارج از این محدوده بهینه کارایی بیوهیپ کاهش پیدا کرد. این محدوده بهینه پیریت حدود ۱۰ ٪ (وزنی/وزنی) پیریت است (شکل ۳ الف). داده‌های شبیه‌سازی شده نشان داد که نسبت نرخ هوادهی به پاشش محدوده بهینه‌ای دارد که افزایش هوادهی یا کاهش آن به علت خروج از این محدوده باعث کاهش کارایی بیوهیپ شد. هوادهی در سه سطح (سطح ۱ برابر $L/m^2/day$ ۵۰/۴، سطح ۲ برابر $L/m^2/day$ ۲۰۱/۶ و سطح ۳ برابر با $L/m^2/day$ ۳۰۲/۴) انجام شد. پاشش در مقدار ثابت $L/m^2/day$ ۳۰۲/۴ برای تمام عملیات بیولیچینگ ستونی در نظر گرفته شد. براساس شبیه‌سازی‌های عملیاتی انجام شده، سطح ۲ هوادهی ($L/m^2/day$ ۲۰۱/۶) با مقدار ثابت گفته شده برای پاشش به عنوان مقدار بهینه عملیاتی در نظر گرفته شد (شکل ۱ب). به طور کلی، با کاهش اندازه کانسنگ خرد شده بازیابی مس به

طور شاخص افزایش پیدا می‌کند (شکل ۱ج). با این حال، براساس بررسی‌های انجام شده که پیش از این بحث شد، کاهش اندازه کانسنگ خردشده به شرطی می‌تواند تاثیر شاخصی در افزایش بازیابی مس از بیوهیپ داشته باشد که از نظر عملیاتی تخلخل و نفوذپذیری لازم برای عبور بهینه سیالات فرایندی همانند هوا و محلول پاشش با استفاده از مرحله آگلومراسیون بهینه ایجاد شود.

جدول ۱- مشخصات فنی و عملیاتی ستون‌های عملیاتی بیولیچینگ.

تعداد آزمون‌های عملیاتی	دبی جرمی هوادهی (کیلوگرم بر مترمربع در روز)	دبی جرمی پاشش (کیلوگرم بر مترمربع در روز)	متوسط جرم کانسنگ در ستون (کیلوگرم)	طول (متر)	مساحت سطح مقطع ستون (متر مربع)	
۳۳	۹ ۶*	۱ ۴۴*	۶۰	۱	۱۲ ۰/۵۶	ستون‌های ۲ متری

*در مورد ستون‌های ۲ متری مقدار بهینه دبی جرمی پاشش و هوادهی در اینجا اشاره شده است.



شکل ۱- شبیه‌سازی ANFIS: (الف) خردایش (Cum. (mm))؛ (ب) توالی میکروبی (B.S.)؛ (ج) اضافه کردن کلرید (Cl)؛ (د) خردایش و توالی میکروبی؛ (ه) خردایش کلرید و (و) توالی میکروبی و کلرید.

تاثیر برنامه پاششی بیوهیپ به طور مفصل بحث شد. تحویل محلول پاششی در بیوهیپ‌ها می‌تواند با تقسیم سطح بیوهیپ به سلول‌های مشخصی صورت گیرد. براساس داده‌های ستون‌های عملیاتی و داده‌های شبیه‌سازی‌شده با سیستم خبره، با کاهش دوره پاشش از ۳ شیفت در روز (پاشش پیوسته) به ۱ شیفت در روز (پاشش ناپیوسته)، بازیابی مس به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. بنابراین، براساس برنامه‌ریزی تولید کارخانه بیوهیپ، سلول‌های مشخص شده در بیوهیپ می‌تواند یک شیف کاری (۸ ساعت در شبانه‌روز) پاشش شوند.

رابطه سه بعدی بازیابی مس نسبت به پارامترهای عملیاتی بیولیچینگ توده‌ای در شکل ۱ نشان داده شده است. بیشترین بازیابی‌ها مربوط به کمترین سطح‌های در نظر گرفته‌شده برای پارامترهای برنامه پاششی و خردایش کانسنگ بود (شکل ۳الف). در سطح پایین خردایش کانسنگ و سطح میانی نرخ هوادهی بالاترین کارایی استخراج مس بدست آمد (شکل ۳ب). سطح میانی پیریت و سطح پایین برنامه پاشش بیشترین بازیابی مس را نتیجه داد (شکل ۳ج). همچنین، سطح میانی نرخ هوادهی و نیز سطح پائین برنامه پاششی بیشترین بازیابی مس را نتیجه داد (شکل ۳د). سطوح پائین پارامترهای نرخ هوادهی و میزان پیریت بازیابی مس را از بیوهیپ تشدید نمود (شکل ۳ه). به علاوه، به منظور بدست آوردن بیشترین بازیابی مس از بیولیچینگ توده‌ای میزان پیریت در سطح میانی (حدود ۱۰ ٪) و اندازه خردایش در پایین‌ترین سطح (۱۰ mm) در نظر گرفته شد(شکل ۵-۳۹و). تمام نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی‌ها مطابق با نتایج عملیاتی در ستون‌های بیولیچینگ توده‌ای بود.

مقایسه قابلیت شبیه‌سازی رگرسیون چندگانه و سیستم خبره

رگرسیون چندگانه می‌تواند شرایط عملیاتی بیوهیپ لیچینگ را در محدوده تعریف شده را شبیه‌سازی نماید. به منظور مقایسه قابلیت پیش‌بینی سیستم خبره و رگرسیون چندگانه، ۳۰ درصد از داده‌های عملیاتی بیولیچینگ ستونی (نتایج ۸ ستون عملیاتی) با استفاده از مدل رگرسیون چندگانه و مدل رگرسیون برای بازیابی مس براساس پارامترهای اصلی و همچنین برهم‌کنش‌های دوگانه مابین پارامترها به صورت معادله ۱ است.

(۱)

$$R = 0.3748 + 0.4355\,A + 0.3365\,B - 0.2596\,C - 0.3158\,D - 0.1096\,A\times A - 0.0773\,B\times B + 0.0531\,C\times C + 0.03429\,D\times D - 0.0093\,A\times D + 0.0619\,B\times D + 0.0510\,C\times D + 0.0293\,A\times C\times D - 0.0427\,B\times C\times D$$

در این معادله R بازیابی مس براساس پارامترهای ورودی اصلی A، B، C و D به ترتیب پارامترهای عملیاتی پیریت، نسبت هوادهی به پاشش، خردایش و برنامه پاششی و نیز عبارت-های مربوط به برهم‌کنش‌های دو و سه تایی آنهاست. جدول ۲ جزئیات تحلیل واریانس مربوط به مدل رگرسیون چندگانه را نشان می‌دهد. ضریب همبستگی ($R2$ برابر ۹۹/۵۸) بالای این مدل نشان‌دهنده دقت بالای مدل برای مدل‌سازی داده‌هایی است که براساس آن این مدل بدست آورده شده است.

جدول ۲ مقایسه بازیابی‌های بدست آمده از رگرسیون چندگانه و مدل سیستم خبره را نشان می‌دهد. در سیستم خبره قابلیت آموزش برای ۷۰ ٪ از داده‌ها (نتایج ۱۹ آزمون ستونی) وجود دارد که در آن نیز مقدار خطایی وجود دارد. در روش آماری رگرسیون چندگانه نیز از ۷۰ ٪ داده‌ها (نتایج ۱۹ آزمون ستونی) برای بدست آوردن فرمول استفاده شد. بنابراین، از این نظر این دو روش برای پیش‌بینی قابل مقایسه می‌شود. همچنین،

برای سیستم خبره برهم کنش‌ها تعریف نمی‌شود و خود سیستم خبره باید به گونه‌ای عمل کند که برازش مناسبی تنها براساس تغییرات پارامترهای اصلی انجام دهد. به علاوه، تمام عبارت‌های ممکن در فرمول رگرسیون چندگانه بدون توجه به شاخص بودن آنها استفاده شد. بازیابی‌های پیش‌بینی شده براساس ۸ آزمون ستونی است که داده‌های آنها برای بدست آوردن مدل رگرسیون چندگانه و سیستم خبره وارد نشدند.

با توجه به نتایج پیش‌بینی بازیابی‌های عملیاتی مربوط به داده‌های وارد نشده در دو رویکرد مدل‌سازی، سیستم خبره ۵۵ ٪ دقت بالاتری نسبت به رگرسیون چندگانه نشان داد. این سیستم قدرت پیش‌بینی بالایی برای بازیابی مس از بیولیچینگ توده‌ای با توجه به شرایط عملیاتی پیچیده آن را داشت. از این رو، سیستم های خبره ابزار شبیه‌سازی و پیش‌بینی موثرتری نسبت به روش-های مرسوم رگرسیون چندگانه در نظر گرفته شد.

شبیه سازی شرایط عملیاتی بیوهیپ لیچینگ با استفاده از سیستم های خبره قدرت بالایی برای پیش بینی، طراحی، ساخت و اجرای عملیات بیوهیپ لیچینگ را فراهم می نماید. این روش شبیه سازی ۵۵ درصد دقت بالاتری نسبت به روش های مرسوم آماری رگرسیون چندگانه دارد.

جدول ۲- تحلیل واریانس مدل رگرسیون چندگانه

پارامتر	درجه آزادی	مجموع مربعات خطا تعدیل‌شده	میانگین مربعات خطا تعدیل‌شده	مقدار آماره F	مقدار آماره P
رگرسیون	۱۳	۰/۱۹۷۷۸۷	۰/۰۱۵۲۱۴	۹۰/۵۱	۰/۰۰۰
پیریت (A)	۱	۰/۰۱۴۰۵۴	۰/۰۱۴۰۵۴	۸۳/۶۰	۰/۰۰۰
نسبت هوادهی به پاشش (B)	۱	۰/۰۰۲۹۷۰	۰/۰۰۲۹۷۰	۱۷/۶۷	۰/۰۰۸
خردایش (C)	۱	۰/۰۰۱۷۶۹	۰/۰۰۱۷۶۹	۱۰/۵۲	۰/۰۲۳
برنامه پاششی (D)	۱	۰/۰۰۲۳۱۰	۰/۰۰۲۳۱۰	۱۳/۷۴	۰/۰۱۴
برهمکنش A* A	۱	۰/۰۱۳۶۱۶	۰/۰۱۳۶۱۶	۸۱/۰۰	۰/۰۰۰
برهمکنش B*B	۱	۰/۰۰۲۵۶۲	۰/۰۰۲۵۶۲	۱۵/۲۴	۰/۰۱۱
برهمکنش C*C	۱	۰/۰۰۱۲۱۰	۰/۰۰۱۲۱۰	۷/۲۰	۰/۰۴۴
برهمکنش D*D	۱	۰/۰۰۴۷۰۴	۰/۰۰۴۷۰۴	۲۷//۹۸	۰/۰۰۳
برهمکنش A*D	۱	۰/۰۰۰۰۱۴	۰/۰۰۰۰۱۴	۰/۰۸	۰/۷۸۳
برهمکنش B*D	۱	۰/۰۰۱۵۸۵	۰/۰۰۱۵۸۵	۹/۴۳	۰/۰۲۸
برهمکنش C*D	۱	۰/۰۰۰۳۹۰	۰/۰۰۰۳۹۰	۲/۳۲	۰/۱۸۸
برهمکنش A*C*D	۱	۰/۰۰۰۶۸۶	۰/۰۰۰۶۸۶	۴/۰۸	۰/۰۹۹
برهمکنش C*B*D	۱	۰/۰۰۲۴۳۰	۰/۰۰۲۴۳۰	۱۴/۴۶	۰/۰۱۳
خطا	۵	۰/۰۰۰۸۴۱	۰/۰۰۰۱۶۸		
کل	۱۸	۰/۱۹۸۶۲۸			
خلاصه مدل رگرسیون					
	خطا	R^2	R^2 تعدیل شده		
مدل	۰/۰۱۲۹۶۵۵	٪ ۹۹/۵۸	٪ ۹۸/۴۸		

بازیابی / شماره ستون	بازیابی مس از عملیات بیولیچینگ	پیش‌بینی بازیابی مس با رگرسیون چندگانه	پیش‌بینی بازیابی مس با سیستم خبره	خطای پیش‌بینی رگرسیون	خطای پیش-بینی سیستم خبره

ستون عملیاتی ۲۰	۰/۶۸	۰/۶۵۶۵۶	۰/۷۲۹۶	۰/۰۰۰۵۴۹۴۳	۰/۰۰۲۴۶
ستون عملیاتی ۲۱	۰/۶۷۰	۰/۶۶۱۶۱	۰/۶۸۷۲	۰/۰۰۰۰۷۰۳۹	۰/۰۰۰۲۹۶
ستون عملیاتی ۲۲	۰/۵۴۰	۰/۶۹۴۲۹	۰/۷۷۶۸	۰/۰۲۳۸۰۵۴۰	۰/۰۵۶۰۷۴
ستون عملیاتی ۲۳	۰/۴۶۰	۰/۸۰۳۹۶	۰/۶۰۱۲	۰/۱۱۸۳۰۸۴۸	۰/۰۱۹۹۳۷
ستون عملیاتی ۲۴	۰/۴۹۹	۰/۹۸۲۲۱	۰/۵۶۱	۰/۲۸۴۳۱۲۹۰	۰/۰۱۲۵۴۴
ستون عملیاتی ۲۵	۰/۶۵۰	۰/۵۹۹۷۹	۰/۷۰۷۷	۰/۰۰۲۵۲۱۰۴	۰/۰۰۳۳۲۹
ستون عملیاتی ۲۶	۰/۴۹۰	۰/۵۶۶۲۶	۰/۷۳۳	۰/۰۰۵۸۱۵۵۹	۰/۰۵۹۰۴۹
ستون عملیاتی ۲۷	۰/۵۰۰	۰/۶۰۱۳۱	۰/۷۰۸	۰/۰۱۰۲۶۳۷۲	۰/۰۴۳۲۶۴
میانگین مربعات خطای پیش‌بینی				۰/۴۴۵۶۴۶۹۶	۰/۱۹۶۹۵۴

نتیجه‌گیری

استفاده از روش شبیه‌سازی برپایه هوش مصنوعی (سیستم-های خبره) پایگاه داده‌ای ایجاد کرد که تجربیات علمی و عملیاتی در خصوص بیولیچینگ توده‌ای را در خود در برگرفت. این سیستم انعطاف پذیری لازم برای آموزش و کسب تجربه بیشتر را با استفاده از آزمایش‌ها و داده‌های (بیو)هیپ‌ها داشت. علاوه بر اینها، سیستم‌های خبره درک دقیق‌تری از پارامترهای موثر و برهم‌کنش‌های آنها بدست داد به طوری که پیش‌بینی بازیابی براساس تغییرات پارامترهای عملیاتی در محدوده امکان‌پذیر از نظر صنعتی فراهم شد. مقایسه پیش‌بینی-های انجام شده براساس رگرسیون چندگانه و سیستم خبره نشان داد که سیستم خبره ۵۵ ٪ دقت بالاتری نسبت به روش آماری رگرسیون چندگانه داشت.

تقدیر و تشکر

این پروژه با حمایت مالی شرکت ملی صنایع مس ایران در محل مجتمع مس سرچشمه اجرا شده است که به این ترتیب نویسندگان مراتب تشکر و سپاسگزاری فراوان خود را اعلام می دارند.

منابع

[۱] بهراد وکیل آباد، علی ؛ همکاران.توسعه فرایند بیولیچینگ توده ای مس از کانسنگ کم عیار کالکوپیریتی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، رساله دکتری. ۱۳۹۵. دانشگاه شهید باهنر کرمان. مجتمع مس سرچشمه.

[2] Hendrix E. M. T., & G.-Tóth, B. (2010). Goodness of optimization algorithms Introduction to Nonlinear and Global Optimization (Vol. 37, pp. 67-90): Springer New York.

[3] Talibi, E.-G. (2009). Metaheuristics: From Design To Implementation. 2009 by John Wiley & Sons, Inc. ISBN 978-0-470-27858-1. Printed in the United States of America.

[4] Karaman S, Kayacier A. Effect of temperature on rheological characteristics of molasses: modeling of apparent viscosity using Adaptive Neuro e Fuzzy Inference System (ANFIS). LWT Food Sci Technol. 2011; 44:1717–1725.

[5] Behrad-Vakylabad A. A comparison of bioleaching ability of mesophilic and moderately thermophilic culture on copper bioleaching from flotation concentrate and sme lter dust, Int. J. Miner. Process. 2011; 101: 94–99.

[6] Behrad-Vakylabad A, Ranjbar M, Manafi Z, Bakhtiari F. Tank bioleaching of copper from combined flotation concentrate and smelter dust. Int. Biodeter. Biodegr. 2011; 65: 1208–1214.

[7] Behrad-Vakylabad A, Schaffie M, Ranjbar M, Manafi Z, Darezereshki E. Bio-processing of copper from combined smelter dust and flotation concentrate: A comparative study on the stirred tank and airlift reactors. J. Hazard. Mater. 2012; 241– 242: 197– 206.

Comparison of Simulation Performance of Expert Systems with The Multiple Regression in Simulating Chalcopyrite-ore Bio-heap Leaching

Ali Behrad Vakylabad[1*], Zahra Manafi[2], Mahin Schaffie[3], Mohammad Ranjbar[4,5],

**Corresponding Author Address: 1. Department of materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran*
2. Hydrometallurgy Research Unit, Research and Development Center, Sarcheshmeh Copper Complex, National Iranian Copper Industries Company, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

4. Department of Mining Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

5. Mineral Industries Research Centre (MIRC), Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract*:*

The development of new simulation techniques has significantly increased their accuracy in predicting and simulating real operations. An expert system is a combination of fuzzy mathematical sciences and operational experiences, which is, in other words, the mathematical approach of operational experience as knowledge. This approach minimizes the error of simulations. In this work, the simulation of the biochemical leaching process of low-grade chalcopyrite ore was carried out using expert systems and statistical multiple regression methods. The results showed that simulations of expert systems are 55 percent closer to the actual operating conditions. Therefore, this method can safely replace the statistical methods for simulation. Also, the capability of this new approach simulates the possibility of updating and using new experiences to express operational facts and more precise forecasts for design, construction, and operation purposes.

Keywords: Biochemical leaching, Simulation, Expert systems, Multiple regression.

*Corresponding author: behzad.86mp@gmail.com, a.behrad@kgut.ac.ir

سنتز زئولیت H-ZSM-5 به روش هیدروترمال با ترکیب‌های مختلف TPABr/TPAOH و بررسی عملکرد کاتالیتیکی آنها در فرایند تبدیل متانول به پروپیلن (MTP)

مریم‌سادات بهشتی*[۱]، مهدی بهزاد[۱]، جواد احمدپور[۲]، حسن عربی[۳]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان
۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی انوشیروانی بابل
۳- گروه کاتالیست‌های پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده

پنج نمونه کاتالیست H-ZSM-5 به روش هیدروترمال و با ترکیب‌های مختلف TPABr/TPAOH سنتز شدند. مشخصات فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌ها با روش‌های N_2 adsorption/desorption، XRD، FE-SEM و NH_3-TPD شناسایی شده و عملکرد کاتالیستی آنها در فرایندتبدیل متانول به پروپیلن در یک راکتور بستر ثابت در شرایط عملیاتی دمای ۴۸۰ °C، فشار اتمسفریک، سرعت فضایی خوراک ۰/۹ h^{-1} و با خوراک ۵۰٪ وزنی متانول در آب ارزیابی شدند. نتایج آزمون‌ها نشان داد که مورفولوژی همه کاتالیست‌ها، مکعبی بوده، ولی اندازه ذرات و شکل آنها متفاوت می‌باشد. همچنین نمونه‌های سنتزی با تمپلیت‌های منفرد TPABr و TPAOH بالاترین بلورینگی را دارند؛ این درحالی است که میزان بلورینگی کاتالیست‌های سنتزی با مخلوط‌های متفاوت تمپلیت‌ها، پایین بوده و اندازه کریستال‌های آنها درشت است. نتایج آزمون NH_3-TPD نشان داد که هر دو تمپلیت TPAOHو TPABr اثر تقریباًمشابهی بر روی اسیدیته نمونه‌ها می‌گذارند؛ در حالیکه در کاتالیست‌های سنتزی با مخلوط تمپلیت‌ها، اسیدیته کل نمونه افزایش یافته و مقدار و تعداد سایت‌های فعال قوی کاهش می‌یابد. ارزیابی عملکرد کاتالیتیکی نمونه‌های سنتزی در واکنش MTP نشان داد که علیرغم میزان تبدیل متانول تقریباً مشابه بر روی همه کاتالیست‌ها، میزان گزینش‌پذیری محصولات اصلی (پروپیلن، اتیلن و بوتیلن) و محصولات فرعی (متان، پارافین‌های سبک C_1-C_4 و هیدروکربن‌های مایع سنگین) بر روی کاتالیست‌های مختلف وابستگی شدیدی به ترکیب درصد وزنی تمپلیت دارد.

واژه های کلیدی: *زئولیت H-ZSM-5، تمپلیت، TPABr، تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید، تبدیل متانول به پروپیلن*

مقدمه

الفین‌های سبک شامل اتیلن، پروپیلن و بوتیلن‌ها، عناصر کلیدی در صنعت پتروشیمی هستند که جهت تولید پلی‌الفین‌ها و مواد شیمیایی متنوع استفاده می‌شوند. از میان آنها اتیلن و پروپیلن، به‌عنوان خوراک‌های اصلی واحدهای پتروشیمیایی، دارای مصارف گسترده‌ای در تولید مواد شیمیایی و پلاستیک‌ها می‌باشند. در سال‌های اخیر با افزایش قیمت نفت‌خام و تقاضای الفین‌های سبک، توسعه روش‌های جدید برای تولید این مواد از منابعی همچون گاز طبیعی و زغال‌سنگ، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. همچنین باتوجه به بازار، رشد تقاضا برای

* نویسنده مسئول : m.beheshti389@gmail.com

پروپیلن کمی سریع‌تر از اتیلن است. بنابراین تولید حاضر در راستای نیازآینده نبوده و مطالعه و بررسی روش‌های جدید برای تولید الفین‌های سبک ضروری به نظر می‌رسد. تبدیل متانول به الفین‌های سبک ازجمله پروپیلن (MTP) با استفاده از کاتالیست‌های زئولیتی ZSM-5 به عنوان جایگزینی مطلوب برای کراکینگ نفتا برای تولید پروپیلن پیشنهاد شده است [۱]. خصوصیات فیزیکی-شیمیایی و عملکردکاتالیتیکی زئولیت H-ZSM-5 به پارامترهای مختلفی نظیراسیدیته، اندازه و مورفولوژی کریستال/ذرات بستگی دارد که می‌توان با کنترل شرایط عملیاتی سنتز، آنها را بهینه نمود[۲]. از میانپ ارامترهای فوق‌الذکر، اسیدیته فاکتور بسیار مهم و تأثیرگذاری است که متغیرهایی همچون ترکیب ژل سنتزی، نوع تمپلیت، pH ژل، دما و زمان کریستالیزاسیون بر روی آن اثرمی‌گذارد. در سنتززئولیتH-ZSM-5 می‌توان از تمپلیت‌های مختلفی همچون آمین‌ها، الکل‌ها و یون‌های تراآلکیل آمونیوم استفاده نمود [۳]. تمپلیت نقش بسیارمهمی را در سنتز زئولیتH-ZSM-5 ایفا می‌نمایدکه برخی از آنها عبارتنداز عامل ایجادکننده ساختار (Structure Directing Agent; SDA)، پرکننده فضاهای خالی (Space-filing) و تنظیم‌کننده بار (Charge-compensating) ساختار زئولیت اشاره نمود [۴].

نتایج پژوهش‌های مرتبط نشان می‌دهدکه یونترا-پروپیل آمونیوم بهترین تمپلیت برای سنتز زئولیتH-ZSM-5 می‌باشدکه گونه برمیدی آن به دلیل ارزان‌تر و در دسترس بودن، بیشتر مورد توجه شرکت‌های زئولیت‌ساز بوده است [۵]. باتوجه به مطالعات کتابخانه‌ای انجام شده، تعداد پژوهش‌های موجود در منابع علمی که در آنها سنتز زئولیتH-ZSM-5 با مخلوط تمپلیت انجام شده باشد، محدود می‌باشد[۹-۶].

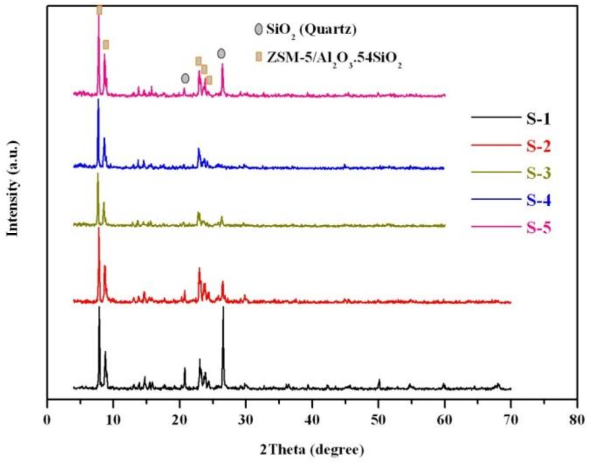
بخش تجربی

در این پژوهش برای سنتز زئولیتH-ZSM-5 از مواد اولیه آزمایشگاهی شامل اسیدسیلیسیک، آلومینات سدیم، ترا-پروپیل آمونیوم هیدروکسید/برمید و سود استفاده شد. در ضمن برای تنظیمpH ژل سنتزی از اسیدسولفوریک غلیظ استفاده گردید. سنتز پنج نمونه زئولیتH-ZSM-5 با فرمول ژل $20SiO_2:0.05Al_2O_3:xTPABr:yTPAOH:1.5Na_2O:200H_2O$ با روش هیدروترمال انجام گردیدکه در آن ۱ =x+y است که نسبت مولی تمپلیت‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. روش سنتز نمونه‌ها به این ترتیب بودکه ابتدا مواد اولیه با هم ترکیب شده و پس از آماده‌سازی و تنظیمpH ژل نهایی، عملیات کریستالیزاسیون در دمای^{o}C ۱۸۰ برای مدت ۴۸ ساعت انجام گردید. سپس عملیات فیلتراسیون و شستشوی کیک زئولیت تا رسیدن به pH نزدیک ۷ انجام شده و در خاتمه عملیات خشک کردن در آون در دمای ^{o}C ۱۰۵ برای مدت یک شبانه‌روز و کلسیناسیون در کوره اتاقکی در دمای ^{o}C ۵۳۰ برای مدت ۱۲ ساعت با شیب دمایی ^{o}C/min ۳ انجام گردیدکه در این حالت گونه سدیمی زئولیت یعنیNa-ZSM-5 تشکیل می‌گردد. عملیات تبادل یون با محلول یک مولار نیترات آمونیوم در دمای ^{o}C ۹۰ برای مدت ۱۰ ساعت و به تعداد چهار مرتبه بر روی گونه سدیمی انجام شد که بعد از عملیات خشک کردن و کلسیناسیون مجدد، گونه هیدروژنی زئولیت یعنیH-ZSM-5 تشکیل می‌گردد.برای شناسایی خصوصیات فیزیکی-شیمیایی کاتالیست‌های سنتزی از آزمون‌های جذب/دفع نیتروژن (BET)، پراش‌سنجی اشعه ایکس(XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دفع به روش برنامه‌ریزی دمایی (NH_3-TPD) استفاده شد.

نتایج و بحث

الگویXRDنمونه‌های سنتزی در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود در همه نمونه‌ها پیک‌هایی در 2θ= ۷/۸، ۸/۷، ۲۲/۹، ۲۳/۸ و ^{o}۲۴/۲ ظاهر شده است که تأییدکننده تشکیل ساختار بلوریZSM-5 می‌باشد. علاوه بر پیک‌های فوق‌الذکر، پیک‌های دیگری نیزدر 2θ= ^{o}۲۷-۲۵/۲ ظاهر شده است که این پیک‌ها به تشکیل شدن فاز ناخواسته و آمورفSiO_2 نسبت داده می‌شوند. حضور پیک ناخواسته در ساختار بلوری زئولیت سبب کاهش شدت پیک‌های اصلی در 2θ= ^{o}۹-۷/۸ می‌شودکه شدت آن در نمونه‌های مختلف متفاوت

هست که دلیل آن به متفاوت بودن قدرت بازی و خصلت آبگریزی تمپلیت‌ها نسبت داده می‌شود؛ به‌طوری‌که با افزایش نسبت مولی TPABr در مخلوط تمپلیت‌ها، شدت پیک آمورف کاهش می‌یابد. در کاتالیست سنتز شده با مخلوط ۵۰:۵۰ تمپلیت TPAOH و TPABr(نمونه S-4) هیچ‌گونه فاز آمورفی مشاهده نشد.



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های سنتزی زئولیت H-ZSM-5 با تمپلیت‌های مختلف TPAOH و TPABr و مخلوط آنها

در جدول ۱ میزان بلورینگی نسبی و اندازه کریستال‌های ZSM-5 که از رویداده‌های آزمون XRD به ترتیب با روش مندرج در استاندارد شماره ASTM 5758 و رابطه دبای–شرر محاسبه می‌شود، گردآوری شده است. همان‌طوری‌که در جدول ۱ مشاهده می‌شودکاتالیست سنتز شده با تمپلیت منفرد TPABr (نمونه S-2) بالاترین بلورینگی نسبی و ریزترین اندازه ذرات و کریستال را دارد.

جدول ۱- ترکیب درصد تمپلیت‌ها و میزان بلورینگی نسبی و اندازه کریستال نمونه‌های زئولیت H-ZSM-5 سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف TPAOH و TPABr و مخلوط آنها

Parameter / Sample	Molar ratio of templates		بلورینگی‌نسبی (٪)	اندازه کریستال (nm)
	x= TPAOH	y= TPABr		
S-1	۱	۰	۸۳/۷	۴۰
S-2	۰	۱	۱۰۰	۳۷/۹
S-3	۰/۲۵	۰/۷۵	۴۴/۵	۳۹/۸
S-4	۰/۵۰	۰/۵۰	۶۴/۱	۴۰/۴
S-5	۰/۷۵	۰/۲۵	۷۷/۱	۴۱/۷

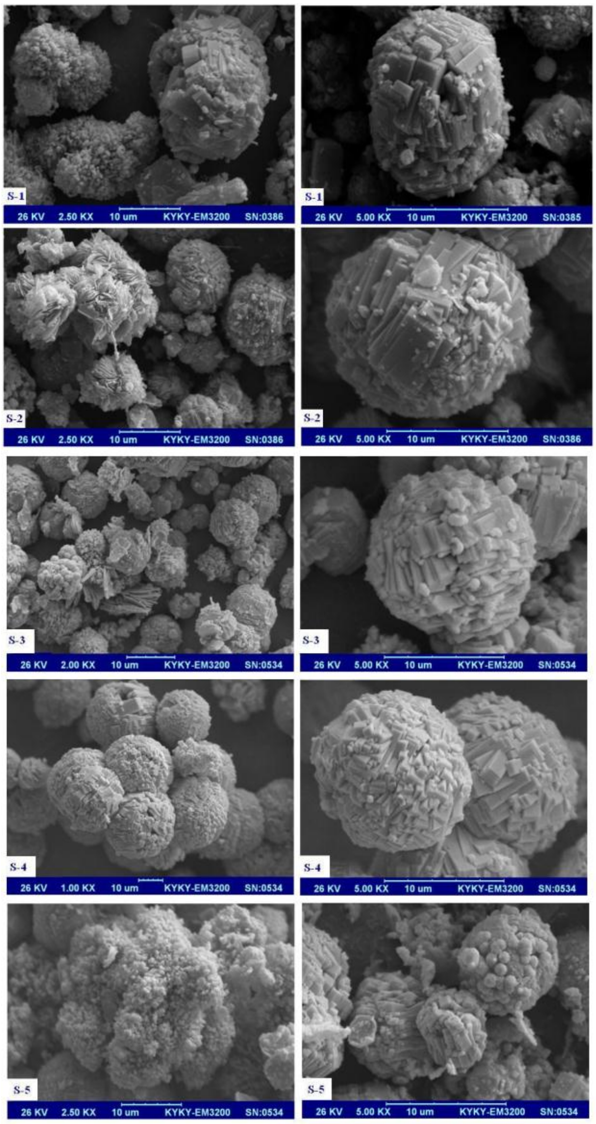
تصاویر SEM نمونه کاتالیست‌های سنتزی در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود در نمونه S-1 مورفولوژی غالب شامل گونه‌های مکعبی چهارگوش مستطیل شکل می‌باشدکه پدیده انباشتگی/تراکم کریستال/ذرات با شدت زیادی در آن رخ داده است. نمونه S-2 شامل دو نوع مورفولوژی مکعبی و ورقه‌ای می‌باشدکه اندازه ذرات آن ریزتر از نمونه S-1 است. این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کردکه به دلیل قدرت بازی ملایم محیط حاوی TPABr، شدت و سرعت هسته‌زایی زیاد و رشد کریستال آهسته می‌باشد. از میان نمونه‌های سنتز شده با مخلوط تمپلیت‌ها، نمونه S-4مورفولوژی کاملاً همگن و یکنواختی را دارد که در آن کریستال‌های مکعبی شکل به هم متصل شده و ذرات کروی شکل کاملاً همگن را ایجاد نموده‌اند.

در جدول ۲ نتایج آزمون راکتوری کاتالیست‌های سنتزی در فرایند MTP ارائه شده است. همان‌طوری‌که ملاحظه می‌شود نمونه S-2 بهترین نمونه کاتالیست از نقطه‌نظر داشتن بالاترین گزینش‌پذیری پروپیلن می‌باشدکه می‌توان آن را به دلیل داشتن سایت‌های اسیدی قوی مناسب نسبت داد.

جدول ۲- عملکرد کاتالیتیکی نمونه‌های زئولیت H-ZSM-5 سنتز شده با تمپلیت‌های مختلف TPAOH و TPABr و مخلوط آنها در فرایند MTP

Parameter / Sample	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
Conversion (%)	۹۷/۶	۹۹/۴	۹۹/۵	۹۹/۴	۹۹/۶
Selectivity (%)					
C_1-C_4Paraffins	۵/۹	۵/۲	۷/۱	۶/۵	۷/۱
$C_2^=$	۶/۹	۸/۹	۱۱/۱	۱۰/۵	۱۲/۸
$C_3^=$	۴۴/۱	۴۸/۱	۴۱/۴	۴۳/۴	۴۶/۶
Total $C_4^=$	۱۳/۶	۱۵/۲	۲۰/۶	۱۶/۷	۱۳/۷
Total light olefins	۶۴/۶	۷۲/۳	۷۳/۱	۷۰/۶	۷۳/۱

Mole ratio of P/E	۴/۶	۳/۸	۲/۵	۲/۸	۲/۵
Total heavy hydrocarbons	۲۸/۹	۲۲/۱	۱۹/۴	۲۲/۴	۱۹/۳



شکل ۲- تصاویر SEMنمونه‌های سنتزی زئولیت H-ZSM-5 با تمپلیت‌های مختلف TPAOH و TPABr و مخلوط آنها

نتیجه‌گیری

نتایج آزمون راکتوری نشان داد که کاتالیست سنتز شده با تمپلیت منفرد TPABr بهترین کاتالیست برای فرایندتبدیل متانول به پروپیلن می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به سبب حمایت مالی از این پروژه تشکرمی‌نمایند.

منابع

[1] kistad, W.; Teketel, Sh.; Bleken, F. L.; Beato, P.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Olsbye, U.; Svelle, S.; Lillerud, K. P. Methanol conversion to hydrocarbons (MTH) over H-ITQ-13 (ITH) zeolite. *Top.Catal.***2014,**57:143-158.
[2] Stöcker, M. Methanol to olefins (MTO) and methanol to gasoline (MTG). In Zeolites and catalysis, synthesis, reactions and applications, Cejka, J., Corma, A., Zones, S., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**, Vol. 2, 687.
[3] Thubsuang, U.; Ishida, H.; Wongkasemjit, S.; Chaisuwan, T. Novel template confinement derived from polybenzoxazine-based carbon xerogels for synthesis of ZSM-5 nanoparticles via microwave irradiation. Micropor.Mesopor.Mater.**2012,** 156:7-15.
[4] Yin, C.; Wei, Y.; Wang, F.; Chen, Y. Introduction of mesopority in zeolite ZSM-5 using resin as templates. Mater.Lett.**2013,** 98:194-196.
[5] Schwarz, S.; Kojima, M.; O'Connor, C. T. Effect of tetraalkyl ammonium, alcohol and amine templates on the synthesis and high pressure propene oligomerisation activity of ZSM-type zeolites. Appl. Catal.**1991,** 73: 313-322.
[6] Chauhan, N. L.; Das, J.; Jasra, R. V.; Parikh, P. A.; Murthy, Z. V. P. Synthesis of small-sized ZSM-5 zeolites employing mixed structure directing agents. Mater.Lett.**2012,** 74:115-117.
[7] Wong, W. C.; Au, L. T. Y.; Ariso, C. T.; Yeung, K. L. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane growth. J. Membrane Sci. **2001,**191:143-163.
[8] Wong, W. C.; Au, L. T. Y.; Lau, P. P. S.; Ariso, C. T.; Yeung, K. L. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane morphology. J. Membrane Sci. **2001,** 193, 141-161.
[9] Hayhurst, D. T.; Nastro, A.; Aiello, R.; Crea, F.; Giordano, G. Effect of hydroxide on growth rate and morphology in silicalite synthesis. Zeolites **1988,** 8:416-422.

Hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 catalysts employing different TPABr/TPAOH mixed template and evaluation of their catalytic activity in conversion of methanol to propylene (MTP)

Maryam sadatBeheshti[a*], Mahdi Behzad[a], JavadAhmadpour[b], Hasan Arabi[c]
[a]*Faculty of chemistry, Semnan University*

[b]*Department of Chemical Engineering, BabolNoshirvani University of Technology*

[c]*Group of Polymerization catalyst, Faculty of Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute*

Abstract*:*

Five H-ZSM-5 zeolites were synthesized using various proportions of TPAOH and TPABr by hydrothermal method. The catalysts were characterized by different techniques and their catalytic performance evaluated in the methanol to olefins reaction. The samples showed cubic morphology, but their particle sizes and shapes were different. The highest crystallinity obtained by single template synthesis; whereas using mixed template synthesis led to lower crystallinity and larger crystallite sizes. Increasing molar ratio of TPAOH in initial gel decreased the purity of H-ZSM-5 and also affected its crystallinity and particle size. The NH_3-TPD results indicated that both TPAOH and TPABr templates exhibited almost the same effect on the acidity, whereas mixing the two templates increased the total acidity and decreased the content of strong acid site. All the catalysts exhibited approximately similar methanol conversion though their propylene selectivity and products distributions were greatly dependent on the template composition.

Keywords: H-ZSM-5 zeolite, Template, TPABr, Tetra-propyle ammonium hydroxide, Methanol conversion to propylene

---

*Corresponding author: m.beheshti389@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران(IACC4)

۱-۳مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

سنتز،سناسایی وبررسی عملکرد نانو کامپوزیت ابررسانای جاذب 93 درصدی امواج الکترومغناطیسی

مرتضی قربانی[1*]، سپیده پاک نیاکان[1]، حسن صدقی[2]، سجاد کشی پور[1]، یاسر ابراهیمی[3]

۱- پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه ، ارومیه.
۲- گروه فیزیک، دانشگاه ارومیه، ارومیه.
۳- .دانشکده مهندسی مواد،دانشگاه صنعتی سهند،تبریز

چکیده

نانو کامپوزیت۸ تایی(پلی آنیلین/ابررسانای *YBCO*/ گرافن اکساید/گرافن اکساید کاهش یافته/گرافن کوانتوم دات/اکسید روی/اکسید مس/سولفیدمس/ Fe_3O_4) برای ساخت پوشش نانو کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیسی به منظور دستیابی به حداکثر میزان جذب وبهبود امپدانس تطبیق،در محدوده امواج ماکروویو که از اهمیت بالا برای محافظت از انسان وبافت های زنده ومقاصد نظامی دارند،سنتز شد.ابتدا ذرات *YBCO* تحت یک فرایند حرارتی سنتزشد وپلی آنیلین از طریق پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی بدست آمد وطی یک فرایند خاص با *YBCO* ترکیب شده وتشکیل پلیمر ابررسانای ($PANI/YBa_2Cu_3O_7$)دادند،گرافن اکساید باروش هومرسنتز گردید وبرای سنتز گرافن کوانتوم دات از روش هیدروترمال بهره گرفتیم ونانو ذرات (Fe_3O_4) نیز برای جذب مولفه مغناطیسی امواج وارده به پوشش استفاده گردید در نهایت مواد مختلف سنتز شده بانسبت مشخص، ترکیب شده وکامپوزیت ابر رسانای جاذب امواج الکترومغناطیسی سنتزشد .نانو کامپوزیت بدست آمده توسط آنالیز اسپکتروسکوپی مادون قرمز شناسایی شد.همچنین میزان جذب امواج ماکروویو در ناحیه باندایکس مورد بررسی قرار گرفت ونشان داده شد که نانو کامپوزیت ابررسانا،خاصیت جذب ۹۳ درصدی به میزان ۱۱ دسی بل در گستره بسامدی ۸ تا ۱۱.۵ گیگاهرتزرا دارا میباشد که عمدتا به تطبیق امپدانس بهبودیافته نسبت داده میشود.

واژه های کلیدی:*نانو کامپوزیت،جاذب امواج الکترومغناطیسی،ابررسانا،گرافن اکسید* .

مقدمه

پوشش‌های جاذب امواج الکترومغناطیسی بر پایه ساخت مواد مغناطیسی یا دی الکتریکی ویژه‌ای است که امپدانس خاصی را نسبت به موج ورودی به سطح از خود نشان میدهند.جاذبهای امواج الکترومغناطیسی بر پایه بررسی مواد وتکنیکهایی است که به منظور دستیابی به مقاومت ظاهری مطلوب در باندهای فرکانسی مختلف است . مواد جاذب امواج الکترومغناطیسی انرژی حاصل از میدانهای الکترومغناطیسی را جذب میکند و جذب انرژی به این معنی است که انرژی موج الکترومغناطیسی تبدیل به گرما و یا صورتهای دیگر میشود. پوششهای جاذب مغناطیسی دارای کاربردهای وسیعی درساخت مواد ضد امواج مضر ناشی ازادوات الکترونیکی و همچنین در صنایع دفاعی به

* نویسنده مسئول: morteza.ghorbani.nano@gmail.com

عنوان پوشش هواپیماها ،پهباد ها،موشک ها و...به کار گرفته میشود که موجب جذب امواج رادارها میشود و از ردیابی به وسیله دشمن جلوگیری میکنند .همچنین درآزمایشگاههای تحقیقاتی نیز برای جلوگیری از ورود امواج و ایجاد اختلال در آزمایشات استفاده میشوند.از سویی کشف ابررسانایی موجب تلاش جهانی در توسعه مواد برای تنوع عملیات عملی شده است.پوششهای محافظت الکترومغناطیسی با استفاده از ابررسانا یکی از چندین کاربرد صنعتی ابررسانا ها با مقاصد خاص.کامپوزیتهای ابررسانای انگشت شماری سنتز شده اند وبرای پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی مورد استفاده قرارگرفته اند .کامپوزیت($PANI/YBa_2Cu_3O_7$) از جمله پلیمر های ابر رسانای دمای پایین است که ما در این طرح،بااستفاده از مواد تقویت کننده متفاوت، به منظوربهبود ناحیه جذبی و میزان جذب کامپوزیت جاذب امواج از آن بهره گرفتیم .معمولا برای دستیابی به تطبیق امپدانس مناسب،از یک نیمه رسانادر ساختار کامپوزیت های جاذب استفاده میکنند.اکسید روی که دارای یک گاف گسترده ونیمه رسانای نوع n میباشد از پرکاربرد ترین مواد در ساخت کامپوزیت های جاذب میباشد.در این طرح همانند اغلب پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی از نانو ذرات (Fe_3O_4) استفاده میشود.تاثیر مکانیک کوانتوم باعث میشود که جهت گشتاور های مغناطیسی در حرکت منظم الکترونها در ساختار پوشش های جاذب بطور متناوب تغییر بکند واندازه گشتاور مغناطیسی کل،غیر صفر شود. غییر جهت گشتاور مغناطیسی در اثر بر هم کنش باموج، منجر به جذب انرژی می شود.در این طرح،برای ساخت کامپوزیت پایه ابر رسانا ابتدا،با استفاده ازروش های حرارتی نانو ذرات (YBCO) را سنتز میکنیم.سپس برای سنتز پلی آنیلین ازروش پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی مونومر های آنیلین بهره میبریم در نهایت طی یک روش خاص مخلوط پلی آنیلین و(YBCO) را ترکیب میکنیم .سپس نانو ذرات (Fe_3O_4) را بااستفاده از روش رسوب شیمیایی سنتز میکنیم.گرافن کوانتوم دات از روش هیدروترمال سنتز میشود،سولفید مس از روش سولوترمال بدست می آید .اکسیدمس از روش رسوب گیری شیمیایی بدست آمد.کسید مس نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شد. در نهایت نانو ذرات گرافن اکساید وگرافن اکساید کاهش یافته را بااستفاده از گرافیت طبیعی و طبق روش هامر سنتز میکنیم.سپس نانو کامپوزیت نهایی را بااستفاده از ترکیب این موادسنتز شده در محیط پارافنی که عاری از هر گونه خاصیت جذبی می باشد قالب گیری میکنیم.کامپوزیت حاصله باعث جذب بیش از ۹۳ درصدی وباعث بهبود ناحیه جذبی در محدوده فرکانسی باند x میشود. در نهایت این طرح منجر به ساخت یک نانو کامپوزیت جاذب امواج الکترومغناطیسی با یک روش ساده وکم هزینه با قابلیت جذبی بالا با ضخامت کم از پوشش جاذب وجذب در محدوده فرکانسی گسترده تر از نمونه های مشابه می شود که عمدتا به بهبود امپدانس تطبیق واثر هندسی نسبت داده میشود.

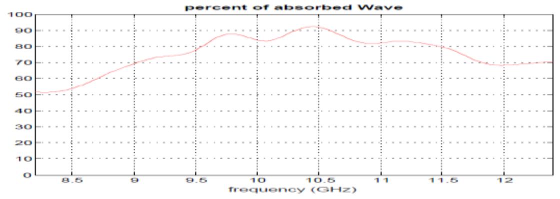
بخش تجربی

برای سنتز پوشش های کامپوزیتی جاذب امواج الکترمغناطیسی بر پایه پلیمر ابررسانای($PANI/YBa_2Cu_3O_7$) pani, $BaCo_3$, ZnO, CuO,Cus,Y_2O_3، همگی از مرک آلمان خریداری شدند .به منظور ساخت پوشش جاذب ابتدا پلی کریستال(YBCO) را سنتز میکنیم.برای همین منظور،ابتدا ۱۱.۲۹ گرم باریم کربنات($BaCO_3$) را ۱۱.۲۹ گرم ایتریم اکساید(YBCO) و۲۳۸۶ گرم اکسید مس(CuO) مخلوط میکنیم و در دمای ۹۲۵ تا ۹۵۰ درجه سانتی گراد به منظور تشکیل ساختار اولیه ($YBa_2Cu_3O_6$)قرار میدهیم.سپس برای از بین بردن کربن از

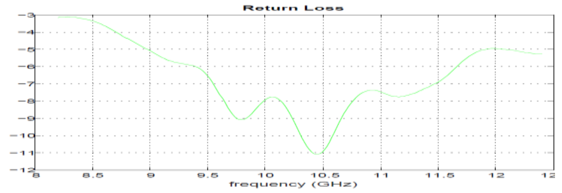
ترکیب حاصله،مخلوط رات بمدت ۱۸ ساعت در کوره ودر دمای ۹۵۰تا۹۷۵ درجه سانتیگراد حرارت میدهیم.سپس دمای کوره را با سرعت ۱۰۰ درجه در ساعت کاهش میدهیم تا به دمای اتاق برسد.ترکیب حاصله پلی کریستال (YBCO)میباشد(۱).برای سنتز پلی آنیلین از روش اکسایش شیمیایی بهره میبریم.بر همین اساس در یک بشر مقدار ۲ میلی لیتر آنیلین در ۲۰۰ میلی لیتر اسید هیدروکلرودیک(HCl) یک مولار میریزیم.در یک ظرف مشابه مقدار ۶.۲ گرم پودر آمونیوم پر سولفات را در ۲۰۰ میلی لیتر اسید کلرودیک حل میکنیم.. سپس دوظرف را با هم مخلوط کرده به مدت۴۰ دقیقه در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی قرار میدهیم.سپس پس از رسوب گذاری وسانتریفیوژکردن مخلوط حاصله،ماده را تحت آون در دمای ۴۰ درجه بمدت ۲۴ ساعت خشک می کنیم (۲). برای تهیه پلیمر ابررسانای (PANI/YBCO)،مقدار۵ گرم (YBCO) را با ۵ گرم پلی آنیلین سنتز شده مخلوط میکنیم ودر دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد بمدت۳ ساعت قرار میدهیم.سپس دو گرم پلی ونیل الکل (PVA) را در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل میکنیم و۲الی۴ قره از محلول بدست آمده را به مخلوط پلی آنیلین و(YBCO) می افزاییم.در نهایت مخلوط حاصله را بمدت ۲۰دقیقه در دمای ۱۵۰درجه سانتی گراد قرار میدهیم.ترکیب حاصله پلیمر ابر رسانا میباشد(۳).برای سنتز گرافن اکساید از روش هامر اصلاح شده بهره گرفتیم. بر همین اساس،۱۱۵ میلی لیتر اسید سولفریک غلیظ را به مخلوطی که از ۵ گرم گرافیت خالص و۲.۵ گرم پتاسیم نیترات تشکیل شده بود و در حمام یخ تحت همزن مغناطیسی قرارداشت، اضافه کردیم.پس از رسیدن دمای مخلوط به صفر درجه سانتیگراد،مقدار۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات را به آرامی وظرف نیم ساعت به مخلوط فوق اضافه کردیم. بصورتی که دمای مخلوط از ۲۰ درجه فراتر نرود.(مرحله حساس). سپس دمای مخلوط را به ۳۵ درجه افزایش دادیم وعمل همزدن را بمدت۷ ساعت ادامه دادیم.سپس مقدار ۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات اضافی را به مخلوط حاصله اضافه میکنیم و عمل همزدن را بمدت ۱۲ ساعت دیگر ادامه میدهیم. پس از رسیدن دمای مخلوط به دمای اتاق،سپس مخلوط حاصله را در مقدار ۶۵۰ میلی لیتر آب مقطر یخ زده، در همزن مغناطیسی قرار میدهیم و هم میزنیم. رنگ مخلوط از سبز لجنی به قهوه ای تیره تغییر میکند.بعد از گذشت نیم ساعت ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد را بصورت قطره قطره به محلول اضافه میکنیم ونیم ساعت دیگر عمل هم زدن ادامه پیدا میکند.محلول حاصله را ۴ بار سانتریفیوژ کرده وبا آب مقطر ویک بار باهیدروکلرودیک ۵ درصد و دو بار دیگر با آب مقطر شستشو میدهیم وبمدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه در آون خشک میکنیم.وبرای کاهیده کردن گرافن اکساید نیز از هیدرازین ۳۵ درصد استفاده میکنیم(۴).برای سنتز گرافن کوانتوم دات،ابتدا ۲گرم سیتریک اسید رادر کوره ودر دمای ۲۰۰ درجه سانتی گرادبمدت ۲۰ دقیقه حرارت میدهیم.پودر سفید رنگ به مایع نارنجی رنگ تبدیل میشود.سپس ۳۰ میلی لیتر استون را به مایع حاصله میافزاییم ودر نهایت ۱۰ میلی لیتر محلول NaOH غلیظ را به محلول حاصله اضافه میکنیم ومحلول حاصله به یک محلول دو فازه تبدیل میشود.فاز ته نشین همان ذرات گرافن کوانتوم دات می باشد (۵). اندازه ذرات گرافن کوانتوم دات بااستفاده از آنالیز DLS مقدار ۱۰۵ نانومتر بدست آمد که تاییدی برنانویی بودن کامپوزیت حاصله دارد.حال به منظور تهیه نانو کامپوزیت ابر رسانای جاذب امواج،همه مواد سنتز شده را با نسبت های مختلف مخلوط کردیم و با نسبت (۵۰:۵۰) با پارافین به منظور سهولت در قالب گیری مخلوط کردیم ودر قالب هایی به ابعاد ۱۰.۱۶ * ۲۲.۸۶ میلی متر و ضخامت ۴ میلی متر قالب گیری کردیم وبه منظور آنالیز میزان جذب به بخش آزمایشگاهی فرستادیم.

نتایج وبحث

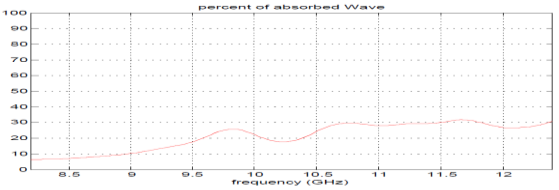
به منظور ساخت پوشش های جاذب به میزان 0.390 گرم از(YBCO/PANI) و ۰.۲۶۰ گرم گرافن اکسید، ۰.۲۰۰ گرم (CuS)، ۰.۷۰۰گرم گرافن کوانتوم دات، ۰.۱۳۰ گرم اکسید روی، ۰.۱۰۰گرم (Fe3O4)، ۰.۱۷۰ گرم اکسید مس و ۰.۰۳۹ گرم گرافن اکسید کاهش یافته را در دمای اتاق باهم مخلوط کردیم. سپس مخلوط حاصله را به میزان برابر با پارافین مخلوط کره وقالب گیری کردیم.نتایج آزمایشگاهی از جذب ۹۳درصدی به میزان ۱۱ دسی بل در فرکانس ۱۰.۲ گیگا هرتز وجذب بالای ۸۰ درصدر محدوده ۹.۵ تا ۱۱ گیگا هرتزاین نمونه را نشان میدهد(.شکل ۱و۲)حال به منظور درک صحیح تاثیر مواد بکار رفته در پوشش جاذب،برخی از مواد رااز نمونه حذف کردیم ونمونه های ساخته شده را جهت آنالیز جذب به بخش آزمایشگاهی فرستادیم.بر همین اساس،با حذف (YBCO) از نمونه اولیه مشاهده کردیم که میزان جذب نمونه به میزان ۷۰ درصد در تمامی فرکانس های کاهش یافت(شکل ۳).با حذف گرافن اکسید از نمونه اولیه مشاهده گردید که میزان جذب نانو کامپوزیت به میزان ۴۵ درصد در تمامی فرکانس ها کاهش یافته است(شکل ۴).ودر نهایت حذف گرافن اکسید کاهش یافته به تنهایی از نمونه کامپوزیت اولیه باعث کاهش جذب به مقدار ۲۵ درصد در فرکانسهای ۸ تا۱۱ گیگا هرتز میشود ولی نمونه ساخته شده در فرکانس های ۱۱تا۱۲.۵ گیگاهرتز از خود کاهش میزان جذب را نشان نمیدهد(شکل۵).



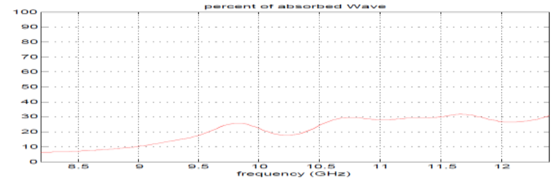
شکل ۱.درصد جذب (PANI/YBCO/CuO/CuS/RGO/GO/GQD/Fe3O4)



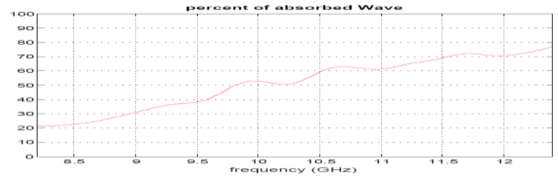
شکل ۲میزان جذب (PANI/YBCO/CuO/CuS/RGO/GO/GQD/Fe3O4)



شکل ۳ درصدجذب (PANI /CuO/CuS/RGO/GO /GQD/Fe3O4)



شکل ٤ درصدجذب (PANI/YBCO/CuO/CuS/RGO /GQD/Fe3O4)



شکل۵.درصد جذب (PANI/YBCO/CuO/CuS /GO/GQD/Fe3O4)

نتیجه گیری

براساس آنالیز های انجام گرفته کامپوزیت ابررسانای (PANI/YBCO/CuO/CuS/RGO/GO/GQD/Fe3O4) بیشترین جذب به میزان۱۱ دسی بل و۹۳درصد در فرکانس ۱۰.۲ گیگا هرتزوجذب بالای ۸۰ درصد در سایر فرکانس های باند(۸-۱۲)گیگاهرتز را از خود نشان داد.

منابع

[1] Xu, X. L., et al. "Synthesis of nanoscale superconducting YBCO by a novel technique." Physica C: Superconductivity371.2

Eng. Appl. Sci 1 (2015): 168-180.
[4] Zhu, Yanwu, et al. "Graphene and graphene oxide:
synthesis, properties, and applications."
Advanced materials 22.35 (2010): 3906-3924
[5] Wang, Shujun, et al. "Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence." Carbon 82 (2015): 304-313
(2002): 129-132.
[2] Gospodinova, N., P. Mokreva, and L. Terlemezyan.
"Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous medium without added
acids." Polymer 34.11 (1993): 2438-2439.
[3] Balamanigandan, B., et al. "Study of superconductive behavior on YBa2Cu3O7/polyaniline composite." Int. J. Sci.

Synthesis ,characterization and application study of electromagnetic wave absorbent nano composite via93%absorb properties

Morteza Ghorbani*[a],Sepideh Pakniakan[b],Hasan Sedghi[c],Sajjad Keshipour[d],Yaser Ebrahimi[e]

[a] *Department of Nano technology, Urmia University, Urmia*

[b] *Department of Nano technology, Urmia University, Urmia*

[c] *Department of Physics, Urmia University, Urmia,*

[d] *Department of Nano technology, Urmia University, Urmia*

[e] *Department of Material engineering, Sahand University ,Tabriz*

Abstract*:*

Eighth Nano sized composite (PANI/YBCO superconductor / G /RGO / GQD / ZnO / CuO / CuS / Fe_3O_4) for the production of electromagnetic absorption Nano composite coating in order to achieve maximum absorption and improvement The impedance of absorbent in the range of microwaves that are of high importance for the protection of humans, living tissues and military objects were synthesized .First ,YBCO particles with thermal process And Poly Aniline by polymerization Chemical oxidation was Synthesized .Then by a special process combined with together and the formation of a superconducting polymer PANI/ $YBa_2Cu_3O_7$, graphene oxide synthesized with a hummer Method. Magnetic particles were used to absorb the magnetic Component of electromagnetic wave And Hydrothermal method was used to synthesize GQDs .Finally ,various synthesized materials with a specific ratio were combined and electromagnetic absorption superconducting composites were synthesized. Nanocomposite was detected by infrared spectroscopic analysis. Also, the absorption of microwave waves in the X-ray region was studied and it was found that superconducting nano-composites possess 93% absorbance of11 dB in the frequency range of 8 to 11.5 GHz. It is mainly attributed to the matching of improved impedance.

Keywords: Nano composite;electromagnetic wave absorbent;superconductor;graphene oxide.

*Corresponding author: morteza.ghorbani.nano@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران(IACC4)

۱-۳مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

پوشش نانو کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیسی بر پایه گرافن اکسید وپلیمر ابررسانا(YBCO / PANI)

مرتضی قربانی بلوک آباد[*۱]، یداله احمدی زاده[۲]، سپیده پاک نیاکان[۱]،سجاد کشی پور[۱]

۱- پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه ، ارومیه.

۲- دانشکده فیزیک،دانشگاه علوم وفنون هوایی شهید ستاری،تهران.

چکیده

هدف مادر این طرح ساخت پوشش جاذب امواج الکترومغناطیسی میباشد که دارای جذب حداکثری در محدوده باند ایکس(۸-۱۲)گیگا هرتز که اغلب فعالیت های رادیویی در این باند صورت میگیرد را،داشته باشد.امواج الکترومغناطیسی از اهمیت بسزایی در دنیای کنونی برخوردارست. چراکه اغلب فعالیت های بشری بکمک این امواج صورت میپذیرد ودر نتیجه،حفاظت از انسان ها وسایر موجودات زنده از مضرات وتشعشعات مضر این امواج بعنوان چالش بزرگی برای دانشمندان در این زمینه شده است.بر همین اساس در این طرح ما با استفاده از گرافن اکساید که که ویژگی های منحصر بفردی همچون مساحت سطح وافت دی الکتریک بالا وتراکم کم دارد، بمنظور ساخت پوشش های کامپوزیتی جاذب امواج بهره گرفتیم.همچنین در این طرح ما از پلی کریستال های (YBCO) وپلی آنیلین بعنوان پایه برای کامپوزیت پوشش جاذب بهره گرفتیم که باعث بهبود میزان جذب به میزان چشگیری به میزان ۹۵درصد در فرکانس ۱۰گیگاهرتز وبه مقدار ۱۳دسی بل شد .

واژه های کلیدی: *نانو کامپوزیت،جاذب امواج الکترومغناطیسی،ابررسانا،گرافن اکسید،رادارگریز.*

مقدمه

در دنیای پیشرفته امروزه که اکثر فعالیت های بشری توسط ابزار ودستگاه هایی که از امواج الکترومغناطیسی استفاده میکنند،صورت میپذیرد،حمایت از انسان ها وسایر موجودات زنده از مضرات این امواج از اهمیت به سزایی برخوردار شده است. همچنین در صنایع دفاعی به عنوان پوشش هواپیماها ،پهباد ها،موشک ها و... به کار گرفته میشود که موجب جذب امواج رادارها میشود و از ردیابی به وسیله دشمن جلوگیری میکنند .پوششهای جاذب امواج الکترومغناطیسی موادی هستند که امواج الکترومغناطیسی را جذب میکنند و یاانرژی امواجی که به سطح پوشش پرتاب شده است را به قدری کاهش مبدهند که توان بازگشت به منبع موج نداشته باشد.درنتیجه منبع موج قادر به شناسایی جسم هدف نخواهد بود.اما اولین کاربرد های نظامی پوشش های رادار گریز مربوط میشود به پوشش هایی که در جنگ جهانی دوم در آلمان برای پیروسکوپ زیر دریایی استفاده می شدند تا انعکاس رادار با طول موج۲۰سانتی متر که مورد استفاده ی کشورهای متفقین بود را کاهش دهد.آن پوشش رادار گریز، ساختار لایه ای داشت و از ذرات گرافیت یا نیمه رسانا‌های دیگر تشکیل شده بودند که در یک زمینه ی

نویسنده مسئول: morteza.ghorbani.nano@gmail.com

لاستیکی (رزین) نشانده شده بودند و دید درون آب دریا را به طور موثر اما ناقص کاهش می دادند.اما امواج الکترومغناطیسی امواجی هستند که دارای دومولفه الکتریکی ومغناطیسی هستند وپوشش جاذب امواج بایستی هر دو مولفه مغناطیسی والکتریکی را جذب کند.همچنین پوشش جاذب امواج بایستی هر دو مولفه الکتریکی ومغناطیسی را به یکی نسبت جذب کند که به آن اصطلاحا امپدانس گفته میشود .مواد جاذب امواج الکترومغناطیسی انرژی حاصل از میدانهای الکترومغناطیسی را جذب میکند و جذب انرژی به این معنی است که انرژی موج الکترومغناطیسی تبدیل به گرما و یا صورتهای دیگرانرژی که موجب جذب امواج رادارها میشود و از ردیابی به وسیله دشمن جلوگیری میکنند.معمولا ازکامپوزیت های پلیمری برای ساخت پوشش های جاذب امواج استفاده میکنند.زیرا این مواد دارای ویژگی هایی چون وزن کم،کشسانی بالا،مقاومت بالا در برابر خوردگی ومواد شیمیایی و... رادارند واز ای بین پلیمر های رسانا بهترین کاندیدا برای جذب امواج میباشند. زیرا این اوامد به تنهایی خاصیت جذب مولفه الکتریکی امواج الکترومغناطیسی را دارند.از سویی کشف مواد ابررساناباعث تشدید خاصیت جذبی این پلیمر ها شده است وپوشش های جاذب ساخته شده با پلیمر های ابررسانا که یکی از چندین کاربرد صنعتی ابررسانا ها با مقاصد خاص میباشد ،خاصیت جذبی بالایی در سالهای اخیر داشته اند. کامپوزیت($PANI/YBa_2Cu_3O_7$) از جمله پلیمر های ابر رسانای دمای پایین است که ما در این طرح،بااستفاده از مواد تقویت کننده متفاوت، به منظوربهبود ناحیه جذبی و میزان جذب کامپوزیت جاذب امواج از آن بهره گرفتیم .معمولا برای دستیابی به تطبیق امپدانس مناسب،از یک نیمه رسانا،در ساختار کامپوزیت های جاذب استفاده میکنند.اکسید روی که دارای یک گاف گسترده ونیمه رسانای نوع n میباشد از پرکاربرد ترین مواد در ساخت کامپوزیت های جاذب میباشد.در این طرح همانند اغلب پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی از نانو ذرات (Fe_3O_4) استفاده میشود.هنگامی که پوشش جاذب در معرضمیدان مغناطیسی قرارمیگیرد،تاثیر مکانیک کوانتوم باعث میشود که جهت گشتاور های مغناطیسی در حرکت منظم الکترونها در ساختار پوشش های جاذب بطور متناوب تغییر بکند واندازه گشتاور مغناطیسی کل،غیر صفر شود. تغییر جهت گشتاور مغناطیسی در اثر بر هم کنش باموج، منجر به جذب انرژی می شود.امادر این طرح،همچنین به منظور بهبود میزان جذب از موادی چون گرافن اکسید وگرافن کوانتوم دات بهره گرفتیم.نانو مواد گرافنی وکربنی دارای ویژگی های خاصی نظیر: بالایودن استحکام فیزیکی وشیمیایی ودمایی،کشسانی بودن،بالا بودن مساحت سطح،نیمه رسانایی و...میباشند واز جمله موادی هستند که باعث بهبود میزان جذب در نمونه پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی می شوند.در این طرح برای ساخت کامپوزیت پایه ابر رسانا ابتدا،با استفاده ازروش های حرارتی نانو ذرات (YBCO) را سنتز میکنیم.سپس برای سنتز پلی آنیلین ازروش پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی مونومر های آنیلین بهره میبریم در نهایت طی یک روش خاص مخلوط پلی آنیلین و(YBCO) را ترکیب میکنیم .سپس نانو ذرات (Fe_3O_4) را بااستفاده از روش رسوب شیمیایی سنتز میکنیم.گرافن کوانتوم دات از روش هیدروترمال سنتز میشود،. در نهایت نانو ذرات گرافن اکساید وگرافن اکساید کاهش یافته را بااستفاده از گرافیت طبیعی و طبق روش هامر سنتز میکنیم.سپس نانو کامپوزیت نهایی را بااستفاده از ترکیب این موادسنتز شده در محیط پارافنی که عاری از هر گونه خاصیت جذبی می باشد قالب گیری میکنیم.کامپوزیت حاصله باعث جذب بیش از ۹۳ درصدی وباعث بهبود ناحیه جذبی در محدوده فرکانسی باند X میشود. در نهایت این طرح منجر به ساخت یک نانو کامپوزیت جاذب امواج الکترومغناطیسی با یک روش ساده وکم هزینه با قابلیت جذبی بالا با ضخامت کم از پوشش جاذب وجذب در محدوده فرکانسی گسترده تر از نمونه های مشابه می شود که عمدتا به بهبود امپدانس تطبیق واثر هندسی نسبت داده میشود.

بخش تجربی

برای سنتز پوشش های کامپوزیتی جاذب امواج الکترمغناطیسی بر پایه پلیمر ابررسانای($PANI/YBa_2Cu_3O_7$) مواد pani, $BaCo_3$, ZnO,Y_2O_3، همگی از مرک آلمان خریداری شدند .به منظور ساخت پوشش جاذب ابتدا پلی کریستال(YBCO) را سنتز میکنیم.برای همین منظور،ابتدا ۱۱.۲۹ گرم باریم کربنات($BaCO_3$) را ۱۱.۲۹ گرم ایتریم اکساید(YBCO) و۲۳.۸۶ گرم اکسید مس(CuO) مخلوط میکنیم و در دمای ۹۲۵ تا ۹۵۰ درجه سانتی گرادقرار میدهیم.سپس مخلوط را بمدت ۱۸ ساعت در کوره ودر دمای ۹۵۰تا۹۷۵ درجه سانتیگراد حرارت میدهیم.سپس دمای کوره را با سرعت ۱۰۰ درجه در ساعت کاهش میدهیم تا به دمای اتاق برسد.ترکیب حاصله پلی کریستال (YBCO)میباشد(۱).

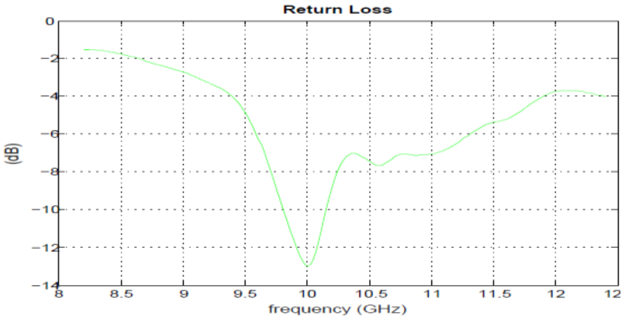
برای سنتز پلی آنیلین از روش اکسایش شیمیایی،در یک بشر مقدار ۲ میلی لیتر آنیلین در ۲۰۰ میلی لیتر اسید هیدروکلرودیک(HCl) یک مولار میریزیم.در یک ظرف مشابه مقدار ۶.۲ گرم پودر آمونیوم پر سولفات را در ۲۰۰ میلی لیتر اسید کلرودیک حل میکنیم.. سپس دوظرف را با هم مخلوط کرده به مدت۴۰ دقیقه در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی قرار میدهیم.سپس پس از رسوب گذاری وسانتریفیوژکردن مخلوط حاصله،ماده را تحت آون در دمای ۴۰ درجه بمدت ۲۴ ساعت خشک می کنیم (۲). برای تهیه پلیمر ابررسانای (PANI/YBCO)،مقدار۵ گرم (YBCO) را با ۵ گرم پلی آنیلین سنتز شده مخلوط میکنیم ودر دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد بمدت۳ ساعت قرار میدهیم.سپس دو گرم پلی ونیل الکل (PVA) را در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل میکنیم و۲الی۴ قره از محلول بدست آمده را به مخلوط پلی آنیلین و(YBCO) می افزاییم.در نهایت مخلوط حاصله را بمدت ۲۰دقیقه در دمای ۱۵۰درجه سانتی گراد قرار میدهیم.ترکیب حاصله پلیمر ابر رسانا میباشد(۳).برای سنتز گرافن اکساید از روش هامر اصلاح شده ۱۱۵، میلی لیتر اسید سولفریک غلیظ را به مخلوطی که از ۵ گرم گرافیت خالص و۲.۵ گرم پتاسیم نیترات تشکیل شده بود و در حمام یخ تحت همزن مغناطیسی قرارداشت، اضافه کردیم.پس از رسیدن دمای مخلوط به صفر درجه سانتیگراد،مقدار۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات را به آرامی وظرف نیم ساعت به مخلوط فوق اضافه کردیم. بصورتی که دمای مخلوط از ۲۰ درجه فراتر نرود.(مرحله حساس). سپس دمای مخلوط را به ۳۵ درجه افزایش دادیم وعمل همزدن را بمدت۷ ساعت ادامه دادیم.سپس مقدار ۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات اضافی را به مخلوط حاصله اضافه میکنیم و عمل همزدن را بمدت ۱۲ ساعت دیگر ادامه میدهیم. پس از رسیدن دمای مخلوط به دمای اتاق، مخلوط حاصله را در مقدار ۶۵۰ میلی لیتر آب مقطر یخ زده، در همزن مغناطیسی قرار میدهیم و هم میزنیم. رنگ مخلوط از سبز لجنی به قهوه ای تیره تغییر میکند.بعد از گذشت نیم ساعت ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد را بصورت قطره قطره به محلول اضافه میکنیم ونیم ساعت دیگر عمل هم زدن ادامه پیدا میکند.محلول حاصله را ۴ بار سانتریفیوژ کرده وبا آب مقطر ویک بار باهیدروکلرودیک ۵ درصد و دو بار دیگر با آب مقطر شستشو میدهیم وبمدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه در آون خشک میکنیم.وبرای کاهیده کردن گرافن اکساید نیز از هیدرازین ۳۵ درصد استفاده میکنیم(۴). حال به منظور تهیه نانو کامپوزیت ابر رسانای جاذب امواج،همه مواد سنتز شده را با نسبت های مختلف مخلوط کردیم و با نسبت (۵۰:۵۰) با پارافین به منظور سهولت در قالب گیری مخلوط کردیم ودر قالب هایی به ابعاد ۱۰.۱۶ * ۲۲.۸۶ میلی متر و ضخامت ۴ میلی متر قالب گیری کردیم وبه منظور آنالیز میزان جذب به بخش آزمایشگاهی فرستادیم.

نتایج و بحث

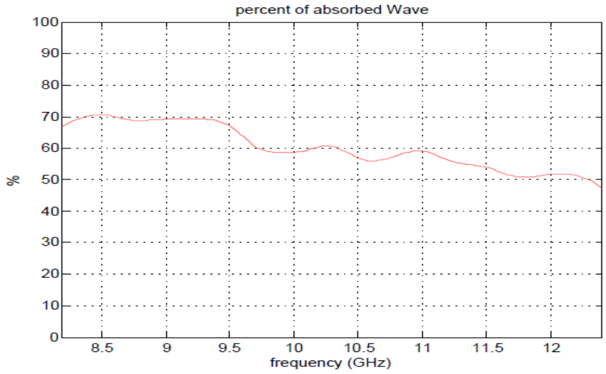
به منظور ساخت پوشش های جاذب به میزان 0.390 گرم از(YBCO/PANI) و ۰.۲۶۰ گرم گرافن اکسید،۰.۱۳۰ گرم اکسید روی،۰.۱۰۰گرم (Fe3O4)،را در دمای اتاق باهم مخلوط کردیم. سپس مخلوط حاصله را به میزان برابر با پارافین مخلوط کره وقالب گیری کردیم.نتایج آزمایشگاهی از جذب ۹۵درصدی به میزان ۱۳ دسی بل در فرکانس ۱۰ گیگا هرتز

وجذب بالای ۸۰ درصدر محدوده ۹.۷ تا ۱۱ گیگا هرتز این نمونه را نشان میدهدش(شکل ۱و۲). حال به منظور درک صحیح تاثیر گرافن اکسید و YBCO در پوشش جاذب،این مواد رااز نمونه حذف کردیم ونمونه های ساخته شده را جهت آنالیز جذب به بخش آزمایشگاهی فرستادیم. باحذف(YBCO) از نمونه اولیه مشاهده کردیم که میزان جذب نمونه به میزان ۳۰ درصد در فرکانسهای (۱۱-۹.۷) کاهش یافت.ولی در فرکانس های اولیه باند (۹.۷-۸)افزایش ۴۰درصدی میزان جذب را داریم(شکل۳و۴).باحذف گرافن اکسید از نمونه اولیه مشاهده گردید که میزان جذب نانو کامپوزیت به میزان ۴۵ درصد در تمامی فرکانس ها کاهش یافته است(شکل۵و۶) .

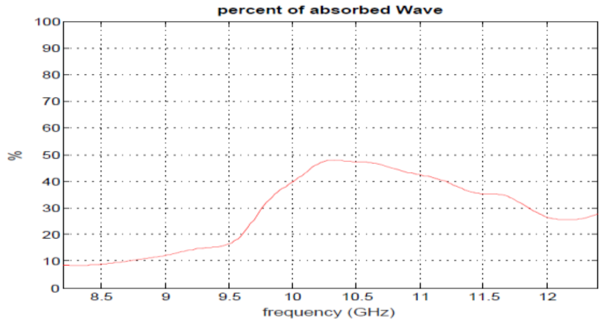
شکل ۱- درصد جذب کامپوزیت(PANI/YBCo /GO/ZnO/Fe3O4

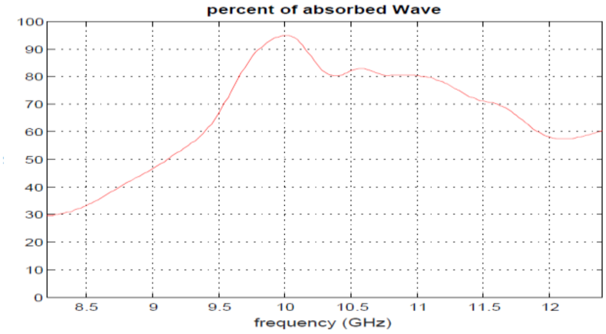


شکل ۲- میزان جذب کامپوزیت(PANI /YBCO/GO/ZnO/Fe3O4)

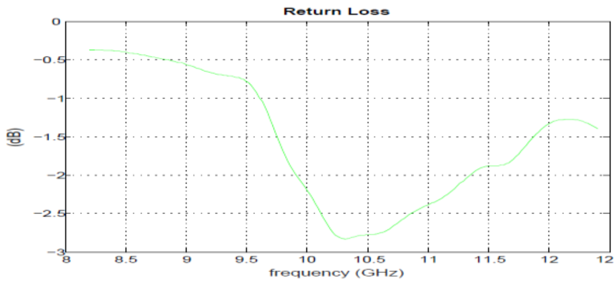


شکل ۳- میزان جذب کامپوزیت(PANI /GO/ZnO/Fe3O4)

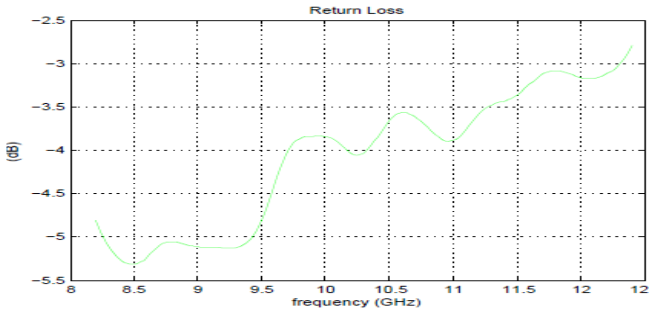




شکل٤- میزان جذب کامپوزیت(PANI /GO/ZnO/Fe3O4)



شکل ٥- درصد جذب کامپوزیت(PANI/YBCo /ZnO/Fe3O4)



شکل ٦- میزان جذب کامپوزیت(PANI/YBCo /ZnO/Fe3O4)

نتیجه‌گیری

براساس آنالیز های انجام گرفته کامپوزیت ابررسانای(PANI/YBCo /GO/ZnO/Fe3O4)بیشترین جذب به میزان۱۳ دسی بل و۹۵درصد در فرکانس ۱۰ گیگا هرتزوجذب بالای ۸۰ درصد در سایر فرکانس های باند(۱۱-۹.۷)گیگاهرتز را از خود نشان داد.

تقدیر و تشکر

ازاساتید گرامی آقای دکتر احمدی زاده وآقای دکتر کشی پور کمال تشکر وقدر دانی را دارم.

منابع

[1] Xu, X. L., et al. "Synthesis of nanoscale superconducting YBCO by a novel technique." Physica C: Superconductivity371.2(2002): 129-132.
[2] Gospodinova, N., P. Mokreva, and L. Terlemezyan. "Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous medium without addedacids." Polymer 34.11 (1993): 2438-2439.
[3] Balamanigandan, B., et al. "Study of superconductive behavior on YBa2Cu3O7/polyaniline composite." Int. J. Sci.
Eng. Appl. Sci 1 (2015): 168-180.
[4] Zhu, Yanwu, et al. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications."
Advanced materials 22.35 (2010): 3906-3924.

Electromagnetic absorbent nano composite coating based on graphene oxide and superconducting polymer (YBCO / PANI)

Morteza ghorbani[a*], **yadollah ahmadizadeh**[b],**sepideh pakniakan**[a],**sajjad keshi pour**[a]

[a]* *Department of Nano technology, Urmia University, Urmia*

[b]*Department of Physics, Shahid Sattari University of Science and Technology,Tehran*

Abstract*:*

Our goal in this project is to create an electromagnetic absorption coating with maximum absorbing in(8-12) GHz. Electromagnetic waves are great importance in the world. Because most human activities are done with tools that work with these waves, and as a result, the protection of humans and other living organisms from the harmful effects of these waves has been a major challenge for scientists in this field. Based on, in this plan, we use Graphene oxide which have unique features such as: high surface area, high dielectric and low density, for the production of absorbent composite coatings. We also use poly-crystals (YBCO) and poly aniline as a base for composite Absorbent coating, which improves absorbance by more than 95% in frequency is 10 GHz and amounts to 13 dB.

Keywords: Nanocomposite ;electromagnetic wave absorbent ;superconductor ;graphene oxide, Radar escape

---

*Corresponding author: morteza.ghorbani.nano@gmail.com

سنتز،شناسایی و بررسی عملکرد نانو کامپوزیت جاذب امواج الکترومغناطیسی برپایه نانو مواد گرافن وکربنی وپلیمر پلی آنیلین

مرتضی قربانی*[۱]، سپیده پاک نیاکان[۱]، حسن صدقی[۳]،سجاد کشی پور[۱]

۱- پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه ، ارومیه.
۲- گروه فیزیک، دانشگاه ارومیه، ارومیه.

.

چکیده

پوشش های محافظتی جاذب امواج الکترومغناطیسی با کارایی بالا، به منظور حفاظت از ابزار آلات، دستگاه ها وموجوادات زنده در برابر امواج الکترومغناطیسی مخرب، در دنیای مدرن کنونی، که اغلب فعالیت های بشر توسط این امواج صورت می‌پذیرد، نیازمند توسعه می‌باشد. در این طرح، ما بااستفاده از نانوصفحات گرافن اکسید و پلیمر رسانای پلی آنیلین وترکیب این مواد با نیمه رساناهای نوع n ، نظیر اکسید روی و نیمه رساناهای نوع p ، نظیر اکسید مس، پوشش نانوکامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیسی را ، با جذب در محدوده فرکانسی باند ایکس(۱۲.۴-۸گیگاهرتز)، سنتز کردیم. گرافن اکسید های بکار گرفته شده به منظور مطالعه دقیق اندازه تحت آنالیز میکروسکوب الکترونی انتقالی(TEM) قرار گرفت ونشان داده شد که صفحات گرافنی دارای ابعادی درحدود۲۰۰نانو متر می‌باشند. نتایج آنالیز های جذب این نانوکامپوزیت ها، جذب بالای ۹۶درصدی به میزان بیش از ۱۶ دسی بل در برخی فرکانس های باند رادیویی را نشان داد که عمدتا به امپدانس تطبیق بالای نانوکامپوزیت سنتز شده مربوط می‌شود.

واژه های کلیدی:*نانو کامپوزیت، جاذب امواج الکترومغناطیسی، نانو ذرات، گرافن،کربن، پلی آنیلین.*

مقدمه

اگر چه تجهیزات الکتریکی زندگی ما را راحت تر می کند، اما تابش مداوم امواج الکترومغناطیسی باعث توسعه آلودگی های این امواج وهمچنین آسیب رسیدن به محیط زیست، انسان ها وابزارآلاتی که در معرض این امواج هستند، شده‌است. بنابراین، نیاز به حفاظت از مردم یا دستگاه ها از آسیب این امواج و از سویی برای مخفی نگه داشتن ادوات از آشکار سازی توسط ابزار های دیگر بویژه در مقاصد نظامی به چالشی برای دانشمندان تبدیل شده است(۱). پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی بایستی ویژگی هایی نظیر: جذب امواج به میزان بیشتر وبا درصد جذب بالا، انجام دادن عمل جذب در ناحیه فرکانسی گسترده، قابلیت چند کاربردی بودن، ثبات وپایداری شیمیایی ومکانیکی وحرارتی برای کاربرد در مقاصد مختلف، سبک بودن، قابلیت انعطاف پذیر بودن، ارزان بودن وقابلیت ساخت راحت داشتن و... را دارا باشند(۲). تا به امروز تلاش های زیادی برای طراحی مواد مختلف صورت گرفته است. با پیشرفت هایی که در علوم نانو صورت گرفته است، دانشمندان این عرصه پوشش های کامپوزیتی جالبی را بویسله برخی مواد نانویی ساخته اندکه توان جذبی بالایی را از خود نشان داده

* نویسنده مسئول:. Morteza.ghorbani.nano@gmail.com

است. یکی از این موادگرافن ومشتقات آن می‌باشد.گرافن، شکل جدید کریستالی کربن که شامل یک ورق پیوسته دوبعدی sp2 است، به علت ویژگی های خاص ومنحصربفردش توجه زیادی را به خود جلب کرده است ودر ساخت پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. حضور گرافن در بهبود مقدار تطبیق امپدانس تاثیر مناسب میگذارد(۳). معمولا پوشش های مختلفی از جاذب های امواج به منظور کاربرد های مختلف مورد استفاده قرارمی-گیرند.کامپوزیت‌ها، بعلت ویژگی های خاص وتوانایی های متعددی که دارند، بیشترین سهم از این پوشش ها را دارند.کامپوزیت های پلیمری که اغلب از پلیمر های رسانا تشکیل میشوند، بتنهایی توان جذب مولفه الکتریکی امواج الکترومغناطیسی را دارا می‌باشند. پلی آنیلین، پلی پیرون، پلی تیوفن و... از جمله پلیمرهای رسانا می‌باشند که در کامپوزیت های جاذب امواج مورد استفاده قرار گرفته‌اند(۴). معمولا به منظور جذب مولفه مغناطیسی امواج الکترومغناطیسی از فریت ها استفاده می‌شود. در این طرح، ما به منظور ساخت پوشش نانو کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیسی بر پایه پلی آنیلین، از مواد گرافن اکسید وپلی آنیلین وبرخی مواد نیمه رسانا نظیر اکسید روی واکسید مس که توانایی بهبود تطبیق امپدانس را دارا می‌باشند، بهره گرفتیم وبه منظور مطالعه تاثیر این مواد، آنالیز های جذب گرفته شد. که نتایج حاکی از جذب۹۸درصدی امواج توسط این امواج می‌باشد.

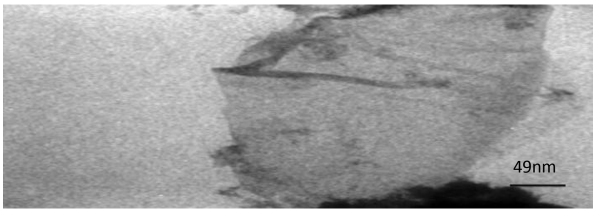
بخش تجربی

به منظور سنتز پوشش نانو کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیسی مواد اکسید روی، اکسید مس، پتاسیم نیترات، پتاسیم پر منگنات، سولفریک اسید،گرافیت خاصل ومونو مر های آنیلین همگی از مرک آلمان خریداری شدند. برای سنتز گرافن اکساید از روش هامر اصلاح شده استفاده‌شد. بر همین اساس، ۱۱۵ میلی لیتر اسید سولفریک غلیظ، به مخلوطی که از ۵ گرم گرافیت خالص و۲.۵ گرم پتاسیم نیترات تشکیل شده بود و در حمام یخ تحت همزن مغناطیسی قرارداشت، اضافه گردید. پس از رسیدن دمای مخلوط به صفر درجه سانتیگراد، مقدار۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات، به آرامی وظرف نیم ساعت به مخلوط فوق اضافه شد. بصورتی که دمای مخلوط از ۲۰ درجه فراتر نرود.(مرحله حساس). سپس دمای مخلوط، به ۳۵ درجه افزایش داده‌شد وعمل همزدن، بمدت۷ ساعت ادامه داده‌شد. سپس مقدار ۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات اضافی، به مخلوط حاصله، اضافه گردید و عمل همزدن، بمدت ۱۲ ساعت دیگر ادامه داده-شد. پس از رسیدن دمای مخلوط، به دمای اتاق، مخلوط حاصله در مقدار ۶۵۰ میلی لیتر آب مقطر یخ زده، در همزن مغناطیسی قرار داده‌شد و هم زده‌شد. رنگ مخلوط از سبز لجنی به قهوه ای تیره تغییر کرد. بعد از گذشت نیم ساعت ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد، بصورت قطره قطره به محلول اضافه گشت ونیم ساعت دیگر عمل هم زدن ادامه پیدا کرد. محلول حاصله، ۴ بار سانتریفیوژ کرده وبا آب مقطر ویک بار باهیدروکلرودیک ۵ درصد و دو بار دیگر با آب مقطر شستشو داده‌شد وبمدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه در آون خشک شد(۵). برای سنتز پلی آنیلین از روش اکسایش شیمیایی بهره گرفته‌شد. بر همین اساس دردمای اتاق، در یک بشر مقدار ۲ میلی لیتر آنیلین در ۲۰۰ میلی لیتر اسید هیدروکلرودیک(HCl) یک مولار ریخته‌شد. در یک ظرف مشابه، مقدار ۶.۲ گرم پودر آمونیوم پر سولفات، در ۲۰۰ میلی لیتر اسید کلرودیک حل گردید. سپس دوظرف را با هم مخلوط کرده به مدت۴۰ دقیقه در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی قرار داده‌شد. سپس پس از رسوب گذاری وسانتریفیوژکردن مخلوط حاصله، ماده حاصله، تحت آون در دمای ۴۰ درجه بمدت ۲۴ ساعت خشک گردید(۶). برای سنتز گرافن کوانتوم دات، ابتدا ۲گرم سیتریک اسید، در کوره ودر دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد بمدت ۲۰ دقیقه حرارت داده‌شد. پودر سفید رنگ به مایع نارنجی رنگ تبدیل گشت. سپس ۳۰ میلی لیتر استون، به مایع حاصله، افوده-شد ودر نهایت ۱۰ میلی لیتر محلول NaOH غلیظ، به محلول حاصله، اضافه شد ومحلول حاصله به یک محلول دو فازه

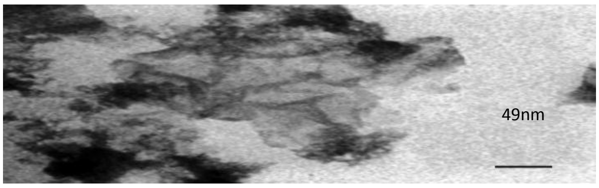
تبدیل گشت. فاز ته نشین، همان ذرات گرافن کوانتوم دات می باشد (۷).

نتایج و بحث

صفحات گرافنی سنتز شده به منظور مطالعه اندازه صفحات تحت آنالیز میکروسکوب الکترونی انتقالی(TEM) قرار گرفت. نتایج آنالیز از اندازه ۲۰۰نانو متری صفحات گرافن سنتز شده خبر می‌دهد(شکل ۱.آوب).

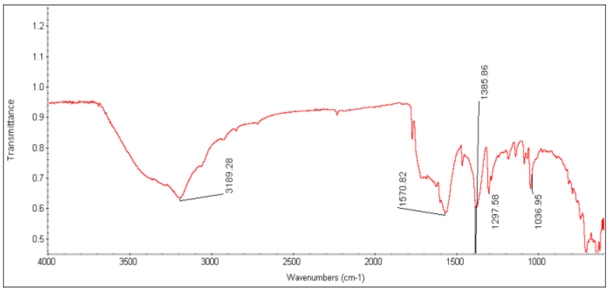


شکل ۱آ.آنالیز (TEM)صفحات گرافنی سنتز شده



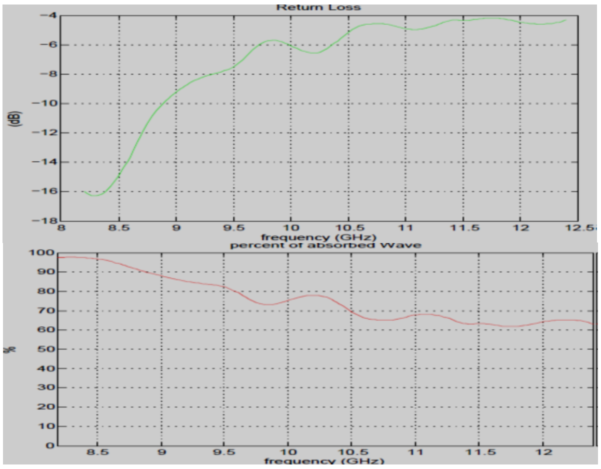
شکل اب. آنالیز (TEM)صفحات گرافنی سنتز شده

همچنین به منظور مطالعه وجودگروه های عاملی در گرافن اکسید سنتز شده، آنالیز طیف(IR) انجام گرفت. وجودپیک ($1570\ cm^{-1}$) موجود در این آنالیز مربوط می‌شود به گروه (آروماتیک)، پیک ($1297.58\ cm^{-1}$) مربوط به(epoxy C–O)، پیک (1036.95 cm^{-1}) مربوط به گروه های عاملی(alkoxy C–O) وپیک ($3189\ cm^{-1}$) مربوط به گروه عاملی (hydroxyl –OH)که در(شکل ۲)آمده است.



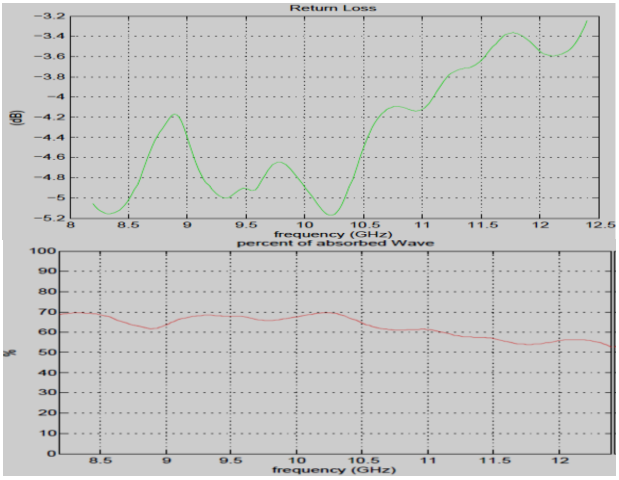
شکل۲.طیف (IR)گرافن اکسید سنتز شده

به منظور ساخت پوشش های جاذب، به میزان ۰.۳۹۰گرم از پلی آنیلین و ۰.۲۰۰ گرم گرافن اکسید،۰.۱۳۰ گرم اکسید روی ۰.۱۰۰، گرم (Fe_3O_4) ،۰.۱۷۰ گرم اکسید مس، در دمای اتاق باهم مخلوط گردید. سپس مخلوط حاصله را به میزان برابر با پارافین مخلوط کرده وقالب گیری شد. نتایج آزمایشگاهی از جذب بیش از ۸۰ درصد در بازه فرکانسی(۹.۶-۸)گیگاهرتز که در بهترین نقطه جذبی با۹۸درصد، به مقدار ۱۶.۳دسی بل این نمونه را نشان می‌دهد(شکل۳).



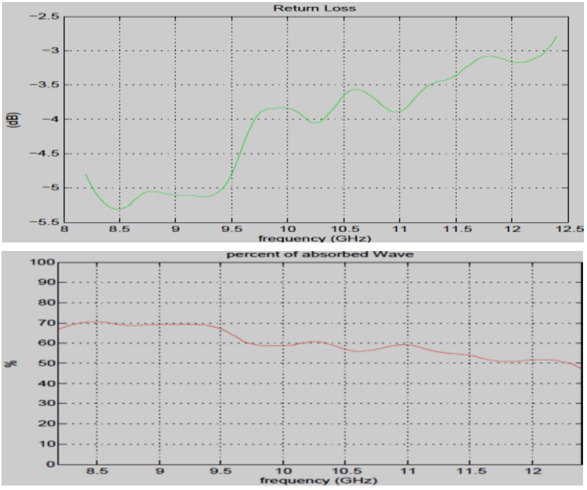
شکل۳.درصد ومیزان جذب کامپوزیت ($Pani/GO/ZnO/CuO/Fe_3O_4$)

سپس به منظور درک صحیح تاثیر مواد بکار رفته در پوشش جاذب، برخی از مواد را از نمونه حذف ویا اضافه کردیم ونمونه های ساخته شده را جهت آنالیز جذب به بخش آزمایشگاهی فرستاده‌شد. بر همین اساس، با حذف گرافن اکسید از نمونه اولیه مشاهده شد که میزان جذب نمونه کاهش یافت، بگونه ای که در بهترین نقطه جذبی، به میزان ۷۰ درصد کاهش یافت که نسبت به نمونه اولیه، مقدار۱۰دسی بل کاهش یافته است (شکل۴).



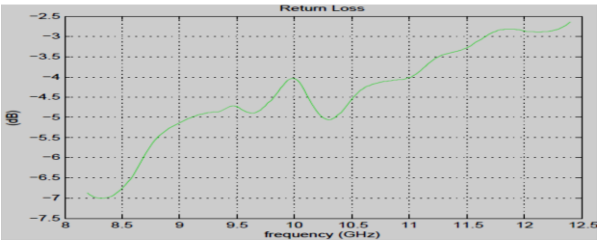
شکل٤.درصد ومیزان جذب کامپوزیت(Pani/ZnO/CuO)

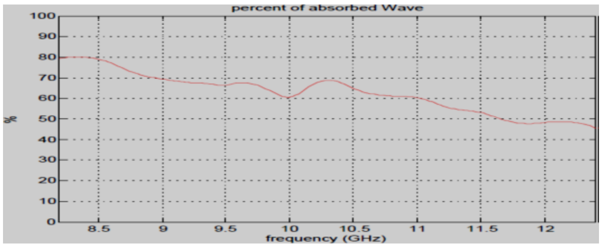
در این مرحله، اکسید مس، از نمونه اولیه حذف شد. نتایج آنالیز، حاکی از کاهش مشهود میزان جذب بود، بگونه ای که در بهترین نقطه جذبی، جذب ۵.۲ دسی بلی به میزان ۷۰درصداین کامپوزیت را نشان می‌دهد(شکل۵).



شکل٥.درصد ومیزان جذب کامپوزیت($Pani/GO/ZnO/Fe_3O_4$)

در آخرین مرحله، گرافن کوانتوم دات سنتز شده، به مقدار ۰.۲۰۰گرم به نمونه کامپوزیت اولیه افزوده‌شد. نتایج آنالیز، نشانگر کاهش در میزان جذب می‌باشد، بگونه ای که در بهترین نقطه جذبی، جذب ۷دسی بلی به میزان ۸۰درصد راشاهد هستیم(شکل۶).





شکل٦.درصد ومیزان جذب کامپوزیت
($Pani/GO/GQDs/ZnO/CuO/Fe_3O_4$)

نتیجه‌گیری

براساس آنالیز های انجام گرفته پوشش ابررسانای جاذب امواج ($Pani/GO/ZnO/CuO/Fe_3O_4$) با جذب۹۸درصدی به میزان ۱۶.۳دسی بل در فرکانس ۸ گیگاهرتز و جذب بالای ۸۰ درصد در محدوده فرکانسی(۶.۹-۸)گیگاهرتز، که نشانگر گستردگی ناحیه فرکانسی جذب نانو پوشش جاذب امواج می‌باشد، بعنوان بهترین پوشش کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیسی این طرح می‌باشد.

تقدیر وتشکر

از راهنمایی ها وکمک های شایان اساتید محترم، آقای دکتر صدقی وآقای دکتر کشی پور که در انجام این طرح مارا یاری نمودند، تقدیر وتشکر می‌نماییم.

منابع

[1]Huo, J., Wang, L., & Yu, H. (2009). Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption. Journal of materials science, 44(15), 3917-3927.

[2] Li, N., Huang, Y., Du, F., He, X., Lin, X., Gao, H., ... & Eklund, P. C. (2006). Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. *Nano letters*, 6(6), 1141-1145.

[3] Yu, H., Wang, T., Wen, B., Lu, M., Xu, Z., Zhu, C., ... & Cao, M. (2012). Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic

absorption properties. Journal of Materials Chemistry, 22(40), 21679-21685.

[4] Al-Saleh, M. H., & Sundararaj, U. (2009). Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. Carbon, 47(7), 1738-1746.

[5] Zhu, Yanwu, et al. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications." Advanced materials 22.35 (2010): 3906-3924.

[6] Gospodinova, N., P. Mokreva, and L. Terlemezyan. "Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous medium without added acids." Polymer 34.11 (1993): 2438-2439.

[7] Wang, Shujun, et al. "Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence." Carbon 82 (2015): 304-313.

Synthesis, characterization and application study of electromagnetic wave absorbent nano composite based on Graphene and carbon nanoparticles and poly aniline

Morteza Ghorbani* [a], **Sepideh Pakniakan** [b], **Hasan Sedghi**[a], **Sajjad Keshipour** [a]

[a] *Department of Nano technology, Urmia University, Urmia*

[b]*Department of Physics, Urmia University, Urmia,*

Abstract

High-performance protective coatings of electromagnetic waves absorbent, in order to protect the humans, machines and devices against destructive electromagnetic waves, in the today's modern world, which most human activities are done by these waves, require development. In this project We used graphene oxide nano sheets and conductive polymer (poly-aniline) and combine these materials with n-type semiconductors, such as zinc oxide(ZnO) and p-type semiconductors, such as copper oxide(CuO), electromagnetic absorption nanocomposites coating, by absorbing in the x-band frequency range (12.4 -8 GHz) synthesized. The synthesized and used graphene oxides In order to study the size of these particles, they were analyzed by a Transmission Electron Microscope (TEM) and the results of the analysis showed that the size of these sheets are about 200 nanometres. The results of the absorption analysis of these nanocomposites was shown the absorption was 98% at 16 dB in the best frequency point in the X- band Which is mainly related to the high matching impedance of synthesized nanocomposites.

Keywords; Nano composite; Electromagnetic wave absorbent; Nano Particles; Graphene; Carbon; Poly aniline.

*Corresponding author: Morteza.ghorbani.nano@gmail.com

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

پوشش نانو جاذب امواج الکترومغناطیسی بوسیله نانو ذرات گرافنی و کربنی وپلی کریستال ابررسانای (YBCO)

مرتضی قربانی بلوک آباد[*,1]،یداله احمدی زاده[2]، سپیده پاک نیاکان[1]،حسن صدقی[3]،سجاد کشی پور[1]

۱- پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه ، ارومیه.
۲- دانشکده فیزیک،دانشگاه علوم وفنون هوایی شهید ستاری،تهران.
۳- گروه فیزیک، دانشگاه ارومیه، ارومیه

چکیده

امواج الکترومغناطیسی نقش عمده ای در انجام فعالیت ها در دنیای مدرن امروزه را برعهده دارد. اما گاهی آثار مخرب این امواج باعث اثر نامناسب بر موجودات زنده ودستگاه هایی می‌شود که در معرض این امواج قرار دارند. علاوه بر این، در فعالیت های نظامی،گاهی از پوشش های جاذب امواج به منظور دور ماندن از دستگاه های دشمن، استفاده می‌شود. به همین دلایل نیاز برای ساخت پوشش های جاذب این امواج روز به روز گسترش پیدا میکند. در این مقاله، مابا روش های ساده وارزان پوشش جاذب امواجی را معرفی می‌کنیم که دارای جذبی بالا در محدوده فرکانسی باند ایکس که اغلب فعالیت های شناسایی، رادیویی و نظامی در این محدوده فرکانسی انجام می‌پذیرد رااز خود نشان می‌دهد. در این پوشش از مواد گرافن کوانتوم دات که بعلت ویژگی های منحصر به فرد در سالهای اخیر توجه دانشمندان علوم مختلف را به خود جلب کرده است وپتانسیل بالایی در انجام فعالیت ها مختلف نظیر فعالبت های جذبی را دارا می‌باشد و همچنین پلی کریستال های ابررسانای ($YBa_2Cu_3O_7$)،که از جمله مواد بهبود دهنده میزان جذب وگستردگی بازه فرکانسی جذب پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی می‌شود، بهره گرفتیم. نتایج آنالیز های جذبی، جذب بالای ۹۰درصدی در برخی از فرکانس های محدوده باند ایکس را نشان می‌دهد که نشانگر تاثیر مناسب مواد بکار رفته در ساختار جاذب امواج می‌باشد.

واژه های کلیدی:نانو ذرات،جاذب امواج الکترومغناطیس ،پلی کریستال،گرافن کوانتوم دات،ابررسانای ($YBa_2Cu_3O_7$) .

مقدمه

پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی به طور خاص بگونه ای طراحی شده است که می تواند انعکاس یا انتقال تابش الکترومغناطیسی را مهار کند. معمولا برای ساخت پوشش های جاذب از مواد دی الکتریک و همچنین فلزات با فواصل معین برای جذب امواج بهره می‌گیرند. فرکانس های جذب خاص، ضخامت، ترتیب قطعات بکار رفته در ساختار پوشش جاذب و پیکربندی مواد نیز، قابلیت ها و کاربردهای پوشش ساخته شده را تعیین می‌کنند. علاوه بر این، محققان به امید بهبود عملکرد و تنوع برنامه های کاربردی، در حال مطالعه برروی مواد پیشرفته مانند متامتریال ها هستند. به طور کلی، دو نوع جذب وجود دارد: جذب تشدید کننده و جذب باند پهن. جذب رزونانس به دلیل رزونانس مورد نظر ماده در یک طول موج خاص وابسته به فرکانس است. انواع مختلف جذب کننده های

نویسنده مسئول: * morteza.ghorbani.nano@gmail.com

رزونانس عبارتند از: صفحه نمایش سالیسبوری، جذب ژومان، لایه دلنباخ و جذب کننده های آنالوگ مدار (CA). از سویی در سال های اخیر، با پیشرفت های گسترده ای که در علوم جدید همچون نانو صورت گرفته است، دانشمندان در تمام جهان، بعلت پتانسیل های موجود در این صنعت، بدنبال ساخت پوشش های جاذب بوسیله مواد دراین ابعاد بوده اند. یکی از این مواد گرافن کوانتوم دات ها بوده است. نقاط گرافن کوانتومی (GQDs) یک تا ده ها لایه گرافن می‌باشد که دارای ابعادی کمتر از ۳۰ نانو متر می‌باشدکه به علت ویژگی های استثنایی آن مانند سمیت کم، فوتولومینسانس پایدار، ثبات شیمیایی و اثر محرمانگی کوانتومی، به عنوان یک از مواد جدید برای کاربردهای بیولوژیکی، اپتیکی، انرژی و محیط زیست در نظر گرفته می شوند. پوشش های جاذب باید دارای ویژگی هایی نظیر ضخامت کم، جذب بالا، بالا بودن گستره فرکانسی یی که عمل جذب در آن رخ می‌دهد وامپدانس تطبیق مناسب و... باشد که هر یک به نوبه خود دارای اهمیت بسزایی می‌باشد. معمولا در ساختار پوشش های جاذب از مواد متفاوتی به منظوردستیابی به امپدانس مناسب بهره گرفته می‌شود. زیرا هر چه پوشش جاذب توان جذب هردومولفه الکتریکی ومغناطیسی بالایی داشته باشد،دجاذب مناسبتری خواهد بود. در این طرح علاوه بر مواد گرافنی نظیر گرافن اکسید وگرافن کوانتوم دات ها در ساختار پوشش جاذب، از مواد ابررسانای دمای پایین نظیر ($YBa_2Cu_3O_7$)یا همان (YBCO)نیز استفاده کردیم. YBCO اولین ماده ای است که خاصیت ابررسانایی را در دمای درحدود۷۷ درجه کلوین از خود نشان داده است. این ماده که از ترکیب فلزات کربنات دار نظیر باریوم کربنات بدست می‌آید در سالهای اخیر توجه فراوانی را به خود جلب کرده است. روش سنتز وسایز این ذرات در ساختار هایی که در آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند، بسیار مهم می‌باشد. در این ماده تعداد انم های اکسیژن موجود درساختار نقش اصلی را بازی میکند وساختار کریستالی متفاوتی را می‌تواند ایجاد کند. زمانی که ساختار این ماده تتراگونال می باشد،دخاصیت ابررسانایی از خود نمیتواند نشان دهد وزمانی که ساختار کریستالی بصورت اورتورومبیک می‌شود دارای خاصیت ابررسانایی میشود(۴). در این طرح، درنهایت، نانو ذرات گرافن اکساید را بااستفاده از گرافیت طبیعی، طبق روش هامر وگرافن کوانتوم دات ها را با استفاده از روش سولوترمال از سیتریک اسید و (YBCO) را با استفاده از روش حرارتی از مواد کربنات دار واکسید ایتریوم، سنتز شد. سپس پوشش نهایی را بااستفاده از ترکیب این موادسنتز شده در محیط پارافنی که عاری از هر گونه خاصیت جذبی می‌باشد، قالب گیری گشت. در نهایت این طرح منجر به ساخت یک نانو پوشش جاذب امواج الکترومغناطیسی با یک روش ساده وکم هزینه با قابلیت جذبی بالا با ضخامت کم از پوشش جاذب وجذب در محدوده فرکانسی گسترده تر از نمونه های مشابه می شود که عمدتا به بهبود امپدانس تطبیق واثر هندسی نسبت داده می‌شود.

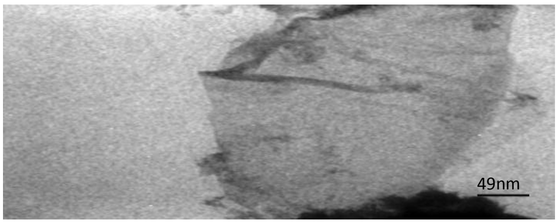
بخش تجربی

برای سنتز پوشش جاذب امواج الکترمغناطیسی بوسیله پلی کریستال ابررسانای(*YBCO*)، Y_2O_3، $BaCo_3$، CuO , همگی از مرک آلمان خریداری شدند .به منظور ساخت پوشش جاذب، ابتدا پلی کریستال (YBCO) سنتز شد. برای همین منظور، ابتدا ۱۱.۲۹ گرم باریم کربنات ($BaCO_3$) را ۱۱.۲۹ گرم ایتریم اکساید(Y_2O_3) و۲۳.۸۶ گرم اکسید مس(CuO) مخلوط گشت و در دمای ۹۲۵ تا ۹۵۰ درجه سانتی گراد به منظور تشکیل ساختار اولیه ($YBa_2Cu_3O_6$) قرار دادهشد. سپس برای از بین بردن کربن از ترکیب حاصله، مخلوط رات بمدت ۱۸ ساعت در کوره ودر دمای

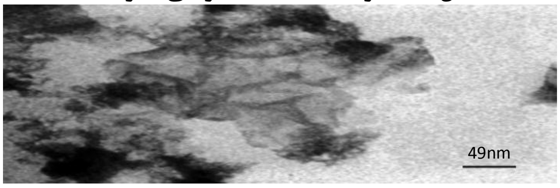
۹۵۰تا۹۷۵ درجه سانتیگراد حرارت داده‌شد. سپس دمای کوره را با سرعت ۱۰۰ درجه در ساعت کاهش داده‌شد تا به دمای اتاق برسد. ترکیب حاصله پلی کریستال (YBCO) بود(۱). برای سنتز گرافن اکساید از روش هامر اصلاح شده بهره گرفته‌شد. بر همین اساس، ۱۱۵ میلی لیتر اسید سولفریک غلیظ را به مخلوطی که از ۵ گرم گرافیت خالص و۲.۵ گرم پتاسیم نیترات تشکیل شده بود و در حمام یخ تحت همزن مغناطیسی قرارداشت، اضافه شد. پس از رسیدن دمای مخلوط به صفر درجه سانتیگراد، مقدار۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات را به آرامی وظرف نیم ساعت به مخلوط فوق اضافه گردید. بصورتی که دمای مخلوط از ۲۰ درجه فراتر نرود. (مرحله حساس). سپس دمای مخلوط را به ۳۵ درجه افزایش داده‌شد وعمل همزدن، بمدت۷ ساعت ادامه داده-شد. سپس مقدار ۱۵ گرم پتاسیم پر منگنات اضافی به مخلوط حاصله اضافه گشت و عمل همزدن، بمدت ۱۲ ساعت دیگر ادامه داده‌شد. پس از رسیدن دمای مخلوط به دمای اتاق، سپس مخلوط حاصله، در مقدار ۶۵۰ میلی لیتر آب مقطر یخ زده، در همزن مغناطیسی قرار داده‌شد و هم زده‌شد. رنگ مخلوط از سبز لجنی به قهوه ای تیره تغییر کرد. بعد از گذشت نیم ساعت ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد، بصورت قطره قطره به محلول اضافه گردید ونیم ساعت دیگر عمل هم زدن ادامه پیدا کرد. محلول حاصله، بعد از۴ بار سانتریفیوژ کردن، یک بار باهیدروکلرودیک ۵ درصد و دو بار دیگر با آب مقطر، شستشو داده‌شد وبمدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه در آون خشک شد(۲). برای سنتز گرافن کوانتوم دات، ابتدا ۲گرم سیتریک اسید در کوره ودر دمای ۲۰۰ درجه سانتی گرادبمدت ۲۰ دقیقه حرارت داده شد .پودر سفید رنگ به مایع نارنجی رنگ، تبدیل گردید .سپس ۳۰ میلی لیتر استون به مایع حاصله اضافه شد ودر نهایت ۱۰ میلی لیتر محلول NaOH غلیظ به محلول حاصله اضافه گشت ومحلول حاصله به یک محلول دو فازه تبدیل شد .فاز ته نشین همان ذرات گرافن کوانتوم دات می باشد (۳). حال به منظور تهیه نانو پوشش ابر رسانای جاذب امواج، همه مواد سنتز شده را با نسبت های مختلف وخاص مخلوط گردید و با نسبت (۵۰:۵۰) با پارافین، به منظور سهولت در قالب گیری مخلوط و در قالب هایی به ابعاد ۱۰.۱۶ * ۲۲.۸۶ میلی متر و ضخامت ۴ میلی متر قالب گیری شد وبه منظور آنالیز میزان جذب به بخش آزمایشگاهی فرستاده‌شد.

نتایج وبحث

صفحات گرافنی سنتز شده به منظور مطالعه اندازه صفحات تحت آنالیز میکروسکوب الکترونی انتقالی(TEM)قرار گرفت.نتایج آنالیز از اندازه ۲۰۰نانو متری صفحات گرافن سنتز شده خبر میدهد(شکل ۱.آوب).

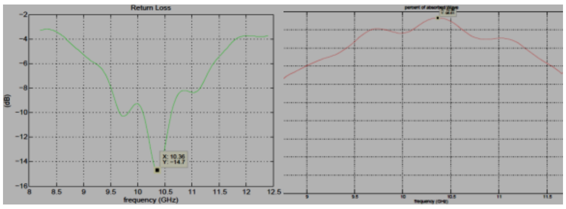


شکل ۱آ.آنالیز (TEM)صفحات گرافنی سنتز شده



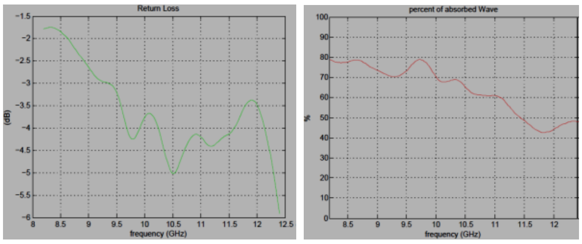
شکل ۱ب. آنالیز (TEM)صفحات گرافنی سنتز شده

به منظور ساخت پوشش های جاذب به میزان ۰.۴۰۰گرم از(YBCO) و ۰.۴۸۵ گرم گرافن کوانتوم دات،در دمای اتاق باهم مخلوط گردید. سپس مخلوط حاصله، به میزان برابر با پارافین مخلوط کرده وقالب گیری شد. نتایج آزمایشگاهی از جذب ۹۶.۶۱ درصدی، به میزان ۱۴.۷ دسی بل در فرکانس ۱۰.۳۶ گیگا هرتز وجذب بالای ۸۰ درصدر محدوده ۹.۴ تا ۱۱.۴ گیگا هرتز این نمونه را نشان می‌دهد(شکل ۲).



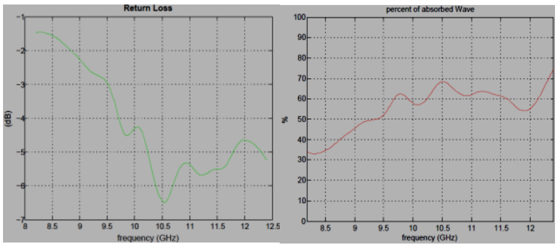
شکل۲:میزان ودرصد جذب پوشش جاذب (YBCO/GQDs)

حال به منظور درک صحیح تاثیر مواد بکار رفته در پوشش جاذب، برخی از مواد رااز نمونه حذف ومواد دیگری که در نمونه های مشابه باعث بهبود عملکرد پوشش های جاذب امواج الکترومغناطیسی می‌شوند، به پوشش اضافه شد ونمونه های ساخته شده، جهت آنالیز جذب به بخش آزمایشگاهی فرستاده‌شد .بر همین اساس، با حذف (YBCO) از نمونه اولیه مشاهده شد که میزان جذب نمونه کاهش یافت. بگونه ای که در بهترین نقاط فرکانسی جذب به مقدار، ۶.۷ دسی بل درفرکانس های ۸.۲ و۸.۷ و ۹.۲گیگا هرتز، رسید (شکل۳).



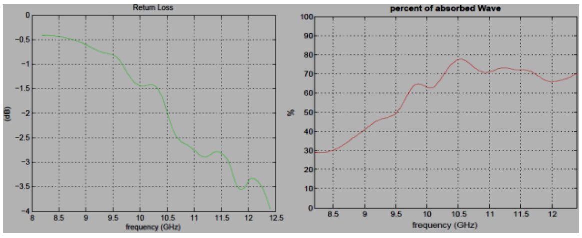
شکل ۳: میزان ودرصد جذب پوشش جاذب (GQDs)

با حذف گرافن کوانتوم دات از نمونه اولیه مشاهده گردید که میزان جذب نانو کامپوزیت، به میزان ۴۵ درصد در ۱۲.۴گیگاهرتز، که بهترین نقطه جذبی پوشش جاذب می-باشد،کاهش یافته است(شکل ۴).



شکل٤:میزان ودرصد جذب پوشش جاذب(YBCO)

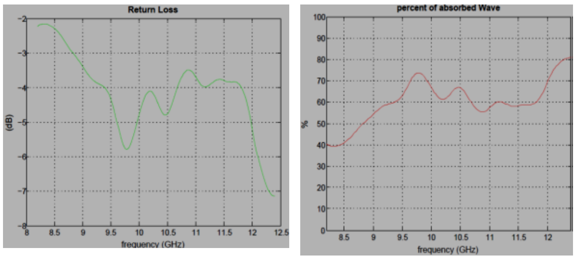
حال به منظور مطالعه تاثیر سایر مواد تقویت کننده در ساخت پوشش جاذب، در مرحله اول، گرافن اکسید، به نمونه اولیه اضافه شد. نتایج آنالیز در بهترین نقطه جذبی، جذب ۴دسی بلی در فرکانس۱۲.۴گیگاهرتز را از خود ثبت کرد که نشانگر کاهش میزان جذب نانوپوشش جاذب می-باشد. این در حالیست که گمان میرفت با اضافه کردن این ماده به پوشش،جذب نمونه بایستی بیشتر می‌شد(شکل۵).



حال در مرحله بعد، پلی آنیلین، به پوشش سنتز شده، افزوده‌شد وپوشش کامپوزیتی حاصل نیز جذب ۸۰

شکل۵: میزان ودرصد جذب پوشش جاذب(YBCO/GQDs/GO) نز

از خود ثبت کرد که بهترین نقطه فرکانس جذب این نمونه بود و مقایسه این جاذب با نمونه اولیه، کاهش مشهودی را نشان می‌دهد(شکل ۶).



شکل ٦:میزان ودرصد جذب پوشش جاذب(YBCO/GQDs/PANI)

نتیجه گیری

براساس آنالیز های انجام گرفته پوشش ابررسانای جاذب امواج(GQDs/YBCO) با جذب ۹۶.۶۱درصدی به میزان ۱۴.۷دسی بل در فرکانس ۱۰.۳۶ و جذب بالای ۸۰ درصد در محدوده فرکانسی(۹.۵-۱۱.۳)گیگاهرتز، که نشانگر گستردگی ناحیه فرکانسی جذب نانو پوشش جاذب امواج می‌باشد، بعنوان بهترین پوشش این طرح می‌باشد.

منابع

[1] Xu, X. L., et al. "Synthesis of nanoscale superconducting YBCO by a novel technique." Physica C: Superconductivity371.2 (2002): 129-132.

[2] Zhu, Yanwu, et al. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications." Advanced materials 22.35 (2010): 3906-3924.

[3] Wang, Shujun, et al. "Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence." Carbon 82 (2015): 304-313.

[4]. Knizhnik, A., Shter, G. E., Grader, G. S., Reisner, G. M., & Eckstein, Y. (2003). Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO. Physica C: Superconductivity, 400(1-2), 25-35.

Electromagnetic absorption coating by graphene and carbon nanoparticles and superconducting poly crystalline (YBCO)

Morteza Ghorbani*[a], Yadollah Ahmadizadeh[b], Sepideh Pakniakan[a], Hasan Sedghi[c], Sajjad Keshipour[q]

[a] *Department of Nano technology, Urmia University, Urmia*

[b] *Department of Physics, Shahid Sattari University of Science and Technology,Tehran*

[c]*Department of Physics, Urmia University, Urmia,*

Abstract*:*

Electromagnetic waves play a major role in the pursuit of activities in today's modern world. But sometimes the destructive effects of these waves cause inappropriate effects on living organisms and devices that are exposed to these waves. In addition, in military activities, sometimes absorbent coatings of waves are used to stay away from detecting enemy devices. For these reasons, the need to build absorbent coatings of these waves is increasing. In this paper, we introduce a wave absorbing coating with simple and varied methods, which exhibits high absorption in the x- band frequency , which often carries out identification, radio, and military activities in this frequency range .In this coating, we used from graphene quantum dot material, due to its unique properties, has attracted the attention of many scientists in recent years and has a high potential for various activities, such as absorbing activities, and also used from Superconducting poly Crystals (YBCO), Which improves the absorption and absorption frequency range. The results of the absorption analyzes show a high absorption (more than 90% at some frequencies of the X- band) , which indicates the proper effect of the materials used in structure of the wave absorbent coating.

Keywords: Nano Particles; Electromagnetic wave absorbent; Poly crystal; Graphene Quantum Dots; (YBCO)Superconductor.

*Corresponding author: morteza.ghorbani.nano@gmail.com

ساخت الکترود $PANI/Co_3O_4$-CuO با آرایه ایی الهام گرفته از تمشک به عنوان ماده آندی در باتری های لیتیم یونی

نوید زمانی[*,۱]، علیرضا مدرسی عالم[۱]، مظاهر یارمحمدی واصل[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

چکیده

این مقاله یک روش جدید و ساده ایی را برای ساختار تمشک مانند($PANI/Co_3O_4$-CuO (PANI/MO–M′O′ به عنوان ماده آندی در باتری های لیتیم یونی با عملکرد عالی با استفاده از روش سل-ژل ارائه داده است، سپس در ادامه به مقایسه ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی نانوساختارهای PANI/MO–M′O′ با Co_3O_4-CuO (MO–M′O′) پرداخته است. استفاده از PANI/MO–M′O′ تمشک مانند در باتری های لیتیم یونی منجر به عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته ایی در پایداری چرخه ایی، ظرفیت دشارژ و نرخ توان در مقایسه با نانو ساختار MO–M′O′ می شود. استفاده از PANI/MO–M′O′ به عنوان ماده آندی، ظرفیت ویژه 455.34 $mAh\ g^{-1}$ را بعد از ۶۰ چرخه در دانسیته جریان 1.0 $A\ g^{-1}$ را ارائه می دهد. همچنین این نانو ساختار تمشک مانند در دانسیته جریان 3.0 $A\ g^{-1}$ دارای ظرفیت دشارژ ویژه 311.22 $mAh\ g^{-1}$ می باشد. خواص الکتروشیمیایی بهبود یافته این نانو ساختار جدید (PANI/MO–M′O′ تمشک مانند) را می توان به جلوگیری از انباشتگی، تماس الکتریکی مناسب، پایداری الکتروشیمیایی بهبود یافته و مقاومت انتقال بار کاهش یافته در طول عملکرد چرخه ایی نسبت می دهند. این ویژگی های حاصل شده در نانو ساختار اساسا به دلیل نقش کاتالیستی جدیدی از انتقال الکترون پلی آنیلین در ساختار تمشک مانند PANI/MO–M′O′ به عنوان ماده آندی جدید می باشد.

واژه های کلیدی: اکسید فلزی، پلی آنیلین، نانوکامپوزیت، باتری لیتیم یونی، ساختار تمشکی

مقدمه

باتری های لیتیم یونی قابل شارژ به عنوان یک راه حلی برای کاهش مصرف سوخت های فسیلی به دلیل قابلیت تجدید پذیری، مکانیسم نسبتا ساده و دانسیته توان ویژه آن ها در نظر گرفته شده است [1]. امروزه بهینه سازی و توسعه مواد جدید با ظرفیت بالا، عملکرد چرخه ایی طولانی، هدایت مناسب، نرخ ظرفیتی ویژه و انعطاف پذیری مناسب برای باتری های لیتیم یونی یکی از موضوعات چالش برانگیز می باشد [2]. نانو مواد هیبریدی آلی/معدنی به صورت ترکیبی از اکسیدهای فلزی/پلیمرهای هادی با ویژگی های کاربردی جدیدشان، عملکرد در خور توجهی را ارائه داده اند [3]. ساختار این نانومواد هیبریدی باید به صورتی باشد که اجازه دسترسی و نفوذ آسان به الکترولیت و همچنین تماس موثر بین الکترولیت و

* نویسنده مسئول: navid.zamani5@gmail.com

مواد فعال را فراهم کند [4]. در میان انواع اکسید فلزهای انتقالی، اکسید کبالت به دلیل ظرفیت بالای آن ($892\ mAh\ g^{-1}$) توجه زیادی را به خود جذب کرده است[5]. بهرحال، نقص هایی همچون هدایت الکتریکی ضعیف، سنتیک ضعیف انتقال الکترون و یون و بازیابی ظرفیتی ضعیف در چرخه های طولانی استفاده تجاری از این ماده را محدود کرده است [6]. روش های متفاوتی برای غلبه بر نواقص و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی اکسید کبالت مطرح شده است. ترکیب اکسیدهای فلزی با پوشش های از مواد کربنی یا پلیمرهای هادی تا حدود زیادی بر نواقص ذکر شده غلبه کرده است [6]. در میان انواع پلیمرهای هادی، پلی آنیلین به دلیل خواص ویژه الکتریکی و الکتروشیمیایی، سنتز آسان و پایداری بالای محیطی مورد توجه محققین قرار گرفته است [6]. در مقاله حاضر سعی براین شد که یک استراتژی ساده ایی را برای ترقی تماس الکتریکی بین اجزای نانو مواد فعال در حین افزایش سطح تماس ویژه و کاهش مقاومت انتقال الکترون و یون را گزارش دهد. در این مطالعه برای اولین بار نانو ساختار تمشکی مانندی از ترکیب اکسیدکبالت و اکسید مس با پوششی از پلی آنیلین ارائه شد. در ابتدا نانوذرات اکسید مس با روش سل-ژل در بین نانوذرات اکسید کبالت قرار می گیرد تا به عنوان جداکننده مانع از انباشتگی نانوذرات اکسید کبالت باشد. در ادامه پوششی از لایه های پلی آنیلین بر روی این ذرات اکسید فلزی قرار می گیرد تا با عمل کاتالیستی خود باعث تسریع انتقال الکترون و یون درون ساختار نانوکامپوزیتی شود. بهرحال، نتایج نشان می دهد که ساختار تمشک مانند PANI/MO–M′O′ می تواند یک راهکار ساده و کاربردی برای تهیه مواد آندی با عملکرد چرخه ایی بالا و نرخ ظرفیتی مناسب برای کاربرد در باتری های لیتیم یونی ارائه دهد.

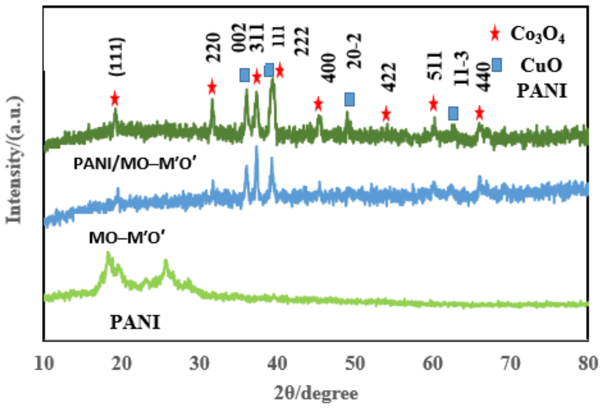
بخش تجربی

تمام مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت شیمیایی آلدریچ خریداری شده اند. دستگاه های به کار گرفته شده در این کار تحقیقاتی عبارت می باشند از: آنالیزور تفرق اشعه X مدل Equinox 3000 با تابش Cu ka (λ=0.15418 nm) و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss EM 900. همچنین برای ارزیابی آزمون های الکتروشیمیایی الکترود های سنتز شده از تجهیزات ذیل استفاده شد: دستگاه گلاوباکس و سیستم گالوانواستات تست باتری مدل IranKimia stat-5 V/10 mA, pardaz rayane kimia برای اندازه گیری شارژ-دشارژ سل ها در محدوده پتانسیل(0.02-3.0 V (vs Li^+/Li در دمای اتاق. در ابتدا نانو ساختار Co_3O_4-CuO (MO–M′O′) با یک روش ساده سل-ژل تهیه شد. برای این کار، با استفاده از مقادیر مناسبی از نیترات مس و استات کبالت با نسبت های مختلف در محلولی از اتیلن گلیکول و اسید سیتریک ($3.5\ mmol\ L^{-1}$) به نسبت (4;1 V:V) با استفاده از التراسونیک تشکیل یک سل غلیظ داده شد و بعد از تشکیل سل، التراسونیک به مدت یک ساعت ادامه یافت. سپس ژل حاصل به مدت 12 ساعت در دمای 160 °C در کوره حرارت داده شد. در مرحله پایانی برای تهیه نانو ساختار از MO–M′O′، محصول به دست آمده در کوره در دمای 350 °C به مدت نیم ساعت در هوا کلسینه شد. در ادامه برای تشکیل PANI/MO–M′O′ تمشک مانند، در ابتدا یک محلولی از آمونیوم پرسولفات (3.0 mmol) به (1.0 g) پودر نانوذراتMO–M′O′ در یک محلول (100 mL) هیدروکلریک اسید (1.0 M) در حمام آب یخ همراه با همزدن مکانیکی افزوده می شود و به دنبال آن 1 h نیز در التراسونیک خوب هم زده می شود. سپس مقادیر مشخصی از محلول آنیلین (4.5 mmol) در 25 mL آب تقطیر شده به صورت تدریجی به محلول بالایی افزوده می شود. همراه با همزدن مکانیکی و بدنبال آن به مدت 1 h در التراسونیک در حمام آب یخ، نمونه برای پلیمریزاسیون بیشتر کاملا بهم زده می شود. برای حذف الیگومرهای احتمالی، رسوب حاصله چندین مرتبه با الکل (اتانول) شسته می شود. در نهایت محصول سبز تیره حاصله، در آون در دمای 60 °C به مدت 12 h خشک شد. تست های الکتروشیمیایی با استفاده از سل های دو الکترودی با استفاده از لیتیم فلزی خالص به عنوان الکترود کانتر/رفرنس در دمای اتاق اجرا شد. یک الکترود کار

نمونه ایی از یک دوغاب همگنی از نانو ساختارهای سنتز شده (85 %)، گرافیت خالص (10 %) و پلی وینیلیدن فلوراید (5 %) عنوان بایندر در حلال n- متیل-۲-پیرولیدین سنتز شد. دوغاب به دست آمده به طور یکنواخت بر روی فویل مسی به عنوان جمع کننده جریان پوشش داده شد. وزن ماده فعال بر روی فویل در حدود تقریبی 2.5 mg cm^{-2} می باشد. یک فیلم میکرو متخلخل از غشای سلگارد 2400 به عنوان جدا کننده مورد استفاده قرار گرفت. الکترولیت مورد استفاده یک محلول $LiClO_4$ (1.0 mol L^{-1}) در پروپیلن کربنات می باشد. سپس با استفاده از دستگاه های مربوطه، رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها مورد ارزیابی قرار گرفته شد.

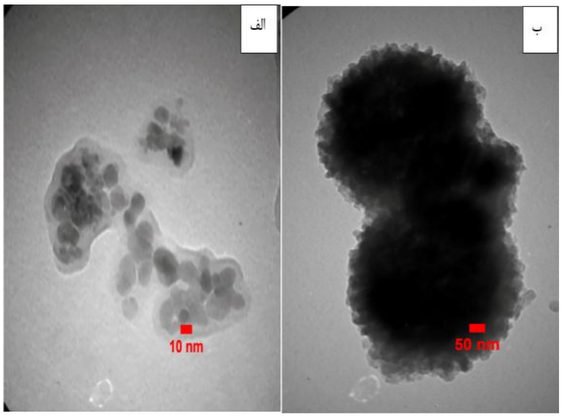
نتایج و بحث

ابتدا برای ارزیابی نسبت بهینه از اجزاء سازنده نانوساختار PANI/MO–M′O′، آزمون های جذب/ واجذب نیتروژن برای مشخص شدن سطح موثر BET انجام گرفته شد. در ادامه برای تایید ساختار به مقایسه الگوی XRD نمونه های PANI/MO–′ M′O، MO–M′O′ و پلی آنیلین (PANI) پرداخته شد (شکل ۱). همه پیک های مربوط به Co_3O_4 و CuO در نانوکامپوزیت PANI/MO–M′O′ همانند MO–M′O′ بدون جابه جایی قابل توجهی، مشخص می باشند. اما، از شدت پیک های پراکندگی پهن مربوط به پلی آنیلین در PANI/MO–M′O′ بسیار کاسته شده است. این نتایج نشان می دهند حضور نانو ذرات MO–′ M′O در حین پلیمریزاسیون آنیلین به طور موثری بر رفتار کریستالیتی پلی آنیلین در حین تشکیل اثر می گذارد.



شکل ۱- الگوی XRD از نانو ساختارهای PANI/MO–M′O′، MO–M′O′ و PANI

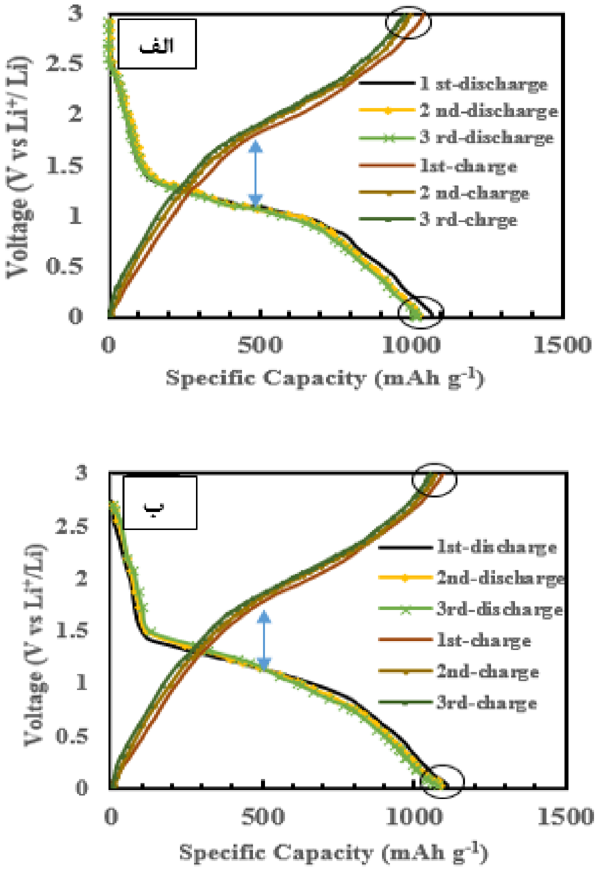
تصاویر TEM برای مقایسه جزئیات ساختار MO–M′O′ و PANI/MO–M′O′ همچنین مورد استفاده قرار گرفته شد. تصاویر TEM شکل ۲ (الف و ب) برای این نانوساختارها مشخص می کند که نانوساختار MO–M′O و PANI/MO–′ M′O با آرایه ایی شبیه تمشک به ترتیب دارای اندازه ذره 10 و 50 nm می باشند.



شکل ۲- تصاویر TEM از نانوذرات MO–M′O′ (الف) و نانوکامپوزیت تمشکی PANI/MO–M′O′ (ب)

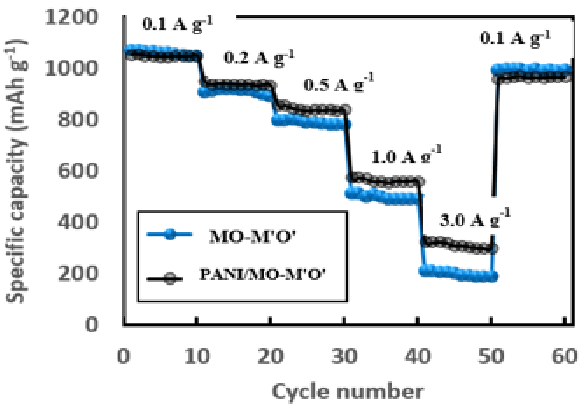
عملکرد الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت MO–M′O′ و PANI/MO–M′O′ به عنوان آند با استفاده از منحنی های شارژ (ورود لیتیم)-دشارژ (خروج لیتیم) گالوانواستاتیک مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ (الف و ب)، منحنی شارژ و دشارژ از اولین، دومین و سومین چرخه از نمونه ها در چگالی جریان mA g^{-1} 50 در محدوده ولتاژ 0.02-3.0 V در مقابل Li^+/Li با سرعت روبش 0.1 mVs^{-1} را نشان می دهد. راندمان کلومبیکی از سومین چرخه از ساختار تمشک مانند PANI/MO–M′O′ در حدود 98 % می باشد در حالیکه برای الکترود MO–M′O′ در حدود 96 % می باشد. قابل درک می باشد که فاصله منحنی شارژ و دشارژ از PANI/MO–M′O′ تا حدودی کمتر از منحنی MO–M′O′ می باشد. این امتیاز ها به درجه کمتر از پلاریزاسیون

بین ناحیه پایدار از ولتاژ شارژ و دشارژ برای نانوآرایه PANI/MO–M′O′ نسبت داده می شود. همچنین فضای سطحی بالاتر، فعالیت الکتروشیمیایی بیشتر و رفتار الکتروشیمیایی مناسب تر از الکترود PANI/MO–M′O′، به حضور منطقی از نانوذرات Co_3O_4 و CuO و نقش کاتالیستی لایه های پلی آنیلین در انتقال الکترون نسبت داده می شود.



شکل ۳- اولین، دومین و سومین چرخه شارژ/دشارژ ساختار نانوذرات MO–M′O′ (الف) و نانوکامپوزیت تمشکی PANI/MO–M′O′ (ب)

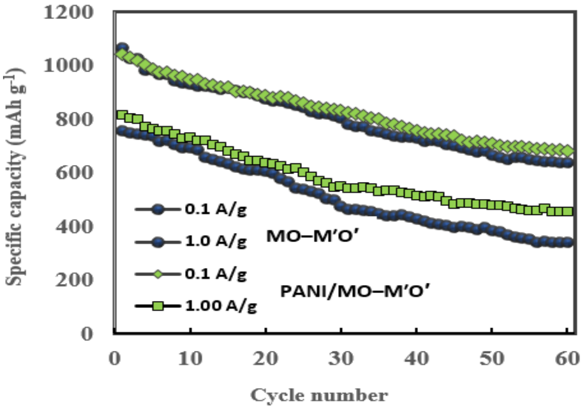
برای بهتر نشان دادن امتیازهای PANI/MO–M′O′ نسبت به MO–M′O′ در ذخیره یون لیتیم، نرخ توان در چگالی جریان های مختلف مورد بررسی قرار گرفته شد. در شکل ۴، نرخ توان (در چگالی جریان های 0.1 تا $3.0\ A\ g^{-1}$) برای الکترودهای MO–M′O′ و PANI/MO–M′O′ مورد بررسی قرار گرفته شده است. به طور واضحی، ساختار نانوآرایه تمشک مانند PANI/MO–M′O′ یک نرخ توان بالاتری را نسبت به الکترود MO–M′O′ نشان می دهد (به ویژه در چگالی جریان های بالا). PANI/MO–M′O′ یک ظرفیت دشارژ متوسطی از $1049.29\ mAh\ g^{-1}$ در $0.1\ A\ g^{-1}$، $939.29\ mAh\ g^{-1}$ در $0.2\ A\ g^{-1}$، $841.61\ mAh\ g^{-1}$ در $0.5\ A\ g^{-1}$، $563.13\ mAh\ g^{-1}$ در $1.0\ A\ g^{-1}$ و $311.22\ mAh\ g^{-1}$ در $3.0\ A\ g^{-1}$ ارائه می دهد. درحالیکه نانوذرات MO–M′O′ یک ظرفیت دشارژ متوسطی از $1069.79\ mAh\ g^{-1}$ در $0.1\ A\ g^{-1}$، $911.05\ mAh\ g^{-1}$ در $0.2\ A\ g^{-1}$، $790.19\ mAh\ g^{-1}$ در $0.5\ A\ g^{-1}$، $497.78\ mAh\ g^{-1}$ در $1.0\ A\ g^{-1}$ و $196.07\ mAh\ g^{-1}$ در $3.0\ A\ g^{-1}$ به نمایش می گذارد. این عملکرد بالا در جریان های بالا، خواص ذخیره یون لیتیم را به علت سطح ویژه بالا و مناسب بودن شبکه هادی الکتریکی در نانوساختار تمشکی PANI/MO–M′O′ نشان می دهد که از تماس الکتریکی مناسب بین اجزا منتج می شود و در نتیجه هم انتقال هم یون و هم انتقال الکترون در نرخ های شارژ و دشارژ بالا بسیار موثر انجام می گیرد.



شکل ٤- مقایسه نرخ توان از MO–M′O′ و PANI/MO–M′O′ در چگالی جریان های مختلف

به منظور بررسی بیشتر و مقایسه عملکرد چرخه ایی، ظرفیت دشارژ در مقابل تعداد چرخه ها برای MO–M′O′ و PANI/MO–M′O′ تمشک مانند به عنوان نانوآند کامپوزیت در چگالی جریان های 0.1 و $1.0\ A\ g^{-1}$ در محدوده ولتاژ 0.02 - 3.0 V مورد بررسی قرار گرفته شد (شکل ۵). نتایج نشان می دهدکه در چگالی جریان $1.0\ A\ g^{-1}$، نانوالکترود تمشک مانند

PANI/MO–M′O′ می تواند یک ظرفیت دشارژی در حدود 455.34 mAh g^{-1} حتی بعد از ۶۰ چرخه را نشان بدهد در حالیکه ظرفیت در حدود % 55.8 از ظرفیت دشارژ اولیه باقی می ماند. در مقابل، الکترود نانو ساختار MO–M′O′ در چگالی جریان 1.0 A g^{-1}، ظرفیت دشارژ آن به سرعت کاهش می یابد و به حدود % 338.66 بعد از ۶۰ چرخه می رسد (% 44.8 از ظرفیت دشارژ اولیه). بنابراین، می توان نتیجه گیری کرد که ساختار تمشک مانند PANI/MO–M′O′ پایداری بیشتری را در فرایند شارژ/دشارژ نسبت به ساختار MO–M′O′ به ویژه در چگالی جریان های بالا، نشان می دهد. پایداری بیشتر فرایند شارژ-دشارژ در جریان های بالا می تواند در نتیجه ارتباط تنگاتنگ MO–M′O′ با PANI در نانوساختار PANI/MO–M′O دانست که گسترش حجمی را در حین شارژ و دشارژ تسهیل می کند.



شکل ۵- بررسی چرخه پذیری نانو الکترودهای MO–M′O′ و نانو الکترود تمشک مانند PANI/MO–M′O′ درچگالی جریان های 0.1 و 1.0 A g^{-1} تا ۶۰ چرخه

نتیجه‌گیری

اندازه گیری های الکتروشیمیایی نشان داد که نانوکامپوزیت تمشک مانند PANI/MO–M′O′ که با روش ساده سل-ژل و در ادامه فرایند اکسیداسیون شیمیایی تهیه شده، دارای نرخ ظرفیتی بسیار مناسب و ظرفیت خوب ذخیره یون لیتیم در مقایسه با نانوذره MO–M′O از خود نشان داد. برای نانو ساختار تمشک مانند، یک ظرفیت دشارژ 455.34 mAh g^{-1} در چگالی جریان های 1.0 A g^{-1} بعد از ۶۰ چرخه ارائه شد. حتی در چگالی جریان های بالای 3.0 A g^{-1} ظرفیت دشارژ هنوز در حدود 311.22 mAh g^{-1} باقی می ماند. عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته می تواند به ساختار قابل توجه همراه با پوشش هادی الکترونی پلی آنیلین که انتقال الکترون را کاتالیست می کند نسبت داده شود، که منجر به تبدیل نانوساختار MO–M′O به نانوآرایه تمشک مانند PANI/MO–M′O′ با مزایایی بالا می شود. این ساختار جالب، فضای خالی کافی را برای فرایند شارژ و دشارژ یون لیتیم، مکان های بیشتری را برای ذخیره یون لیتیم و مسیر نفوذ کوتاهتری را برای یون لیتیم را ایجاد می کند. با توجه به سنتز ساده و عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته آن، اعتقاد بر این می باشد که این تحقیق تاثیر زیادی را در زمینه برنامه های کاربردی شامل باتری های لیتیم یونی، خازن ها و کاتالیست ها داشته باشد.

منابع

[1] Jung, H-G.; Jang, M.W.; Hassoun, J.; Sun, Y-K., A high-rate long-life $Li_4Ti_5O_{12}$/Li [Ni0.$_{45}$Co$_{0.1}$Mn$_{1.45}$]O_4 lithium-ion battery, *Nat Commun.* **2011**, 2: 516

[2] Jiang, Y.; Zhang, Y.; Yan, X.; Tian, M.; Xiao, W.; Tang, H., sustainable route from fly ash to silicon nanorods for high-performance lithium-ion batteries, *Chem Eng J.* **2017**, 330:1052–1059

[3] Gao, Q.; Wang, S.; Tang, Y.; Giordano, C., Preparation of organic-inorganic hybrid Fe–MoOx/polyaniline nanorods as efficient catalysts for alkene epoxidation, *Chem Commun.* **2012**, 48(2):260–262

[4] Xia, X.; Chao, D.; Qi, X.; Xiong, Q, Zhangm, Y.; Tu, J.; Zhang, H.; Fan, H.J, Controllable growth of conducting polymers shell for constructing high-quality organic/inorganic core/shell nanostructures and their optical-electrochemical properties, *Nano Lett.* **2013**, 13(9):4562–4568

[5] Wu, H.B.; Chen, J.S.; Hng, H.H.; Lou, X.W.D., Nanostructured metal oxide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, **2012**, 4(8):2526–2542

[6] Zamani, N.; Modarresi-Alam, A. Reza.; Noroozifar, M.; Javanbakht, M., The improved performance of lithium-ion batteries via the novel electron transport catalytic role of polyaniline (PANI) in PANI/Co_3O_4–CuO raspberry as new anode material, *J Appl Electrochem*. **2019**, 49(3): 327–340

Fabrication of PANI/Co_3O_4-CuO raspberry-inspired array electrode as anode material for Lithium-Ion batteries

Navid Zamani[a]*, Ali Reza Modarresi-Alam[a], and Mazaher Yarmohamadi-vasel[a]

[a] *Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan 9816745785, Iran*

Abstract:

This paper presents a new and simple method for high-rate performance of PANI/Co_3O_4–CuO (PANI/MO–M′O′) raspberry via the sol–gel method and compares structural and electrochemical characteristics of both Co_3O_4–CuO (MO–M′O′) nanomatrix and PANI/MO–M′O′ raspberry nanoarray. Using the PANI/MO–M′O′ raspberry-inspired anode in lithium-ion batteries (LIBs) resulted in the improved electrochemical performances of cycling stability, discharge capacity, and rate capability compared with the MO–M′O′ nanomatrix. In addition, regarding anode material for LIBs, PANI/MO–M′O′ anode presented the specific capacity of 455.34 mAh g^{-1} at the current density of 1.0 A g^{-1} after 60 cycles. Further, the PANI/MO–M′O′ nanoarray produced a satisfied discharge capacity of 311.22 mAh g^{-1} at a density of 3.0 A g^{-1}. ‹he improved electrochemical property of this unique nano structure (PANI/MO–M′O′ raspberry design) can be related to the avoid aggregation, an effective electric contact, improved electrochemical stability, and a lower charge-transfer resistance during cycling performance. These advantages are mainly because of the novel catalytic role of the PANI electron transfer in the PANI/MO–M′O′ raspberry as a new anode material.

Keywords: Metal oxides; Polyaniline; Nanocomposite; Lithium-ion batteries; Raspberry design

*Corresponding author: navid.zamani5@gmail.com

ساخت سلول خورشیدی هیبریدی حالت جامد با ساختار دو لایه از نانو فیبرهای پلی-آنیلین و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

نوید زمانی[۱]، علیرضا مدرسی عالم[۱]، مظاهر یارمحمدی واصل[۱*]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

چکیده

نانوفیبرهای پلی‌آنیلین با استفاده از روش مکانوشیمیایی حالت جامد و بدون قالب از مخلوط کردن آنیلین کلراید با اکسیدکننده ی $FeCl_3.6H_2O$ در شرایط بدون حلال سنتز شد. نانوفیبرهای پلی آنیلین سنتز شده توسط آنالیزهای FT-IR، UV-vis و FE-SEM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت و ساختار آن تعیین گردید.FE-SEM به وضوح نشان داد که پلی آنیلین به صورت نانوفیبرهای نامنظم تشکیل شده اند. بررسی های منحنی های چرخه ولتامتری نشان داد که گاف انرژی (Eg) نانوفیبر پلی‌آنیلین 2.41eV است. با استفاده از روش دکتر بلید در لایه نشانی از نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در ساخت سلول خورشیدی هیبریدی حالت جامد با ساختار $ITO/TiO_2NPs/PANINFs/Al$ استفاده گردید. آنالیز جریان-ولتاژ (I-V) به وسیله شبیه ساز خورشیدی تحت شرایط تابش 100 $mWcm^{-2}$ و AM 1.5 global انجام گرفت. بازده سل ۰/۲۱درصد به دست آمد.

واژه های کلیدی: *نانوفیبرهای پلی آنیلین، مکانوشیمیایی، سل خورشیدی هیبریدی حالت جامد ، مشخصات آنالیز I-V.*

مقدمه

قیمت انرژی در سراسر جهان افزایش یافته است. علاوه بر این تولید انرژی از راه های متعارف منجر به آلودگی محیط زیست می شود. راه حل این مشکل در تولید انرژی از منابع طبیعی است. بنابراین تولید انرژی از نور خورشید بسیار مطلوب است تا بر مشکلات مربوط به آلودگی غلبه کند [1]. سلول های خورشیدی هیبریدی مخلوطی از نانوساختارهای مواد آلی و معدنی هستند. بنابراین، آنها خواص منحصر به فرد نانوذرات نیمه هادی معدنی را با ترکیبات مواد آلی / پلیمری ترکیب می کنند. یکی از مواد تشکیل دهنده سل‌های فتوولتاییک ترکیبی، مواد آلی است که حاوی پلیمرهای مزدوج هستند که نور را به صورت تولید کننده الکترون (دونور) یا حفره های انتقال دهنده (اکسپتور) جذب می کنند. مواد معدنی در سلول های خورشیدی هیبریدی به عنوان گیرنده ها و انتقال دهنده های الکترون در ساختار آن استفاده می شود [2]. در طی چند دهه گذشته، پلیمرهای هادی یا شبه فلز به دلیل دارا بودن پتانسیل قوی به عنوان جایگزینی برای همتایان معدنی خود، توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند، که منجر به انجام تحقیقات بنیادی و عملی مهم در این زمینه شده است. پلیمرهای هادی مزایای از جمله کنترل آسان شکل و مورفولوژی و هدایت

* نویسنده مسئول: mazahervasel@yahoo.com

الکتریکی قابل تنظیم نسبت به همتایان معدنی خود ارائه می‌دهند [3]. انعطاف‌پذیری و هدایت الکتریکی بالا، منجر به استفاده از پلیمرهای هادی به عنوان مواد اصلی در دیودهای نشر نور، ترانزیستورها، دستگاه‌های الکتروکرومیک، محرک‌ها، سلول های فتوولتائیک و سنسورها کرده است. مهم‌ترین عامل پیشرفت در این زمینه‌ها، امکان کنترل خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی است. یکی از مهمترین پلیمرهای هادی پلی آنیلین می باشد که به خاطر خواص سویچینگ، نوری، رسانایی و حلالیت منحصر به فرد، آن را از سایر پلیمرهای هادی تمیز می‌دهد [4]. نانوساختارها بدلیل نسبت سطح به حجم بالا، قابلیت بارگذاری میزان بیشتری از حساس‌کننده‌ها را به ازای واحد حجم ماده و همچنین بارگذاری میزان بیشتری از از حساس‌کننده‌ها را به ازای واحد سطح تابشی دارا هستند. همچنین اندازه نانو ذرات می تواند جذب نور را تحت تاثیر قرار دهد. این، همراه با این واقعیت است که بسیاری از نانوذرات نیمه هادی ممکن است وجود داشته باشد که اجازه دهند تا شکاف باند قابل تنظیم باشد که می تواند به راحتی با فرکانس های خاصی تنظیم شود، این قابلیت در سلول های خورشیدی هیبریدی بسیار سودمند است [5].

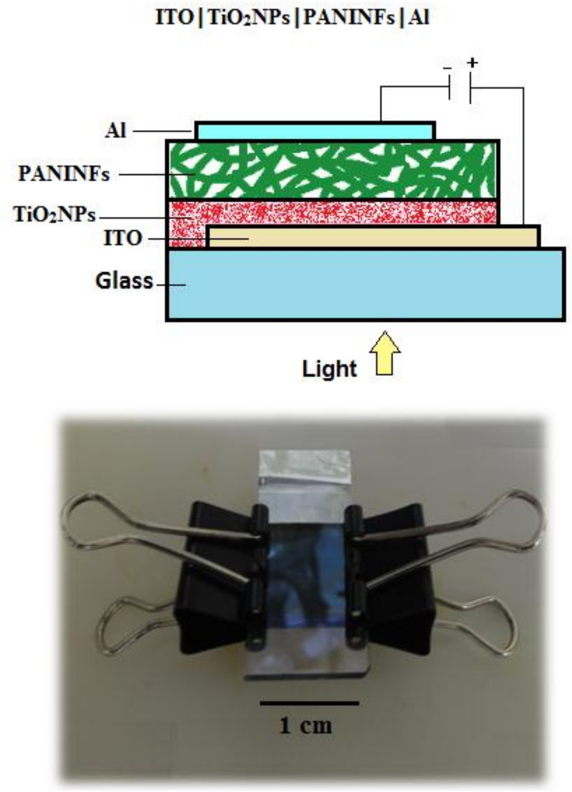
در این مطالعه با روش مکانوشیمیایی حالت جامد بدون قالب نانوفیبرهای‌پلی‌آنیلین polyaniline nanofibers (PANINFs) سنتز شدند. سپس این ترکیب به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم titanium dioxide nanoparticles (TiO_2NPs) در سلول خورشیدی هیبریدی به صورت ساختار دولایه (bilayer structure) با روش دکتر بلید مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

نمک آنیلینیوم کلراید و آهن(III) کلرید شش آبه از شرکت مرک، خمیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از دانشگاه شریف و باقی مواد از شرکت آدریچ خریداری شدند. مهمترین دستگاه های به کار گرفته شده در این کار تحقیقاتی عبارت می باشند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل S360، ولتامتری چرخه‌ای الکتروآنالیز SAMA 500 ساخت مرکز تحقیقات اصفهان، دستگاه اندازه‌گیری I-V (IRASOL, SIM-1000) ساخت شرکت شریف سولار.

برای تهیه نانو فیبرهای پلی‌آنیلین در حالت جامد مقدار ۲۰ میلی مول آنیلینیوم کلراید و ۴۰ میلی‌مول $FeCl_3.6H_2O$، هر کدام به طور جداگانه به مدت ۲ دقیقه درون هاون ساییده و سپس با یکدیگر مخلوط شدند. مخلوط حاصل به رنگ نارنجی بوده که ناشی از $FeCl_3.6H_2O$ می‌باشد. پس از حدود ۸ دقیقه ساییدن، مخلوط از حالت پودری به حالت خمیری تغییر کرد. ساییدن بیشتر باعث شد که خمیر به رنگ سبز تبدیل شود، که نشان دهنده تشکیل پلی‌آنیلین در حالت اکسیداسیون امرالدین دوپه شده و کاهش Fe^{3+} است. بعد از ۴۰ دقیقه ساییدن دیگر، محصول با استفاده از آب مقطر و قیف بوخنر شستشو داده شده و صاف گردید [4]. محصول سنتز شده در دمای آزمایشگاه به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس برای انجام آنالیزهای شناسایی در یک ظرف مناسب جمع آوری گردید. برای ساخت سل خورشیدی هیبریدی با معماری **ITO | TiO_2NPs | PANINFs | Al** ابتدا ما به روش دکتر بلید خمیر نانو دی اکسید تیتانیوم خریداری شده روی شیشه رسانا ITO لایه نشانی شد و داخل کوره قرار گرفت و طبق پروتکل، دما تنظیم گردید به طوری که در نهایت یک لایه شفاف بدست آمد. سپس نانوفیبرهای پلی‌آنیلین در حلال کلرفرم-متاکرازول

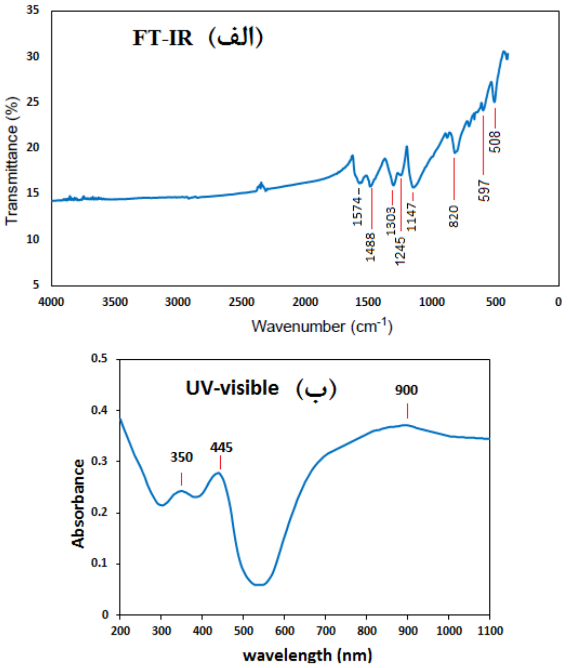
حل و حالت خمیری درست شد و به روش دکتر بلید بین لایه‌ی **ITO | TiO_2NPs** و فویل آلومینیوم (الکترود کاتد) به صورت ساندویچ لایه نشانی انجام گرفت [6]. برای فیکس شدن لایه ها و الکترود ها به دو طرف آن گیره ۱۹ میلی متری زده شد. شماتیکی از سل و یک عکس از آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در نهایت سل به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه قرار گرفت تا حلال موجود در آن خشک شود. بعد از سه روز سل ساخته شده تحت آنالیز جریان- ولتاژ قرار گرفت.



شکل ۱-تصویر بالا شماتیک سل هیبریدی ساخته شده و تصویر پایین یک عکس با ابعاد مشخص شده از سل هیبریدی حالت جامد ساخته شده

نتایج و بحث

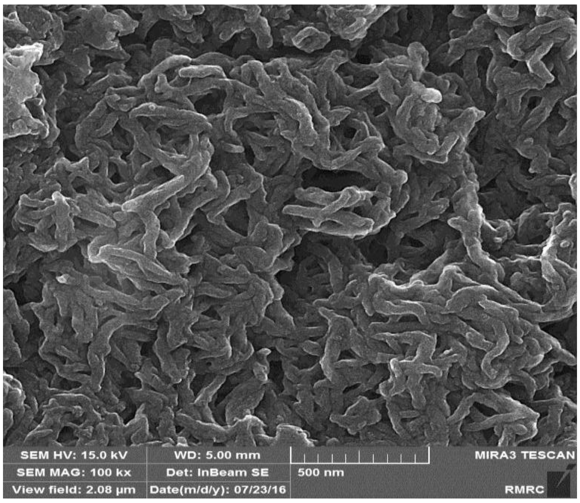
شکل (۲،الف) طیف FT-IR نانوفیبرهای پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد با بررسی طیف متوجه میشویم که پیک ناحیه $1488\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی (C=C) حلقه بنزوئیدی و $1574 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی (C=C) حلقه کینوئیدی نانو فیبرهای پلی‌آنیلین است [7]. نانوفیبرهای پلی‌آنیلین سنتز شده به کمک عمل اولتراسونیک در آب مقطر دیسپرس شد و سپس آنالیز UV-visible روی آن انجام گرفت. شکل (۲،ب) طیف UV-visible نانوفیبرهای پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد که با بررسی طیف متوجه میشویم که سه پیک مشخص از نانوفیبرهای پلی آنیلین دوپه شده در حدود 350، 445 و 900 نانومتر، که به ترتیب مربوط به انتقال π-π^*، polaron-π^* و π-polaron می باشند [8].



شکل ۲-الف) طیف FT-IR و ب) طیف UV-visible مربوط به نانوفیبرهای پلی آنیلین

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مربوط به نانوفیبرهای پلی‌آنیلین در شکل ۳ آمده است که در آن نانوپلیمر مخلوطی از نانوفیبرهای در هم پیچیده می باشدکه قطر آنها درحدود ۵۰ تا۱۰۰ نانومتر و طول شاخه ها در حدود ۱۰۰ تا چند صد نانومتر می باشند. علاوه بر این، تصاویر

FE-SEM نشان می دهد که PANINFs شامل مقدار زیادی از نانو فیبر بسیار شاخه دار نامنظم هستند [7].



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

جدول ۱ – مقایسه عملکرد سل خورشیدی حاظر با موارد مشابه قبلی

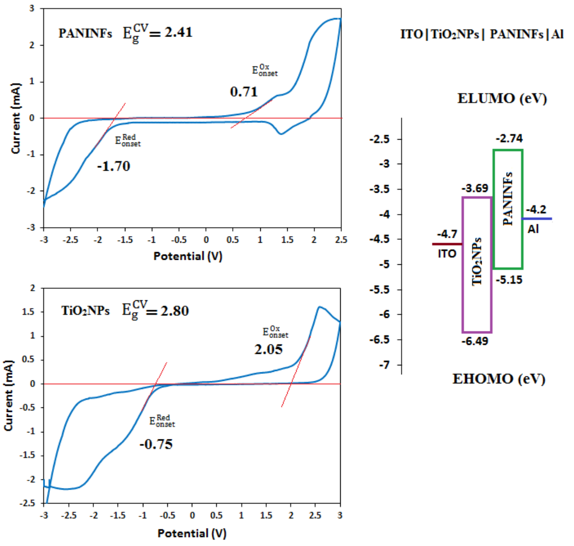
device	Action of PANI	I_{SC}(mA)	V_{OC} (V)	FF	η (%)	Ref.
ITO│TiO_2│polyaniline │ ITO	Hole transport layer	0.120	0.387	0.18	0.018	1
ITO│TiO_2-polyaniline │ Al	Hole transport layer	0.096	0.170	0.52	0.042	6
ITO│TiO_2NPs│PANINFs│Al	Hole transport layer	3.002	0.490	0.28	0.21	This work

برای به دست آوردن داده های الکتروشیمیایی، نمودارهای چرخه ولتامتری با استفاده از شیشه های رسانای الکتریکی ITO به عنوان الکترود کار به طوری که نمونه بر روی آن پوشش داده شده بود بدست آمد [9]. در شکل ۴ ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به PANINFs و TiO_2NPs در محلول ۰/۱ مولار الکترولیت Bu_4NClO_4 در CH_3CN و تحت گاز بی‌اثر N_2 نشان داده شده است. داده های الکتروشیمیایی PANINFs و TiO_2NPs با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده برای تعیین سطح انرژی بالاترین تراز مولکولی اشغال شده (HOMO)، سطح انرژی پایین‌ترین تراز مولکولی اشغال نشده (LUMO) و گاف انرژی (Eg) مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر پتانسیل اکسایش (E^{Ox}_{onset}) و کاهش (E^{Red}_{onset}) PANINFs و TiO_2NPs به وسیله اولین پیک های اکسایش و کاهش و فرمول های ۱ و ۲ تعیین شد و در نهایت انرژی باند گپ با استفاده از فرمول ۳ محاسبه شد [1,9]. نتایج در شکل ۴ مشخص شده اند.

$$E_{HOMO} = -(E^{Ox}_{onset} + 4.44)\ eV \qquad (1)$$

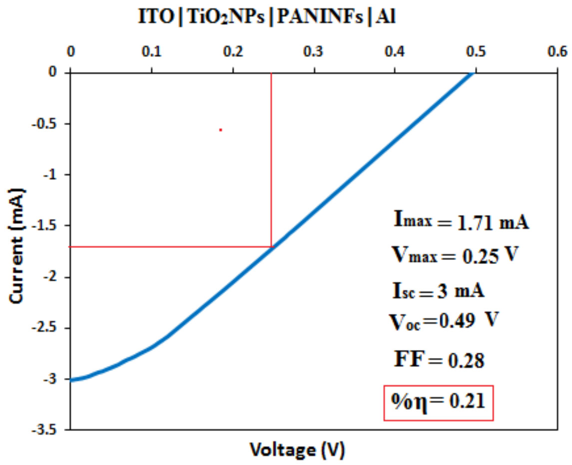
$$E_{LUMO} = -(E^{Red}_{onset} + 4.44)\ eV \qquad (2)$$

$$E^{CV}_{g} = -(E_{HOMO} - E_{LUMO})\ eV \qquad (3)$$



شکل ٤- آنالیز چرخه ولتامتری در محلول آلی و ترازهای انرژی نانوفیبرهای پلی‌آنیلین (PANINFs) و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2NPs)

بازده سل مورد نظر به وسیله آنالیز جریان ولتاژ (I-V) به وسیله شبیه ساز خورشیدی تحت شرایط تابش $100\ mWcm^{-2}$ و AM 1.5 global محاسبه شد. منحنی جریان–ولتاژ و داده های بدست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج آنالیز I-V بر روی سل ساخته شده نشان داد که جریان مدار کوتاه (ISC)، ولتاژ مدار باز (VOC)، فاکتور پرشدگی (FF) و بازده تبدیل انرژی (η) به ترتیب ۳ میلی آمپر، ۰/۴۹ ولت، ۰/۲۸ و ۰/۲۱ درصد می باشد. با توجه به جدول شماره ۱ مقایسه نتایج بازده سل خوشیدی هیبریدی کارحاضر با کارهای مشابه قبلی افزایش بازده سل خورشیدی ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۵- آنالیز I-V مربوط به سل خورشیدی ITO | TiO_2NPs | PANINFs | Al

نتیجه‌گیری

سل خوشیدی هیبریدی دو لایه از نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با موفقیت ساخته شد. بازده تبدیل انرژی (η) و مقدار فاکتور پر شدن برای سلول فوتوولتاییک در کار حاضر به ترتیب ۰/۲۱ و ۰/۲۸ بود. استفاده از نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و ساخت مناسب سل خورشیدی هیبریدی بازده را نسبت به کارهای مشابه افزایش داد. از جمله مزایای این کار استفاده از روش سنتز شیمی سبز و ارزان و همچنین استفاده از روش ساده و ارزان دکتر بلید برای لایه نشانی و ساخت سل خورشیدی هیبریدی حالت جامد بود.

تقدیر و تشکر

با تشکر از حمایت مالی مرکز تحقیقات دانشگاه سیستان و بلوچستان و مسئولین آزمایشگاه سل خورشیدی دانشکده فیزیک دانشگاه شریف به خاطر کمک های فنی و آزمایشگاهی.

منابع

[1] Katore, M.S; Yawale, S.S; Yawale, S.P., Photovoltaic study of chemically engineered nano-titanium oxide loaded polyaniline matrix of architecture ITO/titanium oxide-polyaniline/aluminum, *Synth. Met*. **2015**, 209: 577-582

[2] Qi, J.; Chen, J.; Meng, W.; Wu, X.; Liu, C.; Yue, W.; Wang, M., Recent advances in hybrid solar cells based on metal oxide nanostructures, *Synth. Met*. **2016**, 222: 42-65

[3] Verma, N.K., Effect of zinc oxide nano particle concentration in the polyaniline-zinc oxide nano composite on the dielectric property. *Mat. Sci. Res. India*, **2014**, 11: 146-152

[4] Sedighi-Darijani, N.; Modarresi-Alam, A.R.; Noroozifar, M.; Hadavi, M.S., Single-layer solar cell based on nanostructure of polyaniline on fluorine-doped tin oxide: a simple, low-cost and efficient FTO│n-PANI│ Al cell, *J. Iran. Chem. Soc*. **2018**, 15: 1-14

[5] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N.S., S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev*. **2007**, 107: 1324-1338.

[6] Liu, Z.; Zhou, J.; Xue, H.; Shen, L.; Zang, H; Chen, W., Polyaniline/TiO_2 solar cells, *Synth. Met*. **2006**, 156: 721-723.

[7] Zhou, C.F.; Du, X.S.; Liu, Z.; Ringer, S.P.; Mai, Y.W., Solid phase mechanochemical synthesis of polyaniline branched nanofibers, Synth. Met. **2009**, 159: 1302-1307

[8] Li, X.; Wang, G.; Li, X.; Lu, D., Surface properties of polyaniline/nano-TiO_2 composites, *Appl. Surf. Sci*. **2004**, 229: 395-401

[9] Gusiak, N.; Kobasa, I.; Kurek, S.S., Organic dye sensitizers for solar cells and semiconductor photocatalysts-a method for suitability evaluation explained, *Czasopismo Techniczne. Chemia*. **2011**, 108: 59-73

Fabrication of solid-state hybrid solar cell with bilayer structure from polyaniline nanofibers and dioxide titanium nanoparticles

Mazaher Yarmohamadi-Vasel[a]*, Ali Reza Modarresi-Alam[a] , Navid Zamani[a]

[a] *Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan 9816745785, Iran*

Abstract:

polyaniline nanofibers (PANINFs) from aniline hydrochloride salt and $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ as the oxidant were synthesized through a simple mechanochemical reaction in solid state and template-free technique. polyaniline nanofibers (PANINFs) was characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier-transform infrared spectra, ultraviolet-visible spectra and cyclic voltammetry (CV). FE-SEM images clearly demonstrate that polyaniline is in the form of nanofiber. Electrochemical calculations of band gap from CV curves indicated that the forbidden band gap of the PANINFs is 2.41 eV. Doctor blade method was used to prepare films hybrid solar cell such as **ITO│TiO_2NPs│PANINFs│Al**. Their I–V characteristics and power conversion efficiency (PCE) under 100 $mWcm^{-2}$ irradiation and AM 1.5 global conditions was measured and discussed. The PCE of the device was 0.21.

Keywords: Polyaniline nanofibers, Mechanochemical, solid-state hybrid solar cell, I–V characteristics

*Corresponding author: mazahervasel@yahoo.com

تری‌کلروایزوسیانوریک اسید/تری فنیل فسفین به عنوان یک معرف بسیار کارآمد جهت N-آلکیله کردن تک ظرفی نوکلئوبازها و دیگر N-هتروسیکل ها با استفاده از الکل‌ها

رضا میرمحمدولی[*1]، سمیه بهروز[1]، محمدنوید سلطانی راد[1]

۱- ایران ،شیراز ،دانشگاه صنعتی شیراز ،دانشکده شیمی ،آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی.

چکیده

نوکلئوزیدهای خطی مشتقات N-آلکیله شده‌ی نوکلئوبازها می باشند که قسمت قندی درآن ها با یک زنجیره‌ی آلیفاتیک دارای گروه هیدروکسی جابه‌جا شده است. در این مقاله یک روش آسان و کارآمد جهت N-آلکیله کردن تک ظرفی نوکلئوبازها و دیگر N-هتروسیکل‌ها از الکل ها، با استفاده از معرف تری‌کلروایزوسیانوریک اسید/تری‌فنیل‌فسفین بیان شده‌است.در این روش با به کارگیری مخلوط تری‌کلروایزوسیانوریک اسید، تری فنیل فسفین، نوکلئوباز یا دیگر N-هتروسیکل‌ها، پتاسیم کربنات و تری اتیل آمین در حلال DMF و در شرایط بازروانی ، هتروسیکل آلکیله شده با بازده بالا به دست‌آمد. اثرات پارامترهایی همچون دما، حلال و باز مورد بررسی قرار گرفت. این روش کارایی بالا یی برای آلکیله‌کردن نوکلئوبازها بوسیله انواع مختلفی از الکل‌های نوع اول دارد.

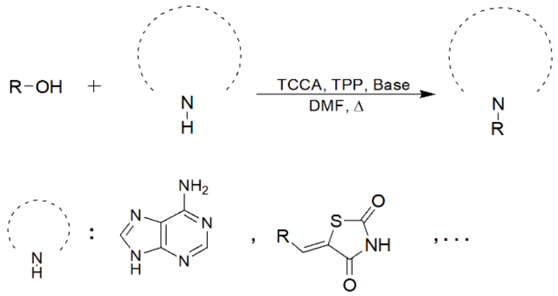
واژه های کلیدی: *نوکلئوباز، N-آلکیله کردن، ایزوسیانوریک کلراید، نوکلئوزید خطی، N-هتروسیکل، الکل*

مقدمه

علاقه به نوکلئوزیدها در اوایل دهه ۷۰ میلادی ایجاد شد، زمانیکه اسایکلوویر به عنوان یک داروی بالقوه برای مقابله با ویروس هرپس گزارش شد [1]نوکلئوزیدها در شیمی-دارویی از اهمیت بالایی برخوردار هستند و به علت اینکه در برابر عوامل ایجاد سرطان، عوامل عفونی و دیگر میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا به صورت طیف گسترده عمل می‌کنند، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. علاوه بر این ها فعالیت ضدتوموری و ضدویروسی آن‌ها نیز گزارش شده است.[2] از زمان کشف نوکلئوزیدها به عنوان عوامل ضدویروس، تلاش‌های قابل توجهی برای سنتز و ارزیابی بیولوژیکی آنالوگ‌های این ترکیبات صورت‌گرفته است. صنعت شیمی دارویی نیازمند توسعه‌ی واکنش‌هایی کارآمد برای تشکیل پیوندهای کربن–نیتروژن می‌باشد که بازده بالا، انتخاب‌گری قوی، هزینه‌ی کم، ایمنی، سهولت در اجرا و شرایط ملایم را از خود نشان دهند.[3] واکنش N-آلکیله کردن نوکلئوبازها و دیگر N-هتروسیکل‌ها اغلب بوسیله‌ی معرف هایی که دارای کربن الکتروفیل هستند انجام می‌پذیرد که از جمله این منابع می‌توان به آلکیل هالیدها،[4] اپوکسیدها،[5] پذیرنده‌های مایکل،[6] آلکیل تاسیلات‌ها[7] و آلکیل مزیلات-

*نویسنده مسئول : rezaammv@hotmail.com

ها[8] اشاره کرد. با توجه به گستردگی تنوع، سهولت کاربرد، سمیت کمتر و در دسترس بودن الکل‌ها نسبت به آلکیل-هالیدها، یک روش مناسب جهت N-آلکیله کردن نوکلئوبازها و دیگر ترکیبات N-هتروسیکل، واکنش با الکل‌ها می‌باشد. در این زمینه، روش عمده‌ای که تاکنون استفاده شده است، براساس واکنش میتسونابو می‌باشد. این واکنش دارای معایبی از جمله استفاده از معرف‌های گران قیمت، سمی وخطرناک و انفجاری مانند دی‌اتیل‌آزو دی-کربوکسیلات(DEAD) و دی‌ایزوپروپیل آزو دی-کربوکسیلات (DIAD) می‌باشد.[9] ما در اینجا معرف کارآمد *تری‌کلروایزوسیانوریک اسید*/تری‌فنیل‌فسفین را معرفی نموده‌ایم که بوسیله‌ی آن، در حضور الکل، پتاسیم کربنات، تری‌اتیل‌آمین و در حلال DMF خشک، مشتقات N-آلکیله نوکلئوبازها و دیگر ترکیبات N-هتروسیکل بدست آمد(شکل ۱).



شکل ۱

بخش تجربی

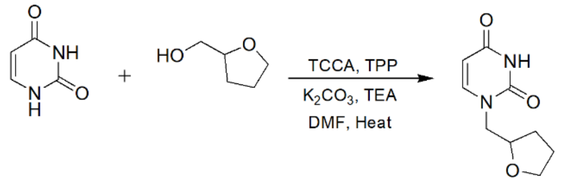
کلیه مواد شیمیایی از شرکت‌های تجاری فلوکا و مرک خریداری شده و در مورد هیچ‌کدام از آن‌ها خالص سازی بیشتر صورت نگرفته است. همه‌ی حلال‌های به کار رفته به وسیله روش‌های استاندارد خشک و خالص گردید و تحت مولکولارسیو (جذب کننده رطوبت) نگه‌داری شد.

روش کلی برای سنتز مشتقات نوکلئوبازها

در یک بالن ته گرد مخلوطی از ۱۰ میلی‌مول تری‌فنیل-فسفین و ۱۰ میلی‌مول ایزوسیانوریک‌کلراید را در ۲۰ میلی لیتر دی‌متیل‌فرمامید خشک حل کرده و مخلوط واکنش در دمای اتاق روی چرخاننده‌ی مغناطیسی چرخید و پس از گذشت ۳۰ دقیقه، ۱۲ میلی‌مول از الکل مورد نظر را به مخلوط واکنش اضافه کرده و واکنش در دمای اتاق قرارگرفت. پس از گذشت ۴ الی ۵ ساعت از زمان واکنش، ۱۲ میلی‌مول از نوکلئوباز موردنظر، ۲۰ میلی‌مول تری‌اتیل-آمین و ۱۰ میلی‌مول پتاسیم‌کربنات به مخلوط واکنش اضافه کرده و در شرایط بازروانی قرارداده شد. روند پیشرفت واکنش بوسیله‌ی کروماتوگرافی لایه نازک کنترل شد. با اتمام واکنش، محصول به دست آمده در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلروفرم حل شده و سپس با آب شستشو داده و سپس با تبخیر کلروفرم محصول خالص بوسیله‌ی ستون کروماتوگرافی بدست‌آمد.

نتایج و بحث

به منظور بهینه سازی شرایط واکنش و بررسی تاثیر فاکتورهای دما، حلال و باز بر روند پیشرفت واکنش، واکنش بین یوراسیل و (تتراهیدروفوران-۲-یل)-متانول (شکل ۲) مورد مطالعه قرارگرفت. مطابق با نتایج بدست آمده از جدول ۱، واکنش در شرایط بازروانی منجر به تولید محصول با بازده مناسب شد، درحالیکه انجام این واکنش در دمای پایین پیشرفت چندانی نداشت.



شکل ۲

جدول ۱: تاثیر دما بر واکنش یوراسیل و (تتراهیدروفوران-۲-یل)متانول

دما(□)	زمان(ساعت)	بازده (٪)
۲۵	۱۵	واکنش انجام نشد
۵۰	۵	۸
۵۰	۲۰	۲۰
۷۵	۵	۱۰
۷۵	۲۰	۲۵
۱۰۰	۵	۲۸
۱۰۰	۲۰	۴۵

۱۲۵	۵	۴۸
۱۲۵	۲۰	۵۵
بازروانی	۵	۷۵
بازروانی	۱۵	۷۵

به منظور بررسی اثر حلال، واکنش بین یوراسیل و (تتراهیدروفوران-۲-یل)متانول در حلال های متفاوتی انجام گرفت که در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۲: تاثیر حلال بر واکنش بین یوراسیل و (تتراهیدروفوران-۲-یل)متانول

حلال	زمان(ساعت)	بازده(٪)
DMF	۸	۴۵
DMF(خشک)	۵	۷۵
DMSO	۱۲	۲۵
Toluene	۱۸	۱۵
THF	۲۲	۲۸
NMP	۱۰	۴۸
HMPA	۱۲	۲۰
MeCN	۴۸	۱۵
Acetone	۲۴	۲۰
H_2O	۳۶	واکنش انجام نشد

مطابق با نتایج به دست آمده از جدول ۲، بیشترین بازده و کمترین زمان هنگامی مشاهده شد که از حلال DMF خشک استفاده گردید و این واکنش با حلال هایی نظیر DMF و NMP منجر به تولید محصول با بازده متوسط شد. سایر حلال‌های ذکرشده در جدول نیز باتوجه به بازده نامناسب برای انجام واکنش بکارگرفته نمی‌شوند.

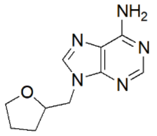
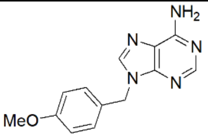
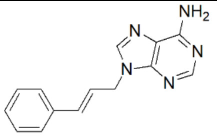
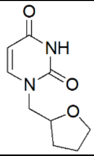
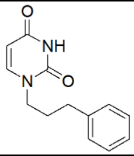
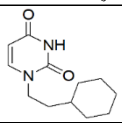
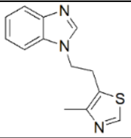
حضور باز نیز یک فاکتور مهم در پیشرفت واکنش است که به منظور بررسی اثر باز، واکنش بین یوراسیل و (تتراهیدروفوران-۲-یل)متانول در حضور بازهای مختلفی انجام گرفت که نتایج بدست آمده در جدول ۳ بیان شده است.

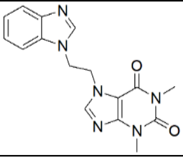
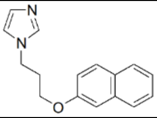
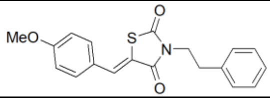
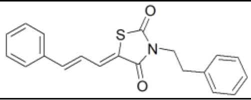
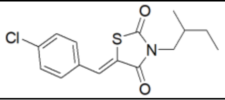
جدول ۳: تاثیرنوع باز بر واکنش بین یوراسیل و (تتراهیدروفوران-۲-یل)متانول

باز	زمان(ساعت)	بازده(٪)
TEA	۱۲	۶۰
NMM	۱۰	۶۱
DBU	۹	۶۰
DABCO	۱۵	۴۹
DBN	۱۰	۶۱
K_2CO_3	۱۲	۵۷
DMAP	۱۰	۵۰
KOH	۱۲	۵۵
K_2CO_3/TEA	۵	۷۵

مطابق با نتایج به دست آمده از جدول در رسیدن به محصول موردنظر و افزایش بازده، مخلوط TEA/K_2CO_3 به عنوان مخلوط بازی مناسب شناخته شد. استفاده از بازهایی نظیر DBU، DBN، TEA، NMM و سایر بازهای ذکرشده در جدول، منجر به تولید محصول با بازده متوسط شد. با درنظرگرفتن تمامی شرایط مذکور، نوکلئوبازهای N-آلکیله شده سنتز گردید. ساختار این ترکیبات در جدول ۴ نشان داده شده‌است.

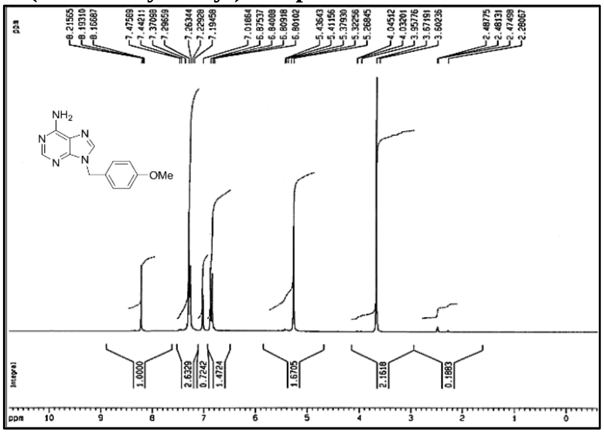
جدول ٤: ساختار ترکیبات سنتز شده

ردیف	ترکیب سنتز شده	بازده(٪)
۱		۸۰
۲		۷۵
۳		۷۷
۴		۷۵
۵		۷۸
۶		۸۰
۷		۸۲

۸۰		۸
۸۱		۹
۸۱		۱۰
۸۴		۱۱
۸۵		۱۲

در اینجا داده مربوط طیف H-NMR برخی از ترکیبات سنتز شده به صورت انتخابی آورده شده است.

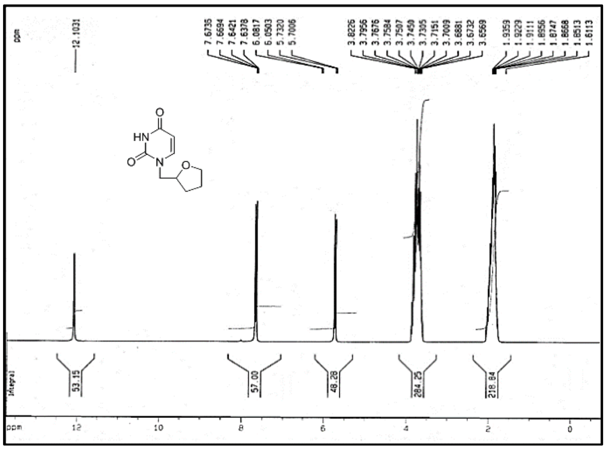
9-(4-Methoxybenzyl)-9*H*-purin-6-amine



شکل ۳: طیف ^{1}H-NMR ترکیب شماره ۲

1H-NMR (DMSO-d6, 250MHz): δppm = 3.67 (s, 3H, OCH3), 5.37 (s, 2H, NCH2), 6.87 (d, 2H, *J*=8.6Hz, aryl), 7.01 (s, 1H, C(2)-H, adenine), 7.22 (d, 2H, *J*=8.6Hz, aryl), 7.29 (s, 2H, NH2, adenine), 8.21 (s, 1H, C(8)-H, adenine).

1-((Tetrahydrofuran-2-yl)methyl)pyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione



شکل ٤: طیف ^{1}H-NMR ترکیب شماره ٤

1H-NMR (DMSO-d6, 250MHz): δppm = 1.85-1.93 (m, 4H, CH2CH2), 3.65-3.82 (m, 5H, NCH2CH, OCH2), 5.70 (d, 1H, *J*=7.9Hz, C(5)-H, uracil), 7.63 (d, 1H, *J*=7.9Hz, C(6)-H, uracil), 12.10 (s, 1H, NH, exchangeable with D2O). IR (liquid film) vmax cm-1 = 3281, 3050, 2937, 1728, 1712, 1570, 1452.

نتیجه‌گیری

یک روش آسان و کارآمد برای N-آلکیله کردن تک ظرفی نوکلئوبازها و دیگر N-هتروسیکل‌ها بوسیله معرف TCCA/TPP معرفی شد. در این روش الکل های نوع اول مختلفی در واکنش به کارگرفته شد تا مشتقات N-آلکیله با بازده خوب حاصل گردد. این روش گزینش پذیر است و برای N-آلکیله کردن بوسیله‌ی الکل های نوع دوم و سوم کارایی کافی نداشت. در این روش نسبت به سایر روش‌ها علاوه بر کوتاه شدن زمان واکنش، جداسازی آسان، از معرف‌های خطرناک و گران نیز استفاده نمی‌شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می نمایند.

منابع

[1] Amblard, F.; Nolan, SP.; Schinazi, RF.; Agrofoglio, LA., Efficient synthesis of various acycloalkenyl derivatives of pyrimidine using cross-metathesis and Pd (0) methodologies, *Tetrahedron*. **2005,** 61: 537-544

[2] Soltani Rad, MN.; Khalafi-Nezhad, A.; Behrouz, S., Synthesis of some novel hydrazono acyclic

nucleoside analogues, *Beilstein journal of organic chemistry*. **2010**, 6: 49

[3] Alahiane, A.; Rochdi, A.; Taourirte, M.; Redwane, N.; Sebti, S.; Lazrek, HB., Natural phosphate as Lewis acid catalyst: a simple and convenient method for acyclonucleoside synthesis, *Tetrahedron Letters*. **2001**, 42: 3579-3581

[4] Abushanab, E.; Bessodes, M.; Antonakis, K., Practical enantiospecific syntheses of (+) erythro-9-(2s-hydroxy-3r-nonyl) adenine, *Tetrahedron letters*. **1984**, 24: 3841-3844

[5] Khalafi-Nezhad, A.; Soltani Rad, MN.; Khoshnood, A., Microwave-assisted ring opening of epoxides with pyrimidine nucleobases: A rapid entry into C-nucleoside synthesis, *Synthesis*. 2004, 2004: 583-589

[6] Gandelman, M.; Jacobsen, EN., Highly Enantioselective Catalytic Conjugate Addition of N-Heterocycles to α, β- Unsaturated Ketones and Imides, *Angewandte Chemie International Edition*. **2005**, 44: 2393-2397

[7] Zhang, YM.; Ding, Y.; Tang, W.; Luo, W.; Gu, M.; Lu, W.; Tang, J.; Zuo, JP.; Nan, FJ., Synthesis and biological evaluation of immunosuppressive agent DZ2002 and its stereoisomers, *Bioorganic & medicinal chemistry*. **2008**, 16: 9212-9216

[8] Franchetti, P.; Abu Sheikha, G.; Cappellacci, L.; Grifantini, M.; De Montis, A.; Piras, G.; Loi, AG.; La Colla, P., Synthesis and antiviral activity of 8-aza analogs of chiral [2-(phosphonomethoxy) propyl] guanines, *Journal of medicinal chemistry*. **1995**, 38: 4007-4013

[9] Mitsunobu, O., The use of diethyl azodicarboxylate and triphenylphosphine in synthesis and transformation of natural products, *Synthesis*. **1981**, 1981: 1-28

Trichloroisocyanuric acid/triphenyl phosphine as a highly efficient reagent for one-pot *N*-alkylation of nucleobases and other *N*-heterocycles using alcohols

Reza Mir Mohammad Vali[a]*, Somayeh Behrouz[a], Mohammad Navid Soltani Rad[a]

Medicinal Chemistry Research Laboratory, Department of chemistry, Faculty of Basic Science, Shiraz University of Technology, shiraz, Iran

Abstract:

Acyclic nucleosides are N-alkyl nucleobase derivatives in which the sugar moiety is replaced by an aliphatic chain containing a primary hydroxy group. In this context, a convenient and efficient one-pot N-alkylation of nucleobases and other N-heterocycles from alcohols using trichloroisocyanuric acid (TCCA)/triphenylphosphine (TPP) is described. In this method, treatment of alcohols with nucleobases or other N-heterocycles, TCCA, TPP, K_2CO_3 and triethylamine in refluxing DMF, leads to corresponding N-alkyl heterocycles in good yields. The influence of some parameters in this reaction including type of solvent, temperature and base was discussed. This methodology is highly efficient for various primary alcohols.

Keywords: Nucleobase; N-alkylation; Trichloroisocyanuric acid; Acyclic nucleoside; N-heterocycle; Alcohol

*corresponding author : rezaammv@hotmail.com

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

یک روش آسان و کارآمد برای سنتز مشتقات بنزایمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول با استفاده از امواج فراصوت

نرگس بیگی*، سمیه بهروز
ایران ، شیراز ،دانشگاه صنعتی شیراز ،دانشکده شیمی ،آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی

چکیده

بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول هتروسیکل‌های دو حلقه‌ای هستند که به دلیل فعالیت‌های زیست شناختی و دارویی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند.این ترکیبات دارای خواصی چون ضدقارچ، ضد التهاب، ضد زخم معده و غیره هستند. در این مطالعه، سنتز کارآمد بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول از طریق واکنش حلقه زایی آلدهیدها و اورتوفنیلن دی آمین، ۲-آمینوفنول و ۲- آمینو تیوفنول گزارش شده است. ویژگی قابل توجه این روش استفاده از امواج مافوق صوت در انجام واکنش است که در مدت زمان کوتاه سبب دستیابی به محصولاتی با بازده بالا می‌شود.

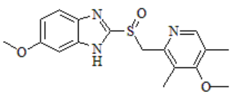
واژه های کلیدی: *بنزیمیدازول، بنزاکسازول، بنزوتیازول، آلدهید، امواج مافوق صوت.*

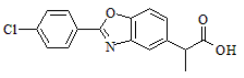
مقدمه

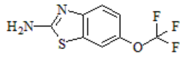
هتروسیکل‌ها هسته‌ی اصلی دسته بزرگی از ترکیبات هستند که دارای خواص زیستی گوناگون و کاربردهای فراوانی می-باشند. ترکیبات آلی شناخته شده ساختارهای متفاوتی دارند که بالغ بر نیمی از این ترکیبات در ساختار خود دست کم دارای یک جز هتروسیکل می‌باشند[۱]. ترکیبات هتروسیکل شامل هترواتم‌های نیتروژن، اکسیژن وسولفور نقش مهمی در کشف داروها و مواد شیمیایی دارند[۲]. بنابراین جای تعجب نیست که در سال‌های اخیر ترکیبات هتروسیکل توجه زیادی را به خود جلب کرده باشند. برخی از ترکیب‌های حلقوی که شامل یک یا دو اتم نیتروژن بوده و از طریق ادغام با بنزن هتروسیکل‌های جدیدی را به وجود آورده‌اند سیستم‌های هتروسیکل جوش خورده به حلقه بنزن مانند بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول واسطه‌های ساختاری مهمی در سنتز انواع ترکیبات طبیعی، دارویی و کشاورزی هستند و با توجه به اینکه فعالیت‌های بیولوژیکی متنوعی از قبیل ضد فشار خون، ضد زخم، ضد قارچ، ضد ویروس، ضد التهاب، ضد سرطان، ضد عفونی کننده، ضد میکروبی و تنظیم کننده رشد گیاهان از خود نشان می‌دهند در شیمی حائز اهمیت قرار گرفته‌اند[۳]. این ترکیبات به عنوان لیگاند برای کمپلکس‌های انتقال فلزات در مدل سازی سیستم

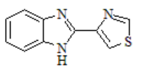
*نویسنده مسئول : N.beigi@sutech.ac.ir

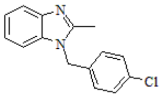
بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. همچنین مشتقات ترکیبات هدف در صنایع نساجی و تصویربرداری از مواد رادیو اکتیو مورد استفاده قرار می‌گیرند. از بین آن‌ها بنزیمیدازول از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و در بسیاری از ترکیبات طبیعی مانند ویتامین B12 و نوکلئوبازهای پورین در DNA و RNA یافت می‌شود [۵]. با توجه به این شباهت ساختاری بنزیمیدازول به راحتی میتواند جایگزین سیستم‌های مختلف زیست شناختی مانند آنزیم‌ها و گیرنده‌ها شود. همچنین بنزیمیدازول در داروهای دامپزشکی و در زمینه‌های مختلف درمانی در درمان زخم‌ها و آنتی هیستامین‌ها کاربرد دارد[۶]. داروهای شامل بنزیمیدازول آنتاگونیست گیرنده‌های تیروزین کیناز[۷]، آگونیست گاما بوتیریک اسید و آنتاگونیست گیرنده‌های هیستامینی[۸] می‌باشند. هسته این ترکیبات در صنعت داروسازی در داروهایی مانند تیابندازول به عنوان ضد قارچ، آمپرازول به عنوان ضد زخم معده[۹]، کاندسارتان ضد فشار خون[۱۰] وجود دارد. سنتز ترکیبات هدف از واکنش حلقه‌زایی بین آلدهیدها و اورتوآریل دی آمین، ۲-آمینو فنول و ۲-آمینو بنزوتیول از رایج ترین روش‌ها می‌باشد. اگرچه بسیاری از روش‌های گزارش شده پیشین برای سنتز این ترکیبات مطلوب هستند اما این روش‌ها دارای معایبی مانند راندمان کم، زمان طولانی واکنش و استفاده از کاتالیزورهای گران هستند. یکی از روش‌های موثر که در سال‌های اخیر برای سنتز مواد مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از امواج فراصوت برای انجام واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. اساس به وجود آمدن این تکنیک برپایه فرآیندی به نام حفره زایی است که موجب ایجاد دما و فشار موضعی خیلی زیاد در محیط واکنش می‌شود. این فرآیند شامل ایجاد، رشد تدریجی و در نهایت انفجار یک سری حباب‌ها در اثر اعمال امواج فراصوت به محلول می‌باشد که موجب تولید موج ضربه‌ای می‌شود انرژی ناشی از این موج ضربه‌ای برای شکستن پیوندهای کووالانسی، همگن سازی و سنتز مواد آلی استفاده می‌شود. در این روش واکنش تحت شرایط امواج مافوق صوت انجام شد که همگن ساز فراصوتی دستگاهی است که به منظور تبدیل یک جریان الکتریکی به یک ارتعاش مکانیکی است که سبب همگن شدن محلول می‌شود و با ایجاد امواج شدید فشاری در یک محیط مایع کار می‌کند و انرژی لازم برای انجام واکنش را فراهم می‌آورد. تعدادی از داروهای دارای هسته بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول در شکل ۱ آمده است.


آمپرازول


بنوکساپروفن


ریلوزول


تیابندازول

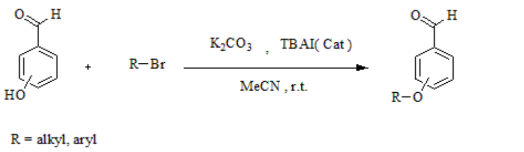

کلرومیدازول

شکل ۱- ساختار داروهای دارای هسته بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول

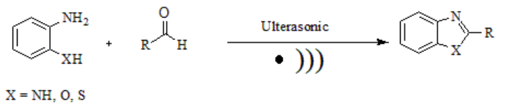
بخش تجربی

کلیه مواد شیمیایی از شرکت‌های تجاری فلوکا و مرک تهیه شده و در مورد هیچ یک از آن‌ها خالص سازی بیشتری صورت نگرفته است. در مرحله اول ۴۰ میلی مول آلکیل هالید را در یک بالن ته صاف ریخته و به آن مقدار کاتالیزوری تترا ان بوتیل آمونیوم یدید، باز پتاسیم کربنات و حلال استونیتریل اضافه گردید و سپس ۲۰ میلی مول ۴-هیدروکسی بنزآلدهید و یا ۳-هیدروکسی بنزآلدهید به بالن اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت بر روی چرخاننده مغناطیسی و در دمای اتاق قرار داده شد و روند پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک کنترل گردید. در پایان واکنش محتویات ظرف واکنش در ۱۵۰ میلی لیتر کلروفرم حل شد سپس فاز آلی با آب شستشو داده شد و حلال کلروفرم تبخیر شد و در نهایت خالص سازی توسط تبلور مجدد با استفاده از حلال n-هگزان و دی کلرومتان صورت گرفته است که شمای این واکنش در طرح۱ نشان داده شده

است. در مرحله دوم، ۵ میلی مول محصول آلدهیدی به دست آمده از مرحله قبل به همراه ۵ میلی مول از مواد اولیه اورتو-آریل‌دی‌آمین، ۲-آمینوفنول و ۲-آمینوتیوفنول درون یک بشر ریخته شد و به آن مقدار کاتالیزوری مس تک ظرفیتی و ۲۰ میلی لیتر حلال پلی اتیلن گلیکول۴۰۰ اضافه شد و در شرایط امواج مافوق صوت قرار گرفت پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک کنترل گردید و به این ترتیب با خالص سازی توسط ستون کروماتوگرافی مشتقات بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول به دست آمد شمای واکنش در طرح۲ آورده شده است.



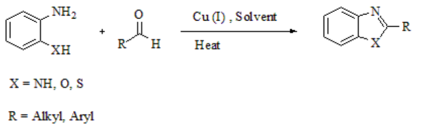
طرح۱- واکنش آلدهید با انواع آلکیل هالیدها



نتایج و بحث

مشتقات بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول خواص دارویی متنوعی از خود نشان می‌دهند که می‌توان به خاصیت ضدقارچ، ضدویروس، ضدفشار خون و غیره اشاره کرد. نظر به اینکه این ترکیبات حد واسطه‌های کلیدی برای تهیه بسیاری از محصولات شیمیایی و فعال بیولوژیکی می‌باشند، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند.در این پژوهش برآن شدیم مشتقاتی از ترکیب هدف سنتز کنیم که به طور بالقوه دارای خواص بیولوژیکی مختلفی می‌باشند. به منظور بهینه سازی شرایط واکنش، واکنش بین بنزآلدهید و اورتوآریل دی آمین، ۲- آمینو فنول و ۲- آمینوتیوفنول به عنوان واکنش مدل انتخاب شد. تاثیر فاکتورهای دما و حلال بر روند پیشرفت واکنش مدل بررسی گردید نتایج این بررسی در جدول ۱ گزارش شده‌است.

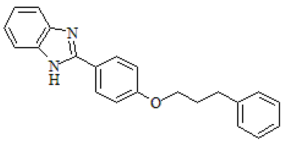
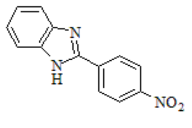
بنابراین شرایط بهینه برای واکنش شامل استفاده از حلال پلی اتیلن گلیکول۴۰۰ و استفاده از تابش‌های فراصوت است که در مدت زمان کوتاه سبب دستیابی به محصولات با راندمان بالا

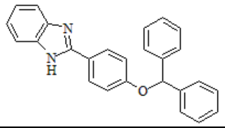
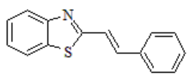
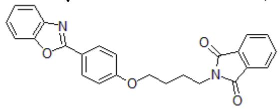
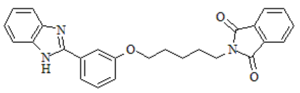
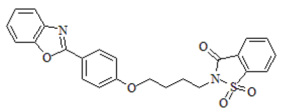
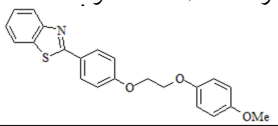
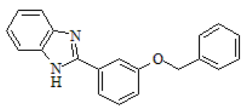
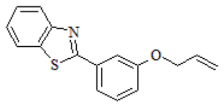


ردیف	حلال	دما	زمان	بازده(٪)
۱	پلی اتیلن گلیکول۴۰۰	بازروانی	۱۸ساعت	۶۰
۲	پلی اتیلن گلیکول۴۰۰	تابش فراصوت	۳۰دقیقه	۸۵
۳	اتیلن گلیکول	بازروانی	۱۲ساعت	۶۵
۴	اتیلن گلیکول	تابش فراصوت	۴۵دقیقه	۷۰
۵	دی متیل فرمالدهید	دمای اتاق	۲۴ساعت	۶۰
۶	اتانول	تابش فراصوت	۱ساعت	۷۰
۷	اتانول	بازروانی	۸ساعت	۶۵

جدول۱- شرایط بهینه سازی واکنش

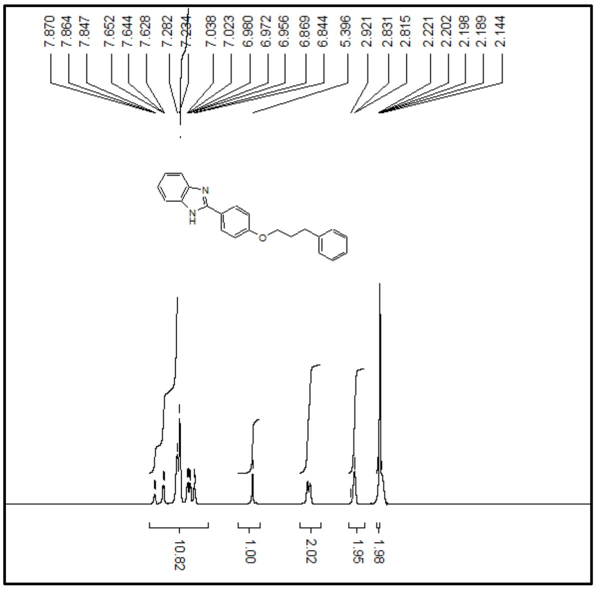
می‌شود. پس از دست یابی به شرایط بهینه واکنش و برای اثبات قابلیت اجرا و تنوع پذیری، واکنش انواعی از آلدهیدهای تجاری و سنتزی با مواد اولیه اورتو آریل دی آمین، ۲-آمینوفنول و ۲- آمینوتیوفنول در شرایط بهینه انجام شد و محصولات مورد نظر با بازده بسیار خوبی به دست آمدند. ساختار مشتقات سنتز شده در جدول ۲ آورده شده است.

بازده : ۹۰٪ نقطه ذوب : ۱۴۳	بازده : ۷۵٪ نقطه ذوب : ۱۳۰
	

بازده : ۸۵٪ نقطه ذوب : ۱۹۷ 	بازده : ۹۰٪ نقطه ذوب : ۱۳۰ 
بازده : ۸۵٪ نقطه ذوب : ۱۷۰ 	بازده : ۹۰٪ نقطه ذوب : ۱۸۵ 
بازده : ۸۵ ٪ نقطه ذوب : 	بازده : ۷۵٪ نقطه ذوب : ۱۶۵ 
بازده : ۹۰٪ نقطه ذوب: ۱۹۵ 	بازده : ۷۰ ٪ نقطه ذوب : ۱۲۰ 

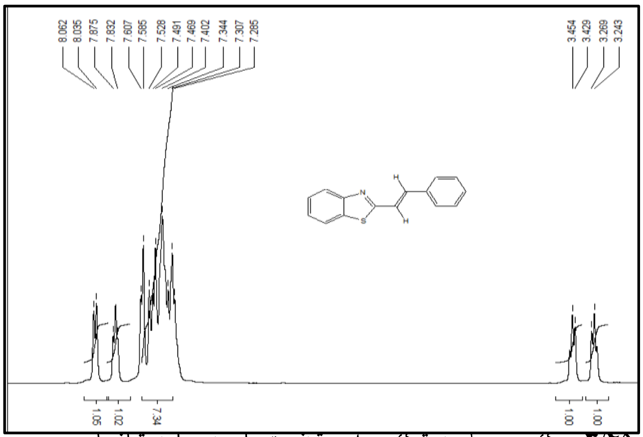
جدول ۲- ساختار مشتقات سنتز شده

در ادامه تعدادی از طیف مغناطیسی هسته هیدروژن (NMR) ترکیبات داخل جدول ۲ ارائه شده که پیک‌ها وشکافتگی آن‌ها آورده شده است.



شکل ۲- طیف مغناطیسی هسته هیدروژن

در طیفی که در شکل ۲ آورده شده‌است در ناحیه ۷/۸۷ تا ۶/۸۴ پیک‌های چندتای مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک ترکیب ساخته شده می‌باشد در ناحیه ۵/۳۹۶ پیک مربوط به تک هیدروژن روی نیتروژن بنزایمیدازول می‌باشد در ناحیه ۲/۹۲۱ پیک مربوط به دوتا هیدروژن گروه-OCH_2- متصل به حلقه بنزن می‌باشد در ناحیه ۲/۲۲ پیک مربوط بهCH_2 متصل به حلقه بنزن می‌باشد در ناحیه ۲/۱۴ پیک‌های چندتایی مربوط به -CH2- می‌باشد.



۳/۴۵ پیک مربوط به تک هیدروژن متصل به حلقه تیازول می-باشد در ناحیه ۳/۲۶ پیک مربوط به تک هیدروژن متصل به حلقه آروماتیک می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک روش آسان و کارآمد برای سنتز مشتقات بنزیمیدازول، بنزاکسازول و بنزوتیازول از واکنش بین آلدهیدها و اورتوفنیلن دی آمین، ۲-آمینوفنول و ۲-آمینو بنزوتیول تحت تاثیر امواج مافوق صوت شرح داده شده است.با استفاده از این روش و استفاده از آلدهیدهای تجاری و سنتزی، مشتقات متنوعی از ترکیبات هدف سنتز شد و محصولات با راندمان بالا به دست آمد. از مزایای روش ارائه شده می‌توان به زمان کوتاه واکنش و بازده بالای محصولات اشاره کرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] Pozharskii, A.F.; Soldatenkov, A.T.; and Katritzky, A.R., Heterocycles in life and society: an introduction to heterocyclic chemistry, biochemistry and applications, John Wiley & Sons, **2011**

[2] Thomas, L.G., Heterocyclic Chemisrty: Addvision Wesley Longman Limited, London, **1997**

[3] Hirashima, S.; Suzuki, T.; Ishida, T.; Noji, S.; Ando, I.; Komatsu, M.; Ikede, S.; Hashimoto, H. J., Med. Chem. **2006**, 49: 4721–4736

[4] Soderlind, K.J.; Gorodetsky, B.; Singh, A. K.; Bachur, N.; Miller, G. G.; Loun, J.W., Anti-Cancer Drug Des. **1999**, 14: 19–36

[5] Easmon, J.; Prstinger, G.; Thies, K.S.; Heinisch, G.; Hofmann, J., J. Med. Chem. **2006**, 49: 6343–6350

[6] Spasov, AA.; Yozhitsa, IN.; Bugaeva, LI.; Anisimova, VA.; Rearrangement strategy for the syntheses of 2-amino anilines, Pharm Chem J. **1999**, 33: 232–243

[7] Hasegawa, M.; Nishigaki, N.; Washio, Y.; Kano, K.; Harris, PA.; Sato, H.; et al., Discovery of novel benzimidazoles as potent inhibitors of TIE-2 and VEGFR-2 tyrosine kinase receptors, J. Med. Chem. **2007**, 50: 4453–4470

[8] Falco, J.; Pique, M.; Gonzalez, M.; Buira, I.; Mendez, E.; Terencio, J.; et al., Synthesis, pharmacology, and molecular modeling of N-substituted 2-phenyl-indoles and benzimidazoles as potent GABA(A) agonists, Eur J Med. Chem. **2006**, 41: 985–990

[9] Sachs, G.; Shin, JM.; Vagin, O.; Lambrecht, N.; Yakubov, I.; Munson, K., The gastric H, K ATPase as a drug target, J Clin Gastroenterol. **2007**, 41: 226–242

[10] Burnier, M., Angiotensin II type 1 receptor blockers. Circulation. **2001**, 103: 904-912

A simple and highly efficient method for synthesis of benzimidazole, benzoxazole, and benzothiazole derivatives using ultrasonic irradiation

Narges Beigi *, Somayeh Behrouz
Medicinal Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Abstract:

Benzimidazole, benzazoxazole and benzothiazole are two fused ring heterocycles, which have attracted a lot of attention due to the biological and medicinal activities. These compounds have anti-fungal, anti-inflammatory, anti-ulcer and other properties. In this study, benzimidazole, benzoxazole and benzothiazole were synthesized through the reaction with aldehydes and orthophenylenediamine, 2-aminophenol and 2-amino-thiophenol, respectively. A remarkable feature of this approach is the use of ultrasonic waves in response, which results in a short reaction times and high yields of products.

Keywords: Benzimidazole; Benzoxazole; Benzothiazole; aldehydes; ultrasonic waves

*corresponding author : N.beigi@sutech.ac.ir

سنتز مشتقات جدید بنزایمیدازول دارای گروه ۱و۲و۳-تری آزولی با استفاده از نانوهیبرید کاتالیزور جدید سنتز شده بر اساس هیدروکسی آپاتیت استخراج شده از پولک ماهی

مهدی محمد جوادی*، محمد نوید سلطانی راد

ایران ،شیراز ،دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی ،آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی

چکیده

سنتز و کاربرد هیدروکسی آپاتیت اتصال یافته به سیلیکا پروپیل آمینو اتوکسی اتیل آمین به عنوان یک نانو کاتالیزور جدید برای سنتز مشتقات جدید ۱و۲و۳-تری آزولی N-آلکیل بنزایمیدازول به عنوان عوامل بالقوه ضد قارچ توضیح داده شده است. کاتالیزور Cu-HAPAEEA به طور کامل توسط تکنیک‌های مختلف میکروسکوپی، طیفی و فیزیکی، از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، آنالیز پراش اشعهX(XRD)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، آنالیز تجزیه حرارتی (TGA) و طیف مادون قرمز(FT-IR) تجزیه و تحلیل گردید. این کاتالیزور برای سنتز مشتقات جدید هیبریدی ۱و۲و۳-تری‌آزولN-آلکیل بنزایمیدازول به کار رفت. از ویژگیهای این کاتالیست ارزانی ، قابل استفاده مجدد، پایداری و سازگار با محیط زیست است.

واژه های کلیدی: *مشتقات هیبریدی ۱و۲و۳-تری‌آزول N-آلکیل بنزایمیدازول، قارچ، کاتالیست، آزیدوآلکیل.*

مقدمه

هتروسیکلهای پنج عضوی نیتروژن‌دار، ۱و۲و۳-تری آزول-ها دارای چندین فعالیت بیولوژیکی از جمله ضد ویروس، ضد قارچ و ضد سل هستند بنابراین آنها را به عنوان یک دسته مهم از مولکولهای زیستی معرفی میکنند که توجه زیادی را نه تنها در تحقیقات آکادمیک بلکه در تولیدات صنعتی به خود جلب کرده است. به تازگی گزارش شده که ۱و۲و۳-تری آزول‌های استخلاف دار کاربردهای اساسی‌تر و بالقوه از مشتقات ساده ۱و۲و۳-تری آزول دارد به هر حال برای سنتز به روش 'کلیک' ۱و۲و۳-تری آزول‌های استخلاف‌دار پنج حلقوی نیاز به کاتالیست مس یک ظرفیتی است[۱]. مواد اولیه شامل آلکین های عامل‌دار و آزیدهای آلی ارزان به راحتی در دسترس نیستنند علاوه بر این سنتز ۱و۲و۳-تری‌آزول‌های استخلاف‌دار نیاز به کاتالیست همگن نمک مس داردکه بازیابی و جداسازی این کاتالیست از ظرف واکنش بسیار مشکل است بنابراین ممکن است ۱و۲و۳-تری‌آزول بدست آمده همراه با کاتالیست فلز مس باشد. لذا با چالش هایی مواجه هستیم و باید تغیرات بیشتری به منظور غلبه بر نقایص فوق روی این کاتالیزورها اعمال شود. یک راه ساده برای سنتز ۱و۲و۳-تری‌آزول‌های استخلاف‌دار جذب کردن نمک‌های مس به عنوان کاتالیزور ناهمگن در واکنش با سیلیکا، نانوذرات مغناطیسی، پلیمر، زئولیت و زغال چوب گزارش شده است[۲]. از این کاتالیست‌های ناهمگن

* نویسنده مسئول : mom139748@gmail.com

نتایجی چون ساده سازی روش واکنش، جداسازی آسان محصولات و بازیافت آسان کاتالیست بدست آمد. با این حال روشهای پیشین دارای معایبی چون زمان طولانی، سختی و خسته کننده در مراحل آماده‌سازی کاتالیست بودند. در سالهای اخیر کم هزینه بودن و سنتز سبز کاتالیست‌های نشانده شده بر روی پسماندهای کشاورزی و زیست‌توده بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از پسماندهای کشاورزی به عنوان مواد پشتیبان کننده کاتالیست‌ها مانند پودر سبوس برنج، لایه پوسته خارجی صدف، نه تنها برای استفاده دوباره و بازیافت مواد آلوده‌کننده، بلکه برای کاهش هزینه‌های پشتیبانی کردن از کاتالیست‌ها به کار می روند. ایران یکی از کشورهای که در شمال و جنوب آن دریای خزر و خلیج فارس قرار دارد و کپورماهیان یکی از خوراکی‌های دریایی این کشور می‌باشد. عمده مواد زائد و آلوده‌کننده این ماهی که هر روزه بدونه استفاده و بازیافت به صورت فراوان تولید می‌شود پولک آن است بوی بد و جمع شدن جانوران موزی به دور آن یک مشکل برای سلامت مردم و جوامع شهری است. چون پولک ماهی شامل منابع غنی از هیدروکسی آپاتیت می‌باشد که از آن برای حذف فلزات سنگین در محلول‌های مختلف از طریق جذب آنها در ساختار خود می‌توان استفاده کرد[۳]. به تازگی زینگ کووان و همکارانش با استفاده از کاتالیست مس یک ظرفیتی جذب سطحی شده بر روی استخوان ماهی جهت سنتز ۱و۲و۳-تری-آزول‌های استخلاف‌دار به کار بردند که نتایج بدست آمده نشان داد این روش مفید و کارآمد بوده است. در این راستا گروه تحقیقی ما هم در ادامه تلاش برای توسعه روشهای شیمیایی کارامد، سبز و کاربردی بخصوص در به کار بردن کاتالیست-های ناهمگن در واکنش‌های آلی یک واکنش سه جزئی با کارایی بالا شامل سه ترکیب بنزایمیدازول، پروپارژیل تاسیلات و آزیدهای آلی با استفاده از کاتالیست مس یک ظرفیتی نشانده شده بر روی هیدروکسی آپاتیت استخراج شده از پولک ماهی با استراتژی‌های خاص، ترکیباتی با خواص بالقوه دارویی (ضد قارچ) توانستیم سنتز کنیم. ترکیبات هتروسیکل در میان انواع ترکیبات دارویی، دامپزشکی و شیمی گیاهی سهم عمده‌ای دارند. به عنوان مثال هسته‌های ۱و۲و۳-تری‌آزول در ساختار داروها به عنوان بیوایزوسترهای گروه آمیدی شناخته می‌شود که توانایی در ایجاد پیوندهای مختلف نظیر هیدروژنی و بر هم کنش‌های π به π^* در سطح آنزیم و یا گیرنده را در خود دارد. بنزایمیدازول یک هتروسیکل آروماتیک شامل یک حلقه فنیل متصل به حلقه ایمیدازول می‌باشد. استفاده از بنزایمیدازول به سالها قبل برمی‌گردد و به دلیل کاربردهای بسیار این ترکیبات در صنایع دارویی و فعالیت بیولوژیکی، بنزایمیدازول‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مشتقات گوناگون بنزایمیدازول پایداری و فعالیت دارویی بالایی را از خود نشان می‌دهند. مشتق‌های بنزایمیدازول برای درمان بیماری‌های انگلی، ضد قارچ و ضد ویروسی در انسان و حیوانات به کار می‌روند همچنین به عنوان تب بر، آنتی هیستامین، بی حس‌کننده موضعی، ضدالتهاب و ضدعفونت مورد استفاده قرار می گیرند به همین دلیل از اهمیت بالایی برخوردار هستند به عنوان مثال داروی آمپرازول[۵] که مشتقی از بنزایمیدازول می‌باشد در درمان زخم‌های معده و دوازدهه مورد استفاده قرار میگیرد. داروی مشهور دیگر از مشتقات بنزایمیدازول انویروکسیم[۶] است که به عنوان ضد ویروس شناخته شده است. این اولین کاری میباشد که برای تولید ۱و۲و۳-تری آزول‌های استخلاف‌دار با کاتالیست تولید شده از پسماندهای پولک ماهی کپور میباشد. این کار نه فقط در تولید ۱و۲و۳- تری آزول‌ها با هزینه پایین بلکه در کاهش مقدار پسماندهای آلوده کننده پولک ماهی و بهبود شرایط محیطی موثر است.

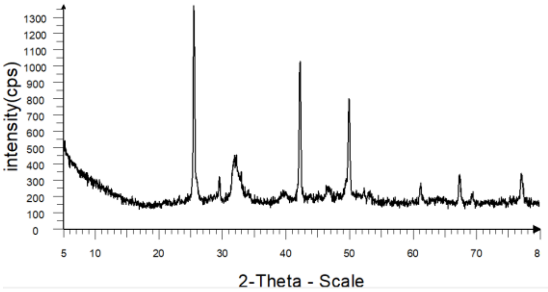
بخش تجربی

پسماندهای پولک ماهی از فروشگاه‌های محلی جمع‌آوری شده و مواد پروتئینی و روغنی از روی پولک ماهی به وسیله‌ی آب مقطر برای چندین بار شسته شدند سپس پولک‌ها را داخل کوره به طور کامل خشک شد. پولک‌ها به وسیله‌ی دستگاه آسیاب ساچمه‌ای پودر شدند. پودر سفید بدست آمده را با اسید کلرید ۰/۱ مولار در حالت چرخاننده مغناطیسی برای حذف

مواد معدنی به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد سپس چندین بار با آب مقطرشسته شد که بعد از خشک کردن آن، با سود ٪۵۰ در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تا به طور کامل آمینو اسیدهای موجود در ساختار هیدروکسی آپاتیت آن آزاد و جدا شدند[۶]. پس از صاف کردن رسوب چندین بار آن با آب مقطر شستشو داده شد و رسوب به دست آمده را در حضور حلال تولوئن با ۳-کلرو تری‌متوکسی سیلان در حالت رفلاکس واکنش داده و بعد از صاف کردن با ۲و۲-دی آمینو اتوکسی اتان آمین واکنش داده شد. محصول بدست آمده را با محلول یدید مس یک ظرفیتی در حلال استونیتریل رفلاکس گردید و بعد از صاف کردن، شستن و خشک کردن کاتالیست مورد نظر ما ساخته شد. در مرحله‌ی بعد مقدار ۰/۲گرم از کاتالیست برای ساخت هر کدام از مشتقات بنزایمیدازول به کار رفت. جهت ساختن مشتقات، در ابتدا پروپارژیل الکل را با تاسیل کلراید و باز سدیم هیدروکسید در حضور حلال دی اتیل اتر واکنش داده شد سپس محصول بدست آمده را با بنزایمیدازول در حضور باز پتاسیم کربنات در حلال استونیتریل واکنش داده شد. از طرف دیگر آلکیل هالیدها با سدیم آزید در حضور حلال آب و استون واکنش داده شد و محصولات بدست آمده از واکنش‌های پیشین را در حضور کاتالیست ساخته شده در حلال آب و تترا هیدروفوران و شرایط بازروانی قرار داده شد. در تمامی مراحل پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک کنترل گردید. پس از اتمام واکنش محتویات ظرف واکنش توسط محلول آب و کلروفرم شستشو داده شد و خالص سازی به وسیله‌ی ستون کروماتوگرافی انجام شد.

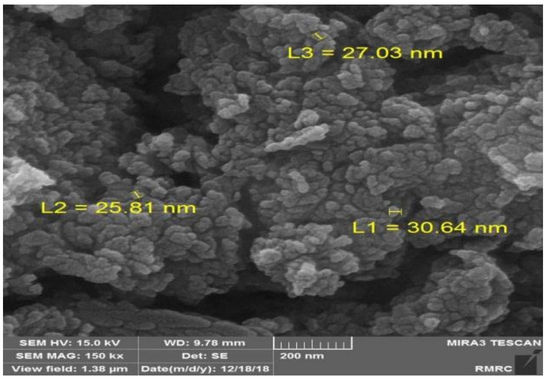
نتایج و بحث

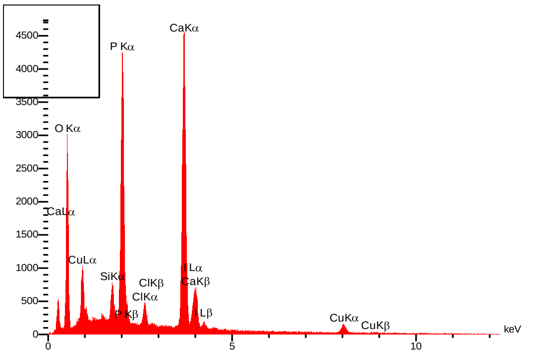
الگوی بدست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس روی پودر CU-HASPAEEA به وسیله‌ی محلول تازه ساخته شده از کاتالیست CU-HASPAEEA در بازه ۵ تا ۹۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. در این راستا پیک مشاهده شده در محور Θ۲ برابر با ناحیه ۲۵/۴۳۷ درجه مربوط به گروه فسفات هیدروکسی آپاتیت میباشد. به علاوه زاویه Θ۲ در ناحیه‌های ۴۱/۱۵۹ و ۴۹/۸۹۶ ناشی از نانوذرات مس موجود در کاتالیست می‌باشد (شکل ۱).



شکل ۱-پراش اشعه ایکس(XRD) از کاتالیست

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای اندازه‌گیری و مورفولوژی کاتالیست Cu-HASPAEEA مورد استفاده قرار گرفت با توجه به آن پودر کاتالیست در اندازه نانوذره، و این ذرات در مورفولوژی غیرکروی هستند. توزیع اندازه ذرات در حدود ۲۵/۸۱ تا ۳۰/۶۴ نانومتر میباشد(شکل ۲).



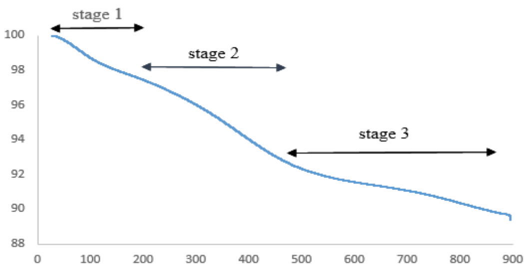


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) از کاتالیست

شکل۳- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس(EDS) از کاتالیست

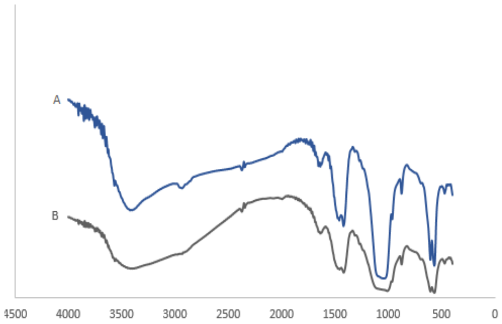
همچنین ترکیب شیمیایی نانوذرات به وسیله‌ی طیف سنجی انرژی پراکندگی اشعه X (EDS)، آنالیز آن به خوبی حضور اتم‌های کربن، سیلیسیم، نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و مس را نشان می‌دهد که دلیل خوبی برای سنتز کاتالیست است (شکل ۳).

آنالیز تجزیه حرارتی (TGA) برای کاتالیزرو در دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با افت جرم ۱٪ که ناشی از حذف جذب فیزیکی آب توسط نمونه بوده است. پیک‌هایی در حدود ۲۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه حرارتی لیگاندهای روی هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. وزن کلی آن در ۸۸۰ -۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به پایان رسید (شکل ۴).



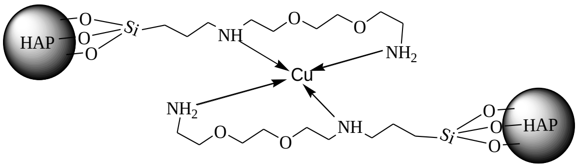
شکل٤- آنالیز تجزیه حرارتی (TGA) از کاتالیست

در شکل ۵ طیف‌های مربوط به هیدروکسی آپاتیت سنتز شده از پولک ماهی (B) و طیف حاصل از اتصال لیگندهای متصل به هیدروکسی آپاتیت (A) آورده شده است. در ناحیه ۳۶۰۰ و $3000\ cm^{-1}$ که حاصل ارتعاش قوی گروه O-H موجود در هیدروکسی آپاتیت میباشد (A). در ناحیه ۲۹۲۵ و $2852\ cm^{-1}$ پیک مربوط به کربن $-CH_2-$ روی طیف (A) مشاهده شد که ناشی از کربن‌های موجود در ۳-کلرو تری متوکسی سیلان سوار شده روی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت باشد. در نواحی ۱۵۳۵ و $1650\ cm^{-1}$ پیک‌های مربوط به آمیدها نشان داده شده که ناشی از اتصال یافتن لیگاند آمینو اتوکسی اتیل آمین روی ۳-کلرو تری متوکسی سیلان میباشد. پیک مربوط به گروه (O-P) در ناحیه $1024\ cm^{-1}$ برای در هردو طیف آورده شده (A) و (B) موجود در ساختار هیدروکسی آپاتیت سنتز شده از پولک ماهی پیدا شد.



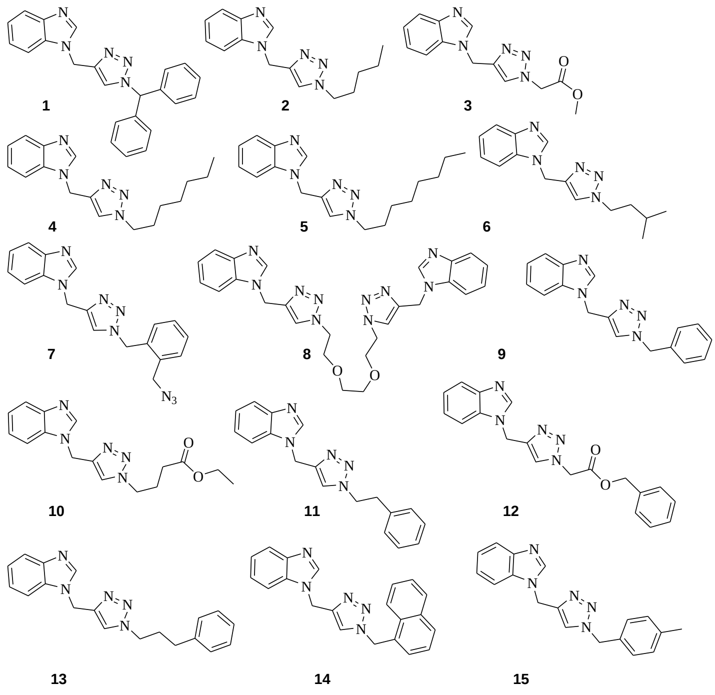
شکل ۵- طیف مادون قرمز (FT-IR) از کاتالیست

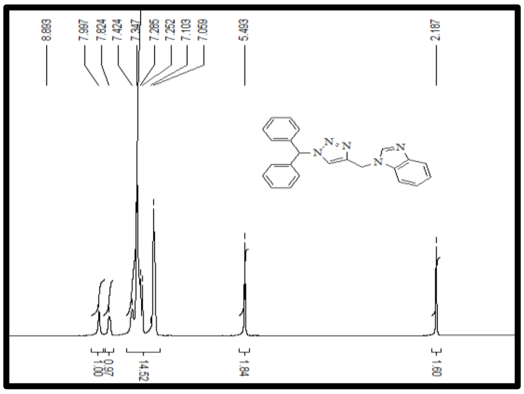
در شکل ۶ ساختار کلی و احتمالی کاتالیست به کار رفته در سنتز مشتقات جدید ۱و۲و۳-تری‌آزولی N-آلکیل بنزایمیدازول آورده شده است که اتصال و نحوه قرار گرفتن لیگاندها روی هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد.



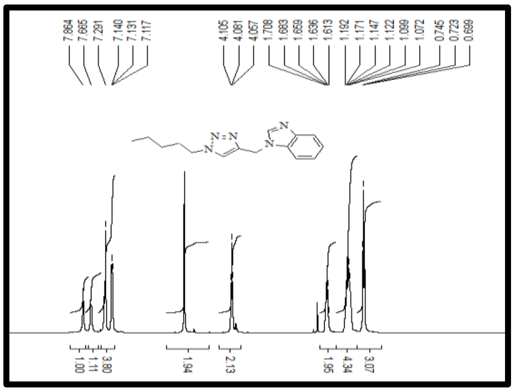
شکل ٦-ساختار احتمالی کاتالیست Cu-HASPAEEA

در زیر ساختار ترکیبات سنتز شده جدید ۱و۲و۳-تری آزولی N-آلکیل بنزایمیدازول آورده شده است.





شکل۷- طیف مغناطیسی هسته هیدروژن (NMR)



شکل۸- طیف مغناطیسی هسته هیدروژن (NMR)

در طیف شکل ۷ پیک موجود در ناحیه ۷/۹۹ مربوط به هیدروژن تک بنزایمیدازول میباشد در ناحیه ۷/۸۲ پیک هیدروژن تک مربوط به تری آزول میباشد در ناحیه۷/۴۲ تا ۷/۰۵ چهارده‌تا هیدروژن مربوط به قسمت آروماتیک بنزایمیدازول و دوتا حلقه آروماتیک بنزن می‌باشد در ناحیه ۵/۴۹۳ پیک مربوط به دوتا هیدروژن NCH_2 بنزایمیدازول می-باشد و در ناحیه ۲/۱۸۷ پیک مربوط به تک هیدروژن روی کربن واقع در بین دوتا حلقه آروماتیک بنزن و حلقه تری آزول ترکیب سنتز شده می‌باشد.

در طیف شکل ۸ در ناحیه ۷/۸۶ پیک مربوط به هیدروژن تک بنزایمیدازول می باشد در ناحیه ۷/۶۶ پیک هیدروژن مربوط به تری‌آزول می‌باشد در ۷/۲۲ تا ۷/۱۴ چهارتا هیدروژن مربوط به قسمت آروماتیک بنزایمیدازول می‌باشد در ناحیه ۵/۲۸ پیک مربوط به دوتا هیدروژن NCH_2 بنزایمیدازول می‌باشد در ناحیه ۴/۰۸ پیک مربوط به دوتا هیدروژن NCH_2 تری آزول می‌باشد در ناحیه ۱/۷ تا ۱/۶۱ پیک چندتای مربوط به CH_2 می‌باشد در ناحیه ۱/۱۹ تا ۱/۰۷ پیک چندتای مربوط به CH_2 راست زنجیر ترکیب میباشد در ناحیه ۷/۲۳ پیک مربوط به سه تا هیدروژن Me انتهای راست زنجیر ترکیب می‌باشد.

در بالا طیف مغناطیسی هسته هیدروژن (NMR) تعدادی از ترکیبات سنتز شده آورده شده است که پیک‌ها، شکافتگی و ثابت کوپلاژ آنها نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه سنتز یک کاتالیست ناهمگن جدید توسعه یافته، ارزان و سبز ارائه گردیده است که از مواد دور ریز قابل دسترس روزانه برگرفته از پولک ماهی بدست آمده است. این کاتالیست دارای فعالیت بالا، بازیافت راحت و کارایی موثر در سنتز مشتقات جدید ۱و۲و۳-تری‌آزول‌های N-آلکیل بنزایمیدازول می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] Zhen-Zhen, L.; et al., Discovery of novel nitroimidazole enols as Pseudomonas aeruginosa DNA cleavage agents, *Bioorg. Med. Chem*. **2017**, 25: 6511-6522.

[2] Kashmiri, L.; Rani, P., Recent developments in copper nanoparticle-catalyzed synthesis of 1, 4-disubstituted 1, 2, 3-triazoles in water, *ARKIVOC: J. Org. Chem.* **2016**.

[3] Kongsri, S.; Janpradit, K.; Buapa, K.; Techawongstien, S.; Chanthai, S., Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* **2013,** *215*: 522-532.

[4] Xiong, X.; Tang, Z.; Sun, Z.; Meng, X.; Song, S.; Quan, Z., Supported copper (I) catalyst from fish bone waste: An efficient, green and reusable catalyst for the click reaction toward N- substituted 1, 2, 3-TRIAZOLE *Appl. Organoment. Chem.* **2018**, 32: e3946.

[5] Maton, P.N., Omeprazole, *N. Engl. J. Med* . **1991**, 324: 965-975.

[6] Pashaei, M.; Mehdipour, E., Magnetic hydroxyapatite-immobilized 1, 4-diazabicyclo [2.2. 2] octane as a highly efficient and eco-friendly nanocatalyst for the promotion of nucleophilic substitution reactions of benzyl halides under green conditions, *React. Kinet. Mech. Cat*. **2017**, 122: 1159-1174.

Synthesis of new benzimidazole derivatives having 1,2,3-triazollyl cores using newly synthesized nano hybrid catalyst derived from fish scale

Mahdi Mohammad Javadi *, Mohammad Navid Soltani Rad

Medicinal Chemistry Research Laboratory, *Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran*

Abstract*:*

The preparation characterization and application of hydroxyapatite tethered to cuprous silica propyl amino ethoxy ethyl amine (Cu-HASPAEEA) as a novel hybrid nano catalyst for synthesis of new 1,2,3-triazolyl N-alkyl benzimidazole hybrid analogues as potential antifungal agents have been described. Cu-HASPAEEA is fully characterized by different microscopic, spectroscopic and physical techniques, including scanning electron microscopy (SEM), transmission, X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), FT-IR and inductively coupled plasma (ICP) analysis. This catalyst is used to prepare the new 1,2,3-triazolyl N-alkyl benzimidazole hybrid analogues. The'Click' huisgen cycloaddition reaction of benzimidazole with diverse azidoalkyls in a THF-water media at R.T. provides the products in good to excellent yields using Cu-HASPAEEA. Cu-HASPAEEA is proved to be a stable, low cost, reusable and environmentally benign hybrid catalyst. The compounds are supposed to be active against some pathogenic fungal which will be reported due course.

Keywords: 1,2,3-triazolyl N-alkyl benzimidazole hybrid analogue, fungal, Cu-HASPAEEA, Azidoalkyl

*Corresponding author: mom139748@gmail.com

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

بررسی سینتیک و رفتار بلورینگی آلیاژهای دوتایی پلی(وینیلیدین فلوراید) /پلی(اتیلن اکسید) در حضور نانوصفحات گرافن

محبوبه محمدی نصرآبادی[*1]، حمید گرمابی[2]

۱- دانشگاه ارومیه، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی پلیمر.
۲ - دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ.

چکیده

مطالعه سینتیک بلورینگی به منظور آنالیز و طراحی شرایط فرایندی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مشخصه‌های حرارتی همدما و غیرهمدمای آلیاژهای پلی(وینیلیدین فلوراید) (PVDF)/پلی(اتیلن اکسید) (PEO) در حضور نانوصفحات گرافن (GNPs) با بکارگیری دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های حرارتی غیرهمدما نشان داد که حضور نانوصفحات گرافن در آلیاژ پلیمری فوق سبب دو قله‌ای شدن منحنی‌های ذوب جزء PVDF می‌گردد. این رفتار به تشکیل فاز الکترواکتیو β در فاز پلی(وینیلیدین فلوراید) نسبت داده شد که از نظر کاربردی بسیار حائز اهمیت است. تغییرات درصد بلورینگی هر یک از اجزاء بستر پلیمری نانوکامپوزیت نیز مطالعه شد. سینتیک بلورینگی تحت شرایط همدما با استفاده از معادله آورامی تعیین گردید و نتایج بدست آمده بیانگر آن است که سینتیک بلورینگی فاز PVDF، به دلیل جایگیری ترجیحی نانوصفحات در این فاز، دستخوش تغییرات بیشتری در مقایسه با فاز PEO می‌گردد. در واقع، حضور گرافن منجر به هسته‌سازی ناهمگن و افزایش سرعت بلورینگی در PVDF شده است.

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، پلی(وینیلیدین فلوراید)، نانوصفحات گرافن، سینتیک بلورینگی.*

مقدمه

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل بهبود قابل توجه خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و عبورناپذیری بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کشف گرافن با توجه به خواص فیزیکی شگفت‌انگیز و توانایی پخش شدن در بسترهای مختلف پلیمری منجر به ایجاد دسته جدیدی از نانوکامپوزیت-های پلیمری شده است [۱].

پلی(وینیلیدین فلوراید) یک پلیمر نیمه‌بلورین با خواص جالب توجه از جمله پایداری حرارتی، اشتعال‌ناپذیری، مقاومت شیمیایی عالی و استحکام مکانیکی بالا است [۲]. از سوی دیگر، پلی(اتیلن اکسید) پلیمری آبدوست و زیست تخریب‌پذیر است. اختلاط دو پلیمر فوق منجر به تولید محصولی می‌گردد که قابلیت استفاده در کاربردهای زیست‌پزشکی را دارا است [۳]. استفاده از گرافن و نانوذرات مشابه با آن در مقادیر بسیار کم، نه تنها باعث تقویت خواص مختلف در آلیاژ PVDF/PEO می‌گردد و محدوده کاربرد آن را گسترش می‌بخشد بلکه می‌تواند به تشکیل فاز الکترواکتیو β در پلی(وینیلیدین فلوراید) کمک کند. بلورهای قطبی فاز β در PVDF به دلیل بروز خواص پیزو و

* نویسنده مسئول: m.mohamadinasrabadi@urmia.ac.ir

پیرو الکتریک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۳].

با توجه به توضیحات فوق، نانوکامپوزیت‌های برپایه پلی(وینیلیدین فلورید)/پلی(اتیلن اکسید) حاوی مقادیر بسیار کمی از نانوصفحات گرافن با استفاده از روش قالبگیری حلالی تهیه شدند. با توجه به ماهیت نیمه‌بلورین هر دو پلیمر PVDF و PEO، اثر حضور نانوصفحات گرافن بر بلورینگی همدما و غیرهمدمای آلیاژ فوق بررسی شد و نتایج آزمون‌های حرارتی همدما جهت تعیین سینتیک بلورینگی توسط مدل آورامی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

بخش تجربی

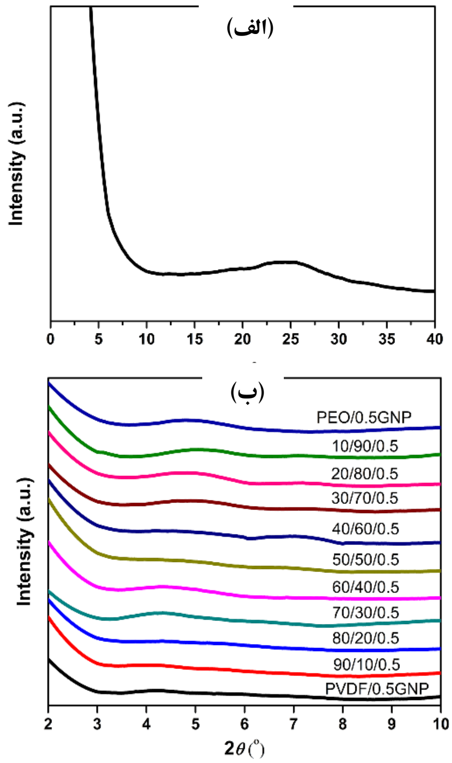
جهت تهیه نانوکامپوزیت‌های PVDF/PEO/GNPs از پلی(وینیلدین فلورید) ساخت شرکت Arkema، پلی (اتیلن اکسید از شرکت Sigma-Aldrich و نانوصفحات گرافن تولید شده توسط شرکت ANGSTRONE MATERIALS استفاده شد. در نامگذاری نمونه‌ها، عدد اول نشان‌دهنده درصد وزنی PVDF، عدد دوم مقدار PEO و عدد سوم میزان GNPs را نشان می‌دهد که مقدار گرافن در همه نمونه‌ها ثابت و برابر ۰/۵ درصد وزنی در نظر گرفته شده است.

وضعیت پخش نانوصفحات گرافن در پلیمرهای خالص و آلیاژها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس در زوایای کم مدل Bruker D8 Advanced XRD مورد بررسی قرار گرفت.

آنالیز گرماسنج روبشی تفاضلی با استفاده از دستگاه Q2000 محصول شرکت TA Instruments تحت محیط نیتروژن انجام گرفت. در آزمون‌های حرارتی همدما چرخه‌های حرارتی زیر روی تمامی نمونه‌ها اعمال گردید: ۱- حذف تاریخچه حرارتی توسط یک چرخه گرمایشی تا ۲۰۰ °C؛ ۲- سردکردن نمونه‌ها تا دمای بلورینگی موردنظر، T_c، و دادن زمان کافی برای تکمیل بلورینگی در دمای فوق جهت بررسی سینتیک بلورینگی؛ ۳- گرمایش مجدد نمونه‌ها برای حصول منحنی ذوب نهایی.

نتایج و بحث

الگوهای تفرق جمع آوری شده جهت بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها به همراه منحنی مربوط به گرافن خالص مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ آورده شده است. عدم وجود قله در زوایای کم در گرافن خالص بیانگر عدم وجود پشته‌های بلنددامنه[1] در آن است که مشخصه گرافن کاهش‌یافته[2] می‌باشد.



شکل ۱- الگوهای تفرق پراش اشعه ایکس. (الف) نانوصفحات گرافن خالص و (ب) نانوکامپوزیت‌های PVDF/PEO/GNPs.

آزمون‌های حرارتی غیر همدما بمنظور تعیین نقطه ذوب، بلورینگی و درصد بلورینگی فاز PVDF در نانوکامپوزیت‌های PVDF/PEO/GNPs با اعمال چرخه حرارتی گرمایش-سرمایش-گرمایش مجدد اندازه گیری شد. با توجه به جدول ۱ و مقایسه نتایج بدست آمده با نمونه‌های آلیاژی، مشخص می‌شود که حضور نانوصفحات گرافن سبب دو قله‌ای شدن منحنی‌های

[1] Long-range stacking order
[2] Reduced graphene nanosheets

ذوب پلی(وینیلیدین فلورید) می‌شود. با توجه به اینکه PVDF قابلیت تشکیل انواع فازهای بلوری را دارد ظهور قله‌های مختلف ذوب در آن به شکل گیری بلورهای فوق نسبت داده شده است. گزارش شده است که نقاط ذوب مربوط به فازهای بلورین β حدود ۶ °C بالاتر از فاز α قرار دارد که با مقادیر بدست آمده در جدول ۱ همخوانی دارد. این مطلب تشکیل فاز الکترواکتیو β را در این دسته از نانوکامپوزیت‌ها تأیید می‌کند.

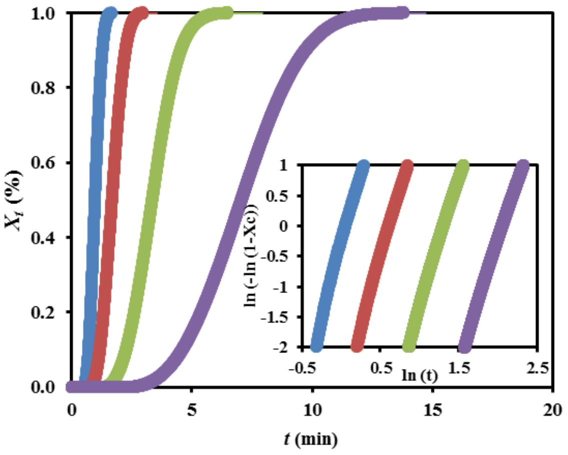
جدول ۱- دمای بلورینگی، ذوب و درصد بلورینگی جزء PVDF در نانوکامپوزیت‌های PVDF/PEO/GNPs.

Composition (wt%)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	Crystallinity %
100/0/0.5	139.0	167.7	171.4	47.6
90/10/0.5	140.0	166.6	177.0	50.8
80/20/0.5	139.3	166.2	172.6	49.3
70/30/0.5	140.1	165.5	169.2	46.0
60/40/0.5	135.8	165.7	169.0	40.8
50/50/0.5	137.3	164.6	166.9	41.3
40/60/0.5	136.5	164.4	166.0	42.8
30/70/0.5	135.1	163.7	167.8	35.2
20/80/0.5	132.9	159.0	165.3	36.9

مدل آورامی برای بررسی سینتیک بلورینگی همدما بکار گرفته شد که رابطه آن در معادله ۱ نشان داده شده است. در این معادله $X_c(t)$ درصد بلورینگی در آزمون‌های همدما، k ثابت سرعت کلی و n توان آورامی است. منحنی‌های تغییرات درصد بلورینگی با گذشت زمان برای تمامی نمونه‌های نانوکامپوزیتی رسم و از روی آنها مقادیر مربوط به ثوابت سرعت و توان آورامی محاسبه شد [۴].

$$1 - X_c(t) = \exp(-kt^n) \qquad \text{(۱) معادله}$$

شکل ۲ منحنی بلورینگی نسبی بر حسب زمان را برای جزء PVDF و در نمونه ۸۰/۲۰/۰/۵ نشان می‌دهد. ثوابت سرعت و توان آورامی نیز برای نمونه‌های مختلف در جدول ۲ خلاصه شده است. شاخص آورامی متأثر از دو عامل حالت هسته‌گذاری و تعداد ابعاد رشد بلور است. با توجه به ستون دوم جدول ۲، مشخص می‌گردد که در نانوکامپوزیت‌ها n نسبت به آلیاژها افزایش یافته است. افزایش n معمولاً بیانگر تغییر هسته‌گذاری آنی به پراکنده است. تعداد نقاط شاخه‌ای روی صفحات بلورین مستقیماً با تعداد نقاط در حال رشد رابطه دارد و هرچه تعداد نقاط رشد بیشتری وجود داشته باشد n نیز مقادیر بالاتری را اختیار خواهد کرد [۵]. در واقع، زنجیرهای PVDF در مجاورت نانوصفحات گرافن بصورت کشیده شده و آرایش‌یافته در می‌آیند که منجر به افزایش هسته‌گذاری و ایجاد نقاط رشد برای بلورینگی می‌گردد. به عبارت دیگر، هسته‌گذاری ناهمگن جزء پلی(وینیلیدین فلورید) در حضور نانوصفحات گرافن رخ می‌دهد.



شکل ۲- تغییرات بلورینگی نسبی $(X_c(t))$ با زمان (t) برای جزء PVDF در نانوکامپوزیت ۸۰/۲۰/۰/۵. نمودار داخلی خطوط $ln(-ln(1-X_c))$ بر حسب $\ln t$ را نشان می‌دهد.

مقادیر ثابت k برای جزء PVDF با توجه به ستون سوم جدول ۲ با افزایش میزان PEO تا ۵۰ درصد وزنی ابتدا افزایش می‌یابد و سپس بطور محسوسی دستخوش کاهش می‌شود. مقایسه میان مقدار ثابت بلورینگی در نانوکامپوزیت‌ها و آلیاژهای مربوطه نشان می‌دهد که بطور کلی k در نانوکامپوزیت‌های PVDF/PEO/GNPs بالاتر است و بنابراین، سرعت بلورینگی به دلیل حضور نانوذرات و اثرات هسته‌سازی و رشد ناهمگن آن بیشتر خواهد بود.

نتیجه‌گیری

رفتار ذوب و بلورینگی نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدین فلورید)/پلی(اتیلن اکسید)/نانوصفحات گرافن که به روش محلولی تهیه شدند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده

از آزمون‌های غیرهمدما نشان‌دهنده تشکیل فاز الکترواکتیو β در PVDF است و حضور نانوصفحات گرافن سبب تشکیل این فاز بلورین خاص می‌شود. از سوی دیگر، بررسی بلورینگی همدما با بهره‌گیری از معادله آورامی در نانوکامپوزیت‌های فوق نشان می‌دهد که سرعت بلورینگی و نوع هسته‌گذاری در جزء PVDF نسبت به آلیاژها دستخوش تغییر می‌شود.

منابع

[1] Kim, H., Abdala, A., Macosko, C. W.; Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules.* **2010**, 43: 6515-6530.

[2] El Achaby, M., Arrakhiz, F. Z., Vaudreuil, S., Essassi, E. M., Qaiss, A., Bousmina, M.; Preparation and Characterization of Melt-Blended Graphene Nanosheets–Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites with Enhanced Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127: 4697-4707.

[3] Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S.; Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39: 683–706.

[4] Liu, B., Wu, W.; Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(Butylene Terephthalate)/Epoxidized Ethylene Propylene Diene Rubber/Glass Fiber Composites. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, DOI 10.1002/pen.24909.

[5] Toda, A., Taguchi, K., Kono G., Nozaki K.; Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots. *Polymer.* **2019**, 10.1016/j.polymer.2019.02.017.

جدول ۲- ثوابت معادله آورامی برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی PVDF/PEO/GNPs در ترکیب‌درصدهای مختلف.

PVDF/PEO/GNP	T_c (°C)	n	k (min^{-n})
PVDF/0.5GNP	144	4.8	1.80×10^{-1}
	146	4.7	2.38×10^{-2}
	148	4.8	2.59×10^{-3}
	150	4.2	3.26×10^{-4}
	152	4.1	2.67×10^{-5}
90/10/0.5	144	5.2	4.98×10^{-1}
	146	5.1	7.06×10^{-2}
	148	4.6	6.63×10^{-3}
	150	4.4	4.85×10^{-4}
80/20/0.5	144	5.6	7.11×10^{-1}
	146	5.1	4.39×10^{-2}
	148	4.7	2.13×10^{-3}
	150	4.3	1.36×10^{-4}
70/30/0.5	144	5.4	9.36×10^{-2}
	146	5.2	1.95×10^{-2}
	148	4.6	2.34×10^{-3}
	150	4.7	4.59×10^{-4}
60/40/0.5	142	5.2	5.08×10^{-1}
	144	4.9	3.85×10^{-2}
	146	4.7	5.89×10^{-3}
	148	4.5	7.02×10^{-4}
50/50/0.5	142	5.4	1.26
	144	5.2	1.91×10^{-2}
	146	4.9	1.83×10^{-3}
	148	4.6	5.19×10^{-4}
40/60/0.5	142	5.2	6.46×10^{-2}
	144	4.7	3.40×10^{-2}
	146	4.4	4.51×10^{-3}
	148	4.3	6.79×10^{-4}
30/70/0.5	138	5.9	4.33
	140	5.6	4.71×10^{-1}
	142	5.1	9.31×10^{-3}
	144	4.9	3.11×10^{-3}

Study of the crystallization kinetics and behaviour of binary blends of poly(vinylidene fluoride)/poly(ethylene oxide) in the presence of graphene nanoplatelets

Mahboube Mohamadi Nasrabadi[a]*, Hamid Garmabi[b]

[a] *Urmia University, Faculty of Engineering, Polymer Engineering Department.*

[b] *Amirkabir University of Technology, Polymer Engineering and Color Technology Department.*

Abstract:

Study of crystallization kinetics is particularly of importance for the analysis and design of processing operations. Isothermal and non-isothermal thermal characteristics of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(ethylene oxide) (PEO) blends in the presence of graphene nanoplatelets (GNPs) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The results of non-isothermal experiments revealed that the graphene nanoplatelets result in emersion of two peaks in melting curves of the PVDF phase. This behavior was attributed to formation of electroactive phase of β in poly(vinylidenen fluoride) which is important from technological point of view. Variation of crystallinity percentage was also studied in the whole composition range. Crystallization kinetics under the isothermal conditions was determined by means of Avrami equation. The obtained results indicate that the kinetics of PVDF phase, owning to preferential localization of the nanoplatelets in this phase, undergoes more changes when compared to the PEO phase. In fact, the presence of graphene results in heterogeneous nucleation and increase of rate of crystallization in the PVDF.

Keywords: Nanocomposite; Poly(vynilidene fluoride); Graphene nanoplatelets, Crystallization kinetics.

---

*Corresponding author: m.mohamadinasrabadi@urmia.ac.ir

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

سنتز مشتقات ۲-آمینو ۳-سیانو پیریدین در حضور ذرات توخالی $CoFe_2O_4$ به عنوان یک کاتالیزورناهمگن

رضا خلیفه*، یاسمن سلامات، مریم رجب زاده
ایران ،شیراز ،دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی

چکیده

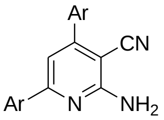
در این مقاله یک روش ساده و کارآمد برای تهیه مشتقات ۲-آمینو ۳-سیانوپیریدین از طریق واکنش یک مرحله‌ای از آلدهیدها، کتون‌ها، مالونونیتریل و همچنین آمونیوم استات در حلال اتیلن گلیکول در حضور کاتالیزور ذرات تو خالی $CoFe_2O_4$ در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد انجام شد. با استفاده از این کاتالیزور ناهمگن محصول با بازده بالا و مدت زمان کم به دست آمد. کره‌های تو خالی $CoFe_2O_4$،از طریق روش هیدروترمال سنتز شدند و ساختار این نانو کره‌های توخالی از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز پراش پرتو اشعه X مورد تأیید قرار گرفت. این کاتالیزور به علت خواص مغناطیسی، می تواند به راحتی با استفاده از یک آهن ربا از محیط واکنش جدا شود و تا پنج بار قابلیت استفاده مجدد با کارآیی بالا دارد .

واژه های کلیدی: *۲-آمینو۳-سیانو پیریدین، کاتالیزور ناهمگن، واکنش‌های چند جزئی، ذرات کروی توخالی.*

مقدمه

مولکول‌های حاوی پیریدین همیشه در شیمی و بیولوژی از اهمیت خاصی برخوردار بوده است. مشتقات پیریدین در بسیاری از محصولات طبیعی، دارویی، ویتامین‌ها و مواد کاربردی یافت شده است [۴-۱]. سیانو پیریدین یک مشتق از پیریدین است که توجه زیادی را به خود جلب کرده است، زیرا مشتقات بسیاری از آن‌ها دارای فعالیت‌های مختلف دارویی است که در تولید صنعتی نیکوتین آمید، اسید نیکوتنیک و اسید ایزونیکوتنیک استفاده شده است. از میان مشتقات پیریدین، مشتقات ۲-آمینو۳-سیانو پیریدین است که ساختار آن درشکل ۱ آورده شده است. این مشتقات دارای فعالیت های مختلفی از جمله ضد ویروس، ضد باکتری و ضد قارچ است[۶-۵]. هم چنین از مشتقات ۲-آمینو۳-سیانوپیریدین به عنوان مهارکننده‌های جدید IKK-β[۷]، آنتاگونیست‌های گیرنده آدنوزین A_{2a} [۸]، مهارکننده قوی ویروس HIV-1 انتگراز[۹] و غیره استفاده شده‌است.

*نویسنده مسئول: Khalifeh@sutech.ac.ir



شکل۱- ساختار ۲-آمینو۳-سیانوپیریدین

فریت‌های اسپینل به دلیل خاصیت مغناطیسی قابل توجه، مقاومت مغناطیسی و ویژگی‌های نوری-مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند[۱۰]. این مواد می‌توانند در بیوتکنولوژی[۱۱]، رسانه های ضبط مغناطیس[۱۲]، مواد جذبی[۱۳] و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی[۱۴] و غیره به کار روند. کره‌های توخالی دارای خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای هستند که از ذرات جامد به دلیل چگالی کم و سطح ویژه زیاد متفاوت هستند. کره‌های توخالی $CoFe_2O_4$ دارای اشباع مغناطیسی بالا، چگالی کم هستند که منجر به کاربرد آن-ها در تحویل هدفمند دارو، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و ذخیره سازی مغناطیسی می‌شود[۱۵-۱۷].

بخش تجربی

سنتز کره‌های توخالی $CoFe_2O_4$:

مقدار معینی از محلول آسکوربیک اسید، محلولی از آهن نیترات و محلولی از کبالت نیترات را روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا به خوبی مخلوط شوند سپس این محلول را تحت فرایند هیدروترمال به مدت ۲۴ ساعت و دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد، سپس جهت تشکیل کره های توخالی $CoFe_2O_4$، رسوب به دست آمده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا کلسینه شود.

سنتز مشتقات ۲-آمینو۳-سیانو پیریدین:

مقدار معینی از آلدهید(۱ میلی مول)، کتون(۱ میلی مول)، مالونونیتریل(۱/۵میلی مول)، آمونیوم استات(۲ میلی مول) در حضور کاتالیزور $CoFe_2O_4$ (۰/۰۲گرم) طی یک واکنش یک مرحله‌ای در حلال اتیلن گلیکول در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پیشرفت واکنش به وسیله TLC مورد بررسی قرار گرفت . کاتالیزور واکنش به وسیله آهن ربا از محیط واکنش جدا گردید و چندین مرحله با اتانول و آب شست و شو گردید. محلول واکنش به وسیله آب و اتیل استات استخراج گردید، فاز آلی جمع آوری شد و حلال اتیل استات آن به وسیله دستگاه روتاری جدا شد. در انتها محصول به وسیله ستون کروماتوگرافی با نسبت ۱:۱۰ حلال n-هگزان و اتیل استات جداسازی شد.

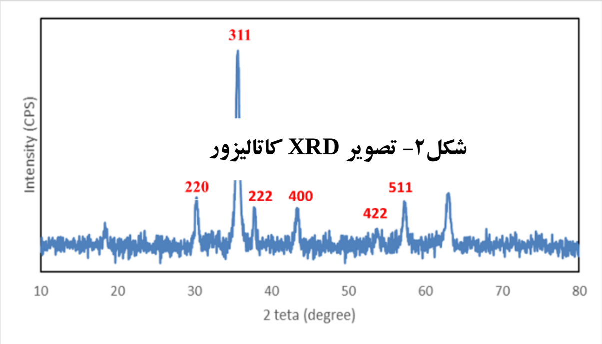
2-Amino-4-(4-methylphenyl)-6-phenylnicotinonitrile
White solid; m.p. 160-161 °C; IR (KBr) ν_{max} / cm^{-1} 3468 (w), 3364 (w), 3310 (w), 3237 (w), 2216 (m), 1579 (s), 1570 (s), 1548 (s), 1516 (m), 1448 (w), 1368 (w), 1284 (w), 811 (m), 766 (m), 701 (m); ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$)δ 2.44 (s, 3H), 5.33 (s, 2H), 7.20 (d, 1H, *J* 0.9 Hz), 7.26 (d, 1H, *J* 0.9 Hz), 7.32 (t, 1H, *J* 6.9 Hz), 7.45-7.51 (m, 3H), 7.55 (d, 2H, *J* 8.0 Hz), 7.90-8.02 (m, 2H); ^{13}C NMR (62.5 MHz, $CDCl_3$) δ 21.4, 111.2, 119.9, 127.3, 128.1, 128.3, 128.4, 128.8, 128.9, 129.6, 130.1, 155.0, 160.0.

نتایج و بحث

سنتز کاتالیزور کره‌های توخالی کبالت فریت با استفاده از کره‌های کربن به عنوان قالب، تحت فرآیند هیدروترمال همزمان با تشکیل کره‌های کربنی کاتیون‌های فلزی (کبالت(II)، آهن(III)) روی سطح کربن صورت گرفت، در ادامه طی فرآیند کلسینه شدن هسته کربن حذف و ساختار کروی توخالی با پوسته‌ای از جنس کبالت فریت به‌دست آمد. ساختار کاتالیزور تهیه شده با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) شناسایی شد.

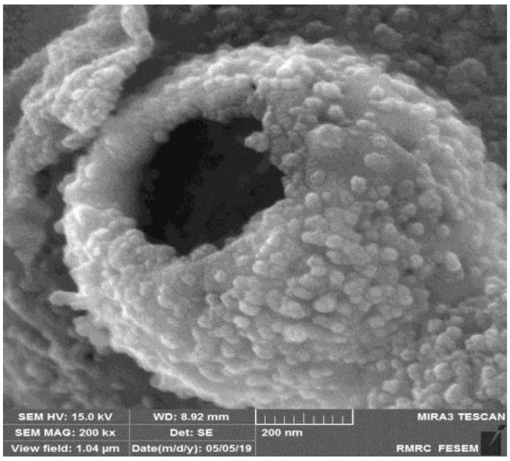
به منظور بررسی ساختار کریستالی کره‌های توخالی کبالت فریت تهیه شده از آنالیز پرتو اشعه X (XRD) استفاده شد. پیک‌های مشاهده شده در زاویه ۳۰/۳۰، ۳۵/۶۴، ۳۷/۸۰، ۴۳/۴۰،

۵۳/۷۲ و ۵۷/۲۴ و۶۳/۳۰ درجه به صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)،(۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نسبت داده می‌شود که تاییدی بر حضور ساختار کریستالی $CoFe_2O_4$ در پوسته کاتالیزور تهیه شده بعد از فرآیند کلسینه شدن است تصویرXRD کاتالیزور $CoFe_2O_4$ در شکل۲ آورده شده است.



شکل۲- تصویر XRD کاتالیزور

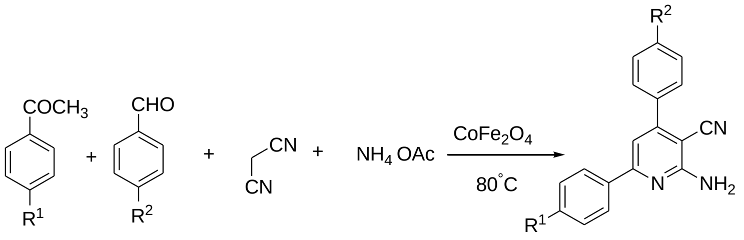
با هدف بررسی مورفولوژی و اندازه کاتالیزور تهیه شده، از تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی(FESEM) استفاده شد. شکل۳ مورفولوژی کروی با قطر تقریبی ۲ میکرومتر را نشان می‌دهد. در این تصویر حفره‌های بزرگ کاملا قابل تشخیص است. تشکیل این حفره‌ها را می‌توان به خروج گاز دی‌اکسید کربن نسبت داد و در واقع این حفره‌ها مؤید توخالی بودن این ساختار است.



شکل۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی $CoFe_2O_4$

برای بررسی اثر کاتالیزوری $CoFe_2O_4$ برروی واکنش سنتز مشتقات ۲-آمینو۳-سیانوپیریدین که شامل مخلوطی از آلدهید، کتون، آمونیوم استات و مالونونیتریل است که در شکل ۴ آورده شده است، پارامترهای مختلف تأثیر گذار بر روی واکنش از جمله حلال، مقدار کاتالیزور و دما جهت بهینه سازی شرایط واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. همانطور که در جدول شماره ۱ نشان داده شده است، در حلال استونیتریل مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه و بازده ۷۰ درصد می باشد، و در حلال ترا هیدرو فوران بازده واکنش پس از گذشت ۲ ساعت ۴۰ درصد است و در حلال اتیلن گلیکول زمان واکنش ۳۰ دقیقه و بازده واکنش ۸۵ درصد است. نتایج مربوط به تغییر میزان کاتالیزور به این صورت است که افزایش میزان کاتالیزور به ۰/۰۴ گرم تغییری در بازده و مدت زمان واکنش ایجاد نکرده است، اما کاهش میزان کاتالیزور باعث کاهش ۱۰ درصدی بازده واکنش شده است. تجزیه و تحلیل نتایج نشان می‌دهد بهترین شرایط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد درحلال اتیلن گلیکول و مقدار ۰/۰۲گرم کاتالیزور است.

در ادامه برای بررسی اثر کاتالیزور و اثرات الکترونی آلدهیدها و کتون‌ها بر روی واکنش، مشتقات مختلفی از ۲-آمینو۳-سیانو پیریدین با تغییر آلدهید و کتون سنتز شد. نتایج به دست آمده که در جدول شماره ۲ نشان داده شده است، نشان می‌دهد که آلدهید دارای گروه الکترون کشنده نسبت به آلدهید دارای گروه الکترون دهنده نسبتاً بهره بالاتری دارد.



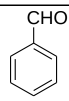
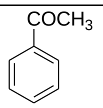
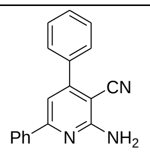
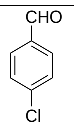
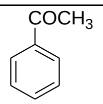
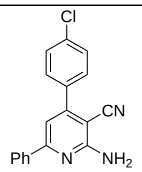
شکل٤- سنتز مشتقات ۲-آمینو۳-سیانو پیریدین

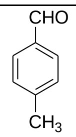
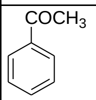
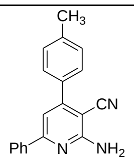
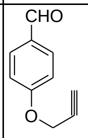
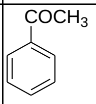
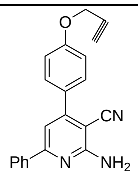
جدول ۱ – بهینه سازی شرایط واکنش

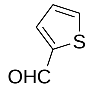
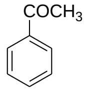
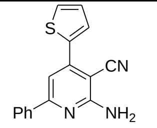
شماره	حلال	کاتالیزور	دما/سانتی گراد	زمان/دقیقه	بازده
۱	استونیتریل	۰/۰۲گرم	رفلاکس	۳۰	۷۰
۲	تولوئن	۰/۰۲گرم	رفلاکس	۳۰	۵۰
۳	اتانول	۰/۰۲گرم	رفلاکس	۳۰	۷۵
۴	آب/اتانول	۰/۰۲گرم	رفلاکس	۳۰	۶۰
۵	تتراهیدروفوران	۰/۰۲گرم	رفلاکس	۳۶۰	۴۰
۶	کلروفرم	۰/۰۲گرم	رفلاکس	۳۶۰	–
۷	دی متیل فرمامید	۰/۰۲گرم	۸۰	۳۰	۶۰
۸	پلی اتیلن گلیکول	۰/۰۲گرم	۸۰	۳۰	۸۰
۹*	اتیلن گلیکول	۰/۰۲گرم	۸۰	۳۰	۸۵
۱۰	اتیلن گلیکول	۰/۰۴گرم	۸۰	۳۰	۸۵
۱۱	اتیلن گلیکول	۰/۰۱گرم	۸۰	۳۰	۷۵

*بهترین شرایط واکنش در حلال اتیلن گلیکول،دما ۸۰ درجه سانتی گراد و مقدار ۰/۰۲ گرم کاتالیزور است.

جدول۲: مشتقات ۲-آمینو۳-سیانو پیریدین

شماره	آلدهید	کتون	محصول	بازده٪
۱				۸۵
۲				۸۵

شماره	آلدهید	کتون	محصول	بازده
۳				۸۵
۴				۸۵

۵				۸۵

نتیجه‌گیری

در این مقاله یک روش یک مرحله ای برای سنتز مشتقات ۲-آمینو۳-سیانو پیریدین در حضور کاتالیزور مغناطیسی $CoFe_2O_4$ گزارش شده است. که دراین واکنش با استفاده از کاتالیزور$CoFe_2O_4$ مدت زمان واکنش به ۳۰ دقیقه کاهش داده شد و بهره واکنش تا ۸۵ درصد افزایش داده شد.

تقدیر و تشکر

از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می نماییم.

منابع

[1] Jones, G., Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. Pyridines and their Benzo Derivatives Synthesis, *ELSEVIER*.**1996**,5.05: 167-243

[2] Henry, GD., De novo synthesis of substituted pyridines, *Tetrahedron*. **2004**, 60: 6043-6061

[3] Joseph, PM., Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids, *Nat. Prod. Rep*. **2005**, 22: 627-646

[4] Movassaghi, M.; Hill, MD and Ahmad, OK., Direct Synthesis of Pyridine Derivatives, *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, 129: 10096–10097

[5] Ibrahima, ES.; Elgemeieabe, GEH.; Abbasic, MM.; Abbasd, YA.; Elbadawic, MA.; Attiad, AME., Synthesis of NGlycosylated Pyridines as New Antiviral Agents. *Nucleos Nucleot Nucl*.**2006**,14: 1415-1423

[6] Prakash, L.; Verma, SS.; Shaihla, Tyagi, E.; Mital, RL., A novel synthesis of flourinated pyrido [2,3-d] pyrimidine derivatives. *J. Fluor. Chem*. **1988**, 41: 303-310

[7] Murata, T.; Shimada, M.; Sakakibara, S.; Yoshino, T.; Kadono, H.; Masuda, T.; Shimazaki, M.; Shintani, T.; Fuchikami, K.; Sakai, K.; Inbe, H.; Takeshita, K.; Niki, T.; Umeda, M.; Bacon, KB.; Ziegelbauer, KB.; Lowinger, TB., Discovery of novel and selective IKK-β serine-threonine protein kinase inhibitors, *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2003**,13: 913-918

[8] Mantri, M.; De Graaf, O.; Van Veldhoven, J.; Go¨blyo¨s, A.; Von Frijtag Drabbe Ku¨nzel, JK.; Mulder-Krieger, T.; Link, R.; De Vries, H.; Beukers, MW.; Brussee, J.; IJzerman, AP., 2-Amino-6-furan-2-yl-4-substituted Nicotinonitriles as A2A Adenosine Receptor Antagonists, *J. Med. Chem*. **2008**,51; 4449–4455

[9] Deng, J.; Sanchez, T.; Al-Mawsawi, LQ.; Dayam, R.; Yunes, RA.; Garofalo, A.; Bolger, MB.; Neamati, N., Discovery of structurally diverse HIV-1 integrase inhibitors based on a chalcone pharmacophore, *Bioorg. Med. Chem*. **2007**, 15: 4985-5002

[10] Chikazumi, S.;Taketomi, S.; Ukita, M.; Mizukami, M.; Miyajima, H.; Setogawa, M.; Kurihara, Y., *J. Magn. Magn. Mater*. **1987**, 3:907–914

[11] Jun, WD.; Huh, YM.; Choi, JS.; Lee, JH.; Song, HT.; Kim, S.; Yoon, S.; Kim, KS.; Shin,J.; Cheon, S., J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127: 5732–5733

[12] Chiba, D.; Sawicki, M.; Nishitani, Y.; Nakatani, Y.; Matsukura, F.; Ohno, H., *Nature*, **2008**, 455: 515–518

[13] Che, RC.; Peng, LM.; Duan, XF.; Chen, Q.; Liang, XL., *Adv. Mater*.**2004**, 16: 401–405

[14] Li, Z.; Wei, L.; Gao, MY.; Lei, H., *Adv. Mater*. **2005**, 17:1001–1005

[15] Yang, XY.; Zhang, XY.; Ma, YF.; Huang, Y.; Wang, YS.; Chen, YS.,*J. Mater. Chem*.**2009**, 19:2710–2714

[16] He, HK.; Gao, C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2010**, 2:3201–3210.

[17] Cong, HP.; He, JJ.; Lu, Y.; Yu, SH.; *Small*. **2010**, 6:169–173

Synthesis of 2-Amino-3-Cyano Pyridine Derivatives in the Presence of Particles $CoFe_2O_4$ as a Heterogeneous Catalyst

Reza Khalifeh, Yasaman Salamat, Maryam Rajabzadeh

Department of Chemistry,Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Abstract:

In this paper, we have developed a straightforward and efficient method for the preparation of 2-amino-3-cyanopyridine derivatives via one-pot reaction of aldehydes, ketones, malononitrile, and ammonium acetate in ethylene glycol in the presence of heterogeneous catalyst $CoFe_2O_4$. The products are obtained in good to high yields after a simple workup. This novel strategy is associated with readily available starting materials and recyclable catalyst. Hollow structured $CoFe_2O_4$ spheres were synthesized by a hydrothermal method. The uniform hollow sphere architecture of the as-prepared CoFe2O4 has been confirmed by field emission scanning electron microscopy and X-Ray diffraction. This catalyst Due to magnetic properties, it can be easily separated from the reaction environment and can be recyclable after each use.

Keywords: 2-Amino-3-Cyanopyridine; Heterogeneous Catalyst; Multicomponent Reaction; Hollow Sphere

* Corresponding author: khalifeh@sutech.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

طراحی و سنتز ساختار تو خالی $CoAl_2O_4$ و کاربرد آن در اکسیداسیون الکل‌ها

رضا خلیفه*، محسن سروری، الهام خیر دمیرچی، مریم رجب زاده

شیراز، بلوار مدرس، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز

چکیده

ساختارهای توخالی کبالت آلومینات ($CoAl_2O_4$) با استفاده از کره های کربن به عنوان قالب، تحت فرآیند هیدرو ترمال سنتز شد. مقادیر مشخص از گلوگز، پلی وینیل پیرولیدین(PVP)، اوره، کبالت نیترات آلومینات نیترات در آب مخلوط و تحت فرایند هیدرو ترمال در دمای ۱۲۰درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس برای بدست آوردن ساختار مورد نظر در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه گردید.ساختار کبالت آلومینات سنتز شده با روش‌های پراش اشعه ایکس(XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی گردید. .فعا لیت و کارایی ساختار توخالی $CoAl_2O_4$ سنتز شده در واکنش اکسیداسیون الکل‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ازمزایای این کاتالیزور ناهمگن می توان به افزایش بازده محصول، گزینش پذیری، قابل بازیافت بودن کاتالیزور تا حداقل ۵ بار و از نظر زمانی و اقتصادی هم باصرفه بودن اشاره کرد.

واژه های کلیدی: *کبالت آلومینات، کاتالیزورهای ناهمگن، اکسیداسیون الکل ها، نانوکاتالیست، ساختارهای توخالی*

مقدمه

اکسایش انتخابی الکل‌ها به آلدهیدها و کربوکسیلیک اسیدها یکی از واکنش‌ها ی مهم در صنایع شیمیایی می‌باشد. دربین این واکنش‌ها،اکسایش بنزیل الکل و تبدیل آن به بنز آلدهید از این منظر که محصول تولید شده در صنعت عطرسازی، رنگدانه‌ها، داروسازی و صنایع شیمیایی ارزشمند است یک فرآیند شیمیایی مهم محسوب می گردد [۳-۱].

اکسایش الکل‌ها با استفاده از اکسیژن مولکولی به عنوان عامل اکسنده به دلیل سبز بودن این واکنشگر و ارزان بودن آن، توجه بسیاری ازمحققین را به سمت خود معطوف کرده است. همچنین انتخاب یک کاتالیزور مطلوب و اجتناب از به کار بردن حلال‌های خطرناک نیز از دیگر موارد حائز اهمیت در این فرآیندها محسوب می‌شود [۴،۵].

کاتالیزورها به دو گروه بزرگ همگن و ناهمگن تقسیم بندی می‌شوند. کاتالیزورهای همگن دارای انتخاب کنندگی بالایی هستند اما از معایب آن‌ها می توان به محدودیت پایداری در

*نویسنده مسئول: Khalifeh@sutech.ac.ir

دماهای بالا، خالص سازی دشوار محصولات و همچنین عدم امکان جداسازی کاتالیزور از محیط واکنش به دلیل تخریب کاتالیزور طی مراحل جداسازی اشاره کرد [۶،۷]. کاربرد کاتالیزورهای همگن محدود ولی کاتالیزورهای ناهمگن وسیع است. همچنین پایداری حرارتی در کاتالیزورهای همگن پایین و در ناهمگن ها بالا است. از تفاوت های دیگر می‌توان به تفاوت استوکیومتری ساختار اشاره کرد که در کاتالیزور همگن مشخص و در ناهمگن نامشخص است. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن درواکنش‌های اکسایش در مقایسه با نوع همگن آن به دلیل سهولت در جداسازی از محیط واکنش و امکان استفاده مجدد از اقبال بیشتری برخوردار می‌باشد [۸]. نانو ساختارهای تو خالی گروه ویژه‌ای از مواد هستند که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نسبت به ترکیبات مشابه خود نشان می‌دهند. این خصوصیات به وسیله شکل و اندازه و ترکیب آن‌ها تعیین می‌شود. در مقایسه با ذرات یکپارچه با اندازه مشابه، نانو ساختارهای توخالی به دلیل داشتن فضای تو خالی در درون خود ویژگی‌های منحصر به فردی دارند: چگالی پایین، سطح فعال زیاد، ضریب انبساط حرارتی کم، ضریب شکست کم، نسبت بالای سطح به حجم، هزینه کم و روش‌های ساخت متنوع.این ویژگی‌ها باعث شده که ساخت نانو ساختارهای توخالی درسال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کند، زیرا ابعاد نانو ساختارهای توخالی نقش مهمی درتعیین ویژگی‌های مواد و کاربردهای آن ایفا می کند [۹].

از کاربرد های نانو ساختارهای تو خالی می‌توان به استفاده در دارورسانی هدفمند، سنسورها، باتری‌های لیتیومی، فوتو کاتالیست‌ها و به عنوان کاتالیزور های هتروژن اشاره کرد [۱۱،۱۲].

$CoAl_2O_4$ یکی از اکسیدهای فلزی عناصر واسطه متشکل از کبالت آلومینات با ساختار شناخته شده اسپینل است که با فرمول عمومی AB_2O_4 شناخته می شود. این دسته ازمواد به دلیل مقاومت گرمایی بالا، ویژگی‌های کاتالیزوری، الکترونیکی و نوری کاربردهای زیادی دارند. اسپینل کبالت آلومینات نه تنها به عنوان رنگدانه آبی سرامیکی بلکه به عنوان کاتالیزور غیر همگن در فناوری سنسور به طور گسترده استفاده می شود. در برابر اسید، تابش خورشیدی و عوامل جوی مقاومت می‌کنند و به طور گسترده‌ای دررنگ، پلاستیک، الیاف، شیشه، سرامیک، فیلتر رنگ، لامپ‌های خودرو و لایه‌ی رنگی برروی مواد فلوئورسنت به کار برده می‌شود [۱۳]. کاتالیست ساخته شده درواکنش‌های اکسیداسیون مورد بررسی قرارگرفت

بخش تجربی

در این پژوهش روش کلی برای سنتز کره‌های تو خالی گزارش شد.

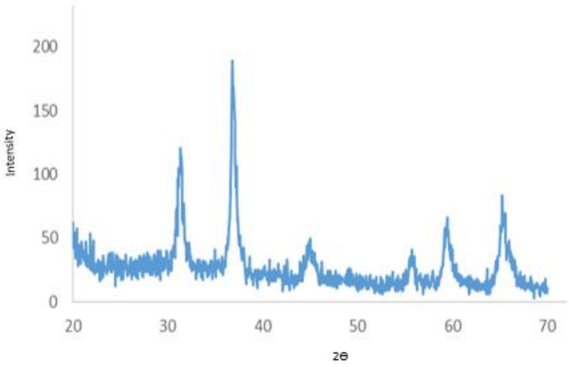
مقدار مشخصی از آب و گلوگز را در یک بشر با هم مخلوط کرده و مخلوط حاصل را درون یک اتو کلاو ریخته و به مدت ۱۲ ساعت و دردمای ۱۸۰درجه سانتی گراد درون آون قرار داده شد. سپس مقدارتعیین شده ازکربن بدست آمده را وزن کرده وبه آن پلی وینیل پیرولیدین (PVP) وآب اضافه گردید. دردستگاه اولتراسونیک گذاشته به مدت ۲۰ دقیقه تا خوب پخش شود و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی هم زن قرار داده و در ادامه به آن محلول ۱ مولار نیترات کبالت $CO(No_3)_3.6H_2O$ ، نیترات آلومینیوم $Al(No_3)_3$ و اوره به آن افزوده و مخلوط واکنش را درون اتوکلاو ریخته به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده شد. درآخر ساختار به دست آمده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گرادکلسینه شد.

نتایج و بحث

شرح مختصری از سنتز نانو کاتالیزور کره‌های توخالی کبالت آلومینات با استفاده از کره‌های کربن به عنوان قالب در شکل ۱ آورده شده است.

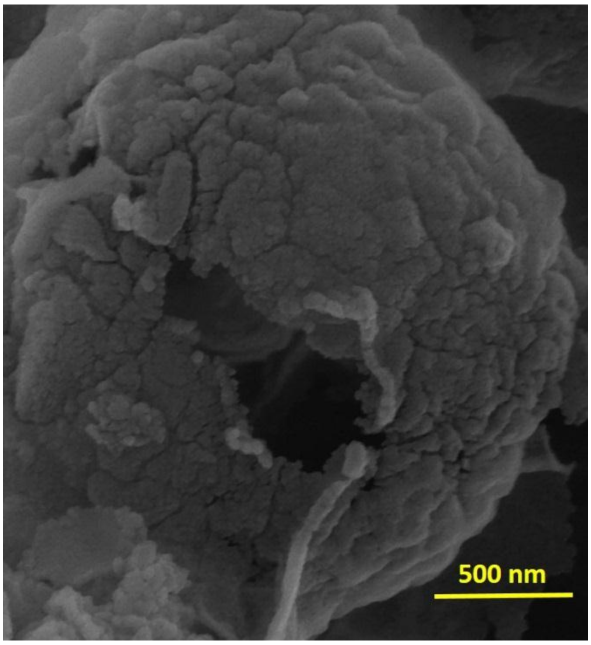
شکل ۱- شمای کلی واکنش

تحت فرآیند هیدروترمال کاتیون‌های فلزی کبالت (II) و آلومینیوم (III) روی سطح کربن قرار داده شد، در ادامه طی فرآیند کلسینه شدن هسته کربن حذف و ساختارهای کروی توخالی با پوسته‌ای از جنس کبالت آلومینات به‌دست آمد. ساختار نانوکاتالیزور تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) شناسایی شد. در آنالیز XRD، پیک‌های مشاهده شده در زاویه ۳۱/۴۵، ۳۶/۸۵، ۴۴/۸۵، ۵۵/۹۵، ۵۹/۳۰ و ۶۵/۳۵ درجه به ترتیب به صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۰۰) نسبت داده می‌شود که تاییدی بر حضور ساختار کریستالی $CoAl_2O_4$ در پوسته نانوکاتالیزور تهیه شده بعد از فرآیند کلسینه شدن است شکل ۲.



شکل ۲- پراش اشعه ایکس

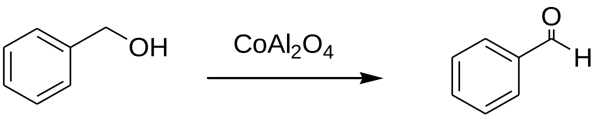
با هدف بررسی مورفولوژی و اندازه نانوکاتالیزور تهیه شده، از تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی(FESEM) استفاده شد.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

شکل ۳، مورفولوژی کروی با قطر تقریبی ۲ میکرومتر را نشان می‌دهد. در این تصویر حفره‌های بزرگ کاملا قابل تشخیص است. تشکیل این حفره‌ها را می‌توان به خروج گاز دی‌اکسید کربن نسبت داد و در واقع این حفره‌ها موید توخالی بودن این ساختار هستند.

با هدف نشان دادن توانایی این ساختارها در واکنش های آلی، واکنش اکسیداسیون الکل‌ها با نانو ساختار کروی تو خالی کبالت آلومینات که طراحی و سنتز شده است مورد بررسی قرار گرفت شکل ۴.



شکل ٤-اکسیداسیون بنزیل الکل

به منظور تعیین بهترین شرایط برای انجام واکنش، کاتالیست ساخته شده را در حلال‌ها، دماها و اکسیدانت های مختلف بررسی شد. در این واکنش ازحلال‌هایی چون: استونیتریل، تتراهیدروفوران وآب وهمچنین ازاکسیدانت هایی مانند: هیدروژن

پراکسید(H_2O_2)، ترشیو بوتیل هیدروژن پروکساید(t-BooH)، سدیم هیپوکلرید(NaOCl) و پتاسیم پرسولفات(K_2S_2O8) استفاده گردید جدول ۱. بهترین شرایط در حلال آب واکسیدانت هیدروژن پراکسید در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد می باشد.

جدول ۱-بررسی اکسایش بنزیل الکل درشرایط مختلف

ردیف	حلال	اکسیدانت	دما °C	تبدیل٪	بازده٪
۱	استونیتریل	هیدروژن پراکسید	۸۰	۶۵	۱۰۰
۲	تتراهیدرو فوران	هیدروژن پراکسید	۸۰	۱۹	۱۹
۳	آب	هیدروژن پراکسید	۸۰	۱۰۰	۱۰۰
۴	آب	هیدروژن پراکسید	۵۰	۵۰	۵۰
۵	آب	هیدروژن پراکسید	۱۰۰	۱۳	۱۳
۶	آب	هیدروژن پراکسید	۲۵	۳/۵	۳/۵
۷	آب	ترشیو بوتیل هیدروژن پروکساید	۸۰	۹۵	۵۵
۸	آب	سدیم هیپوکلرید	۸۰	۳/۷	۳/۷
۹	آب	پتاسیم پرسولفات	۸۰	-	-

وهمچنین مشتقات بنزیل الکل حاوی گروه‌های الکترون دهنده وگروه‌های الکترون کشنده را نیز مورد بررسی قرارداده شد جدول ۲.

جدول۲- بررسی اکسایش مشتقات مختلف بنزیل الکل

ردیف	الکل	محصول	تبدیل٪	بازده٪	زمان /دقیقه
۱	بنزیل الکل	بنزآلدهید	۹۵	۱۰۰	۱۸۰
۲	۴- کلروبنزیل الکل	۴- کلروبنزآلدهید	۵۶	۱۰۰	۱۸۰
۳	۴- نیتروبنزیل الکل	۴- نیتروبنزآلدهید	۶۵	۱۰۰	۱۸۰
۴	۴- متوکسی بنزیل الکل	۴-متوکسی بنزآلدهید	۳۳	۱۰۰	۱۸۰
۵	۲-بنزیل آمینو اتانول	۲-بنزیل آمینو اتانال	-	-	-

نتیجه‌گیری

ساختار کروی توخالی کبالت آلومینات به‌عنوان یک نانوکاتالیزور ناهمگن، جدید و کارآمد تهیه شده و توسط روش‌های FESEM و XRD شناسایی شد. این نانوساختار در واکنش اکسیداسیون الکل‌ها به‌عنوان یک کاتالیزور با فعالیت بالا مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه گرفته می شود که فعالیت بالای این نانوکاتالیزور نسبت به بسیاری از کاتالیزورهای گزارش شده دیگر، به دلیل وجود حفره باز در این ساختار می‌باشد. وجود این حفرات نفوذ واکنشگرها را به فضای داخلی امکان‌پذیر می کند بنابراین باعث افزایش فعالیت کاتالیستی شده است. ازکاربردهای کاتالیست ناهمگن $CoAl_2O_4$ می توان به جداسازی آسان و قابل بازیافت بودن آن اشاره کرد. همچنین بازده محصولات را افزایش داده و قابلیت بازیافت تا حداقل ۵بار و ازنظر زمانی و اقتصادی نیز با صرفه می باشد.

تقدیر وتشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می نمایند.

منابع

[1] Parreira, L.A.; Bogdanchikova, N.; Pestryakov, A.; Zepeda, T.A.; Tuzovskaya, I.; Farías, M.H.; Gusevskaya, E.V., Nanocrystalline gold supported on Fe-, Ti-and Ce-modified hexagonal mesoporous silica as a catalyst for the aerobic oxidative esterification of benzyl alcohol, *Appl. Catal. A.* **2011**, 397: 145-152

[2] Yu, H.; Fu, X.; Zhou, C.; Peng, F.; Wang, H.; Yang, J., Capacitance dependent catalytic activity of RuO_2x H_2O/CNT nanocatalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Chem. Commun.* **2009**, 17: 2408-2410

[3] Sudarsanam, P.; Mallesham, B.; Durgasri, D.N.; Reddy, B.M., Physicochemical and catalytic properties of nanosized Au/CeO_2 catalysts for eco-friendly oxidation of benzyl alcohol. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20: 3115-3121

[4] Arena, F.; Gumina, B.; Lombardo, A.F.; Espro, C.; Patti, A.; Spadaro, L.; Spiccia, L., Nanostructured MnO_x catalysts in the liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen: Part I. Effects of Ce and Fe addition on structure and reactivity. *Appl. Catal., B.* **2015**, 162: 260-267

[5] Klemt, A.; Reschetilowski, W., New Hydrocracking Catalysts Based on Mesoporous Al-MCM-41 J. Eng. Mater. Technol. **2002**, 25: 137-139

[6] Churchard, A.J.; Banach, E.; Borgschulte, A.; Caputo, R.; Chen, J. C.; Clary, D.; Jaroń, T.A., multifaceted approach to hydrogen storage. *PCCP.* **2011**, 13: 16955-16972

[7] Yang, Y.; Wang, J.; Liu, C.; Cheng, N.; Sun, X., Comparing the Support Effects of Graphene Nanosheets (GNs) and N-doped GNs with Respect to Anti-Poisoning Performance of Pt Catalysts. *Int. J. Electrochem. Sci.*. **2018**, 13: 3475-3485

[8] Thomas, S.J.M., The advantages of exploring the interface between heterogeneous and homogeneous catalysis. *ChemCatChem*. **2010**, 2: 127-132

[9] Djalali, R.; Samson, J.; Matsui, H., Doughnut-shaped peptide nano-assemblies and their applications as nanoreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126: 7935-7939

[10] Rajabzadeh, M.; Khalifeh, R.; Eshghi, H.; Sorouri, M., Design and Preparation of Hallow Mesoporous Silica Spheres Include CuO and Its Catalytic Performance for Synthesis of 1, 2, 3-Triazole Compounds via the Click Reaction in Water. *Catal. Lett.* **2019**, 1-10

[11] Rajabzadeh, M.; Khalifeh, R.; Eshghi, H.; Bakavoli, M., A facile hydrothermal synthesis of novel hollow triple-shell $CuNiFe_2O_4$ nanospheres with robust catalytic performance in the Suzuki–Miyaura coupling reaction. *J. Catal.* **2018**, *360*: 261-269

[12] Melo, D.M.A.; Cunha, J.D.; Fernandes, J.D.G.; Bernardi, M.I.; Melo, M.A.F.; Martinelli, A.E. ,Evaluation of $CoAl_2O_4$ as ceramic pigments. *Mater. Res. Bull.* **2003**, 38:1559-1564

Design and Synthesis of $CoAl_2O_4$ Hollow Structure and applied in Oxidation of Alcohols

Reza Khalifeh*, Mohsen sorouri, Elham Khayer damirchi, Maryam Rajabzadeh

Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Abstract:

Hollow structure of cobalt aluminate ($CoAl_2O_4$) was synthesized by using carbon sphere as template under the hydrothermal process. Glucose, polyvinylpyrrolidine (PVP), urea, cobalt nitrate solution and aluminate nitrate solution plus 60 ml of water was mixed and reacted under a hydrothermal process at 120 °C. Then, the product is calcined at 900 °C to obtain the desired structure. The structure of the synthesized cobalt aluminate was identified by X-ray diffraction (XRD), scaninig electron microscopy (SEM). The activity and efficiency of the synthesized $CoAl_2O_4$ hollow structure was investigated in the oxidation reaction of the alcohols. The advantages of this heterogeneous catalyst can be mentioned to increase product yield, selectivity, catalyst recyclability of at least 5 times, and time and cost-effectiveness as well as cost-effectiveness.

Keywords: Cobalt Aluminate; Heterogeneous Catalyst; Oxidation of Alcohols Nanocatalist; Hollow structures

* Khalifeh@sutech.ac.ir

توسعه میکرواستخراج مایع–مایع پخشی براساس اثر بیرون رانی نمک بدون نیاز به سانتریفیوژ برای گونه شناسی سلنیم در محیط آبی

بی تا مصطفوی[۱]، علیرضا فیض بخش[۱*]، الهه کنوز[۱]، حکیم فرجی[۲]

۱- گروه شیمی، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی
۲- گروه شیمی، واحد ورامین-پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی

چکیده

در این مطالعه روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی بدون استفاده از سانتریفیوژ برای گونه‌شناسی سلنیم در محیط های آبی توسعه یافته است. برای حذف سانتریفیوژ، بعد از کامل شدن فرایند استخراج، مخلوط از ستون نمک کلرید سدیم عبور داده می شود. در نتیجه جداسازی فاز استخراج کننده به واسطه پدیده بیرون رانی نمکی (Salting-out effect) اتفاق افتاده و ذرات حلال استخراج کننده در سطح محلول جمع می شود. حلال استخراج کننده پس ازغوطه وری در حمام یخ منجمدو قطره حلال در دمای محیط ذوب شده و توسط طیف سنجی ماورا بنفش- مرئی اندازه گیری می‌شود. در شرایط بهینه محدوده خطی μg/L ۳۰۰-۲۰ و حد تشخیص روشμg/L ۱/۴ میباشد.

واژه های کلیدی: *میکرو استخراج مایع-مایع پخشی، بدون نیاز سانتریفیوژ، گونه شناسی سلنیم*

مقدمه

تلاش محققین شیمی تجزیه برای غلبه بر کاستی های روش های موجود آماده سازی نمونه و عدم مطابقت آنها با اصول ۱۲ گانه شیمی تجزیه سبز ،منجربه ابداع روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی(DLLME) اواخر سال ۲۰۰۶ شد. مزایای این روش سبب رشد نمایی استفاده از آن برای آماده سازی نمونه و پیش تغلیظ آنالیت های آلی و غیر آلی در ماتریکس های متفاوت شد.علی رغم مزایای روش DLLME، نظیر مصرف کم حلال ،سرعت بالا، سادگی و غیره هنوز برخی معایب مانند بکاربردن حلال های استخراج کننده پس از اتمام فرآیند استخراج و لزوم استفاده از سانتریفیوژ،به عنوان چالش های روش DLLME سنتی مطرح است .تلاش ها برای ارتقا یا رفع عیب مذکور منجربه ابداع روش های بهبود یافته یا تکنیک های جدید شده است.در این مسیر استفاده از مایعات یونی ،حلالهای درشت ملکول ،حلالهای قابل تغییر به عنوان جایگزین حلال های هالوژندار سمی، موجب دوستدار محیط زیست شدن بیشتر روش قدیمی شده است.بکار بردن تکنیک فراصوت ،گردابی ، به کمک مگنت و کمک هوا به جای حلال دوم و تطابق بیشتر روش با شیمی تجزیه سبز شده است.استفاده از روش های شناورسازی ، به کمک گاز، بازیابی مغناطیسی و افزودن نمک منجربه عدم نیاز به دستگاه سانتریفیوژ شده است. ابداع برخی وسایل و همچنین جایگزینی حلال های با دانسیته

* نویسنده مسئول: Ali.fb1973 @yahoo.com

کمتر از آب و دمای ذوب نزدیک به دمای محیط با حلال های استخراج کننده موجب تسهیل جمع آوری حلال استخراج کننده پس از تکمیل فرآیند استخراج شده است.

سلنیم یکی از عناصر غیرفلزی کمیاب است و نقش مفیدی در سلامتی (جلوگیری از سرطان) دارد. مقدار زیاد سلنیم در فاضلاب ها و اب های سطحی میتواند مشکلات جدی ایجاد کند. میزان مجاز سلنیم برای انسانها ۵۰ تا ۲۰۰ میکرو گرم در روز می باشد و مقادیر بیشترآن سمی است، یعنی گستره غلظتی بین میزان ضروری و سمی سلنیم بسیار محدود است. با توجه به مقادیر کم سلنیم در آب ها و نمونه های بیولوژیکی، تعیین مستقیم آن امکان پذیر نمی باشد و نیاز به تغلیظ قبل از اندازه گیری است. هدف از این تحقیق بررسی امکان سنجش سلنیم در نمونه های آبی به روش ریزاستخراج مایع مایع پخشی و کوپل ان با طیف سنجی ماورا بنفش- مرئی می باشد.

روش‌های متنوعی برای تعیین مقدار سلنیم در نمونه‌های مختلف ، مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا[1] (HPLC)[۱] ، طیف سنجی ماورا بنفش- مرئی [2] (UV-Vis)[۲]، طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای[3] (FAAS) [۳]، طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی[4] (GFAAS)[۴]، طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی[5] (ICP-MS)[۵]، طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی بر پایه تبخیر الکترو گرمایی[6] (ETV-ICP-MS)[۶] ، طیف سنجی نشر نوری با پلاسمای جفت شده القایی[7] (OES-ICP)[۷]، طیف سنجی جذب اتمی الکتروترمال[8] (ETAAS) [۸]اشاره کرد. بدلیل غلظت پایین سلنیم در نمونه‌های محیطی باید از روش‌های با حساسیت و گزینش پذیری بالا یا از روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ قبل

[1]- High performance liquid chromatography
[2]- Ultraviolet- visible spectroscopy
[3]- Flame atomic absorption spectrometry
[4]- Graphit furnace atomic absorption spectrometry
[5]- Inductively coupled plasma mass spectrometry
[6]- Electrothermal vaporization- inductively coupled plasma-mass spectrometry
[7]- Optic Emission spectrometry- inductively coupled plasma
[8] - Electrothermal atomic absorption spectrometry

از اندازه گیری استفاده کرد. چندین روش شامل استخراج مایع-مایع[9] (LLE) [۹, ۱۰]، استخراج فاز جامد[10] (SPE)[۱۱] و استخراج نقطه ابری[11] (CPE)[۱۲, ۱۳] برای جداسازی و پیش تغلیظ سلنیم گزارش شده است، اما داشتن معایبی از قبیل وقت گیر بودن، فاکتور پیش تغلیظ پایین و استفاده از مقادیر زیاد حلال آلی باعث شده که روش‌های میکرو استخراج توسعه پیدا کنند.

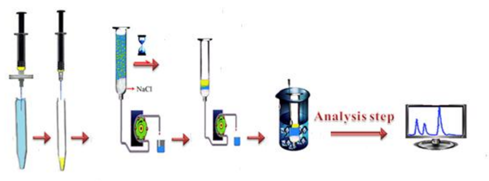
بخش تجربی

ابزار و دستگاههایی که مورد استفاده قرار گرفتند به شرح زیر می باشد: دستگاه uv-visible مدل PerkinELMER ، pHمتر مدل satoriusPB-11 ، ورتکس FINEPCR.

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل حلال ۱-اندکانول، اتانول ،سدیم سلنات٪ ۹۹۹/۹۹، سدیم سلنیت٪ ۹۹، لیگاند ۳و۳ -دی آمینوبنزیدین هیدروکلرید (DAB) ۹۹٪. محلول های سلنیم با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه و محلولهای رقیق تر از آن تهیه شد.محلول DAB با غلظت ۰/۰۰۵ مول بر لیتر روزانه تهیه و در ظرف تیره نگهداری می شد.برای انجام آزمایشات باتوجه به مقادیر بهینه متغیرهای مستقل عمل کردیم. در ابتدا در یک لوله آزمایش، ۵ میلی لیتر از محلول ۰/۲ میلی گرم بر لیتر سلنیم و سپس ۰/۶میلی لیتر از محلول DAB با غلظت ۰/۰۰۵ مول بر لیتر اضافه گردید. pH نمونه با محلول اسید کلریدریک رقیق حدود ۲ تا ۲/۵ رسانده شد.سپس نمونه در حمام آب ۱۰۰ به مدت ۵ دقیقه قرارگرفت و پس از آنpH تنظیم و حجمهای مختلف از حلال استخراج کننده به آن اضافه و در دستگاه ورتکس قرار گرفت.سپس درون یک سرنگ ، فیلتر کاغذ صافی قرار داده و بعد ۲/۵ گرم نمک کلرید سدیم به آن اضافه و محلول حاصل از ورتکس بر روی این ستون نمک اضافه می شود و جداسازی

[9] - Liquid liquid extraction
[10]- Solid phase extraction
[11]- Cloud point extraction

فاز آبی و آلی صورت می گیردکه فازآلی درحمام یخ قرار گرفته وپس از جداسازی با ۵۰ میکرولیتر اتانول رقیق وجذب خوانده می شود.برای اندازه گیری Se(VI) ، تبدیل Se(VI) به Se(IV) با اسیدکلریدریک ۴ مول بر لیتر در مایکروویو با قدرت۶۰۰W به مدت ۳ دقیقه انجام شد.



شکل ۱- شمایی از میکرواستخراج مایع –مایع پخشی بدون سانتریفیوژ

نتایج و بحث

حلال استخراج‌کننده و پخش‌کننده دو متغیر بسیار مهم و تأثیر گذار بر راندمان استخراج هستند. در این مطالعه حلال‌های ۱-اندکانول و n-هگزادکان به عنوان حلال استخراج کننده و حلال‌های متانول، استن و استونیتریل به عنوان حلال پخش‌کننده مورد بررسی قرار گرفتنددر مورد اتانول ،جذب آن نسبت به سایر حلال های پخش کننده دیگر بالاتر بود، لذا به عنوان حلال پخش کننده در نظرگرفته شد، و از بین ۱-اندکانول و n-هگزادکان، حلال n-هگزادکان به این دلیل که به خوبی در حلال پخش کننده حل نمی شودو بصورت امولسیون در می آید ،حذف گردید.درنتیجه آزمون با حلال استخراج کننده ۱-اندکانول و پخش کننده اتانول انجام شد.درمرحله بعد برای غربال‌گری متغیرهای معنادار از طراحی فاکتوریال پلاکت-برمن (PBD) استفاده شد. حجم حلال استخراج کننده ، pH، شدت و زمان ورتکس و غلظت عامل کمپلکس کننده و سرعت خروج نمونه به عنوان متغیرهای مستقل مورد مطالعه و تأثیر آنها بر راندمان استخراج به طریق آزمون آماری چند متغیرها بررسی شد.(جدول ۱).

جدول ۱- طراحی (PBD)

جذب	سرعت	pH	غلظت	شدت	زمان	حجم حلال	شماره اصلی
۰	۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱۷
۰/۲	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۲۱
۰/۰۴	-۱	-۱	-۱	۱	۱	-۱	۱۹
۰/۰۳	۱	۱	-۱	۱	-۱	۱	۱۲
۰/۰۸	-۱	۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۱۶
۰	۱	-۱	۱	-۱	-۱	-۱	۱۵
۰	۱	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۴
۰	۱	۱	۱	۱	-۱	۱	۱۰
۰/۲	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۲۲
۰/۳۸	-۱	۱	۱	-۱	-۱	۱	۵
۰/۰۰۲	۱	-۱	۱	-۱	۱	-۱	۱۳
۰/۱۶	۱	۱	-۱	۱	۱	-۱	۳
۰/۰۶	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۲۰
۰/۴۹	۱	۱	-۱	-۱	۱	۱	۶
۰	-۱	-۱	۱	۱	۱	۱	۸
۰	-۱	-۱	۱	۱	-۱	۱	۱
۰/۲۷	-۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱	۱۸
۰	-۱	۱	۱	۱	۱	-۱	۹
۰	۱	۱	۱	-۱	۱	-۱	۱۱
۰/۲	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۲۳
۰	-۱	۱	-۱	۱	-۱	-۱	۱۴
۰/۲	۱	-۱	-۱	۱	۱	۱	۷
۰/۱۸	-۱	۱	۱	-۱	۱	۱	۲

مشخص شدکه ازمیان متغیرهای فوق ،زمان ورتکس،حجم حلال استخراج کننده و غلظت لیگاند ،عوامل تاثیر گذار بودند که با توجه به نقش منفی غلظت لیگاند ، مقدار آن کمترین مقدار در نظر گرفته شد و دو عامل زمان ورتکس و حجم حلال با طراحی (CCD) بهینه گردید(جدول ۲).منحنی کالیبراسیون در شرایط بهینه رسم گردید و مشخص گردید شرایط بهینه محدوده خطی µg/L ۳۰۰-۲۰ و حد تشخیص روش µg/L۱/۴می باشد.

دقت روش،تکرارپذیری و تجدیدپذیری مطابق جدول ۳ بدست آمد.مقدار سلنیم در نمونه های آب آشامیدنی و آب چاه و یک نمونه دارو (جدول ۴و۵) بررسی شد.

جدول ۲- طراحی (CCD)

زمان ورتکس	حجم حلال استخراج کننده	بلوک	شماره آزمایش	شماره اصلی
۶	۱۹۶/۵۶	۱	۱	۶
۲	۱۰۰	۱	۲	۱
۱۰	۱۰۰	۱	۳	۳
۶	۱۴۰	۱	۴	۹
۶	۸۳/۴۳	۱	۵	۵
۶	۱۴۰	۱	۶	۱۰
۰/۳۴	۱۴۰	۱	۷	۷
۱۰	۱۸۰	۱	۸	۴
۲	۱۸۰	۱	۹	۲
۶	۱۴۰	۱	۶	۱۱
۶	۱۴۰	۱	۱۱	۱۳
۱۱/۶۵	۱۴۰	۱	۱۲	۸
۶	۱۴۰	۱	۱۳	۱۲

جدول ۳-تکرارپذیری و تجدیدپذیری

غلظت(µg/L)			تکرارپذیری RSD(%)
۸۵	۶۰	۳۰	
۳/۱	۳/۸	۶/۴	
غلظت(µg/L)			تجدیدپذیری RSD(%)
۱۱۰	۷۰	۳۰	
۵/۴	۹/۵	۶/۱	

جدول ٤-اندازه گیری سلنیم (IV) در نمونه های حقیقی

خطا (%)	بازیابی (%)	یافت شده (µg/L)	افزوده شده (µg/L)	
-۰/۸	۹۹/۲	۲۹/۷	۳۰	آب آشامیدنی
-۱/۹	۹۸/۱	۳۹/۲	۴۰	
۱/۴	۱۰۱/۴	۵۰/۷	۵۰	
-۱/۲	۹۸/۸	۲۹/۶	۳۰	آب چاه
-۱/۱	۹۸/۹	۳۹/۵	۴۰	
-۱/۸	۹۸/۲	۴۹/۱	۵۰	
-۱	۹۹	۶۴/۳	۰	دارو
-۰/۸	۹۹/۲	۸۹/۳	۲۵	
-۱	۹۹	۹۹	۳۵	
۰/۳	۱۰۰/۳	۱۱۰/۳	۴۵	

جدول ۵-اندازه گیری سلنیم (VI) در نمونه های حقیقی

خطا (%)	بازیابی (%)	یافت شده (µg/L)	افزوده شده (µg/L)	
-۰/۸	۹۹/۲	۲۹/۸	۳۰	آب چاه
۱/۴	۱۰۱/۴	۴۰/۵	۴۰	
-۰/۲	۹۹/۸	۴۹/۹	۵۰	
-۱/۶	۹۸/۴	۲۹/۵	۳۰	آب آشامیدنی
۰/۵	۱۰۰/۵	۴۰/۲	۴۰	
۱/۵	۱۰۱/۵	۵۰/۷	۵۰	

نتیجه‌گیری

دراین مطالعه به منظور انطباق بیشتر روش DLLME کلاسیک با اصول شیمی تجربه سبز، عدم استفاده از حلال های هالوژن دار و روش جامدسازی قطره شناورو مصرف کمتر حلال استخراج کننده مد نظر قرار گرفت، حلال پخش کننده حذف گردید و انجام عمل جداسازی بدون نیاز به سانتریفیوژ ،در محل امکانپذیر شد.به امید آنکه در آینده نزدیک بتوانیم گام های موثرتری در جهت شیمی سبز برداریم .

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهش دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی برای حمایت هایش از این مطالعه که قسمتی از پایان نامه دکترای تخصصی شیمی بوده است سپاسگزاریم.

منابع

[1] A. Saleh, Y. Yamini, M. Faraji, S. Shariati, M. Rezaee, Hollow fiber liquid phase microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of ultra-trace levels of Se (IV) after derivatization in urine, plasma and natural water samples, *Journal of Chromatography* B, **2009**,877, 1758-1764.

[2] A. Serra, J. Estela, B. Coulomb, J.L. Boudenne, V. Cerdà, Solid phase extraction–Multisyringe flow injection system for the spectrophotometric determination of selenium with 2, 3-diaminonaphthalene, *Talanta*, **2010**,81, 572-577.

[3] A.A. Asweisi, M.F. Mubarak, Determination of selenium in biological samples by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on modified polyurethane foam.

[4] A. Bidari, E.Z. Jahromi, Y. Assadi, M.R.M. Hosseini, Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction followed by iridium-modified tube graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, **2007**,87 6-12.

[5] Y.-K. Tsoi, K.S.-Y. Leung, Toward the use of surface modified activated carbon in speciation: Selective preconcentration of selenite and selenate in environmental waters, *Journal of Chromatography A*, **2011**,1218, 2160-2164.

[6] S. Chen, S. Zhu, D. Lu, Solidified floating organic drop microextraction for speciation of selenium and its distribution in selenium-rich tea leaves and tea infusion by electrothermal vapourisation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Food chemistry*, **2015**,169, 156-161.

[7] C. Xiong, M. He, B. Hu, On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Talanta*, **2008**,76, 772-779.

[8] E.M. Martinis, L.B. Escudero, P. Berton, R.P. Monasterio, M.F. Filippini, R.G. Wuilloud, Determination of inorganic selenium species in water and garlic samples with on-line ionic liquid dispersive microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **2011**,85, 2182-2188.

[9] A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri, Liquid-phase microextraction, T*rAC Trends in Analytical Chemistry*, **2010**,29, 1-14.

[10] J. Gomez-Ariza, M.C. de la Torre, I. Giraldez, E. Morales, Speciation analysis of selenium compounds in yeasts using pressurised liquid extraction and liquid chromatography–microwave-assisted digestion–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry, *Analytica chimica acta*, **2004**,524, 305-314.

[11] C.H. Latorre, J.B. García, S.G. Martín, R.P. Crecente, Solid phase extraction for the speciation and preconcentration of inorganic selenium in water samples: A review, *Analytica chimica acta*, **2013**,804, 37-49.

[12] X. Wen, Y. Zhang, C. Li, X. Fang, X. Zhang, Comparison of rapidly synergistic cloud point extraction and ultrasound-assisted cloud point extraction for trace selenium coupled with spectrophotometric determination, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**,123, 200-205.

[13] N. Güler, M. Maden, S. Bakırdere, O.Y. Ataman, M. Volkan, Speciation of selenium in vitamin tablets using spectrofluorometry following cloud point extraction, *Food chemistry*, **2011**,129 1793-1799.

Centrifuge-less dispersive liquid-liquid microextraction based on salting-out phenomenon as an efficient method for speciation of selenium in aqueous samples

Beeta mostafavi[a], Alireza Feizbakhsh[a]*, Elaheh Konoz[a], Hakim faraji[b]

[a] *Department of chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.*

[b] *Department of chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

Abstract:

A new centrifuge-less dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) method was applied for extraction of selenium species from environmental samples. After dispersing the extracting solvent into the sample solution, the mixture was passed through a small column filled with 2.5 g sodium chloride. As a result, phase separation was achieved via the salting-out phenomenon, and the extracting solvent was suspended on top of the sample solution. Using a low-toxic and solidifiable extracting solvent (1-undecanol), after immersing the column into an ice bath, the extracting solvent was solidified, collected easily, and determined with UV-Vis spectrophotometry. The centrifugation step was simply eliminated, which made the automation of the procedure easier than the normal DLLME technique. The optimal experimental conditions were found to be147 µL of 1-undecanol as the extracting solvent, a flow rate of 0.4 mL min^{-1}, and pH 8.0, l.DAB concentration 0.005 mol L^{-1}, and vortex time 7 min. Under these conditions, the method provided a good linearity in the of 20-300µg L^{-1}, low limits of detection 1.3 µg L^{-1}.

Keywords: DLLME, Centrifuge-less, Selenium speciation, Aqueous samples,

Corresponding author: Ali.fb1973 @yahoo.com

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

مطالعه قطبش پذیری مشتق های کَمپتوتسین به عنوان داروهای ضد تومور و مدل سازی QSAR با استفاده از روشهای رگرسیون های MLR و PLS

ندا احمدی نژاد[۱*]، فاطمه شفیعی[۱]

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

چکیده

مدلسازی فعالیت ساختاری-فعالیت کمی (QSAR) برای قطبش پذیری مشتق های کَمپتوتسین انجام شد. مدل سازی رابطه بین توصیفگرهای مولکولی انتخاب شده و داده های α(قطبش پذیری) با روش های خطی (رگرسیون خطی چندگانهMLR، حداقل مربعات جزئی -PLS)به دست آمد. مدل QSAR با اعتبارسنجی و همچنین پیش بینی فعالیت های مجموعه ای از ترکیبات معتبر مورد تایید قرار گرفت. هر دو روش خطی MLR و PLS با استفاده از روش گام به گام ، و در نتیجه پیش بینی دقیق، به ویژه برای رگرسیون MLR بدست آمد. ضرایب همبستگی مربع فعالیتهای تجربی و پیش بینی شده برای مجموعه آزمون که توسط MLR، PLS بدست آمده است که به ترتیب ۰/۹۶۲ و۰/۹۱۰ می باشد.

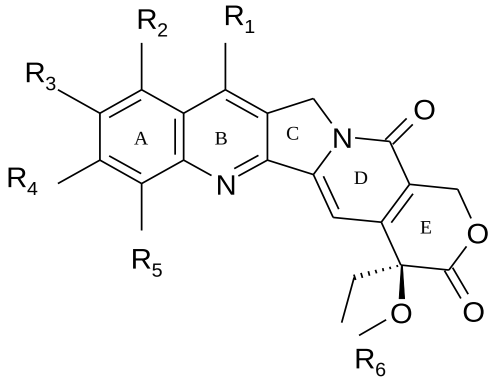
واژه های کلیدی: *مشتق های کَمپتوتسین ، ارتباط کمی ساختار – فعالیت رگرسیون چندگانه خطی (MLR)، حداقل مربعات جزئی ( ) PLS*

مقدمه

کَمپتوتسین شکل۱ یک آلکالوئید از دسته پنتاسیلیک می باشد که ماده جداسازی شده از درخت زینتی بومی چینی با نام علمی Camptotheca acuminate ازخانواده Nyssaceae توسط هال و وال در سال ۱۹۶۶ مورد بررسی قرار گرفت، یکی از ترکیبات مهم داروی ضد سرطان در جهان شناسایی شده است[۱]. آنالوگهای CPT دارای ویژگی های بیولوژیکی مختلفی نظیر بهبود فارماکوکینتیک، مقاومت دارویی، اثربخشی بالینی و پروفایل سمیت می باشد و همچنین تلاش های علمی برای توسعه ادامه دارد.ساختار CPT شامل پیکربندی حلقه پانتوسیکلک پلاریک، پریلو 3)،(4-b، بخش کینولین (حلقه های A ، B وC)، جفت پیریدون (حلقه D) و یک مرکز کایرال در یک حلقه آلفا هیدروکسی لکتون ۶ عضو می باشد[۲]. ارزیابی محاسباتی برای ارائه مدل های پیش بینی شده QSAR یک ابزار مهم برای جلوگیری از آزمایش های تجربی غیر ضروری و یافتن هدف دارویی مطلوب است. به عنوان مثال، این روش اخیرا برای طراحی مشتقات جدید از کَمپتوتسین ها صورت گرفته است. علاوه بر این، درمان های ریاضی در این

* نویسنده مسئول: NedaAhmadinejad8810@yahoo.com

زمینه برای تولید مدل های QSAR به طور فزاینده ای پیش بینی شده مانند روش های انتخاب متغیر و الگوریتم های رگرسیون استفاده شده است. الگوریتم های ژنتیکی (GA) به عنوان روش استفاده گسترده برای کاهش ابعاد [۴،۳] بوجود می آیند، در حالیکه رگرسیون چندگانه خطی (MLR) و حداقل مربعات جزئی (PLS) معمولا به عنوان روش های رگرسیون در QSAR مبتنی بر ساختار استفاده می شود.



شکل۱) ساختار الگو CPT مورد استفاده در این تحقیق

بخش تجربی

در جدول۱ ،۷۶ مشتق کَمپتوتسین به همراه استخلاف های مختلف آنها در موقعیت های ۱تا ۶ درج گردیده است. مولکولهای را به نسبت ۶۰ به ۱۶ داده های به طور تصادفی به دو گروه آموزشی و آزمون تقسیم بندی می کنیم. در این پژوهش ابتدا با کمک نرم افزارگوس ویو ساختار مولکولی کَمپتوتسین ها رسم گردید سپس به منظور بهینه کردن آنها از نرم افزار گوسین۰۹ [۶] با روش هارتری-فاک (HF) و سری پایه ۳-۲۱ G [۷] استفاده شد. با استفاده از داده های تجربی قطبش پذیری را مورد محاسبه قرار داده ایم (جدول۱).

ساختارهای بهینه شده ترکیب های مورد مطالعه به همراه فعالیت های ذکر شده در فوق وارد نرم افزار دراگون گردید و توصیفگر های مولکولی در طبقه بندی های مختلف محاسبه گردید. ما طیف گسترده ای از توصیفگرهای این ترکیبات مانند مواد شیمیایی کوانتومی، توپولوژی توپولوژیکی و توپولوژی توپولوژیکی Galvez داریم. از روش رگرسیون خطی (MLR) وحداقل مربعات جزئی (PLS) با استفاده از نرم افزار SPSS (نسخه ۲۲) برای به دست اوردن مدل مناسب QSAR استفاده میکنیم[۵].

جدول۱. مقادیر تجربی مشاهده شده و پیش گویی شده برای قطبش پذیری

Compounds	Experimental (observed)	Predicted	
	α	MLR	PLS
(CPT)۱	۳۷/۱۹۰	۳۸/۴۱۳	۳۸/۱۰۸۴۷
۲	۳۷/۸۰۰	۳۸/۶۱۸	۳۸/۸۰۷۲۱
۳	۳۸/۳۳۰	۳۹/۳۹۱	۳۹/۱۵۹۹۸
۴	۳۷/۵۱۰	۳۸/۲۳۴	۳۸/۶۹۰۲۶
۵	۳۹/۶۵۰	۴۱/۶۱۴	۴۰/۸۰۲۹۷
۶	۴۰/۷۹۰	۴۱/۸۵۳	۴۰/۵۷۳۱۸
۷	۴۱/۴۰۰	۴۱/۹۷۳	۴۱/۲۶۶۶۵
۸	۳۹/۱۱۰	۳۹/۰۰۸	۴۰/۴۷۸۱۸
۹	۴۰/۷۵۰	۴۱/۶۱۴	۴۰/۸۰۲۹۷
۱۰	۴۰/۳۴۰	۴۰/۷۲۷	۴۰/۶۴۳۵۳
۱۱	۴۰/۳۴۰	۴۰/۷۲۹	۴۰/۸۴۶۵۵
۱۲	۳۹/۶۹۰	۳۹/۷۶۱	۳۹/۶۵۳۸۴
۱۳	۳۹/۱۱۰	۳۸/۲۸۳	۴۰/۶۸۰۴۲
۱۴	۴۰/۵۷۰	۴۰/۸۸۹	۴۱/۶۳۲۰۸
۱۵	۴۱/۱۷۰	۴۱/۸۴۹	۴۱/۳۵۴۸۸
۱۶	۴۴/۸۴۰	۴۵/۰۶۷	۴۴/۱۸۶۲۹
۱۷	۴۶/۲۶۰	۴۶/۰۲۵	۴۶/۶۵۲۲۰
۱۸	۴۴/۱۱۰	۴۳/۴۰۸	۴۴/۱۱۴۹۷
۱۹	۴۵/۳۲۰	۴۵/۶۳۷	۴۵/۸۵۱۹۰
۲۰	۴۶/۷۸۰	۴۶/۷۲۵	۴۷/۰۵۹۹۱
۲۱	۴۶/۷۸۰	۴۶/۸۳۲	۴۶/۴۲۸۵۵
۲۲	۴۷/۸۴۰	۴۶/۶۴۶	۴۵/۳۴۲۹۴
۲۳	۴۴/۸۷۰	۴۵/۳۳۲	۴۵/۳۴۷۵۸
۲۴	۴۹/۲۵۰	۴۹/۳۸۵	۴۸/۷۴۳۸۰
۲۵	۴۴/۸۴۰	۴۳/۳۱۴	۴۲/۸۱۲۱۲
۲۶	۴۶/۴۷۰	۴۶/۶۱۴	۴۷/۱۳۳۳۴
۲۷	۴۶/۴۷۰	۴۶/۲۷۰	۴۷/۸۲۷۰۴
۲۸	۴۵/۰۴۰	۴۵/۳۷۳	۴۶/۵۱۷۹۷
۲۹	۴۵/۰۴۰	۴۵/۰۰۲	۴۷/۱۴۸۴۷
۳۰	۴۸/۰۳۰	۴۷/۸۴۰	۴۷/۴۷۳۶۴
۳۱	۵۰/۸۵۰	۵۰/۴۲۳	۴۹/۹۵۶۳۵
۳۲	۵۴/۱۲۰	۵۳/۹۹۶	۵۳/۲۰۱۰۹
۳۳	۴۹/۸۷۰	۴۹/۸۲۶	۴۹/۶۹۵۲۹

۳۴	۴۳/۳۶۰	۳۸/۶۱۸	۳۸/۸۰۷۲۱
۳۵	۴۸/۷۹۰	۴۹/۳۸۵	۴۸/۷۴۳۸۰
۳۶	۵۰/۰۹۰	۴۹/۶۱۴	۴۹/۶۱۹۶۴
۳۷	۵۳/۷۷۰	۵۴/۷۷۴	۵۲/۳۷۵۸۳
۳۸	۵۳/۵۵۰	۵۴/۱۸۰	۵۳/۴۵۸۳۲
۳۹	۵۵/۵۵۰	۵۶/۵۲۹	۵۶/۱۶۹۶۲
۴۰	۵۷/۷۸۰	۵۷/۲۴۵	۵۷/۵۷۰۷۴
۴۱	۵۱/۵۲۰	۵۱/۲۵۸	۵۲/۹۵۶۵۳
۴۲	۴۹/۲۵۰	۴۹/۳۸۵	۴۸/۷۴۳۸۰
۴۳	۵۴/۶۸۰	۵۵/۴۴۴	۵۵/۳۸۳۶۴
۴۴	۵۳/۷۱۰	۵۹/۸۴۵	۶۱/۰۴۳۶۲
۴۵	۵۴/۵۵۰	۵۲/۱۲۶	۵۱/۸۳۷۲۴
۴۶	۵۲/۹۰۰	۵۳/۱۰۲	۵۱/۹۰۵۱۱
۴۷	۵۸/۱۴۰	۵۹/۱۴۸	۵۷/۱۳۱۵۲
۴۸	۵۴/۷۸۰	۵۴/۷۸۰	۵۵/۶۰۵۲۸
۴۹	۵۷/۴۱۰	۵۸/۵۲۹	۵۶/۶۰۰۳۸
۵۰	۵۴/۸۸۰	۵۴/۶۳۶	۵۳/۷۸۹۶۴
۵۱	۴۴/۳۹۰	۴۳/۷۷۵	۴۴/۲۵۴۳۸
۵۲	۵۶/۷۶۰	۵۷/۱۷۵	۵۵/۴۳۱۷۸
۵۳	۵۹/۴۰۰	۵۹/۳۴۳	۶۰/۸۱۳۴۸
۵۴	۵۱/۵۲۰	۵۴/۱۱۵	۵۷/۶۶۱۳۹
۵۵	۵۷/۱۳۰	۵۷/۶۸۶	۵۷/۴۵۷۲۱
۵۶	۵۴/۶۱۰	۵۴/۳۵۱	۵۴/۶۳۱۷۷
۵۷	۵۶/۴۶۰	۵۶/۸۲۵	۵۶/۹۷۹۹۹
۵۸	۵۶/۴۶۰	۵۶/۵۵۶	۵۷/۴۹۲۸۵
۵۹	۵۹/۲۶۰	۵۹/۸۹۴	۵۸/۵۵۹۸۰
۶۰	۵۸/۳۸۰	۵۹/۰۲۲	۵۸/۳۳۱۸۲
۶۱	۵۸/۴۶۰	۵۸/۲۸۳	۵۸/۸۵۲۰۰
۶۲	۶۰/۴۸۰	۶۰/۷۰۳	۶۰/۷۸۸۵۰
۶۳	۶۲/۲۲۰	۶۲/۰۴۲	۶۰/۴۷۰۲۷
۶۴	۶۱/۳۱۰	۶۱/۹۲۸	۶۰/۸۸۹۰۰
۶۵	۵۹/۰۴۰	۵۵/۶۶۲	۵۶/۳۴۸۱۶
۶۶	۶۰/۸۱۰	۶۲/۱۸۲	۶۰/۹۱۴۶۳
۶۷	۶۰/۸۱۰	۵۷/۶۸۶	۵۷/۴۵۷۲۱
۶۸	۶۲/۱۴۰	۶۲/۶۲۱	۶۱/۳۷۳۸۵
۶۹	۵۷/۰۶۰	۵۴/۴۲۰	۵۴/۹۸۵۲۳
۷۰	۶۰/۹۷۰	۶۰/۶۲۸	۶۲/۳۱۴۰۵
۷۱	۶۴/۴۹۰	۵۹/۹۱۳	۵۹/۴۳۱۵۶
۷۲	۶۴/۶۵۰	۶۵/۱۲۴	۶۶/۰۵۲۹۸
۷۳	۵۴/۵۵۰	۵۳/۳۳۲	۵۴/۶۳۵۳۶
۷۴	۶۴/۶۵۰	۶۴/۹۸۱	۶۵/۳۲۳۹۶
۷۵	۶۰/۹۲۰	۶۱/۸۴۸	۶۲/۲۴۹۲۶
۷۶	۶۸/۳۲۰	۶۵/۱۲۴	۶۶/۰۵۲۹۸

نتایج و بحث

برای ساخت و آزمایش مدل ها، یک مجموعه داده ای از ۷۶ ترکیب به یک مجموعه آموزشی ۶۰ ترکیب اضافه شد که برای ساخت مدل و مجموعه آزمون از ۱۶ ترکیب استفاده شد که برای ارزیابی مدل ساخته شده مورد استفاده قرار گرفت. تجزیه و تحلیل GA-MLR منجر به مشتق شدن ۱۳مدل برای انرژی پایداری با ۱۸– ۳۰ توصیفگر شده است.(جدول۳)

همانطور که مشاهده می شود، ۱۸ توصیفگر برای پیش بینی انرژی پایداری مفید است.(جدول۲)

جدول۲: توصیفگرهای انتخاب شده در مدل MLR,PLS

	Symbol	Definition
1	SV	sum of atomic van der Waals volumes (scaled on Carbon atom)
2	Whete	Wiener- type index from electronegativity weighted distance matrix
3	MAX DN	maximal electrotopological negative variation
4	ATS5e	Broto-Moreau autocorrelation of lag 5 (log function) weighted by Sanderson electronegativity
5	GATS 4e	Geary autocorrelation of lag 4 weighted by Sanderson electronegativity

ما مدل خطی با استفاده ازمجموعه داده ها آموزش (۶۰ ترکیب به دست آوردیم:

α= 15.344+ 1.724(Sv) -0.002(Whete)+ 1.874(MAXDN) -9.612(ATS5e) +7.541(GATS4e))

N=۶۰ R= ۰/۹۸۱ R^2=۰/ ۹۶۲ R^2_{adj}=۰/۹۵۹ D=۲/۱۶۱
RMSE=۱ ۵۸۶ F= ۲۷۵/۹۵۴ Sig=۰/۰۰۰

معیار انتخاب بهترین مدل رگرسیون عوامل آماری مانند ضریب همبستگی ضریب (R)، مربع ضریب همبستگی چندگانه(R^2)، ضریب همبستگی تنظیم شده (R^2_{adj})، نسبت فیشر (F)، خطای متوسط مربع ریشه (RMSE)، ارزش دوربین واتسون ((DW) ومفهوم (Sig) می باشد. برای بررسی اعتبار خطی بودن بین مدلهای توصیفگر مولکولی از نرم افزار SPSS برای به دست آوردن ضریب همبستگی پیرسون (PCC)و آمار ناهماهنگی استفاده می شود.

جدول ۳.پارامترهای آماری مدل های محاسبه شده با نرم افزار spss برای قطبش پذیری

Model	Independent variables	R	R^2	R^2_{adj}	RMSE	F	Sig
1	GATS4e, CENT, piPC10, **MATS5p**, MATS7p, GATS6m, Jhetp, MAXDN, GATS3m, MATS8p, GATS1m, MATS5e, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, MW, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۱	۰/۹۴۹	۱/۷۶۶	۴۴/۸۸۴	۰/۰۰۰
2	GATS4e, piPC10, MATS5p, MATS7p, GATS6m, Jhetp, MAXDN, GATS3m, MATS8p, GATS1m, MATS5e, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, MW, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۱	۰/۶۵۰	۱/۷۴۰	۴۸/۱۲۸	۰/۰۰۰
3	GATS4e, piPC10, MATS5p, MATS7p, GATS6m, Jhetp, MAXDN, GATS3m, GATS1m, MATS5e, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, MW, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۱	۰/۶۵۲	۱/۷۱۶	۵۱/۶۵۱	۰/۰۰۰
4	GATS4e, piPC10, MATS5p, MATS7p, GATS6m, Jhetp, MAXDN, GATS3m, GATS1m, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, MW, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۱	۰/۹۵۳	۱/۶۹۳	۵۵/۴۶۱	۰/۰۰۰
5	GATS4e, piPC10, MATS5p, MATS7p, GATS6m, Jhetp, MAXDN, GATS3m, GATS1m, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۱	۰/۹۵۴	۱/۶۷۱	۵۹/۶۴۳	۰/۰۰۰
6	GATS4e, piPC10, MATS5p, GATS6m, Jhetp, MAXDN, GATS3m, GATS1m, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۱	۰/۹۵۵	۱/۶۵۱	۶۴/۱۶۰	۰/۰۰۰
7	GATS4e, piPC10, MATS5p, GATS6m, MAXDN, GATS3m, GATS1m, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۰	۰/۹۵۶	۱/۶۳۷	۶۶/۶۹۳	۰/۰۰۰
8	GATS4e, MATS5p, GATS6m, MAXDN, GATS3m, GATS1m, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۰	۰/۹۵۷	۱/۶۲۱	۷۳/۹۷۲	۰/۰۰۰
9	GATS4e, MATS5p, GATS6m, MAXDN, GATS3m, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۰	۰/۹۵۸	۱/۶۰۹	۷۹/۴۳۰	۰/۰۰۰
10	GATS4e, MATS5p, MAXDN, GATS3m, PCD, DDr10, ATS5e, BLI, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۵	۰/۹۷۰	۰/۹۵۸	۱/۵۹۸	۸۵/۵۳۵	۰/۰۰۰
11	GATS4e, MATS5p, MAXDN, GATS3m, PCD, DDr10, ATS5e, GATS8v, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۴	۰/۹۶۹	۰/۹۵۸	۱/۵۹۵	۹۱/۴۸۲	۰/۰۰۰
12	GATS4e, MATS5p, MAXDN, GATS3m, PCD, DDr10, ATS5e, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete, Whetm	۰/۹۸۴	۰/۹۶۹	۰/۹۵۹	۱/۵۸۲	۹۹/۶۴۰	۰/۰۰۰
13	GATS4e, MATS5p, MAXDN, GATS3m, PCD, DDr10, ATS5e, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۴	۰/۹۶۸	۰/۹۵۹	۱/۵۷۴	۱۰۸/۳۵۸	۰/۰۰۰
14	GATS4e, MATS5p, MAXDN, PCD, DDr10, ATS5e, TIE, ATS8e, ECC, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۴	۰/۹۶۸	۰/۹۵۹	۱/۵۷۵	۱۱۷/۱۰۴	۰/۰۰۰
15	GATS4e, MATS5p, MAXDN, PCD, DDr10, ATS5e, TIE, ATS8e, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۳	۰/۹۶۷	۰/۹۶۰	۱/۵۷۲	۱۲۸/۲۲۹	۰/۰۰۰
16	GATS4e, MAXDN, PCD, DDr10, ATS5e, TIE, ATS8e, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۳	۰/۹۶۶	۰/۹۵۹	۱/۵۷۹	۱۳۹/۶۸۹	۰/۰۰۰
17	GATS4e, MAXDN, DDr10, ATS5e, TIE, ATS8e, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۲	۰/۹۶۵	۰/۹۵۹	۱/۵۸۸	۱۵۳/۲۱۰	۰/۰۰۰
18	GATS4e, MAXDN, ATS5e, TIE, ATS8e, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۲	۰/۹۶۴	۰/۹۵۹	۱/۵۹۰	۱۷۱/۹۳۵	۰/۰۰۰
19	GATS4e, MAXDN, ATS5e, TIE, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۱	۰/۹۶۳	۰/۹۵۸	۱/۵۹۵	۱۹۵/۰۳۳	۰/۰۰۰
20	GATS4e, MAXDN, ATS5e, Sv, S1K, Whete	۰/۹۸۱	۰/۹۶۳	۰/۹۵۸	۱/۵۹۷	۲۲۶/۷۲۳	۰/۰۰۰
21	GATS4e, MAXDN, ATS5e, Sv, Whete	۰/۹۸۱	۰/۹۶۲	۰/۹۵۹	۱/۵۸۶	۲۷۵/۹۵۴	۰/۰۰۰

مدل خطی مناسب برای مطالعه QSAR قطبش گرایی شامل پنج توصیفگر مولکولی می باشد. (MAXDN، Whete، Sv ، ATS5e، GATS4e). نتایج همبستگی بین این توصیفگرها در جدول ۳۴-۵ آورده شده است. از جدول۴می توان نتیجه گرفت که همبستگی پیرسون بین Sv، GATS4e نزدیک به هم می باشد و VIF برای توصیفگرها Sv وGATS4e بزرگتر از ۱۰ هستند، بنابراین بین این توصیفگرها یک خطایی وجود دارد. پس از حذف Sv و سپس در مرحله بعد GATS4e از این مدل، معادله را به صورت زیر اصلاح کردیم.

$$\alpha = 4.247 + 0.005(\text{Whete}) + 7.551(\text{ATS5e})$$

جدول٤. پارامترهای همبستگی بین توصیفگرهای مولکولی برای قطبش گرایی

Descriptor	SV	Whete	MAXDN	ATS5e	GATS4e	Tolerance	VIF1	VIF2
SV	۱/۰۰					۰/۰۴۱	۲۴/۲۸۰	-
Whete	۰-/۹۱۶	۱/۰۰				۰/۰۵۸	۱۷/۲۳۰	۲/۶۸۰

MAXDN	۰/۴۵۶	-۰/۴۷۵	۱/۰۰			۰/۶۶۶	۱/۵۰۰	-
ATS5e	-۰/۵۸۸	۰/۲۸۱	-۰/۱۷۳	۱/۰۰		۰/۲۳۹	۴/۱۹۳	۲/۶۸۰
GATS4e	۰/۴/۴۴	-۰/۴۴۶	۰/۵۰۵	-۰/۱۷۱	۱/۰۰	۰/۶۸۲	۱/۴۶۶	-

اعتبار سنجی

یکی از روش های گسترده ترین کار برای اعتبار درونی یک مدل آماری می باشد. برای توان پیش بینی مدل، ضریب اعتبارسنجی مربع برای خروج (Q^2_{LOO}) مورد استفاده قرار گرفته است. در روش LOO اعتبار متقابل (LOO_{CV})، یکی از مجموعه داده ها به صورت تصادفی حذف می شود. این روش تکرار می شود تا زمانی که ۲۰ درصد مجموعه داده حذف شود، سپس Q^2 برای هر حذف محاسبه می شود. در نهایت، Q^2 برای داده های تعیین شده توسط میانگین Q^2 به دست می آید. با استفاده از تقسیم کل مجموعه داده ها به مجموعه های آموزش و آزمون برای انتخاب مدل های مرتبط برای اعتبارسنجی خارجی استفاده می شود[۸]. در QSAR / QSPR به منظور ایجاد و آزمون مدل، از مجموعه داده ای ۷۶ ترکیب و به طور تصادفی به یک مجموعه آموزشی، ۶۰ ترکیب (۸۰٪) را تقسیم و یک مجموعه پیش بینی از ۱۶ ترکیب (۲۰٪) برای آزمایش مدل ساخته شده و استفاده شد.

Data set	N	R	R^2	R^2_{adj}	RMSE	Dw	F	sig
training	۶۰	۰/۹۳۶	۰/۸۷	۰/۸۷۱	۲/۸۰۲	۱/۶۴۶	۲۰/۹۶۱	۰/۰۰۰
testing	۱۶	۰/۹۵۷	۰/۹۱	۰/۹۰۳	۲/۸۹۶	۱/۷۸۲	۷۰/۷۶۳	۰/۰۰۰

جدول ۵. پارامترهای آماری حاصل از مدل MLR برای قطبش گرایی

جدول ۶. پارامترهای Q^2_{LOO} برای خاصیت های خطی

	α
Q^2_{LOO}	۰/۹۰۷

ایجاد مدل PLS

PLS یک کلیت از رگرسیون است که و می تواند داده ها را با متغیرهای مستقل متعدد اداره کند. برای به دست آوردن معادله QSAR مناسب متغیرهایی با ارزش های بالا از این روش استفاده می کنیم.در این قسمت پارامترهایی که در روش MLR به صورت خطی بودند را با روش PLS مجدداً مورد بررسی قرار می دهیم. مدل PLS خطی با نرم افزار SPSS و برای مدل ارتباط کمی ساختار فعالیت با دسته مختلفی از توصیفگر ها به کار گرفته می شود. در روش یک سری از به منظور آموزش و تست مدل ، داده های ۷۶ ترکیب به طور تصادفی به تعداد ۶۰ مورد آموزش و ۱۶ مورد به مجموعه آزمون اختصاص یافت. آنالیز PLS خطی منجر به ایجاد مدل برای هر کدام از توصیفگر های وابسته شده است که هر کدام از به شرح زیر می باشد.

در قطبش گرایی دو توصیفگر پر اهمیت انتخاب شده است که معادله PLS آن به شرح زیر می باشد.

$$\alpha = -49.178+3.322E\text{-}03\ (Whete)+21.3928(ATS5e)$$

جدول ۷. پارامترهای آماری حاصل از مدل PLS برای قطبش گرایی

Data set	training	testing
Observations	۶۰	۱۶
R^2	۰/۸۵۲	۰/۹۱۰
R^2Ycum	۰/۸۵۲	۰/۹۱۰
R^2Xcum	۰/۸۹۵	۰/۹۳۷
DF	۵۷/۰۰۰	۱۳/۰۰۰
RMSE	۳/۰۰۶	۲/۷۹۲
Std. deviation	۳/۰۵۸	۲/۹۹۹

در مدل های فوق PLS با استفاده از پارامترهای آماری مانند R^2ضریب همبستگی اجزایPLS ، R^2X (cum) مقدار کل توضیحات تنوع در X است؛ R^2Y (cum) مقدار کل تغییری است که در Y توضیح داده شده، RMSE (خطای متوسط

ریشه) انحراف استاندارد از باقی مانده ها (خطاهای پیش بینی) و DF تعداد آزادی ها تعداد مقادیر در محاسبه نهایی یک آمار است که می توانند آزاد باشند و Std. deviation مقدار انحراف استاندارد را نشان می دهد. مقادیر R^2 برای هر خاصیت به صورت خطی می باشدمقدار RMSE در این خاصیت پیش بینی خوبی دا نشان می دهد.

اعتبار سنجی مدل PLS

برای PLS خطی ایجاد شده با استفاده از روش اعتبار سنجی متقابل مورد ارزیابی قرار گرفت.

	α
Q^2 cum	۰/۸۴۵
Q^2 LOO	۰/۸۴۵

جدول۸.پارامترهای Q^2 برای خاصیت های خطی در PLS

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، مشخص شد چند توصیفگر با استفاده از نرم افزار دراگون قادر به مدل سازی QSAR و پیشگویی قطبش پذیری در مشتقات کَمپتوتسین می باشد. با این حال، همبستگی با قطبش پذیری ، به صورت خطی بوده است، نقطه اصلی این کار استفاده از PLS و اعتبار سنجی کار و پیش گویی فعالیت ها به مجموعه ای از ترکیبات خارجی که موفقیت آمیز بود.

منابع

[1] Virupaksha, B; Alpana, G . Comp in Bio and Med. **2012**, 42, 890–897
[2] Zhang, L.; Zhang, Y.N.; He, W.Z.; Ma, D.J.; Jiang, H.Y.. Manag. Sci., **2012,** 68, 652-657.
[3] K. Hasegawa et al., Chemometrics and Intelligent Laboratory System, 1992,16, 69–75.
[4] R. Q. Yu, , Hunan Education Publishing House, 1992.
[5] Golbraikh, A.; Tropsha, A. Beware of q2. J. Mol. Graph. Model.,**2002**, 20, 269–276..
[6]Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb,M.A.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
[7] Roothaan, C.C.J; Rev. Mod. Phys., **1951**, 23, 69-89.
[8] Stone, M. 1974. Royal Statistical Society Publications,**1974**, 36, 111-147.

Polarity Investigation of Camptothecin Drugs Derivatives and QSAR modeling of using MLR and PLS regression methods

Neda Ahmadinejad[a]*, Fatemeh Shafiei [a]

[a] *Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran*

Abstract:

Quantitative structure–activity relationship (QSAR) modeling was carried out for the polarization of Camptothecin Drugs Derivatives. Modelling of the relationship between selected molecular descriptors and α data was achieved by linear (multiple linear regression—MLR, and partial least squares regression—PLS) methods. The QSAR models were validated by cross-validation, as well as through the prediction of activities of an external set. Both MLR and PLS linear methods were obtained using stepwise method, and therefore, accurate prediction, especially for MLR regression. The squared correlation coefficients of experimental versus predicted activities for the test set obtained by MLR and PLS models were 0.962 and 0.910, respectively.

Keywords: Camptothecin (CPT) derivatives, quantitative structure–activity relationship (QSAR), multiple linear regression (MLR), partial least squares regression (PLS)

*Corresponding author: NedaAhmadinejad8810@yahoo.com

بررسی پایداری نسبی و فرکانس های NQR بر روی داروی ضد تومور کَمپتوتسین

ندا احمدی نژاد[۱*]، فاطمه شفیعی[۱]

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

چکیده

برای بررسی اثرات مولکول های و برهمکنش های رزونانسی بر پایداری نسبی و فرکانس های NQRترکیب کَمپتوتسین مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان دادند که پایداری نسبی و فرکانسهای NQR این ترکیب به برهمکنش های درون مولکولی و محیط شیمیایی وابسته می باشند هستند. براساس تحلیل NBO و محاسبات NQR میتوان نتیجه گیری نمود که با افزایش سهم الکترون های جفت تنهای اتم های نیتروژن در برهمکنش های رزونانسی و توسعه آروماتیسته در حالت های مونوم ، مقادیر پارامتر هایNQR اطراف آنها کاهش می یابند

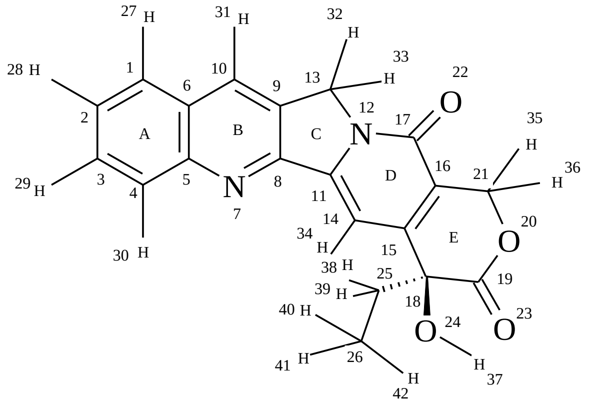
واژه های کلیدی: *کَمپتوتسین، فرکانس های NQR ، تحلیل NBO* .

مقدمه

اولین بار با استفاده از دارو های ضد توموراز جمله نیتروژن خردل و داروهای آنتاگونیست اسید فولیک در دهه ۱۹۴۰ با انقلاب هدفمند آغاز شد و بسیاری از اصول و محدودیت های دارویی که توسط محققان اولیه در آن زمان کشف شده است هنوز هم کاربرد دارند کَمپتوتسین شکل۱ یک آلکالوئید از دسته پنتاسیلیک می باشد که ماده جداسازی شده از درخت زینتی بومی چینی با نام علمی Camptotheca acuminate ازخانواده Nyssaceae توسط هال و وال در سال ۱۹۶۶ مورد بررسی قرار گرفت، یکی از ترکیبات مهم داروی ضد سرطان در جهان شناسایی شده است[۱] اما به دلیل سمیت شدید اندام های آن، آزمایش های بعدی روی این درخت متوقف گردید .از ارزیابی های اولیه ترکیب می توان به اهمیت ۲۰ کربن کایرال از کَمپتوتسین در فعالیت وهمچنین تعادل بین دو حلقه لکتون و فرم کربوکسیلیک اسید پویا اشاره کرد. آزمایشات بالینی با استفاده از نمک سدیم محلول در آب نشان می دهد که حلالیت کَمپتوتسین در آب بسیار شدید است. که نتایج نا امید کننده بود به طوری که فعالیت بیولوژیکی ضعیف نسبت به مدل های

* نویسنده مسئول : NedaAhmadinejad8810@yahoo.com

xenograph و عوارض جانبی غیر منتظره از جمله سیستیت هموراژیک و سندرم میلتون، که منجر به تعلیق آزمایش شده است دارد[۲] بعدها مشخص شد که بخش حلقه R-هیدروکسی لکتون برای فعالیت ضد تومور دست نخورده می ماند آنالوگهای CPT دارای ویژگی های بیولوژیکی مختلفی نظیر بهبود فارماکوکینتیک، مقاومت دارویی، اثربخشی بالینی و پروفایل سمیت می باشد و همچنین تلاش های علمی برای توسعه ادامه دارد.ساختار CPT شامل پیکربندی حلقه پانتوسیکلک پلاریک، پریلو (۳،۴-(b، بخش کینولین (حلقه های A، B و C)، جفت پیریدون (حلقه D)و یک مرکز کایرال در یک حلقه آلفا هیدروکسی لکتون ۶ عضو می باشد]۲[.تحقیقات انجام شده نشان می دهند که تجزیه و تحلیل بتا کربولین ها توسط HPLC ، طیف سنجی UV- Visible و طیف سنجی جرمی انجام شده است هارمین می تواند از متابولیت هارمان جداسازی شود لذا این جداسازی بسیار مهم تلقی می شود؛ اما استفاده از تکنیک HPLC برای جداسازی اغلب دشوار بوده از اینرو کروماتوگرافی میسلی پیشنهاد شده است و برای افزایش قدرت تفکیک در روش کروماتوگرافی و الکتروفورز موئین از سیکلود کسترین ها استفاده می شود از سوی دیگر، مطالعات NMR و کریستالوگرافی نیز برای شناسایی این ترکیبات مورد استفاده قرار گرفته است [۳] .در این مطالعه، با هدف درک بیشتر ساختار شیمیایی این ترکیبات جدید پایداری نسبی و طیف رزونانس چهار قطبی هسته ای (NQR) CPT را با استفاده از نظریه هارتری فاک (HF) و تحلیل اوربیتال های طبیعی پیوندی (NBO) مورد بررسی قرار می دهیم.



شکل ۱) ساختار الگو CPT مورد استفاده در این تحقیق

روش های محاسباتی

مشتقات حالت مونومری ساختار (شکل۱) مستخرج از ساختار کریستالوگرافی در سطح HF/3-21G در فاز گازی بهینه سازی شده است. تحلیل اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO) و محاسبات گرادیانمیدان الکتریکی (EFG) در سطح بر روی HF/3-21G ساختارهای بهینه شده حالت مونومری پایدارترین حالت مونومری در فازهای گازی انجام گرفت[۴]. مقادیرq_{ii} محاسبه χ_{ii} شده به منظور دستیابی به ثابت های کوپلاژ چهار قطبی هسته، مورد استفاده قرار گرفتند:

$$\chi_{ii}(MHZ) = e^2Qq_{ii}/h \qquad i= x ، y ، x$$

در این رابطهQ ، ممان چهار قطبی هسته ای می باشد. اغلب پارامترهای NQRکه بصورت تجربی گزارش شده اند، تحت عنوان ثابت کوپلاژچهار قطبی هسته مطرح می شوند و واحد آنها همان واحد فرکانس0است. پارامترنامتقارنی بصورت $\eta Q = |(qyy-qxx)/qzz|$ ، $0 \leq \eta Q \leq ۱$ تعریف می شود که میزان انحراف تانسور گرادیان میدان از تقارن محوری را اندازه گیری می کند. برای هسته هایی با اسپین واحد (برای N)سه تراز انرژی خواهیم داشت، بنابراین سه فرکانسرزونانس چهار قطبی هسته بدست خواهیم آورد.

$$\upsilon_{+} = \frac{3}{4}\chi_{zz}\,(1+\frac{\eta}{3})$$

$$\upsilon_{-} = \frac{3}{4}\chi_{zz}\,(1-\frac{\eta}{3})$$

$$\nu_0 = \nu_+ - \nu_-$$

دراین مطالعه، تمامی محاسبات با بهره گیری از نرم افزارگوسین انجام پذیرفت.[۵]

نتایج و بحث

نتایج به د رست آمده نشان داد که و فرکانس های NQR به شدت تحت تأثیر محیط شیمیایی و تعاملات مولکولی قرار دارند. با این حال، حلقه N7 اتم حلقه B بخش کینولین دارای بیشتر χ و qzz از N12 حلقه C دارد. در ساختار تجزیه و تحلیل NBOنشان می دهد که تنها الکترونهای جفتی نیتروژن حلقه Cدارای جذب پایین و انرژی رزونانس بالاتر انرژی رزونانسیون

Lewis-type NBOs	Camptothecin		
	Occu.	Σ E2 Kcal/mol	Hybrid
LP(1)N7	1.91619	25.67	$SP^{2.60}$
LP(1)N12	1.56426	102.73	P
LP(1)N46	-	-	-
LP(1)N57	-	-	-
LP(1)N67	-	-	-

برای σ^* LP N ⟶ یا π^* هستند(جدول۲ را ببینید). بر اساس تفسیر NBO و محاسبات NQR، همچنین می توان نتیجه گرفت که با افزایش یکپارچه الکترون الکترونهای سهمیه اتم های

Compounds	Nuclei	QCC (MHZ)	η_Q	q_{xx}	q_{yy} (	q_{zz}
				(1021Vm-2)		
Camptothecin	N7	5.03	0.24	-3.84	-6.33	10.17
	N12	3.26	0.23	-2.51	-4.08	6.60

نیتروژن در تعاملات رزونانس و توسعه آروماتیسیته اطراف اتمها افزایش می یابد.

جدول۱. پارامترهای NQR محاسبه شده و مولفه های اصلی تانسورهای EFG برای هسته های نیتروژن موجود در ساختار.

جدول۲. مقادیر عدد اشغال و انرژی رزونانس مربوط به انتقالات الکترونی اوربیتال های جفت تنهای اتم های نیتروژن موجود در ساختار

نتیجه گیری

این مطالعه توانست یک تصویر معقول و منطقی از اثرات برهمکنش های درون مولکولی و محیط شیمیایی بر ساختار الکترونی مولکول کَمپتوتسین ارائه دهد. نتایج نشان می دهد که تعاملات رزونانس برای توسعه آروماتیسیته و پارامترهای NQR در هسته های نیتروژن در فاز گاز استفاده می شود. با این حال می توان نتیجه گرفت هر چه میزان مشارکت جفت الکترون های نیتروژن در برهمکنشهای رزونانسی و توسعه آروماتیسیته بیشتر باشد، مقدار فرکانس های NQR کمتر می شوند.

منابع

[1]Govindachari, T. R.; Viswanathan, N. Alkaloids of Mappia foetida .*Phyto chem*. **1972**,11, 3529-3531.

[2]Cragg, G. M.; Newman, D. J. A tale of two tumor targets: topoisomerase I and tubulin. The Wall and Wani contribution to cancer chemotherapy. J. Nat. Prod. **2004,** 67, 232–244.

[3]Stalcup, A.M.;. Gahm. K.H,; Anal.Chem., **1996**, 68,1369-1372

[4]Reed,R.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F.; Chem. Rev.,1988, 88 , 899-999

[5]Fisher, Ronald. A. Statistical Methods for Research Workers.Oliver and Boyd: Edinburgh, UK, 1925.

Study of Stability and NQR Frequencies on the Anti-Tumor Camptothecin

Neda Ahmadinejad[a]*, **Fatemeh Shafiei** [a]

[a] *Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran*

Abstract:

HF methods were used analyze the effect of molecular structure and ring currents on NQR frequencies of Camptothecin in the gas phase. The interpretation of NBO data is represented that in Camptothecin structure, the lone pair par. It can be deduced that by increasing lone pair electrons contribution of nitrogen atoms in ring resonance interactions and aromaticity development, the values of around them increase while χ and *qzz* values of these nuclei decrease.

Keywords: Camptothecin, NQR frequencies, NBO analysis

*Corresponding author: nedaahmadinejad8810@yahoo.com

استراتژی برای تولید کارآمد PHA توسط کشت مخلوط در غنی سازی کوتاه مدت و بررسی تاثیر نسبت خوارک به میکروارگانیسم (F/M) در تجمع آن توسط کشت مخلوط

فریناز فعله احمدی[۱]، علی اکبر زینتی زاده[*۱]، آذر اسدی[۲]

۱- ایران ،کرمانشاه ،دانشگاه رازی ،دانشکده شیمی ،گروه شیمی کاربردی ،مرکز تحقیقات محیط زیست
۲- ایران ،گچساران ،دانشگاه یاسوج ،دانشکده گاز و نفت

چکیده

هدف از انجام این مطالعه تولید بیوپلاستیک پلی هیدروکسی آلکانوآتها (PHA) با استفاده از منبع کربنی استات توسط کشت مخلوط (لجن فعال) بوده است. در مرحله نخست جهت غنی سازی کشت مخلوط ازمیکروارگانیسم های تولید کننده PHA از روش کربن و نیتروژن مجزا در راکتور ناپیوسته (SBR) استفاده شد. به منظور ارزیابی کارایی روش مورد استفاده، در شرایط پایدار راکتور غنی سازی، مقدارمعینی از لجن تولیدی را به راکتور تجمع انتقال داده و فرایند تجمع در دو نسبت مختلف خوراک به میکروارگانیسم، ۱.۵ و ۳، (mg COD/mg MLSS) انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده، راکتور تجمع راهبری شده با نسبت F/M عملکرد بهتری در تولید PHA نشان داد. بیوپلیمر تولیدی از نوع هموپلیمر پلی هیدروکسی بوتیرات است و ماکسیمم محتوای PHB ذخیره شده به ترتیب 19.05% و 10.22% (mg PHA/mg TSS) بوده است.

واژه های کلیدی: *پلی هیدروکسی آلکانوات، مدت زمان غنی سازی کوتاه، تغذیه مجزای کربن ونیتروژن، نسبت خوراک به میکروارگانیسم.*

مقدمه

تاکنون انواع مختلفی از پلیمرهای زیست تخریب پذیر شناسایی شده و بر تعداد آنها روز به روز افزوده میشود. پلی استرها بزرگترین گروه پلیمرهای زیست تخریب پذیرند. پلی هیدروکسی آلکانوات ها (PHAs) ماکرومولکول های پلی استر طبیعی و درون سلولی اند که به منزله منبع کربن و انرژی در سلول ذخیره میشوند. ذخیره این بیوپلاستیک در شرایط رشد نامتعادل از قبیل محدودیت نیتروژن، فسفر، اکسیژن و در حضور منبع کربن اضافی صورت می گیرد [۱]. از جمله از ویژگی های این بیو پلاستیک قابلیت تجزیه بیولوژیکی، سازگاری کامل با محیط زیست و تولید از منابع قابل تجدید و سادگی فرایند تولید نسبت به سایر بیوپلاستیک ها اشاره کرد [۲].

* نویسنده مسئول: zinatizadeh@gmail.com

در حال حاضر، تولید صنعتی پلی هیدروکسی آکانوآت با استفاده از فرهنگ خالص انجام می شود. اما، زیاد بودن هزینه های تولید به دلایلی از جمله نیاز به محیط استریل ، خوراک گران قیمت و مصرف انرژی بالا مانع اصلی تولید تجاری آن است. اخیرا، استفاده از کشت مخلوط برای تولید PHA توسط محققان پیشنهاد شده است [۳]. استفاده از کشت مخلوطی چون لجن فعال مازاد، افزون بر آسان کردن فرایند، باعث کاهش هزینه های تولید PHA (بیش از ۵۰ درصد) نیز میشود. مشکل اصلی تولید PHA با استفاده از کشت مخلوط کم بودن میزان تولید آن به دلیل کم بودن میکروارگانیسم های تولید کننده PHA در لجن فعال است. امروزه محققان روش های مختلفی را برای افزایش جمعیت این نوع میکروارگانیسم ها پیشنهاد کرده اند. سرافیم و همکاران [۴]، با هدف افزایش جمعیت میکروارگانیسم های تولید کننده PHA، استفاده از روش تغذیه مجزای کربن ونیتروژن را در مرحله غنی سازی معرفی کرده اند.

در پژوهش حاضر، اثر نسبت خوراک به میکروارگانیسم ۱.۵ و ۳ (mg COD/mg MLSS) بر کارایی تجمع PHA توسط لجن مازاد تولید شده تحت شرایط غنی سازی کربن و نیتروژن مجزا و با استفاده از منبع کربنی استات مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

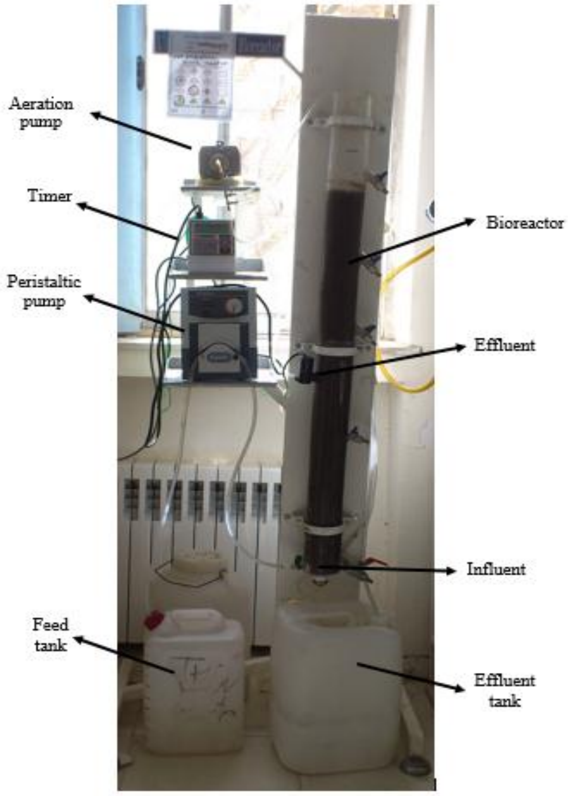
مواد و روشها

۱– مرحله غربالگری کشت مخلوط

به منظور غنی سازی لجن فعال از میکروارگانیسم های تولید کننده PHA از راکتور ناپیوسته (SBR) در مقیاس آزمایشگاهی با حجم ۴.۵ لیتر مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).راکتور غنی سازی با لجن فعال (5000-6000 mg TSS/L) جمع آوری شده از تانک هوادهی تصفیه خانه فاضلاب شهری کرمانشاه راهبری شد. چرخه SBR (۸ ساعت) شامل ۳۰ دقیقه مرحله افزودن منبع کربنی، ۸۵ دقیقه هوادهی، ۲ دقیقه افزودن نیتروژن و فسفر، ۳۲۸ دقیقه هوادهی، ۳۰ دقیقه فاز ته نشینی و ۵ دقیقه تخلیه محلول رویی بود. مقدار pH در مدت زمان راهبری SBR کنترل نشد. راکتور غربالگری با استفاده از منبع کربنی استات با غلظت ۳۰۰۰ (mg COD/L) تغذیه شد. نسبت COD/N/P به کاررفته ۱۰۰/۵/۰.۵ است.

۲– راکتور تجمع

کارایی تجمع PHA کشت مخلوط غنی شده در یک راکتور ناپیوسته با حجم ۲ لیتر و تحت هوادهی مداوم (غلظت اکسیژن محلول کمتر از ۲ میلی گرم بر لیتر) ارزیابی شد.



شکل ۱- SBR در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه.

غلظت لجن فعال در راکتور تجمع برای نسبت F/M، ۳ (mg COD/mg MLSS)، ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و برای نسبت ۱.۵، ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر است. کشت مخلوط موجود در راکتور تجمع با استفاده از استات (۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) و بدون افزودن مواد مغذی تغذیه شد. مدت زمان راهبری راکتور تجمع ۱۰ ساعت است.

۳– روش های تحلیل

به منظور اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، نیتروژن آمونیاکی و فسفر از روشهای استاندارد استفاده شد [۵]. غلظت PHA با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل Agilent 7890B اندازه گیری شد. لجن فعال نمونه برداری شده از راکتور تجمع به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت rpm ۳۶۰۰ سانتریفوژ شد. پس از دور ریختن مایع رویی، ۲ میلی لیتر کلروفرم و ۲ میلی لیتر متانول اسیدی (۳٪ V/V، H_2SO_4) به مواد ته نشین شده اضافه شد. سپس، نمونه ها به مدت ۳.۵ ساعت در دمای 100°C در حمام روغن گرمادهی شدند. لوله های حاوی نمونه ها به گونه ای هستند که کلروفرم تبخیر شده در دمای 100°C از آنها خارج نمی شود. پس از پایان عملیات، لوله ها سرد و به هر یک از نمونه ها ۱ میلی لیتر آب دوبار تقطیر افزوده شد و با استفاده از دستگاه همزن دورانی نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه به شدت تکان داده شدند. پس از انجام این مرحله، در نمونه ها سه فاز جداگانه تشکیل شد. فاز رویی فاز آبی حاوی سولفوریک اسید، فاز میانی حاوی بقایای میکروارگانیسم ها و فاز زیری فاز آلی حاوی متیل استر هیدروکسی آلکانوات بود. پس از جداسازی دو فاز بالایی، ۱ میکرولیتر از فاز آلی با مقدارمشخصی از استاندارد داخلی به کروماتوگرافی گازی تزریق شد.

۴– پارامترهای مورد مطالعه

محتوای PHA موجود در نمونه (٪PHA، mg-PHA/mg-TSS)، سرعت ویژه جذب استات ($-q_s$, mg COD-S/mg COD-X.h)، سرعت ویژه تولید PHA (mg COD-PHA/mg COD-X.h) (q_p)، بازده تولید زیست توده ($Y_{X/S}$, mg VSS/mg COD-S.h) و بازده تولید PHA ($Y_{PHA/S}$, mgCOD-PHA/mgCOD-S.h)، در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. معادلات زیر برای محاسبه پارامترها استفاده شد. PHA_e، S_e، $MLSS_e$ مقدار این پارامترها را در پایان دوره غنا (feast) و یا قحطی (famine) و PHA_0، S_0، $MLSS_0$ مقدار اولیه هر پارامتر را تعریف می کنند. لجن فعال (X_a) میانگین غلظت لجن فعال است.

$$\% PHA = \frac{PHA_e - PHA_0}{MLSS} \times 100 \qquad (1)$$

$$q_p = \frac{PHA_e - PHA_0}{X_a \cdot t} \qquad (2)$$

$$-q_s = \frac{S_0 - S_e}{X_a \cdot t} \qquad (3)$$

$$Y_{X/S} = \frac{(MLSS_e - MLSS_0)}{S_0 - S_e} \qquad (4)$$

$$Y_{PHA/S} = \frac{(PHA_e - PHA_0)\times 1.67}{S_0 - S_e} \qquad (5)$$

نتایج و بحث

در روش تغذیه مجزای کربن و نیتروژن، راکتور غنی سازی در ابتدای فاز feast با منبع کربن (استات) تغذیه می شود که در طول این فاز با سرعت بالا مصرف می شود. در پایان فاز feast، محلول حاوی نیتروژن و فسفر به بیوراکتور اضافه شد. لازم به ذکر است که رشد زیست توده در طول فاز feast به دلیل کمبود مواد مغذی محدود شده وانتظار می رود مقدار PHA ذخیره شده نسبت به روش های معمول افزایش یابد [۶]. همچنین، افزودن مواد مغذی در ابتدای فاز famine، شرایط مطلوبی برای رشد میکروارگانیسم های تولید کننده PHA فراهم می کند.

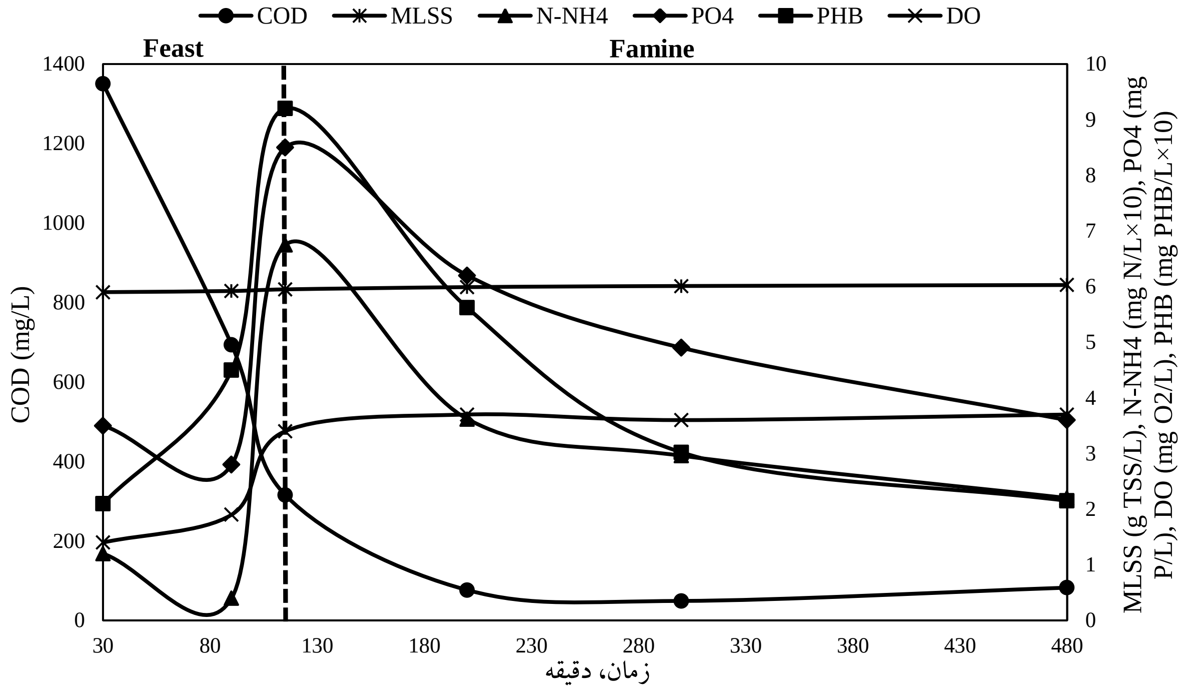
بیوراکتور غنی سازی حدود ۱۶ چرخه (۶ روز) راهبری شد.

در شکل ۲، پروفایل تغییرات غلظت PHB، COD، DO، MLSS و غلظت نیتروژن در چرخه ۱۶ نشان داده شده است. تغییرات غلظت اکسیژن (DO) در طول چرخه برای تعیین زمان تخلیه منبع کربن (مربوط به پایان فاز feast و شروع فاز famine) در نظر گرفته می شود. با توجه به شکل ۲ ، غلظت DO در طول فاز feast به دلیل فعالیت متابولیکی بالای میکروارگانیسم ها کم است. در حالی که در طول فاز famine در مقدار بالایی ثابت می ماند (کاهش فعالیت متابولیکی). طول فاز feast حدودا ۱۱۵ دقیقه و نسبت طول فاز feast به طول فاز famine، ۰.۲۵ است. در پایان فاز feast، بالاترین غلظت PHB، ۹۲ میلی گرم بر لیتر بود. راندمان حذف COD و نیتروژن به ترتیب ۹۳٪ و۶۷.۵٪ بود.

عملکرد لجن فعال در طول چرخه شانزدهم در جدول ۱ خلاصه شده است.

در طول فاز famine، PHB ذخیره شده به عنوان منبع کربن و انرژی برای رشد میکروبی مصرف شده و غلظت PHB کاهش می یابد. با توجه به شکل ۲ می توان گفت، مقداری از منبع بیوراکتور غنی سازی توصیه می شود. در پایان فاز feast، بازده تولید زیست توده ($Y_{X/S}$)، بازده تولید PHB ($Y_{PHB/S}$) و سرعت ویژه تولید PHB (q_p) به ترتیب (mg VSS/mg COD-$S_{removed}$)، ۰.۰۴۸ (mg COD-PHB/mg COD-$S_{removed}$) ، ۰.۱۴۸ و 0.0095 (mg COD-PHB/mg COD-X.h) محاسبه شد.

کربنی در پایان فاز feast در بیوراکتور باقی می ماند که در طول فاز famine برای رشد میکروبی مصرف می شود (به دلیل حضور مواد مغذی در طول این فاز). بنابراین، مانع ایجاد فاز famine واقعی می شود. به همین منظور، انجام فاز ته نشینی بعد از پایان فاز feast با هدف تخلیه منبع کربنی باقیمانده از

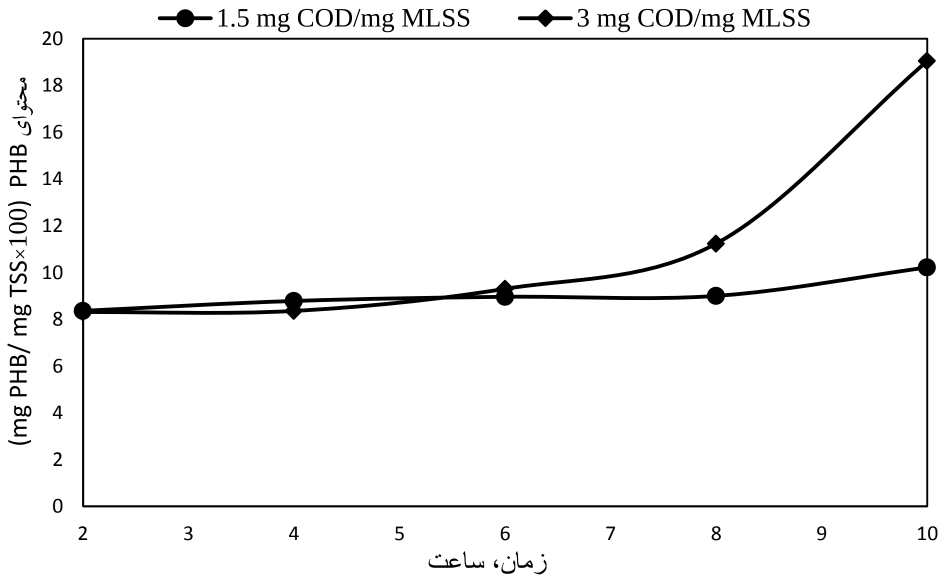


شکل ۲- پروفایل تغییرات غلظت PHB، COD، DO، MLSS و غلظت نیتروژن در طول چرخه شانزدهم.

جدول ۱- عملکرد لجن فعال در طول چرخه شانزدهم.

در پایان فاز famine	در پایان فاز feast	واحد	پارامتر
82.3	315.6	mg COD/L	غلظت استات
35.9	153.7	mg COD-PHB/L	غلظت PHB
42.4	541.5	mg COD/L.h	سرعت مصرف استات
0.33	0.048	mg VSS/mg COD-$S_{removed}$	بازده تولید زیست توده
—	0.148	mg COD-PHB/mg COD-$S_{removed}$	بازده تولید PHB
0.00076	0.0095	mg COD-PHB/mg COD-X.h	سرعت ویژه تولید PHB
0.0049	0.064	mg COD-$S_{removed}$/mg COD-X.h	سرعت ویژه جذب استات

به منظور ارزیابی عملکرد کشت مخلوط غنی شده، فرایند تجمع در راکتور تجمع با استات به عنوان منبع کربن و دو مقدار مختلف خوراک به میکروارگانیسم (۱.۵ و ۳، mg COD/mg



MLSS) به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. شکل ۳ تاثیر نسبت خوراک به میکروارگانیسم را بر ماکسیمم محتوای PHB ذخیره محتوای PHB می شود [۷]. در نسبت F/M بالا، زمان مورد استفاده برای جذب استات افزایش یافته و منجر به تغییر پاسخ فیزیولوژیکی کشت مخلوط غنی شده به عنوان یک پاسخ ذخیره سازی کربن و انرژی (به جای رشد) می شود [۴]. در شده نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، نسبت خوراک به میکروارگانیسم تاثیر مثبتی بر محتوای PHB ذخیره شده نشان می دهد. با توجه به داده های جدول ۲، افزایش نسبت F/M، افزایش سرعت ویژه جذب استات و سرعت ویژه تولید PHB در پی دارد که منجر به افزایش راکتورتجمع راهبری شده با نسبتهای خوراک به میکروارگانیسم ۳ و ۱.۵، ماکسیمم محتوای PHA به ترتیب ۱۹.۰۵٪ و ۱۰.۲۲٪ (mg PHA / mg TSS) بود.

شکل ۳- پروفایل تغییرات محتوای PHA در طول مرحله تجمع.

جدول ۲- عملکرد کشت مخلوط غنی شده در طول مرحله تجمع.

پارامتر	واحد	F/M=1.5	F/M=3
غلظت استات	mg COD/L	۴۲۰.۳	۷۶۵
غلظت PHB	mg COD-PHB/L	170.6	318.2
سرعت مصرف استات	mg COD/L.h	۲۵۷.۹	۲۲۳.۵
بازده تولید زیست توده	mg VSS/mg COD-$S_{removed}$	0.042	0.022
بازده تولید PHB	mg COD-PHB/mg COD-$S_{removed}$	0.066	0.142
سرعت ویژه تولید PHB	mg COD-PHB/mg COD-X.h	0.0056	0.021

سرعت ویژه جذب استات	mg COD-$S_{removed}$/mg COD-X.h	0.086	0.149

نتیجه گیری

در مدت زمان کوتاه غنی سازی، روش تغذیه مجزای کربن و نیتروژن کارآیی بالایی برای تولید PHA در مقایسه با روشهای معمول غنی سازی نشان داد. انجام فاز ته نشینی بعد از پایان فاز feast با هدف تخلیه منبع کربنی باقیمانده از بیوراکتور غنی سازی توصیه می شود. نسبت F/M پارامتر تاثیرگذار بر تجمع PHA است. ماکسیمم محتوای PHA ذخیره شده در نسبت F/M، ۳ مشاهده شد که معادل ۱۹.۰۵٪ است.

منابع

[۱] P. Suriyamongkol, R. Weselake, S. Narine, M. Moloney, S. Shah, Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants—a review, *Biotechnology advance.* **2007**, 25(2): 148-175.

[۲] S. Naik, S.V. Gopal, P. Somal, Bioproduction of polyhydroxyalkanoates from bacteria: a metabolic approach, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. **2008**, 24(10): 2307.

[۳] M. Reis, L. Serafim, P. Lemos, A. Ramos, F. Aguiar, M. Van Loosdrecht, Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures, *Bioprocess and biosystems engineering.* **2003**, 25(6): 377-385.

[٤] L.S. Serafim, P.C. Lemos, R. Oliveira, M.A. Reis, Optimization of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions, *Biotechnology and Bioengineering.* **2004**, 87(2): 145-160.

[٥] A.P.H. Association, A.W.W. Association, W.P.C. Federation, W.E. Federation, Standard methods for the examination of water and wastewater, *American Public Health Association*.1915.

[٦] C.S. Oliveira, C.E. Silva, G. Carvalho, M.A. Reis, Strategies for efficiently selecting PHA producing mixed microbial cultures using complex feedstocks: Feast and famine regime and uncoupled carbon and nitrogen availabilities, *New biotechnology*. **2017**, 37: 69-79.

[٧] B. Qu, J. Liu, Determination of optimum operating conditions for production of polyhydroxybutyrate by activated sludge submitted to dynamic feeding regime, Chinese Science Bulletin. **2009**, 54(1): 142-149.

Strategy for efficient PHA production by mixed microbial culture at short-term biomass enrichment and effect of feed to microorganism (F/M) on the PHA accumulation

Farinaz Faleh Ahmadi[a], Ali Akbar Zinatizadeh[a]*, Azar Asadi[b]

[a] *Environmental Research Center (ERC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah,Iran.*

[b] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran 75918-74831, Iran.*

Abstract:

The purpose of this study was to produce polyhydroxyalkanoates using acetate as carbon source by mixed microbial culture (active sludge). In the first step, for the enrichment of the mixed microbial culture of the PHA-producing microorganisms, an uncoupled carbon and nitrogen method was used in the sequencing batch reactor (SBR). To evaluate the efficiency of the strategy, in a stable enrichment reactor, a significant amount of sludge was transferred to the accumulation reactor and the accumulation process was carried out in two different ratios of feed to microorganisms (mg COD/mg MLSS) of 1.5 and 3. According to the results, the accumulation bioreactor with F/M ratio of 3 showed better performance in PHA production. The produced biopolymer is polyhydroxybutyrate, and the maximum stored PHB content was 19.05% and 10.22% (mg PHA / mg TSS), respectively.

Keywords: Poyhydroxyalkanoate, Short-term enrichment, Uncoupled carbon and nitrogen feeding strategy, Feed to microorganism ratio.

*Corresponding author: zinatizadeh@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

تولید پلی هیدروکسی آلکانوات (PHA) توسط کشت مخلوط با غنی سازی کوتاه مدت و بررسی تاثیر نسبت خوارک به میکروارگانیسم (F/M) در تجمع بیوپلیمر

فریناز فعله احمدی[۱]، علی اکبر زینتی زاده*[۱]، آذر اسدی[۲]

۱- ایران ،کرمانشاه ،دانشگاه رازی ،دانشکده شیمی ،گروه شیمی کاربردی ،مرکز تحقیقات محیط زیست

۲- ایران ،گچساران ،دانشگاه یاسوج ،دانشکده گاز و نفت.

چکیده

هدف از انجام این مطالعه تولید بیوپلاستیک پلی هیدروکسی آلکانوآتها (PHA) با استفاده از منبع کربنی استات توسط کشت مخلوط (لجن فعال) بوده است. در مرحله نخست، از روش تغذیه مجزای کربن و نیتروژن برای غنی سازی کشت مخلوط از میکروارگانیسم های تولید کننده PHA در راکتور ناپیوسته (SBR) استفاده شد. در مرحله دوم، به منظور ارزیابی کارایی روش مورد استفاده، مقدارمعینی از لجن تولیدی راکتور غنی سازی در شرایط پایدار به راکتور تجمع انتقال داده و فرایند تجمع در دو نسبت مختلف خوراک به میکروارگانیسم، (mg COD/mg MLSS) ۱.۵ و ۳، انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده، راکتور تجمع راهبری شده با نسبت F/M ، (mg COD/mg MLSS) ۳، عملکرد بهتری در تولید PHA نشان داد. بیوپلیمر تولیدی از نوع هموپلیمر پلی هیدروکسی بوتیرات است و ماکسیمم محتوای PHB ذخیره شده به ترتیب 10.22% و 19.05% (mg PHA/mg TSS) بوده است.

واژه های کلیدی: *پلی هیدروکسی آلکانوات، مدت زمان غنی سازی کوتاه، تغذیه مجزای کربن ونیتروژن، نسبت خوراک به میکروارگانیسم.*

مقدمه

در سالهای اخیر، با توسعه صنایع و افزایش جمعیت جهان میزان استفاده از پلاستیک افزایش قابل توجهی دارشته و آلودگی های حاصل از آن نیز افزایش یافته است. بنابراین در پاسخ به مشکلات و اثرات مضر زیست محیطی ناشی از تجمع این مواد در طبیعت سبب شده است که توجه بیشتری به تولید نوعی از این پلاستیک ها معطوف شود که براحتی در محیط زیست تخریب می شوند. انواع مختلفی از پلیمرهای زیست تخریب پذیر شناسایی شده و بر تعداد آنها روز به روز افزوده میشود. پلی استرها بزرگترین گروه پلیمرهای زیست تخریب پذیرند. پلی هیدروکسی آلکانوات ها (PHAs) ماکرومولکول های پلی استر طبیعی است که توسط طیف گسترده ای از میکروارگانیسم ها به صورت گرانول های درون سلولی به عنوان مواد ذخیره ای انرژی یا کربن تولید می شود. ذخیره این بیوپلاستیک در شرایط رشد نامتعادل از قبیل محدودیت نیتروژن، فسفر، اکسیژن و در حضور منبع کربن اضافی صورت می گیرد [۱]. از جمله از ویژگی های این بیو پلاستیک قابلیت تجزیه بیولوژیکی، سازگاری کامل با محیط زیست و تولید از منابع قابل تجدید و سادگی فرایند تولید نسبت به سایر بیوپلاستیک ها اشاره کرد [۲].

* نویسنده مسئول: zinatizadeh@gmail.com

در حال حاضر، تولید صنعتی پلی هیدروکسی آکانوآت با استفاده از جمعیت میکروبی خالص انجام می شود. تولید PHA با استفاده از جمعیت میکروبی خالص به دلیل نیاز به محیط استریل، منبع کربن گران و مصرف انرژی بالا، مقرون به صرفه نیست. اخیرا، استفاده از کشت مخلوط برای تولید PHA توسط محققان پیشنهاد شده است [۳]. استفاده از کشت مخلوطی چون لجن فعال، افزون بر آسان کردن فرایند، باعث کاهش هزینه های تولید PHA (بیش از ۵۰ درصد) نیز میشود. مشکل اصلی تولید PHA با استفاده از کشت مخلوط کم بودن میزان تولید آن به دلیل کم بودن جمعیت میکروارگانیسم های تولید کننده PHA در لجن فعال است. امروزه محققان روش های مختلفی را برای افزایش جمعیت این نوع میکروارگانیسم ها پیشنهاد کرده اند. سرافیم و همکاران [۴]، با هدف افزایش جمعیت میکروارگانیسم های تولید کننده PHA، استفاده از روش تغذیه مجزای کربن ونیتروژن را در مرحله غنی سازی معرفی کرده اند.

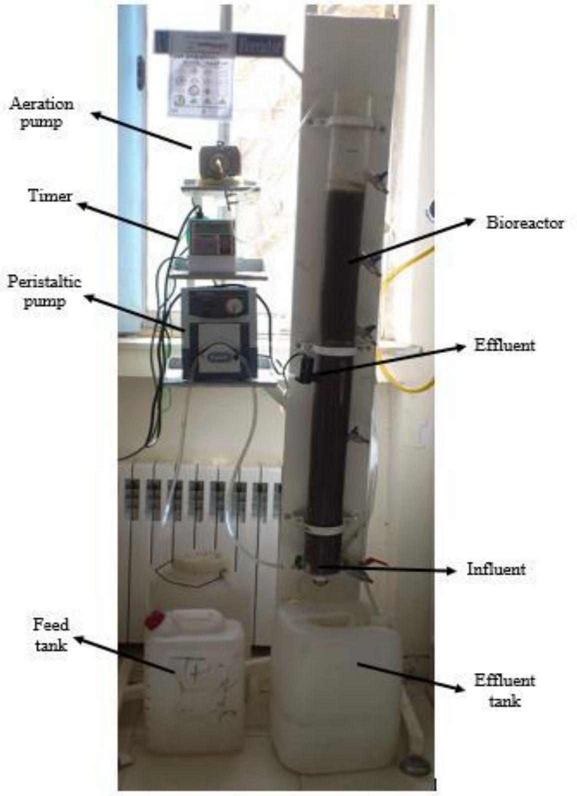
در پژوهش حاضر، اثر نسبت خوراک به میکروارگانیسم ۱.۵ و ۳ (mg COD/mg MLSS) بر کارایی تجمع PHA توسط لجن تولید شده تحت شرایط غنی سازی تغذیه مجزای کربن و نیتروژن و با استفاده از منبع کربنی استات مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روشها

۱- مرحله غنی سازی کشت مخلوط

به منظور غنی سازی لجن فعال از میکروارگانیسم های تولید کننده PHA، راکتور ناپیوسته (SBR) در مقیاس آزمایشگاهی با حجم ۴.۵ لیتر مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).راکتور غنی سازی با لجن فعال (5000-6000 mg TSS/L) جمع آوری شده از تانک هوادهی تصفیه خانه فاضلاب شهری کرمانشاه راهبری شد. چرخه SBR (۸ ساعت) شامل ۳۰ دقیقه مرحله افزودن منبع کربنی، ۸۵ دقیقه هوادهی، ۲ دقیقه افزودن نیتروژن و فسفر، ۳۲۸ دقیقه هوادهی، ۳۰ دقیقه فاز ته نشینی و ۵ دقیقه تخلیه محلول رویی بود. مقدار pH در مدت زمان راهبری SBR کنترل نشد. راکتور غنی سازی با استفاده از منبع کربنی استات با غلظت ۳۰۰۰ (mg COD/L) تغذیه شد. نسبت COD/N/P به کاررفته ۱۰۰/۵/۰.۵ است.



شکل ۱- SBR در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه.

۲- راکتور تجمع

کارایی تجمع PHA کشت مخلوط غنی شده در یک راکتور ناپیوسته با حجم ۲ لیتر و تحت هوادهی مداوم (غلظت اکسیژن محلول کمتر از ۲ میلی گرم بر لیتر) ارزیابی شد.

غلظت لجن فعال در راکتور تجمع برای نسبت F/M، ۳ (mg COD/mg MLSS)، ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و برای نسبت ۱.۵، ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر است. کشت مخلوط موجود در راکتور تجمع با استفاده از استات (۳۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) و بدون افزودن مواد مغذی تغذیه شد. مدت زمان راهبری راکتور تجمع ۱۰ ساعت است.

۳- روش های تحلیل

به منظور اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، نیتروژن آمونیاکی و فسفر از روشهای استاندارد استفاده شد [۵]. غلظت PHA با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل Agilent 7890B اندازه گیری شد. لجن فعال نمونه برداری شده از راکتور تجمع به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت rpm ۳۶۰۰ سانتریفوژ شد. پس از دور ریختن مایع رویی، ۲ میلی لیتر کلروفرم و ۲ میلی لیتر متانول اسیدی (۳٪ V/V، H_2SO_4) به مواد ته نشین شده اضافه شد. سپس، نمونه ها به مدت ۳.۵ ساعت در دمای 100°C در حمام روغن گرمادهی شدند. پس از پایان عملیات، لوله ها سرد و به هر یک از نمونه ها ۱ میلی لیتر آب دوبار تقطیر افزوده شد و با استفاده از دستگاه همزن دورانی نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه به شدت تکان داده شدند. پس از انجام این مرحله، در نمونه ها سه فاز جداگانه تشکیل شد. فاز رویی فاز آبی حاوی سولفوریک اسید، فاز میانی حاوی بقایای میکروارگانیسم ها و فاز زیری فاز آلی حاوی متیل استر هیدروکسی آلکانوات بود. پس از جداسازی دو فاز بالایی، ۱ میکرولیتر از فاز آلی با مقدارمشخصی از استاندارد داخلی به کروماتوگرافی گازی تزریق شد.

۴- پارامترهای مورد مطالعه

در این مطالعه، پارامترهایی همچون محتوای PHA موجود در لجن (PHA٪، mg-PHA/mg-TSS)، سرعت ویژه جذب استات ($-q_s$, mg COD-S/mg COD-X.h)، سرعت ویژه تولید PHA (q_p, mg COD-PHA/mg COD-X.h)، بازده تولید زیست توده ($Y_{X/S}$, mg VSS/mg COD-S.h) و بازده تولید PHA ($Y_{PHA/S}$, mgCOD-PHA/mgCOD-S.h) مورد بررسی قرار گرفت. معادلات زیر برای محاسبه پارامترها استفاده شد. PHA_e، S_e، $MLSS_e$ مقدار این پارامترها را در پایان دوره غنا (Feast) و یا قحطی (Famine) و PHA_0، S_0، $MLSS_0$ مقدار اولیه هر پارامتر را تعریف می کنند. X_a بیانگر میانگین غلظت لجن فعال است.

$$\%PHA = \frac{PHAe-PHA0}{MLSS} \times 100 \quad (1)$$

$$q_p = \frac{PHAe-PHA0}{Xa.t} \quad (2)$$

$$-q_s = \frac{S0-Se}{Xa.t} \quad (3)$$

$$Y_{X/S} = \frac{MLSSe-MLSS0}{S0-Se} \quad (4)$$

$$Y_{PHA/S} = \frac{(PHAe-PHA0)\times 1.67}{S0-Se} \quad (5)$$

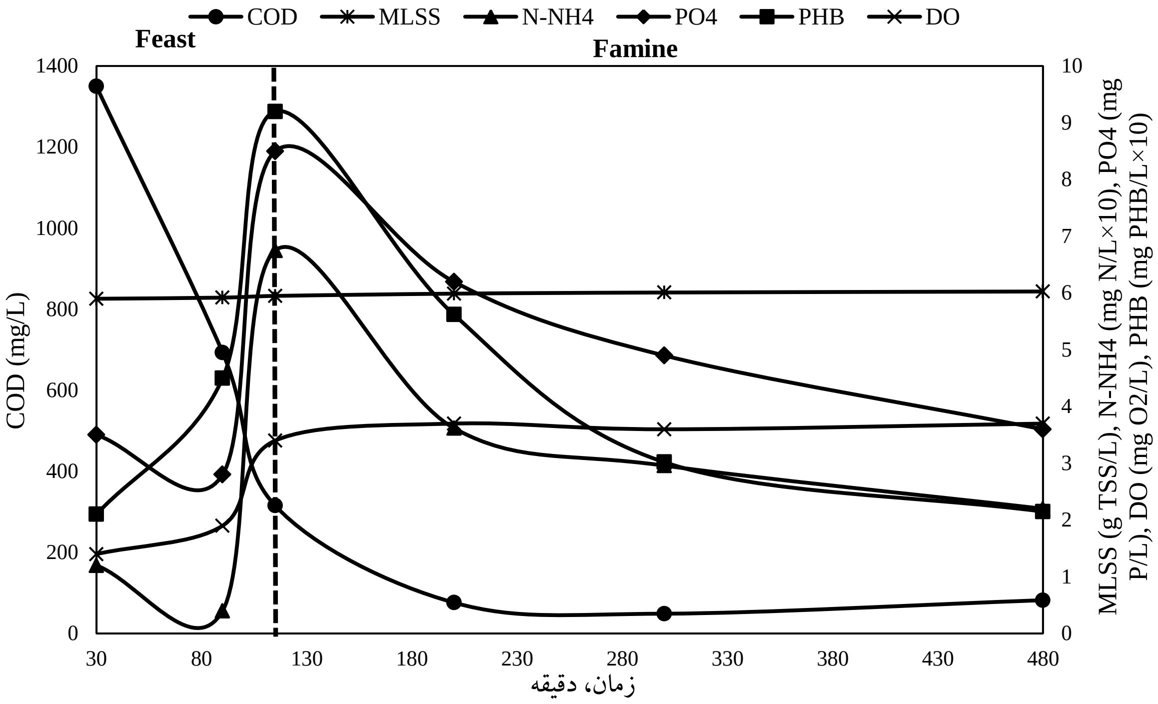
نتایج و بحث

در روش تغذیه مجزای کربن و نیتروژن، راکتور غنی سازی در ابتدای فاز Feast با منبع کربن (استات) تغذیه شده و در طول این فاز با سرعت بالا مصرف می شود. در پایان فاز Feast، محلول حاوی نیتروژن و فسفر به بیوراکتور اضافه شد. لازم به ذکر است که رشد زیست توده در طول فاز Feast به دلیل کمبود مواد مغذی محدود شده و انتظار می رود مقدار PHA ذخیره شده نسبت به روش های معمول افزایش یابد [۶]. همچنین، افزودن مواد مغذی در ابتدای فاز Famine، شرایط مطلوبی برای رشد میکروارگانیسم های تولید کننده PHA فراهم می کند.

بیوراکتور غنی سازی حدود ۱۶ چرخه (۶ روز) راهبری شد.

در شکل ۲، پروفایل تغییرات غلظت PHB، COD، DO، MLSS و نیتروژن آمونیاکی در طول چرخه شانزدهم راکتور غنی سازی نشان داده شده است. افزایش سریع غلظت اکسیژن (DO) در طول چرخه برای تعیین زمان تخلیه منبع کربن (مربوط به پایان فاز Feast و شروع فاز Famine) در نظر گرفته می شود. با توجه به شکل ۲ ، غلظت DO در طول فاز Feast به دلیل فعالیت متابولیکی بالای میکروارگانیسم ها کم است. در حالی که در طول فاز Famine در مقدار بالایی ثابت می ماند (به دلیل کاهش فعالیت متابولیکی). طول فاز Feast حدودا ۱۱۵ دقیقه و نسبت طول فاز Feast به فاز Famine، ۰.۲۵ است. در پایان فاز Feast، بالاترین غلظت PHB، ۹۲ میلی گرم بر لیتر بود. راندمان حذف COD و نیتروژن به ترتیب ۹۳٪ و۶۷.۵٪ است. عملکرد لجن فعال در طول چرخه شانزدهم راکتور غنی سازی در جدول ۱ خلاصه شده است.

در طول فاز Famine، PHB ذخیره شده به عنوان منبع کربن و انرژی برای رشد میکروبی مصرف شده و غلظت PHB کاهش می یابد. با توجه به شکل ۲ می توان گفت، مقداری از منبع کربنی در پایان فاز Feast در بیوراکتور باقی می ماند که در طول فاز Famine برای رشد میکروبی مصرف می شود (به دلیل حضور مواد مغذی در طول این فاز). بنابراین، مانع ایجاد فاز Famine واقعی می شود. به همین منظور، انجام فاز ته نشینی بعد از پایان فاز Feast با هدف تخلیه منبع کربنی باقیمانده از بیوراکتور غنی سازی توصیه می شود. در پایان فاز Feast، بازده تولید زیست توده ($Y_{X/S}$)، بازده تولید PHB ($Y_{PHB/S}$) و سرعت ویژه تولید PHB (qp) به ترتیب (mg VSS/mg COD-$S_{removed}$) ۰.۰۴۸، (mg COD-PHB/mg COD-$S_{removed}$) ۰.۱۴۸ و (mg COD-PHB/mg COD-X.h) 0.0095 محاسبه شد.

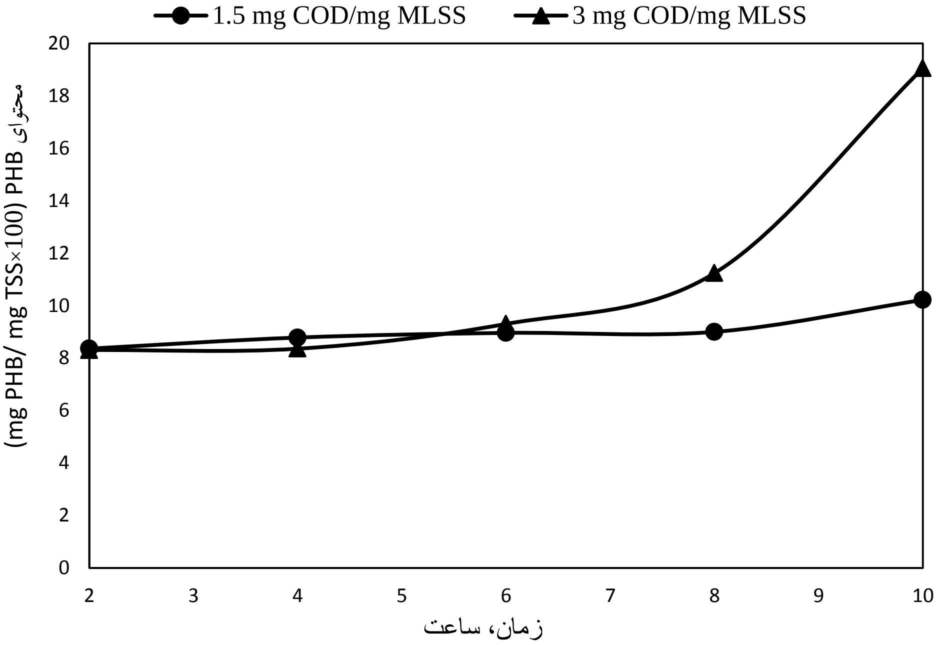


شکل ۲- پروفایل تغییرات غلظت PHB، COD، DO، MLSS و غلظت نیتروژن در طول چرخه شانزدهم.

جدول ۱- عملکرد لجن فعال در طول چرخه شانزدهم.

پارامتر	واحد	در پایان فاز Feast	در پایان فاز Famine
غلظت استات	mg COD/L	315.6	82.3
غلظت PHB	mg COD-PHB/L	153.7	35.9
سرعت مصرف استات	mg COD/L.h	541.5	42.4
بازده تولید زیست توده	mg VSS/mg COD-$S_{removed}$	0.048	0.33
بازده تولید PHB	mg COD-PHB/mg COD-$S_{removed}$	0.148	—
سرعت ویژه تولید PHB	mg COD-PHB/mg COD-X.h	0.0095	0.00076
سرعت ویژه جذب استات	mg COD-$S_{removed}$/mg COD-X.h	0.064	0.0049

به منظور ارزیابی عملکرد کشت مخلوط غنی شده، فرایند تجمع در راکتور تجمع با استات به عنوان منبع کربن و دو مقدار مختلف خوراک به میکروارگانیسم (۱.۵ و ۳، mg COD/mg MLSS) به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. شکل ۳ تاثیر نسبت خوراک به میکروارگانیسم را بر ماکسیمم محتوای PHB ذخیره شده نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، نسبت خوراک به میکروارگانیسم تاثیر مثبتی بر محتوای PHB ذخیره شده نشان می دهد. با توجه به داده های جدول ۲، افزایش نسبت F/M، افزایش سرعت ویژه جذب استات و سرعت ویژه تولید PHB در پی دارد که منجر به افزایش محتوای PHB می شود [۷]. در نسبت F/M بالا، زمان مورد استفاده برای جذب استات افزایش یافته و منجر به تغییر پاسخ فیزیولوژیکی کشت مخلوط غنی شده به عنوان یک پاسخ ذخیره سازی کربن و انرژی (به جای رشد) می شود [۴]. در راکتورتجمع راهبری شده با نسبتهای خوراک به میکروارگانیسم ۳ و ۱.۵، ماکسیمم محتوای PHA به ترتیب ۱۹.۰۵٪ و ۱۰.۲۲٪ (mg PHA / mg TSS) بود.



شکل ۳- پروفایل تغییرات محتوای PHA در طول مرحله تجمع.

جدول ۲- عملکرد کشت مخلوط غنی شده در طول مرحله تجمع.

پارامتر	واحد	F/M=1.5	F/M=3
غلظت استات	mg COD/L	۴۲۰.۳	۷۶۵
غلظت PHB	mg COD-PHB/L	170.6	318.2
سرعت مصرف استات	mg COD/L.h	۲۵۷.۹	۲۲۳.۵
بازده تولید زیست توده	mg VSS/mg COD-$S_{removed}$	0.042	0.022
بازده تولید PHB	mg COD-PHB/mg COD-$S_{removed}$	0.066	0.142
سرعت ویژه تولید PHB	mg COD-PHB/mg COD-X.h	0.0056	0.021
سرعت ویژه جذب استات	mg COD-$S_{removed}$/mg COD-X.h	0.086	0.149

نتیجه گیری

در مدت زمان غنی سازی کوتاه، روش تغذیه مجزای کربن و نیتروژن کارآیی بالایی برای افزایش جمعیت میکروارگانیسم های تولید کننده PHA در مقایسه با روشهای معمول غنی سازی نشان داد. انجام فاز ته نشینی بعد از پایان فاز Feast با هدف تخلیه منبع کربنی باقیمانده در بیوراکتور غنی سازی توصیه می شود. نسبت F/M پارامتر تاثیرگذار بر تجمع PHA است. ماکسیمم محتوای PHA ذخیره شده در نسبت F/M، ۳ مشاهده شد که معادل ۱۹.۰۵٪ است.

منابع

[۱]P. Suriyamongkol, R. Weselake, S. Narine, M. Moloney, S. Shah, Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants—a review, Biotechnology advances 25(2) (2007) 148-175.

[۲]S. Naik, S.V. Gopal, P. Somal, Bioproduction of polyhydroxyalkanoates from bacteria: a metabolic approach, World Journal of Microbiology and Biotechnology 24(10) (2008) 2307.

[۳]M. Reis, L. Serafim, P. Lemos, A. Ramos, F. Aguiar, M. Van Loosdrecht, Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures, Bioprocess and biosystems engineering 25(6) (2003) 377-385.

[۴]L.S. Serafim, P.C. Lemos, R. Oliveira, M.A. Reis, Optimization of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions, Biotechnology and Bioengineering 87(2) (2004) 145-160.

[۵]A.P.H. Association, A.W.W. Association, W.P.C. Federation, W.E. Federation, Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association.1915.

[۶]C.S. Oliveira, C.E. Silva, G. Carvalho, M.A. Reis, Strategies for efficiently selecting PHA producing mixed microbial cultures using complex feedstocks: Feast and famine regime and uncoupled carbon and nitrogen availabilities, New biotechnology 37 (2017) 69-79.

[۷]B. Qu, J. Liu, Determination of optimum operating conditions for production of polyhydroxybutyrate by activated sludge submitted to dynamic feeding regime, Chinese Science Bulletin 54(1) (2009) 142-149.

Polyhydroxyalkanoate (PHA) production by mixed microbial culture at short-term biomass enrichment and effect of feed to microorganism (F/M) on the PHA accumulation

Farinaz Faleh Ahmadi[a], Ali Akbar Zinatizadeh[a]*, Azar Asadi[b]

[a] *Environmental Research Center (ERC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah,Iran.*

[b] *Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran 75918-74831, Iran.*

Abstract:

The purpose of this study was to produce polyhydroxyalkanoates using acetate as a carbon source by mixed microbial culture (active sludge). In the first step, for the enrichment of the mixed microbial culture of the PHA-producing microorganisms, an uncoupled carbon and nitrogen method was used in the sequencing batch reactor (SBR). To evaluate the efficiency of the strategy, in a stable enrichment reactor, a significant amount of sludge was transferred to the accumulation reactor and the accumulation process was carried out in two different ratios of feed to microorganisms (mg COD/mg MLSS) of 1.5 and 3. According to the results, the accumulation bioreactor with F/M ratio of 3 showed better performance in PHA production. The produced biopolymer is polyhydroxybutyrate, and the maximum stored PHB content was 19.05% and 10.22% (mg PHA / mg TSS), respectively.

Keywords: Poyhydroxyalkanoate, Short-term enrichment, Uncoupled carbon and nitrogen feeding strategy, Feed to microorganism ratio.

*Corresponding author: zinatizadeh@gmail.com

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

سنتز سبز نانو ذرات نقره با استفاده از عصاره برگ شمشاد

زهرا گنجه کویری*[۱]، فاطمه صابر ماهانی[۲]
۱و۲ – گروه شیمی ، دانشگاه پیام نور مرکز کرمان

چکیده

روشهای مختلف زیادی برای تولید نانو ذرات نقره وجود دارد ولی استفاده از گیاهان بدلیل کم هزینه و سازگار محیط زیست بودن در سنتز نانو ذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه سنتز زیستی نانو ذرات نقره بوسیله عصاره ی گیاه شمشاد به عنوان عامل کاهنده و پایدار کننده برای تولید زیستی نانو ذرات نقره مطالعه شده است. نانو ذرات حاصله برای تعیین اندازه، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، مورفولوژی و ریخت شناسی با دستگاههای طیف سنج مادون قرمز FT- IR، اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش UV- Vis، میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM و روش پراکندگی نوری DLS مورد آنالیز و بررسی قرار گرفتند. تشکیل نانو ذرات زیستی نقره در محدوده ۴۵۵ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش UV- Vis نشان داده شد. تاثیر پارامترهای موثر برای تهیه نانو ذرات نقره از جمله: pH، اثر دما، زمان، حجم عصاره گیاه شمشاد مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند.

واژه های کلیدی: *سنتز سبز، برگ شمشاد، نانو ذرات نقره*

مقدمه

نانو تکنولوژی عبارت است از دست کاری دقیق و کنترل شده ساختار اتمی یا مولکولی مواد در مقیاس نانو، به منظور تهیه ریز ذرات،اجسام یا وسایل با خصوصات نوظهور و کاربردهای خاص با مقیاس فوق‌العاده ریز و کوچک[1,2] . نانو ذرات عبارت اند از ذرات اولیه ای که حداقل یک بعدِ از آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد[3] . ذرات در این مقیاس دارای خواص جدیدی هستند که اگر به درستی سنتز شوند می توانند در زمینه های علوم پزشکی، صنایع الکترونیک، انرژی، بیوتکنولوژی و زیست محیطی به کار گرفته شوند[4]. نانو ذرات نقره به علت نسبت سطح به حجم بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است[5]. نانو ذرات توسط روش های متفاوتی از جمله میکرو، تجزیه حرارتی، روش های الکتروشیمیایی و سونو شیمی به وسیله پرتوها تولید می شوند. اکثر روش های تولید نانو ذرات گران قیمت بوده و در مراحل کار از مواد سمی استفاده می شود. متعاقبا مواد مذکور در ساختار نانو ذرات حضور داشته و همین امر سبب عدم استفاده آن ها در کاربردهای زیستی می شود.

* نویسنده مسئول: Z6828g@gmail.com

به همین علت نیاز است نانو ذرات با موادی سنتز شوند که تولید مواد سمی نکنند و علاوه بر سازگاری با محیط زیست با هزینه ای کمتر و بازدهی بالاتر اهداف مورد نظر را محقق کنند. یکی از روش های تولید نانو ذرات، روش سنتز زیستی است. در این روش از گیاهان به منظور سنتز نانو ذرات استفاده میکنند. گیاهان به علت سازگاری و فراوانی و عدم نیاز به شرایط و مواد غذایی خاص برای رشد، گزینه ای مناسب برای تولید نانو ذرات به روش زیستی محسوب می شوند و یک راه حل خوب برای مقابله از مشکلات آلودگی و پاکسازی محیط آلوده هستند. اگر چه بسیاری از روش های سنتز نانو ذرات، شامل روش های شیمیای و فیزیکی می باشند، سنتز سبز نانو ذرات در سال های اخیر با استفاده از عوامل کاهش دهنده از جمله عصاره ی گیاهی رو به افزایش است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و گیاه مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی مورداستفاده با خلوص بالا تهیه شدند.

نیترات نقره(AgNO□)، با درجه خلوص ۹۹ درصد محصول شرکت مرک آلمان، برگ گیاه شمشاد.

تهیه محلول‌ها و استانداردها

محلول استاندارد Ag^+: برای تهیه محلول ۱۰ میلی مولار، مقدار ۰٫۱۶۹۰ گرم نقره(II) نیترات را توزین و در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب مقطر دو بار تقطیر حل کرده و سپس به حجم رسانده شد.سایر محلولهای استاندارد نقره مورد نیاز از رقیق کردن محلول مزبور در یک یا چند مرحله تهیه شدند.

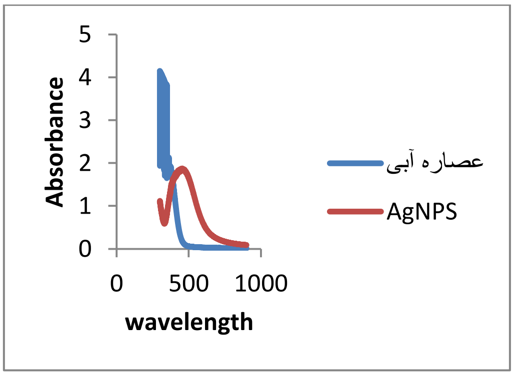
سنتز نانو ذرات نقره با استفاده از برگ شمشاد

تهیه عصاره برگ شمشاد

در گام اول مقداری برگ شمشاد جمع آوری شد و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد تا کاملا تمیز شوند. سپس در دمای محیط قرار داده شد تا کاملا خشک گردند. بعد از خشک شدن برگ ها با یک هاون سنگی خرد گردیدند. در گام دوم مقدار ۱۰/۰۰ گرم برگ خرد شده شمشاد با ترازوی دیجیتالی وزن شده و به یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل گردید، سپس ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن ها اضافه نموده و محلول هم زده شد و روی هیتر با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد گذاشته تا به مدت ۱۵ دقیقه جوشیده شود. سپس محلول جوشیده شده توسط کاغذ صافی صاف و عصاره ی زیر صافی برای مراحل بعد جمع آوری شد و در دمای حدود ۴ درجه سانتیگراد و در یخچال نگه داری شد.

سنتز نانو ذرات نقره (AgNPs)

افزودن ۰.۵ میلی لیتر از عصاره ی گیاه شمشاد به ۲۵ میلی لیتر از محلول ۱ میلی مولار نیترات نقره منجر به تغییر رنگ محلول به سمت قهوه ای پررنگ در همان ۱۵ دقیقه اولیه شد، لذا برای تشکیل کاملتر نانو ذرات نقره مدت زمان ۱۲۰ دقیقه زمان مناسبتری بود. نانو ذرات تشکیل شده با استفاده از اسپکتروفتومتر مرئی- ماوراءبنفش (UV-Vis) در محدوده ۹۰۰- ۲۰۰ نانومتر تایید گردیدند. ماکزیمم جذب در طول موج ۴۵۵ نانومتر مشاهده شد که دلیل بر ایجاد نانو ذرات نقره و ایجاد پیک رزونانس سطحی پلاسمون(SPR) می باشد. طیف UV- Vis مربوط به نانو ذره نقره و نیز عصاره ی آبی در شکل ۱ نشان داده شده است.

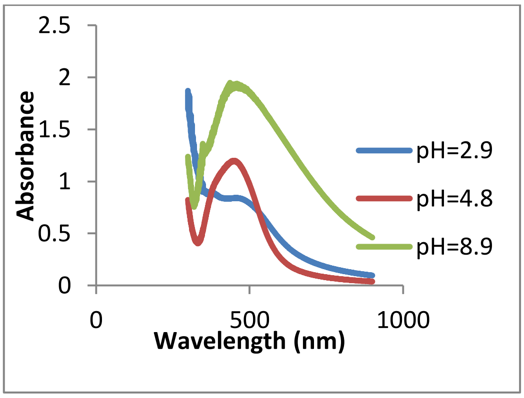


شکل۱- طیف اسپکتروفتومتری فرابنفش- مرئی عصاره ی آبی برگ گیاه شمشاد و محلول حاوی نانوذرات نقره سنتز شده

بهینه سازی شرایط برای سنتز نانو ذرات نقره

بررسی اثرpH محلول بر روی سنتز نانو ذرات

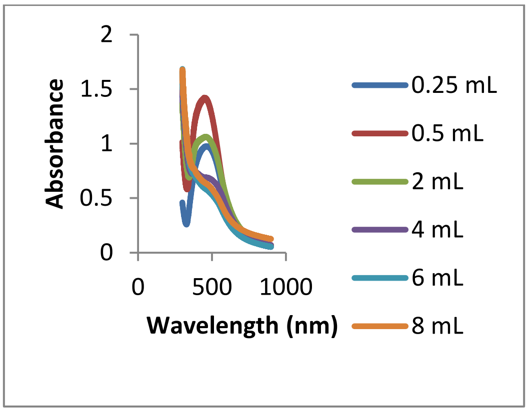
جهت بررسی اثرpH مطابق روش کار اما در pHهای مختلف نانوذرات نقره سنتز گردیدند و پس از شستشو و سانتریفیوژ دیسپرس شده و طیف UV-Vis محلولها به صورت مجزا گرفته شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشهود است با افزایش pH، شدت جذب نیز زیاد می گردد. با توجه به نتایج بهترین pH برای تشکیل نانو ذرات pH ~ ۸/۹ بود.



شکل۲ – طیف اسپکتروفتومتری فرابنفش- مرئی نانوذرات نقره سنتز شده و روند تغییر در میزان جذب آنها در pH های متفاوت

بررسی اثرحجم عصاره بر روی سنتز نانو ذرات

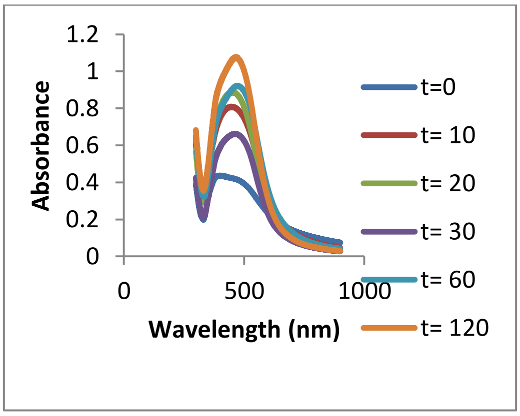
جهت بررسی اثرحجم عصاره مطابق روش کار اما در حجم های مختلف با مقادیر ۰.۲۵, ۰.۵, ۲, ۴, ۶ و ۸ میلی لیتر نانوذرات نقره سنتز گردیدند و پس از شستشو و سانتریفیوژ دیسپرس شده و طیف UV-Vis محلولها به صورت مجزا گرفته شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش میزان عصاره تا یک مقدار خاص میزان جذب مربوط به نانو ذرات نقره افزایش داشته و نانو ذرات بیشتری سنتز شده و پیک شارپتری ایجاد می گردد. بنابراین و در نهایت حجم ۰.۵ میلی لیتر به عنوان حجم بهینه انتخاب گردید.



شکل ۳- طیف اسپکتروفتومتری فرابنفش- مرئی نانوذرات نقره سنتز شده و روند تغییر در میزان جذب آنها در حجم های متفاوت از عصاره

بررسی اثرزمان بر روی سنتز نانو ذرات

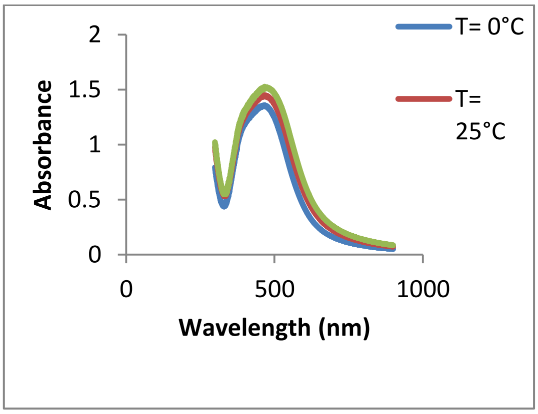
جهت بررسی اثر زمان مطابق روش کار اما در زمان های مختلف ۰, ۱۰, ۲۰, ۳۰, ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه نانوذرات نقره سنتز گردیدند و پس از شستشو و سانتریفیوژ دیسپرس شده و طیف UV-Vis محلولها به صورت مجزا گرفته شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش زمان بر هم کنش میان واکنشگرها از لحظه مخلوط کردن واکنشگرها تا ۲ ساعت پس از آن، مقدار جذب افزایش محسوسی داشته و نانو ذرات نقره بهتر تشکیل خواهند شد و شدت پیک SPR زیاد می گردد که به دلیل تشکیل بیشتر نانو ذرات نقره می باشد بدون اینکه هیچ شیفتی در طول موج پیک ایجاد گردد، و در نهایت زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان بهترین زمان انتخاب گردید.



شکل٤- طیف اسپکتروفتومتری فرابنفش- مرئی نانوذرات نقره سنتز شده و روند تغییر در میزان جذب آنها در زمان های متفاوت

بررسی اثر دما بر روی سنتز نانو ذرات

جهت بررسی اثر دما مطابق روش کار اما در دماهای ۰, ۲۵ (دمای محیط), ۴۰ درجه سانتیگراد نانوذرات نقره سنتز گردیدند و پس از شستشو و سانتریفیوژ دیسپرس شده و طیف UV-Vis محلولها به صورت مجزا گرفته شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که مشخص هست با تغییر در دما تغییر محسوسی در پیک جذبی مشاهده نشد که این مشاهده، پایدار بودن نانو ذرات حاصل در دماهای متفاوت را ثابت خواهد کرد. در نهایت دمای محیط به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

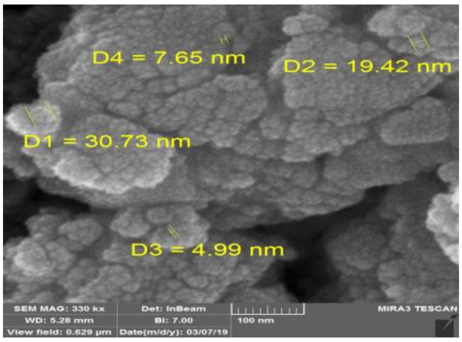


شکل ۵ – طیف اسپکتروفتومتری فرابنفش- مرئی نانوذرات نقره سنتز شده و روند تغییر در میزان جذب آنها در دما های متفاوت

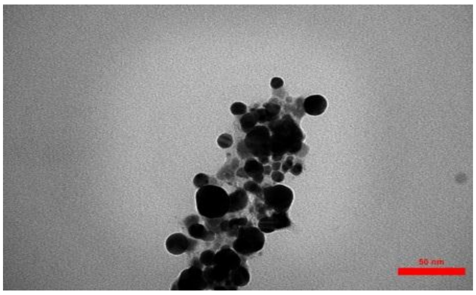
نتایج و بحث

شناسایی و تایید نانو ذرات نقره با استفاده از FT-IR، SEM، TEM، DLS

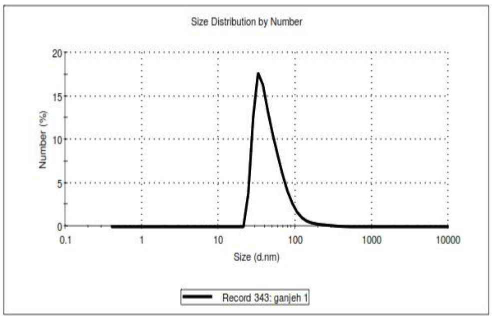
نانوذرات نقره تهیه شده به وسیله روشهای متداول SEM , TEM, UV-Vis, DLS شناسایی شدند. مشاهده جذب ماکزیمم در طیف UV-Vis محلول در طول موج۴۵۵ نانومتر نشان دهنده تشکیل نانوذرات نقره به واسطه رزونانس پلاسمای سطحی است (شکل۱). برای مشخص کردن ساختار و مورفولوژی نانو ذرات تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM استفاده گردید(شکل۶). تصاویر نشان داد که نانوذرات سنتز شده کروی شکل هستند. برای مطالعه، مورفولوژی و شکل نانو ذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی با رزونانس بالا TEM استفاده گردید که در شکل ۷ نشان داده شده است. تصاویر نشان داد که شکل نانو ذرات تقریبا کروی و از توزیع مناسبی برخوردار هستند. متوسط سایز ذرات وتوزیع نانو ذرات نقره سنتز شده توسط تکنیک DLS بررسی شد که در شکل۸ نشان داده شده است. الگوی DLS نشان می دهد که نانو ذرات سنتز شده به روش سبز دارای قطر متوسط ۴۹/۸ نانومتر می باشند.



شکل ٦- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات نقره سنتز شده با استفاده از عصاره ی آبی برگ گیاه شمشاد

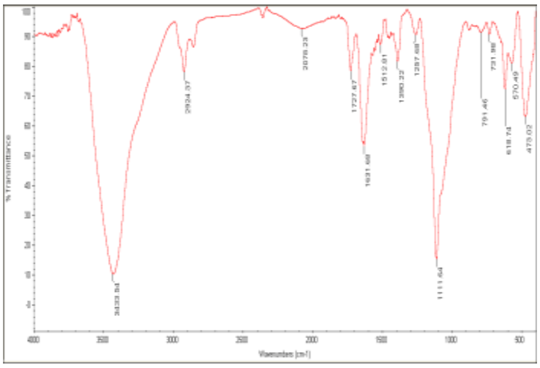


شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو ذرات نقره سنتز شده با استفاده از عصاره ی آبی برگ گیاه شمشاد



شکل ۸- تعیین سایز هیدرودینامیکی نانو ذرات نقره سنتز شده به روش DLS

برای نمایش ترکیب شیمیایی سطح نانوذره نقره و بیومولکولهایی که مسئول احیا کردن یونهای +Ag هستند طیف FT-IR تهیه ودر شکل ۹ آورده شده است.



شکل ۹- طیف FT-IR نانو ذرات نقره سنتز شده

باند Cm^{-1} ۳۴۳۳ با ارتعاش کششی مربوط به گروههای فنلی و الکلی و پیکهای Cm^{-1} ۲۹۲۴ و Cm^{-1} ۲۸۵۵ مربوط به کششی متقارن ونامتقارن پیوند C-H می باشد. پیک Cm^{-1} ۱۷۲۷ بدلیل ارتعاش گروه C=O کتونها و پیک Cm^{-1} ۲۰۷۸ مطابق با کشش گروه N-H در گروههای آمینو می باشد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانو ذرات نقره با روش زیستی و دوستدار محیط زیست و بدون استفاده از هر گونه مواد شیمیایی خطرناک تولید شده است. استفاده از ظرفیت بالای گیاهان ما را در دست یافتن به نانو ذراتی با پایداری خیلی بیشتر از روشهای شیمیایی می رساند. از مزایای این روش، به ساده و کم هزینه بودن، امکان تولید نانو ذرات با اشکال مختلف و اندازه یکسان می توان اشاره کرد. روش مذکور نسبت به دو روش دیگر سنتز نانو ذرات(فیزیکی و شیمیایی)، دارای راندمان بالاتر و تقریبا فاقد معایب است. این سنتز سریع و راحت می تواند برای تولید سایر نانو ذرات فلزی در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گیرد و می تواند در کاربردهای زیست محیطی، بیوتکنولوژی، دارویی و پزشکی بارزش باشد. کار حاضر سنتز نانو ذرات نقره با استفاده از عصاره آبی گیاه شمشاد است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان دادند که مطلوب ترین شرایط برای سنتز نانو ذرات نقره به وسیله گیاه شمشاد در pH ~ 8.9 ، حجم۰/۵ میلی لیتر از عصاره ی گیاه شمشاد، غلظت ۱ میلی مولار از نیترات نقره، زمان ۱۲۰ دقیقه و دمای محیط (۲۵ درجه سانتیگراد) است.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از دانشگاه پیام نور کرمان که مرا دراجرای هرچه بهتر تحقیق یاری کردند صمیمانه کمال سپاسگزاری و قدردانی را دارم.

منابع

[1] Lu, An-Hui.; Salabas, EL.; Schüth, F.; Magnetic nanoparticles:synthesis,protection,functionalization, and application, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, 46(8): 1222-44.

[2] Ito, A.; Shinkai, M.; Honda, H.; Kobayashi, T.; Medical application of functionalized magnetic nanoparticles, *J. Bio. Sci. Bioeng.* **2005**, 100(1): 1-11

[3] Donaldson, K.; Tran, L.; Jimenez, LA.; Duffin, R.; Newby, DE.; Mills, N.; Macnee, W.; Stone, W.; Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure, *Part. Fibre. Toxicol.* **2005**, 2(1):1

[4] Shao, L.; Chen, J.; Synthesis and application of nanoparticles by a high gravity method, China. Part**.** **2005**, 3(1): 134-5

[5] Kaviya, S.; Santhanalakshmi, J.; Viswanathan, B.; Muthumary, J.; Srinivasan, K.; Biosynthesis of silver nanoparticles using Citrus sinensis peel extract and its antibacterial activity,Spectrochimica Acta Part A: *Mol Biomol Spectros.* **2011**, 79(3): 594-8

Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extract Buxus Leaf

Zahra Ganjekaviri[a]*, **Fatemeh Sabermahani**[b]

[a,b] *Department of Chemistry, Payame Noor University of Kerman*

Absteact

There are many different methods for the production of silver nanoparticles, but using of plants in the synthesis of nanoparticles due to low cost and eco-friendly approach has been extensively noticed. In the present work, the biosynthesis of silver nanoparticles by using extract of Buxus plant as the reducing agent is used. The size, structural, optical and morphological properties of nanoparticles have been analyzed by facility of: Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared (FT-IR), Transmission Electron Microscope(TEM),UV-Vis Spectroscopy, and Optical Dispersion method. UV-Vis spectrum exhibits an absorption band at around 455 nm suggestion the formation of Ag nanoparticles. The effective parameters for the preparation of silver nanoparticles including, pH , time, the effect of temperature, volume of extract of Buxus plant were studied.

Keywoords: Green Synthesis ; Silver Nanoparticles ; Buxus Leaf

* Corresponding author : Z6828g@gmail.com

بررسی ترمودینامیکی جذب سطحی آلاینده رنگی رودامین بی از محلول آبی بوسیله نانوکامپوزیت (مگنتیت/ سلولز/ هماتیت)

فاطمه حاجی جعفری [*۱]، روحان رخشایی [۱]

۱- دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

.

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی نانوکامپوزیت مگنتیت/ سلولز/ هماتیت (Fe_3O_4 / cellulose / α-Fe_2O_3) برای جذب سطحی رنگ کاتیونی رودامین بی (Rhodamine B (RhB ازمحلول آبی سنتز شد. فرآیند حذف رنگ در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. مشخصه نانو کامپوزیت سنتز شده با استفاده از تکنیک FTIR موردمطالعه قرار گرفت. پارامترهای موثر بر فرآیند جذب سطحی رنگ مانند pH ، زمان تماس و دما ، بهینه سازی شد. با اعمال شرایط بهینه pH برابربا ۴ ، زمان تماس ۱۰ دقیقه ، مقدار نانوکامپوزیت ۰.۰۵ گرم در ۱۰ میلی لیترمحلول رنگی با غلظت اولیه ۱۰ ppm ، راندمان حذف تا ۹۲ درصد افزایش یافت. پارامتر های ترمودینامیکی محاسبه شده ΔG° ، ΔH° و ΔS° نشان داد که جذب سطحی رنگ رودامین بی روی سطح نانو کامپوزیت ، فرآیندی خود به خودی ، گرماگیر بوده و با افزایش بی نظمی همراه است.

واژه های کلیدی: *رودامین بی ، جذب سطحی ، پارامترهای ترمودینامیکی ، نانوکامپوزیت*

مقدمه

رنگ ها و رنگدانه ها به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ، پلاستیک، چرم، سلول های خورشیدی، غذا و صنایع فرآوری مواد معدنی مورد استفاده قرار می گیرند. پساب های حاوی رنگ ها و رنگدانه ها در سال های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده اند، چرا که آن ها می توانند مشکلات محیطی ایجاد کنند [1]. بسیاری از فناوری ها برای حذف کردن رنگ از محیط های آبی توسعه داده شده اند از جمله جذب سطحی ، لخته سازی،ته نشینی ، انعقاد الکتریکی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشا،اولترافیلتراسیون،فوتو اکسیداسیون ، تخریب الکتروشیمیایی، تابش الکترومغناطیسی ، ازون زنی. در بین این رویکردها، جذب سطحی به عنوان یک فرآیند ساده، اقتصادی و مطلوب به دلیل کارایی بالا و توانایی تفکیک طیف وسیعی از آلاینده ها از پساب های صنعتی در نظر گرفته می شود[2]. رودامین بی به عنوان یک رنگ قابل حل در آب شناخته می شود که در صنعت نساجی به کار می رود. انتشار این رنگ در محیط های طبیعی نه تنها برای زندگی آبزیان خطرناک است بلکه در بسیاری از موارد موجب جهش زایی در انسان می شود در نتیجه حذف این رنگ از نمونه پساب بسیار مهم است[3,4] . هدف این مطالعه سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی مگنتیت/سلولز/ هماتیت و استفاده از آن برای حذف رنگ رودامین بی از محلول آبی بود. همچنین تعیین شرایط بهینه جذب سطحی ، اثرات pH ، زمان تماس و دمای فرآیند مورد مطالعه قرارگرفت. به علاوه، پارامترهای ترمودینامیک، یعنی انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و

* نویسنده مسئول: hajijafarif@yahoo.com

آنتروپی جذب سطحی رودامین بی تعیین شد.

بخش تجربی

روش آماده سازی پوست موز Banana peel powder

قسمت خارجی پوست موز به قطعات کوچک تر تقسیم شد. در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد ، سپس با آسیاب خانگی به پودر تبدیل شد. در مرحله بعد با آب مقطر و سود ۰.۰۱ مولار چندین بار شستشو داده شد ، سپس در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

سنتز هماتیت/ سلولز

۳گرم از پودر پوست موز و ۷.۴ گرم $FeNO_3.9H_2O$ به ۸۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه همزده می شود. به محلول آمونیاک اضافه شده تا pH برابر ۹ شود. سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط همزده می شود. محلول به اتوکلاو ۱۲۰ میلی لیتری منتقل شده و اتو کلاو در آون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت قرار داده می شود. در نهایت توسط کاغذ صافی جدا شده با آب مقطر و اتانول شستشو داده شده و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک می شود.

سنتز مگنتیت

۴ گرم $FeSO_4.7H_2O$ با ۶ گرم $FeCl_3.6H_2O$ را با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و تا ۹۰ درجه سانتیگراد گرم شود، به سرعت آمونیاک اضافه کرده تا pH برابر ۱۰ شود. سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه همزده می شود. در نهایت توسط کاغذ صافی جدا شده با آب مقطر و اتانول شستشو داده شده و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک می شود.

سنتز نانو کامپوزیت مگنتیت / سلولز/ هماتیت

۰.۵ گرم از هماتیت / سلولز به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه همزده می شود. سپس چند قطره آمونیاک اضافه شده تا pH برابر ۹ شود، به مدت ۲۰ دقیقه همزده می شود. دما بین ۶۰-۵۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده و محلول به مدت ۱ ساعت همزده می شود. در نهایت توسط کاغذ صافی جدا شده با آب مقطر و اتانول شستشو داده شده و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک می شود.

مطالعات جذب سطحی

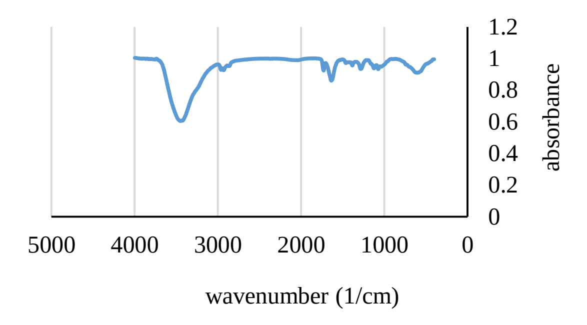
برای انجام تست pH بازه ۳ تا ۱۱ در نظر گرفته شد. تست زمان در زمان های ۵، ۱۰ ، ۱۵ ، ۳۰ ، ۶۰ دقیقه وتست دما در دماهای ۲۸۱ ، ۲۹۴ ، ۳۱۵ کلوین انجام شد. برای انجام تست های مذکور میزان ۰.۰۵ گرم جاذب در ۱۰ میلی لیتر محلول رنگی با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. نتایج تمام آزمایشات با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج جذب ماکسیمم ۵۵۴ نانومتر حاصل شدند.

نتایج و بحث

شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده

طیف FTIR

FT - IR برای تایید ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت به کار گرفته شد. یک پیک تیز در حدود $۳۴۴۸\ cm^{-1}$ که به ارتعاشات کششی گروه های OH و باند جذبی در $۱۱۲۲cm^{-1}$ که به ارتعاشات خمشی گروه OH نسبت داده می شوند. پیک در حدود $۱۶۳۰cm^{-1}$ به ارتعاش کششی گروه C = O اختصاص داده می شود در حالی که باندهای $۲۹۶۰\ cm^{-1}$ و $۲۹۲۸\ cm^{-1}$ که به ارتعاشات کششی گروه CH_2 مربوط است. در طیف Fe_3O_4 ، وجود پیک در $۵۹۲\ cm^{-1}$ به پیوند Fe-O مربوط می شود. به علاوه یک پیک در $۱۷۲۸\ cm^{-1}$ را می توان به گروه های کربوکسیلات که به سطح نانوذرات Fe_3O_4 متصل شدند اختصاص داد. محدوده $۱۴۰۰-۱۰۰۰cm^{-1}$ را می توان به ارتعاشات کششی C-O گروه کربوکسیلیک نسبت داد.(نمودار۱)



نمودار۱- طیف FTIR مربوط به نانو کامپوزیت مگنتیت / سلولز / هماتیت

مطالعات جذب سطحی

ا ثر pH

پی اچی که در آن بار سطح صفر می شود ، پتانسیل بار صفر نامیده می شود که با (pH_{PZC}) مشخص می شود.

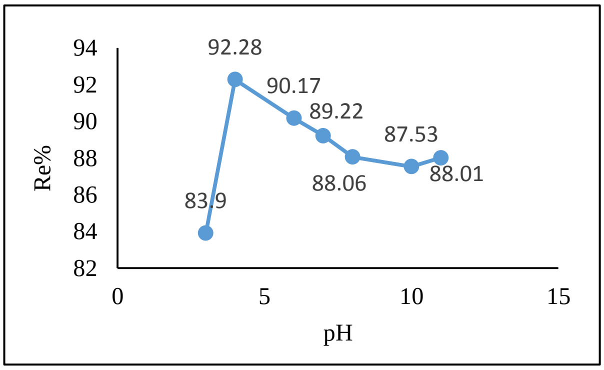
اگر pH_{PZC} >pH باشد، بارسطح جاذب مثبت می شود و اگر $pH > pH_{PZC}$ باشد ، بار سطح جاذب منفی می شود. پتانسیل بار صفر هماتیت ۹.۳ و پتانسیل بار صفر مگنتیت ۸.۲ و برای سلولز ۱۲است یعنی در pH های کمتر از آن ، بار سطح مثبت می شود. p_{Ka} رودامین بی ۳.۱ است. یعنی در pH های بالاتر از آن ، بار سطح منفی می شود. بنابراین در مقدار بهینه pH که برابر با ۴ است یک جاذبه الکترواستاتیک بین رودامین بی منفی و جاذب مثبت اتفاق می افتد. (نمودار ۲)

ا ثر زمان

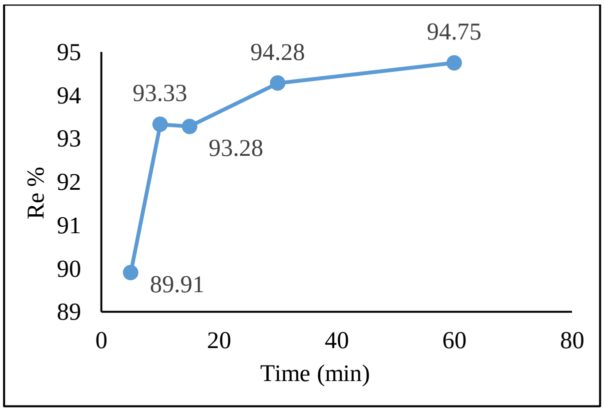
میزان جذب سطحی در لحظات اولیه ماکسیمم است زیرا تعداد جایگاه های در دسترس جاذب جهت جذب رنگ بر روی سطح آنها بسیار زیاد بوده و با گذشت زمان ، مکان های سطح اشباع شده و سرعت جذب کاهش می یابد. با توجه به نمودار اثر زمان (نمودار۳) در زمان های ۵ ، ۱۰ ، ۱۵ ، ۳۰ ، ۶۰ دقیقه میزان حذف رودامین بی به ترتیب ۸۹.۹۱ ، ۹۳.۳۳، ۹۳.۲۸ ، ۹۴.۲۸ ، ۹۴.۷۵ درصد می باشد.

ا ثردما

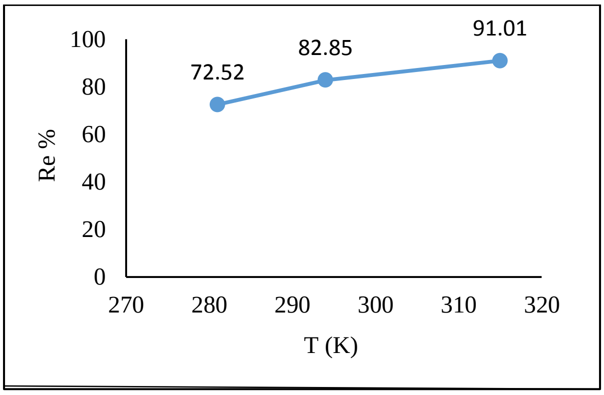
اگر مقدار جذب با افزایش دما زیاد شود ، جذب یک فرآیند گرماگیر است ، که می تواند به علت افزایش تحرک مولکول های رنگ و همینطور افزایش تعداد سایت های فعال جاذب باشد. در مقابل اگر ظرفیت جذب با افزایش دما کم شود ، مشخص می شود که فرآیند جذب یک فرآیند گرماده است ، که علت آن می تواند به دلیل کاهش نیروی جاذبه بین جاذب و رنگدانه باشد [5]. با توجه به نموداراثر دما (نمودار۴) جذب سطحی رودامین بی از نوع گرماگیر می باشد و با افزایش دما مقدار جذب افزایش می یابد.



نمودار۲- اثر pH روی جذب رودامین بی توسط نانو کامپوزیت مگنتیت / سلولز / هماتیت



نمودار۳- اثر زمان روی جذب رودامین بی توسط نانو کامپوزیت مگنتیت / سلولز / هماتیت



نمودار٤- اثردما روی جذب رودامین بی توسط نانو کامپوزیت مگنتیت / سلولز / هماتیت

بررسی ترمودینامیکی

با استفاده از تست دما ، مطالعات ترمودینامیکی جذب سطحی صورت گرفت.

رابطه بین انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادل، مطابق با معادله ترمودینامیکی زیر نوشته شود.

$$\Delta G^o = -RT \ln K_C \qquad (۱)$$

در این معادله ΔG^o تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد، K_L ثابت تعادلی ترمودینامیک جذب،T دمای مطلق برحسب کلوین، R ثابت عمومی گازها و مقدار آن (۸.۳۱۴ J/mol K) می باشد، K_C از رابطه زیر به دست می آید :

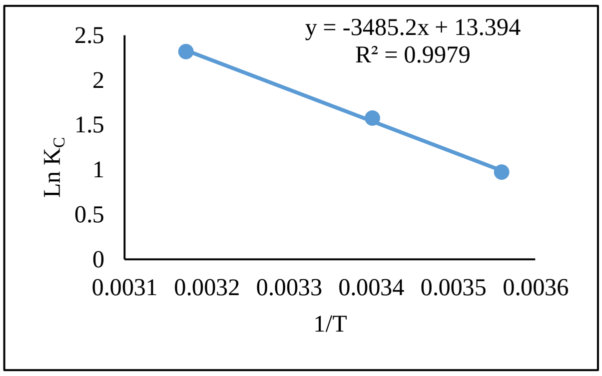
$$K_C = C_A/C_S \qquad (۲)$$

C_A غلظت رنگ روی سطح جاذب برحسب میلی گرم بر لیتر محلول در حالت تعادل، C_S غلظت تعادلی رنگ درون محلول (mg/L) می باشد. آنتالپی استاندارد و آنتروپی استاندارد جذب سطحی توسط معادله وانتهف تعیین می شوند [6]

$$\ln K_C = -\Delta H/RT + \Delta S/R \qquad (۳)$$

با استفاده از رسم نمودار $\ln K_C$ درمقابل1/T، از روی شیب و عرض از مبداء به ترتیب تغییر آنتالپی استاندارد و تغییر انتروپی استاندارد به دست می آید.(نمودار ۵)

پارامتر های ترمودینامیکی محاسبه شده با توجه به آزمایش های صورت گرفته در جدول شماره ۱ آورده شده است.



نمودار٥- نمودار وانتهف برای جذب رودامین بی توسط نانو کامپوزیت مگنتیت / سلولز / هماتیت

نتیجه‌گیری

در این پروژه تحقیقاتی ، نانو کامپوزیت مگنتیت/ سلولز/ هماتیت با هدف حذف رنگ کاتیونی رودامین بی از محلول آبی در سیستم ناپیوسته ، سنتز شد.مشخصات نانو کامپوزیت سنتز شده توسط FTIR شناسایی شد. اثرات دما و زمان و pH در جذب سطحی رودامین بی ، موردبحث قرارگرفت. به علاوه مطالعات ترمودینامیکی صورت گرفته نشان دادکه جذب سطحی رودامین بی بر روی سطح نانوکامپوزیت ، گرماگیر ، خود به خودی و با افزایش آنتروپی همراه است.

تقدیر و تشکر

با سپاس فراوان از دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان که امکانات و تسهیلات لازم را برای به انجام رساندن این پروژه تحقیقاتی در اختیار گذاشت.

جدول ۱ –پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به جذب سطحی رودامین بی توسط نانوکامپوزیت سنتزشده

جاذب	T(K)	ΔG(kj/mol)	ΔH(kj/mol)	ΔS(kj/mol.k)
نانوکامپوزیت	۲۸۱	-۲.۲۶۸	۲۸.۹۷۶	۰.۱۱۱۴
	۲۹۴	-۳.۸۴۹		
	۳۱۵	-۶.۰۶۵		

منابع

[1] Hou, MF; Ma, CX; Zhang, WD; Tang, XY;Fan, YN; Wan ,HF; Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite . *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186:1118-1123.

[2] Mohammadi, A; Daemi, H; Barikani, M; Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, 69:447-455.

[3] Mishra, KP; Gogate, PR; Intensification of degradation of aqueous solutions of rhodamine B using sonochemical reactors at operating capacity of 7 L, *J. ENVIRON MANAGE.* **2011**, 92: 1972-1977

[4] Isari, AA; Payan, A; Fattahi, M; Jorfi ,S; Kakavandi, B; Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO2 anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO_2/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies , *J. Appl. Surf. Sci.* **2018**, 462: 549-564

[5] Salleh, MA; Mahmoud, DK; Karim, WA; Idris, A; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *J. Desalination*. **2011**, 280: 1-13

[6] Peng, L; Qin, P; Lei, M; Zeng, Q; Song, H; Yang, J; Shao, J; Liao, B; Gu, J; Modifying Fe_3O_4 nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water, *J. Hazard. Mater*. **2012**, 209: 193-198.

Thermodynamic study of adsorption of Rhodamine B from aqueous solution by nanocomposite (Magnetite / Cellulose / Hematite)

Roohan Rakhshaee[a], Fatemeh Hajijafari[a]*

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan , Rasht, Iran*

Abstract*:*

In this research project, (Fe_3o_4 / cellulose / α-Fe_2o_3) nanocomposite was synthesized for adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. The process of dye removal was carried out in batch system. The characterization of the synthesized nanocomposite was studied using the FTIR technique. The effective parameters on dye adsorption process, such as pH, contact time and temperature, were optimized. The result shows maximum removal efficiency of 92 % at pH of 4 , initial dye concentration of 10 mg/L, adsorbent dosage 0.05g/10mL, reaction time of 10 min , in room temperature on the surface of (Fe_3o_4 / cellulose / α-Fe_2o_3) nanocomposite. The calculated thermodynamic parameters such as ΔG°, ΔH°, ΔS° showed that the adsorption of Rhodamine B on the surface of (Magnetite / Cellulose / Hematite) nanocomposite was spontaneous, endothermic, with an increase in irregularity.

Keywords: Rhodamine B; adsorption; thermodynamic parameters; nanocomposite.

*Corresponding author: hajijafarif@yahoo.com

بررسی نظری اثر کوپلاژوایبرونیک در پایداری سیستم های مولکولی GeX$_2$ (X=F, Cl and Br)

گلرخ محمودزاده*[۱]، غزاله کوچک زاده

۱- اراک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، دانشکده شیمی
۲- خرم‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده شیمی

چکیده

مطالعه حاضر به منشأ وایبرونیکی ناپایداری در مولکول های خطی تقارن بالای آنالوگ های GeX$_2$ (X=F, Cl ,Br) اشاره دارد. بهینه سازی و محاسبه فرکانس های (حقیقی –مجازی) ساختارها با استفاده از روش تابعی هیبریدیB3LYP انجام گردید .از تعداد فرکانس های مجازی برای تعیین ماهیت نقاط ایستا استفاده شد. در بررسی عوامل مؤثر بر خواص انرژیتیکی و پیکربندی الکترونی ترکیبات در تقارن بالاو تقارن پایین روش هایDFT و TD-DFT مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات نشان داده انحراف ساختاری مولکول های تقارن بالا ناشی از اثر یان-تلر بوده که منشا شکست تقارن در این سیستم ها می باشند . مختصه نرمالی که مسئول خمش و تبدیل ساختار مسطح $D_{\infty h}$ به ساختار C_{2v} است، $Q_{\pi u}$ بوده و خمیدگی ساختار در اثر کوپلاژ وایبرونیک اتفاق می افتد بعبارتی، ناپایداری ساختار تقارن بالا درعبارت $\pi_u \otimes ({}^1\pi_u + {}^1\Sigma_g^+)$ اثر متقابل حالت پایه با حالت برانگیخته را در راستای مختصه نرمال نشان می دهدکه اثر شبه- تلر در پیکربندی های خطی نامیده می شود.. نتایج به دست آمده نشان می دهد؛ ساختارهای خمیده با تقارن C_2v پایدارتر از ساختارهای خطی با تقارن $D\infty h$ هستند.

واژه های کلیدی: *کوپلاژ وایبرونیک، شکست تقارن، اثر یان-تلر، مختصه نرمال*

مقدمه

انرژی کل یک مولکول با شکل ساختاری آن رابطه مستقیم دارد . مطابق نظریه مولیکن وقتی ساختاری به ساختار دیگر تغییر شکل می دهد انرژی هم دستخوش تغییر می شود. اغلب مولکول ها به دلیل انحراف طول پیوندها و زوایای پیوندی که توسط فرایندهای چرخشی و کششی در مولکول ایجاد می شود ، تغییر شکل می

* نویسنده مسئول: gmahmoudzadeh@yahoo.com

دهند. طبیعتاً کم انرژی ترین ژئومتری پایدارترین ساختار از نظر ترمودینامیکی است. اما از دیدگاه اوربیتال مولکولی (MO)، انرژی یک مولکول برابر مجموع انرژی اوربیتال‌های اشغال شده است. تفسیر فیزیکی این نظریه بر اساس موثر بودن همپوشانی اوربیتال‌ها امکان‌پذیر است. همپوشانی میان اوربیتال‌هایی که برهم‌کنش پیوندی دارند، انرژی مولکولی را کاهش می‌دهد [1].

در ساختارهای مورد مطالعه بی ثباتی پیکربندی تقارن بالا از $D\infty h$ به تقارن C_{2v} بدلیل کوپلاژ وایبرونیک حضور دو حالت الکترونی پایه و برانگیخته است که به اندازه کافی قویاً در تعامل باهم تحت جابجایی هسته ای باعث بی ثباتی ساختار خطی و تغییر پیکربندی از حالت خطی به هندسه خمیده می شود، به عنوان ، شکست تقارن سیستم[1] (SBS) تعریف شده است [2] . شکست تقارن سیستمی در فیزیک یک مفهوم قدیمی شناخته شده است که بر اساس ملاحظات انرژی تعریف می شود : یک سیستم متقارن می تواند تقارن خود را از دست داده و به یک گنفیگوراسیون (پیکربندی) با انرژی پایین تر برسد[3] . حالت متقارن اولیه می تواند به صورت ناپایدار و یا شبه پایدار باشد.،که در مورد دوم، یک سد انرژی قبل از شکستن تقارن باید رخ دهد، که باید بر طرف شود. درحقیقت کوپلاژ وایبرونیک بعنوان عامل اختلال معرفی می شود. از جمله اثرات جفت شدگی وایبرونیک اثر یان-تلر، اثر شبه یان-تلر[2] (PJT) می‌باشد. اثراتی که از ترکیب وایبرونیک دو یا چند حالت الکترونی غیرهمتراز با جابه‌جایی‌های هسته‌ای به‌وجود می آیند، «اثر شبه یان-تلر» نامیده می‌شوند. به عبارتی اثر اختلاط دو یا چند حالت‌های الکترونی غیر همتراز وایبرونیک، تحت جا به جایی هسته‌ای، این مفهوم ناشی از جفت شدن قوی حالت‌های پایه و برانگیخته بوده، که منجر به ناپایداری حالت پایه می‌شود، و از بسیاری جهات شبیه به ناپایداری اثر یان-تلر است [4] .

بخش محاسباتی

خواص ساختاری مولکول های GeX_2 *(X=F, Cl , Br)* ، با روش *B3LYP/* 6-31G(d) مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا برای ساختار این ترکیبات Z-Matrix ورودی نرم‌افزار گوسین۰۹ نوشته شد. محاسبات بهینه سازی و آنالیز فرکانس‌های ارتعاشی این ساختارها توسط برنامه ی گوسین با تئوری تابعی دانسیته ی هیبریدی با سری پایه 6-31G(d) انجام شد. این ترکیبات در حالت پایه با تقارن $(^1\Sigma g+)$ SGG که پایین ترین سطح انرژی آن مربوط به $(\pi U)^2$ $(\Sigma g+)^۲$ است. تقارن حاصل از محاسبات برای این مولکول ها$D\infty h$ با دو فرکانس مجازی PIU (πU) بوده که نتایج بدست آمده در جدول زیر برای این ترکیبات گزارش شده است.

جدول ۱ - نتایج حاصل از بهینه سازی و آنالیز فرکانسی ترکیبات خطی GeX_2 (X=F, Cl, Br) در سطح محاسباتی

B3LYP/6-31G(d)

Molecule	*$GeBr_2$*	*$GeCl_2$*	*GeF_2*
Grand state	SGG $(^1\Sigma_g^+)$	SGG $(^1\Sigma_g^+)$	SGG $(^1\Sigma_g^+)$
kind of virtual frequency	PIU (π_u)	PIU (π_u)	PIU (π_u)

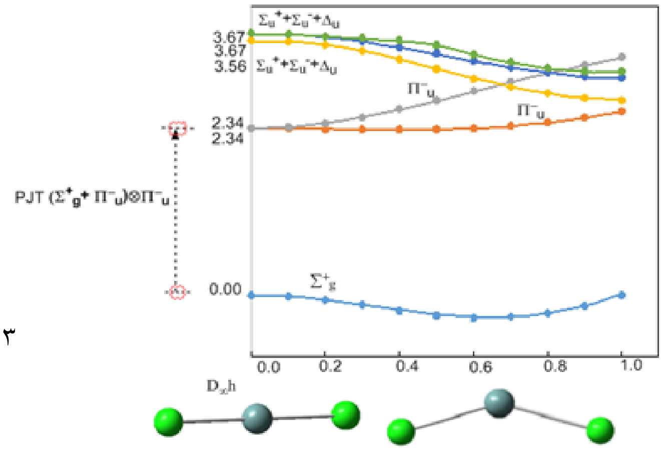
[1]Symmetry breaking system
[2]paseudo- Teller effect

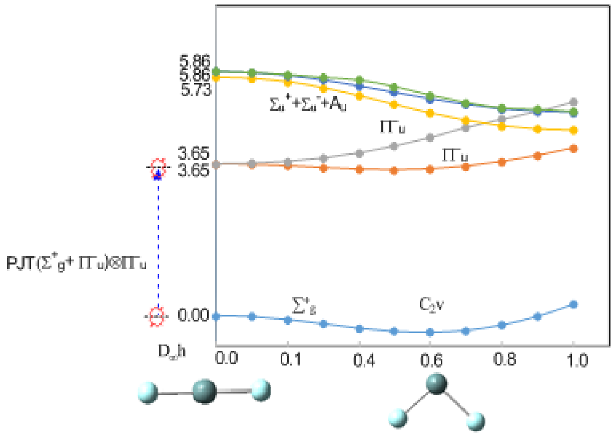
Values of virtual frequency	-239.9۶	-144.3۸	-111.4۹
Force Constant(linear)	0.8620	0.5774	0.5525
Zero point energy(linear)	0.002722	0.001344	0.000997
Zero point energy(bent)	0.003767	0.002026	0.001484
total energy E0=Eel+ ZPE (linear)	-2274.67۰	-2995.4۰۷	-7218.44۳
total energy E0=Eel+ ZPE	-2274.7۳۷	-2995.46۱	-7218.49۱
ΔE(E_{PJT})	0.067	0.054	0.048

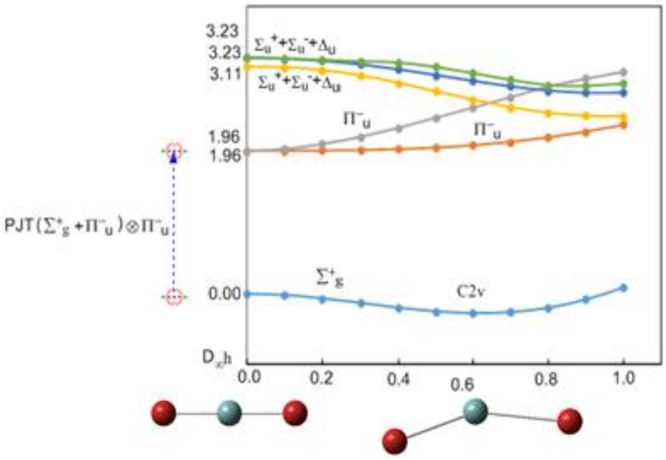
در اثر اعمال $Q\pi u$ بر پیکربندی هسته درحالت الکترونی پایه، ساختارخمیده با تقارن $C2v$ حاصل شد که نتیجه ی مخلوط شدن اوربیتال های($^1\Sigma_g^+$) و (π_u) است و به صورت زیر نمایش داده می شود:

$$\Gamma_{\Sigma_g^+} \times \Gamma_{\pi_u} = \Gamma_{\pi_u}$$

که نتیجه آن، ایجاد اثر شبه یان-تلر، یعنی $\pi_u \otimes (\Sigma_g^+ + \pi_u)$ این سه ترکیب است. بدیهی است که انرژی‌های حالت پایه و حالت برانگیخته در راستای مختصات خمش، تغییر می‌کند. مطالعه سیستم های شیمیایی بر اساس جدائی هسته و حرکت الکترونی است. که حل شود. هر نقطه در PES نشان دهنده یک ترکیب مولکولی با ساختار و انرژی خاص خود می باشد. لذا ساختار تمام مختصات در هر نقطه بهینه می‌شود.







شکل ۱- منحنی‌های انرژی (بر حسب الکترون ولت) - در راستای خمش $Q\pi_U$

ساختار مسطح در تقارن بالا در غیاب مد واپیچش در حالت پایه دارای ثابت نیروی اولیه: $K_0 = \langle \Sigma g | H^2_{Q_{\bar{\Gamma}}} | \Sigma g \rangle$ می باشند. در راستای اعمال مختصه نرمال (مد واپیچش $Q\pi u$) ، از انرژی پیکربندی الکترونی حالت پایه کاسته شده و بر انرژی پیکربندی الکترونی حالت دارای تقارن πu افزوده می‌شود ترکیب شدن حالت پایه و برانگیخته ، ثابت کوپلاژ وایبرونیک k_v را هم بر ثابت نیروی اولیه اضافه می کند که[6] :

$$K = k_0 + k_v$$

$$F = \left\langle \Sigma g \left| \frac{\partial H}{\partial Q_{\pi u}} \right| \pi u \right\rangle$$

F، ثابت کوپلینگ وایبرونیک (ارتعاش- الکترونیک) است و می توان k ی سهم وایبرونیک (kv) که معادل با سهم های PJT حالت برانگیخته ای است که حالت پایه را ناپایدار می کند را طبق معادله ی مقابل نوشت: $k_v =$

$$2\frac{\left\langle \Sigma g \left| \frac{\partial H}{\partial Q_{b_{2g}}} \right| \pi u \right\rangle^2}{E_{\Sigma g} - E_{\pi u}}$$

صورت کسر مثبت است و مخرج کسر بدلیل این که انرژی حالت برانگیخته بزرگتر از حالت پایه است منفی می شود. لذا عبارت زیر K منفی می شود. وقتی $k_v < 0$ باشد، ناپایداری $k_{<0}$ ممکن است منجر به $k_{0>0}$ یا $|K_v| > K_0$ نمودارها با سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d) نشان می دهد که انحنای منحنی در حالت پایه منفی است، با توجه به رابطه ی $K = K_0 - \frac{F^2}{\Delta}$ برا هر سیستم چند اتمی در پیکربندی تقارن بالا، مقادیر K_0 مثبت است .

- **پارامترهای ساختاری**

پارامترهای ساختاری مربوط به ترکیبان ۱تا ۳ در پیکربندی های $D_{\infty}h$ و C_{2v} در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول 2–نتایج حاصل از آنالیز پارامترهای ساختاری ترکیبات GeX_2 (X=F, Cl, Br) با سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d)

Compound	***1 (GeF_2)***		***2 ($GeCl_2$)***		***3 ($GeBr_2$)***	
geometry	***$D_{\infty}h$***	***C_{2v}***	***$D_{\infty}h$***	***C_{2v}***	***$D_{\infty}h$***	***C_{2v}***
			Bond lengths (Å)			
r_{M-X}	1.835	1.758	2.353	2.219	2.485	2.363
$\Delta[r_{M-M}(D_{\infty}h)-r_{M-M}(C_{2v})]$	۰.۰۷۷۵۸		0.13435		0.12207	
			Bond angles (°)			
θ_{X-M-X}	180.0	97.3	180.0	100.8	180.0	102.3
$\Delta[\theta_{M-M}(D_{\infty}h)-\theta_{M-M}(C_{2v})]$	82.7		79.2		۷۷.۷	

محاسبات CMO درترکیبات GeX_2 (X=F, Cl, Br) با سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d)

جزئیات کمی ترکیب خطی اوربیتال ها (سهم اوربیتال ها) در عدم استقرار الکترون (CT) با نرم افزار NBO که شامل برنامه تحلیل اوربیتال های مولکولی کانونی غیرمستقر(CMO) است بررسی شد. تفسیر خروجی CMO توابع موج به دست آمده برای اوربیتال های HOMO و LUMO اثر شبه یان تلر و انتقالات مربوطه را تایید می کند .

در ترکیب GeF_2 (انتقال از اوربیتال شماره 25 به 26 دارد، سهم این اوربیتال ها به صورت LCNBO-MO *ترکیب خطی اوربیتال طبیعی محاسبه شده است* [7] .

در ترکیب GeF_2:

$$\Psi_{HOMO} = 0.647(LP\ (1)Ge\ 1(lp)\ - 0.502\ (LP\ (2)F\ 2(lp) + LP\ (2)\ F\ 3(lp)$$

$$\Psi_{LUMO} = 0.949\pi*(Ge\ 1 - F\ 3) - 0.227(LP\ (3)\ F\ 2(lp)$$

در ترکیب $GeCl_2$: انتقال از اربیتال ۳۳ به ۳۴ و سهم اربیتالی عبارتند از:

در ترکیب $GeBr_2$: انتقال از اربیتال ۵۱ به ۵۳ و سهم اربیتالی متشکل از ;

– بررسی تغییرات الکترونگاتیوی و سختی

شکاف انرژی ΔE (ε_{LUMO}-ε_{HOMO}) و سختی جهانی شاخص واکنش شیمیایی بوده است ($\chi=-\mu$). انرژی های بالاترین اوربیتال پر شده، HOMO ، پایین ترین اوربیتال خالی LUMO، برای حالت های خطی و خمیده در سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d)محاسبه گردیده است. همچنین یک خاصیت بنیادی پیوندهای شیمیایی ، قطبیت است. الکترونگانیوی یک عامل بنیادی که به گروه های عاملی انتقال می یابد. انرژی یونش I، انرژی الکترونخواهیA، سختی η ،الکترونگاتیوی χ برای ترکیبات ۱-۳ در جدول ۴ نشان داده شده است.

برای قطبش پذیری معیار عددی بیان شده است. سختی بصورت زیر تعریف شده است[8] :

$$\eta = 0.5(I\text{-}A)$$

با در نظر گرفتن اعتبار قضیه کوپمنز (*Koopmans theorem*) داریم:

$$IP = -\varepsilon_{HOMO}\ (eV)$$

$$EA = -\varepsilon_{LUMO}\ (eV)$$

$$\eta = 0.5(\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO})$$

$$\begin{aligned}\Psi_{HOMO} = {} & 0.563(\sigma(Ge\ 1 - Cl3) + 0.486\ LP\ (1)Ge\ 1(lp) \\ & + 0.563(BD\ (3)Ge\ 1 - Cl\ 2) \\ & + P\ (2)Cl\ 3(lp) \\ & + 238(LP\ (1)Cl\ 2(lp) \\ & + LP\ (1)Cl\ 3(lp)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{LUMO} = {} & 0.956\ \pi*(Ge\ 1 - Cl\ 2) \\ & - 0.254(LP\ (2)Cl\ 3(lp)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{HOMO} = {} & -0.581(LP\ (4)Br\ 3(lp) + 0.550(BD\ (3)Ge\ 1 \\ & - Br\ 2 + 0.466\ (LP\ (1)Ge\ 1(lp) \\ & + 0.237(LP\ (1)Br\ 2(lp) \\ & + LP\ (1)Br\ 3(lp)\end{aligned}$$

$$\Psi_{LUMO} + 1 = 0.950\pi*(Ge\ 1 - Br\ 2) - 0.281(LP\ (3)Br\ 3(lp)$$

نتایج و بحث

منشا تفاوت ساختاری در ترکیبات ایزوالکترونی، خواص ساختاری را بیشتر تحت تاثیر قرار می دهد. بررسی ها نشان می دهد که تنها دلیل تفاوت ساختاری در ترکیبات با تقارن بالا، اثر شبه یان تلر است. که بایستی با دلایل مناسبی از نقطه نظر ساختاری و انرژیتیکی، بررسی انتقالات غیر مستقر الکترونی یک توجیه مناسبی برای ناپایداری ساختار با تقارن بالا در اثر شبه یان – تلر ارائه داد. اطلاعات جداول ۱و۲ نتایج نشان می دهد که :

تحلیل ساختاری

جدول ۴ نشان می دهد هر قدر مرتبه پیوند قوی تر باشد سطح انرژی اربیتال مولکولی پیوندی پایین می آید و به همان اندازه سطح انرژی اربیتال مولکولی ضد پیوندی بالاتر می رود.

– انرژی نقطه صفر (ZPE) که از محاسبات مکانیک کوانتومی بدست می آید; از ۱به ۳ کاهش یافته است. انرژی نقطه صفر به پارامترهای درون مولکولی (کشش پیوندی و خمش زاویه ای) بستگی دارد. مطابق جدول ۱ ، کاهش مقدار فرکانس های ارتعاشی مجازی از ۱ به ۳ در توافق خوبی با کاهش ثابت نیروی کشش پیوندی در این ترکیبات خطی است .

۲– تحلیل از نقطه نظر انرژیتیکی

– اختلاف انرژی بین حالت های مرجع در پیکربندی ها از۱ به ۳ کمتر می شود. بعبارتی انرژی پایداری یان تلر (E_{PJTE})کاهش می یابد که دلایل آن با بررسی پارامترهای زیر بررسی می شود:

–تحلیل سختی و الکترونگاتیوی ساختار

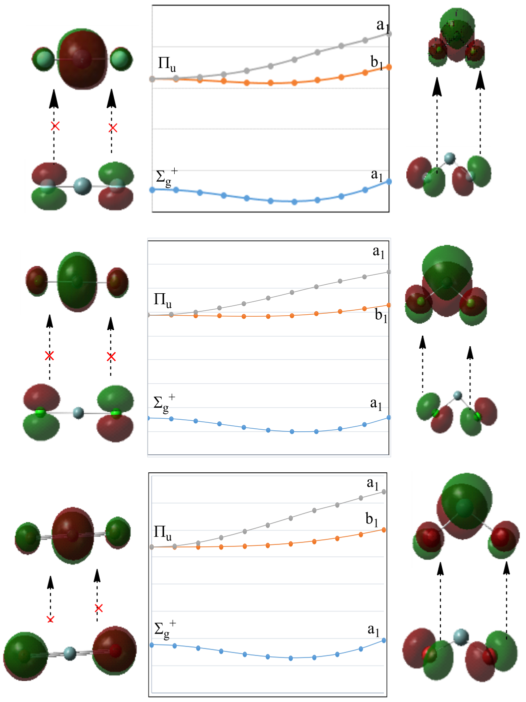
– محاسبات جدول ۴ نشان می دهدکه سختی مولکول ها برای ترکیبات از ۱به ۳ کاهش می یابد که این کاهش با کاهش شکاف انرژی بین HOMO-LUMO مطابقت دارد. مولکول های نرم شکاف کوچک تری دارند. و این خود تاکیدی بر نرمی ساختار است. همچنین شکاف بین حالت‌های انرژی درگیر در اثر شبه یان–تلر (Δ) در پیکربندی‌های بدون خمیدگی از ۱ به ۳

جدول ٤ – محاسبات الکترونیکی ساختارهای خطی و خمیده درترکیبات GeX_2 (X=F, Cl, Br) در سطح محاسباتی B3LYP/6-31G(d)

Symmetry	ε_{HOMO}	ε_{LUMO}	$\varepsilon_{LUMO}-\varepsilon_{HOMO}$	I	A	η	χ	$\Delta[\eta(C_2v)-\eta(D_\infty h)]$	$\Delta[\chi(C_2v)-\chi(D_\infty h)]$
1-C_2v	-0.31018	-0.09653	0.21365	0.31018	0.09653	0.106825	-0.1018	0.026405 (16.57)[a]	0.0857 (53.78.)[a]
1-$D_\infty h$	-0.26792	-0.10708	0.16084	0.26792	0.10708	0.08042	-0.1875	0.00	0.00
2-C_2v	-0.29327	-0.12573	0.16754	0.29327	0.12573	0.08377	-0.12573	0.02483 (15.58)[a]	0.07994 (50.16)[a]
2-$D_\infty h$	-0.26461	-0.14674	0.11787	0.26461	0.14674	0.05894	-0.20567	0.00	0.00
3-C_2v	-0.26570	-0.14856	0.11714	0.26570	0.14856	0.058570	-0.20713	0.006815 (4.28)[a]	-0.01515 (-9.51)[a]
3-$D_\infty h$	-0.24373	-0.14022	0.10351	0.24373	0.14022	0.051755	-0.19198	0.00	0.00

کاهش می یابد که با کاهش الکترونگاتیوی و سختی سازگاری دارد.

- **مقایسه همپوشانی اربیتال ها در حالت خطی و خمیده**



شکل۲-برهم کنش اربیتالی HOMO-LUMO

اربیتا ل π_u در حالت خطی به دو اربیتال a_1, b_1 تجزیه می شوند. در حالت خمیده دو اربیتال $1a_1$ (پایه) و$2a_1$ (برانگیخته) بدلیل هم تقارن بودن روی هم اثر گذاشته باهم مخلوط می شوند و اختلاف ایجاد می کنند و می توان گفت طبق قاعده perturbation همدیگر را می‌رانند (avoid crossing) [1] . در بررسی ها اساس انرژی HOMO است چون در حالت خمیده انرژی نسبت به حالت خطی افزایش می یابد پس مولکول خمیده پایدارتر از خطی است و همه نتایج بدست آمده سازگار با این شکل خمیده مولکولی است (مطابق جدول ۴).

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر ناپایداری ساختار های خطی آنالوگ های GeX_2 (X=F, Cl, Br) در سطح محاسباتی DFT /B3LYP با سری پایه(d)6-31G مورد بررسی قرار گرفت.

- در این مطالعه کاهش تقارن ، موجب پایداری ساختارها گردیده است.
- کوپلاژ وایبرونیک برهم کنش بین حالت پایه و برانگیخته در راستای مختصه $Q\pi u$ ، از طریق مساله شبه یان تلر تنها دلیل شکست تقارن می باشد. $({}^1\Sigma_g^+ + {}^1\pi_u) \otimes \pi_u$
- مقادیر نشان می دهد کاهش تقارن با کاهش الکترونگاتیویته و سختی همراه است که با کاهش سهم اربیتال های lp Ge در آنالیز CMO مطابقت دارد.

منابع

[1] *خاندار، علی اکبر؛ پیوند و ساختار در ترکیبات معدنی، ۱۳۹۲.*

[2] Abud M: and Sartori G; The geometry of spontaneous symmetry breaking,*Ann. Phys.*, 1983, 150: 307–372.

[3] van der Gucht. J; A Physical Model of Cellular Symmetry Breaking, Biological Physics, 2009:33-46.

[4] Bersuker, I. B; Chem. Rev., **2001**, 101, 1067−1114.

[5] Bersuker, I. B. The Jahn-Teller Effect; Cambridge University 542 Press: New York, 2006.

[6] Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.;

Weinhold, F. NBO, version 5.G; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, **2004**.

[7] Karni, M.; Apeloig, Y. J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 589−8590.

A theoretical investigation of the vibronic coupling effect in the stability on the GeX_2 (X=F, Cl, and Br) molecules:

***Golrokh Mahmoudzadeh*[1*], *Ghazaleh Koochakzadeh*[2]**
1- Arak, azad university
2- khorram abad, azad university

Abstract:

The current paper, refers to the instability of linear in GeX_2 (X=F, Cl & Br) molecules due to the vibronic coupling effect. Optimization and the following frequency calculations in these molecules revealed that all of these molecules were unstable in high symmetry linear (with $D_{\infty h}$ symmetry) geometry and their structures were bent to lower C_{2v} symmetry stable geometry. In this work, we have used TD-DFT (B3LYP/6-31G (d) calculations to obtain the energy curves of the ground and excited states in the bending directions $Q\,(\pi_u)$ of compounds 1−3. The vibronic coupling interaction between $^1\Sigma_g^+$ ground and the first $^1\pi_u$ excited states in the $Q\,(\pi_u)$ direction via $(^1\Sigma_g^+ + {}^1\pi_u) \otimes \pi_u$ PJTE problem was the reasons for the symmetry breaking phenomenon. The distortions of the high-symmetry configurations of compounds 1−3 are due to the pseudo Jahn−Teller effect (PJTE), which is the only source of instability of high-symmetry configurations. The PJT stabilization energy decreases from compound 1 to compound 3. Moreover, by the decrease of the energy gaps between reference states (Δ) the primary force constant of the ground state in the $Q\,(\pi_u)$ direction (K_0) could decrease from compound 1 to compound 3.

Keywords: Vibronic coupling; Symmetry breaking; pseudo Jahn−Teller effect (PJTE)

*Corresponding author: gmahmoudzadeh@yahoo.com

بررسی تأثیر زمان اولتراسونیک در تهیه،کنترل و بهینه سازی اندازه نانو ذرات اسپینل فریت روی

گلرخ محمودزاده

تهران، دانشگاه آزاد تهران شمال، دانشکده شیمی

چکیده

مطالعه حاضر، به تهیه نانوذرات اسپینل فریت روی، $ZnFe_2O_4$، با استفاده از نیترات های فلزی و سوخت آلی گلایسین با روش سل-ژل خوداحتراقی که ترکیبی از فرآیند شیمیایی ژله شدن و سنتز خود احتراقی می باشد، اشاره دارد. هدف اصلی این تحقیق ، بررسی اثر زمان های مختلف اولتراسونیک (۱۰ تا ۶۰ دقیقه) بر اندازه ذرات اسپینل بوده بطوریکه نتایج نشان می دهد همراه کردن تکنیک التراسونیک حفره ساز با روش سل-ژل خوداحتراقی از طریق ایجاد حباب های ریز هوا سبب ارتقاء سرعت هسته زایی (افزایش تعداد ذرات)، کاهش اندازه ذرات همراه با افزایش سطح تماس در دستیابی به ثبات و یکنواختی بیشتر می شود. بطوریکه در بررسی اندازه ذرات با پراش اشعه ایکس(XRD) و شرایط سنتز (دمای کلسیناسیون ۵۰۰ درجه سانتیگراد ، مدت زمان التراسونیک ۲۰ دقیقه)، اندازه $ZnFe_2O_4$ ها ی بدست آمده در حدود ۱۵ نانومتر می باشد. اما طولانی شدن زمان اولتراسونیک موجب پدیده تجمع و آگلومره شدن و بزرگی سایز ذرات می گردد. دستگاه های میکروسکوپ الکترونی (SEM) و (BET) برای تعیین مورفولوژی و اندازه گیری سطح موثر ، به ترتیب مورد استفاده قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *فریت روی، سل-ژل خوداحتراقی، اولتراسونیک ، دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM).*

مقدمه

در سال های اخیر، مواد نانو کریستالی به دلیل خواص بی نظیر و اهمیت پایه ای شان در تحقیقات کاربردی مورد توجه واقع شده اند. نانوکریستال های فریتی با ساختار اسپینیلی مکعبی با آرایش انباشتگی- نزدیک (FCC) ازآنیون ها، با حفراتی از کاتیون های پر شده با فرمول عمومی AB_2O_4 نشان داده می شوند. که A نماینده یون های فلزی اشغال شده در مکان های (حفره های) چهار وجهی و B نماینده یون های فلزی اشغال شده در مکان های هشت وجهی درون شبکه ای می باشند. به دلیل بالا بودن الکترو نگاتیوی اکسیژن تقریباً در همه اسپینل های اکسیدی، پیوند یونی غالب است. فریت های اسپینل نرم (MFe2O4 , M= Co, Ni, Zn, Mn,---) نانو ذراتی هستند که به طور گسترده ای به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی عالی و خواص الکتریکی و کاربردهای سودمند فراوان در فروسیال ها، حامل های دارویی مغناطیسی، ذخیره اطلاعات با حافظه مغناطیسی بالا مورد بررسی قرار گرفته اند[1]. از آنجایی که علم شیمی برپایه دستکاری اتم ها و مولکول ها است. می توان اظهار داشت که روش های شیمیایی تاریخچه‌ای بسیار طولانی در سنتز مواد نانوساختاری دارند. کلوئیدها و کاتالیست ها چنین مثال هایی هستند. روش

های شیمیایی دارای برتری‌هایی از نقطه نظر یکنواختی شیمیایی و قابل کنترل بودن پارامترها به منظور کنترل سایز ذرات مورد نظر مورد استفاده قرار می گیرد. سنتز سل- ژل، خود احتراقی یکی از جالب ترین روش ها در سنتز مواد نانو فریتی دریک فرایند زمانی کوتاه با دمای پایین ، است . این روش، ترکیبی از فرآیند شیمیایی ژله شدن و سنتز خود احتراقی بوده که علاوه بر بهره مندی از مزایای سل-ژل (یکنواختی شیمیایی و افزایش درصد خلوص و کاهش دمای فرآیند بدلیل مخلوط سازی مواد اولیه به حالت محلول) موجب تولید ذراتی در مقیاس نانو با توزیع یکنواخت تر و پایدارتر خواهد شد [2]. همراه کردن تکنیک التراسونیک حفره ساز با روش سل-ژل خوداحتراقی ضمن تولید بیشتر حباب های ریز هوا ، سبب افزایش سرعت هسته زایی می شود. حباب های ریز هوا ترتیب کریستال های منظم را به هم می ریزد و نتیجه آن تغییردر رشد کریستال خواهد بود. بنابراین اثر مکانیکی التراسونیک حفره ای، خردایش، امولسیون سازی و تحریک کردن نانو ذرات است تا مانع رشد کریستال وآگلومره شدن شود[3-5].

بخش تجربی

– مواد

در تولید نانوذرات فریت روی از آهن (III) نیترات ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$)، روی (II) نیترات ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)، گلایسین (H_2NCH_2COOH)، آمونیاک (NH_4OH) و اتانول (C_2H_5OH) و کربن تتراکلرید کربن با درجه خلوص بالا از شرکت مرک (Merck) تهیه و بدون خالص سازی استفاده شد. در تمامی مراحل از آب بدون یون استفاده شد.

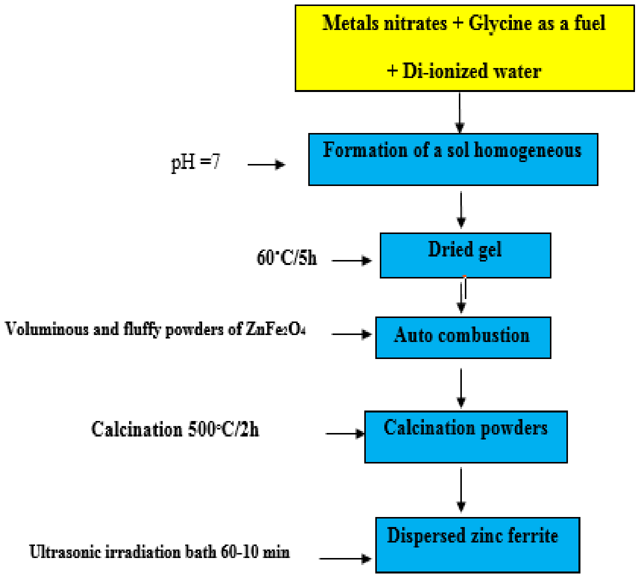
–مشخصات دستگاه ها

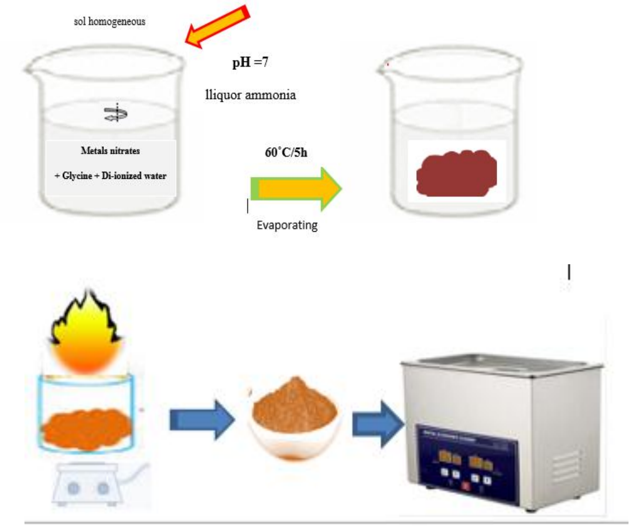
جهت توزین مواد مصرفی از ترازوی الکتریکی مدل (Parsel Co. Ltd. Tehran) ، هیتر آزمایشگاهی مدل (Heidolph-MR) ساخت کشور آلمان و همزن تولید کشور انگلستان 220-240 V , استفاده شد. کوره الکتریکی (RHF 14/15, 220-380 V, 5060 Hz, 1000 Max. Tem: 1400°C) ساخت کشور انگلستان بوده و همچنین از دستگاه اولتراسونیک ساخت کشور آلمان مدل (HF-Frequenz 35 kHz, 240W) استفاده گردید. تعیین سایز کریستال‌ها با دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) مدل فیلیپس با آند مس (Cu Kα, λ= 1.54056 Å, D/max 40 kV)و برای مشاهده آنالیز ریز ساختاری با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل فیلیپس صورت گرفت.

- روش سنتز

مقدار مناسبی از نیترات های فلزی با نسبت مولی ۱:۱ در مقدار کمی از آب بدون یون حل شدند. گلایسین به عنوان سوخت به محلول نیترا ت های فلزی افزوده گردید. به طوری که نسبت مولی سوخت به نیترا ت های فلزی ۳ می باشد. برای تنظیم مقدار pH از آمونیاک استفاده شد. با افزایش قطره قطره آمونیاک مقدار pH محلول مخلوط، به ۷ رسید. محلول حاصل همزمان با همزدن، در دمای ۷۰-۶۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. به تدریج با بخار شدن آب، ژل کف کرده قهوه ا ی رنگ شفافی، بر جای می ماند. این فرایند به مدت سه تا چهار ساعت ادامه دارد تا این که به ژلی با ویسکوزیته بالا تبدیل می گردد. ژل ویسکوزحاصل، با ادامه حرارت در دمای بالای ۳۵۰ درجه سانتی گراد، وارد مرحله خود احتراقی شده که با کامل شدن فرآیند احتراق در مدت چند ثانیه ، پودر نرمی تولید می شود. پودر اسفنجی و قهوه ای حاصل از فرآیند احتراق، به مدت دو ساعت دردمای ۵۰۰°C ($۲°C\ min^{-1}$) کلسینه می گردد. به منظور بررسی اثر زمان اولتراسونیک بر روی اندازه نانو ذرات به دست آمده، پودر حاصل دریک

حلال نظیر کربن تتراکلرید در مدت زمان های ۱۰-۲۰-۳۰-۴۰-۵۰، ۶۰) دقیقه درحمام اولتراسونیک $25^{\circ}C$ قرار دادیم.



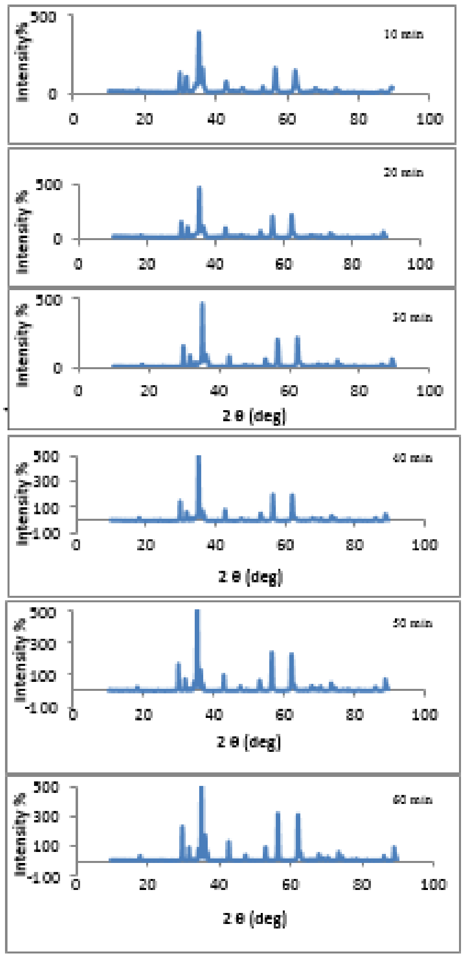


شکل ۱-تصویر شماتیک تهیه نانو ذرات فریت روی در pH=7

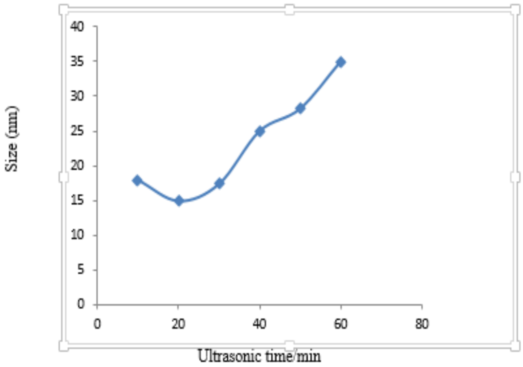
بعد از سنتز هر نمونه محاسبه اندازه ذرات با استفاده ازرابطه شرر، توسط دستگاه پراش اشعه X محاسبه گردید[6] .

$$D = 0.9\,\lambda/\beta\cos\theta$$

اندازه ذرات بدست آمده در زمان های التراسونیک برای نمونه های G1, G2, G3, G4, G5 ,G6 به ترتیب در حدود 18, 15.12, 17.45, 25.03, 28.23 , 35 nm محاسبه گردید.



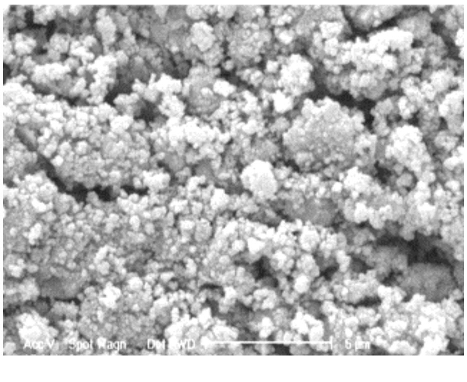
شکل 2- طیف های XRD نمونه های سنتز شده برای نانوپودرهای فریت روی در زمان های اولتراسونیک (۱۰ تا ۶۰ min) (G1 تا G6)



۳-نمودار اندازه ذرات سنتز شده در مدت زمان های اولتراسونیک

نتایج و بحث

نتایج نشان داد که زمان اولتراسونیک می تواند تأثیر مهمی در اندازه و شکل نانوذرات داشته باشد. مشاهدات آزمایشی نشان می دهد که زمان اولتراسونیک طولانی تر، باعث افزایش تعامل دو قطبی دوقطبی و تجمیع ذرات شود. این میزان همبستگی می تواند به دو عامل میزان هسته سازی و رشد (چگالی هسته) وابسته باشد[7]. افزایش زمان اولتراسونیک حجم فاز پراکنده را افزایش می دهد در حالی که اندازه ذرات فاز پراکنده را کاهش می دهد. در بررسی اثر زمان اولتراسونیک کوچکترین سایز ذره در حمام اولتراسونیک با تابش امواج ۲۰ دقیقه، توزیع اندازه ذراتی حدود ۱۵ nm را در پی دارد. همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مرفولوژی نانو کریستال ها ی حاصل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد را در همان زمان تابش امواج اولتراسونیک ۲۰ دقیقه ای را بسیار متخلخل و دارای ساختاری بسیار یکنواخت با نشان داد. دستگاه BET سطح موثر نمونه را حدود 36 مترمربع بر گرم اندازه گیری نموده است.



نتیجه‌گیری

روش ترکیبی سل- ژل احتراق خودبخودی یک مسیر سریع و قابل تجدید برای تهیه اسپینل فریت با استفاده از سوخت ارگانیک در pH = ۷ فراهم می کند. تابش امواج اولتراسونیک برای تولید اکسید های فلزی مزوپور استفاده شود. . کنترل و شرایط بهینه سازی در اندازه و شکل نانو ذرات اثر دارد. با استفاده از رابطه شرر اندازه ذرات در حمام اولتراسونیکی با تابش امواج ۲۰دقیقه حدود ۱۵ nm و توزیع اندازه ذرات در سطح مشخصی از نمونه حدود ۳۶ سانتی متر مربع بر گرم بدست آمد.

تقدیر و تشکر

از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر سعید عابدینی و مسئول محترم آزمایشگاه SEM و XRD دانشگاه تربیت مدرس تهران سپاسگزارم.

منابع

[1] Bandyopadhyay, A.K.; 2008, Nano materials, Pub. New Age International (P) Ltd.
[2] Mohamed, R.M.; Rashad, M.M.; Haraz, F.A.; Sigmund, W., Journal of Magnetism and Magnetic Materials: 2015, ۳۷۴:359–366.
[3] Shobana, M.K.; Sankar, S.; Rajendran, V.; Materials Chemistry and Physics, 2009, 113 (1): 10-13.
[4] Barati, M.R.; Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478: 375–380.

[5] Tang, Z.X.;Shi, L.E.;, College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University of Technology, ECL. Quim. 2008, 33: 15-20.

[6] Barati, M.; Seyyed Ebrahimi, S.A; and Badiei, A.; Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354:5184–5185.

[7] Chen, D.; Sharma, S.K.; A. Mudhoo, Handbook on applications of ultrasound: sonochemistry for sustainability. 2011: CRC press.

Investigation of the influence of the ultrasonic time in the preparation, control and condition optimization on the Spinel $ZnFe_2O_4$ nanoparticles (NPs)

Golrokh. Mahmoudzadeh

Chemistry Department, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran

Abstract:

Spinel $ZnFe_2O_4$ nanoparticles (NPs) were synthesized successfully via a combination of sol-gel auto combustion and ultrasonic irradiation techniques by using metal nitrates and an organic fuel (glycine) as starting materials. The results showed that, the ultrasonic time could have an important effect on size and shape of nanoparticles. The main goal of ultrasonic is to reduce particle size to achieve greater stability and uniformity with control and condition optimization. This reduction in particle size will be accompanied by an increase in the number of particles (due to the particle breakdown into smaller particles due to ultrasonic application) as well as the increase in surface area. Particle size and morphology of nanocrystallites were determined by XRD and SEM, Respectively. The experimental show that size of nano-$ZnFe_2O_4$ about 15 nm under the ultrasonic time 20 minute obtained in the calcinations temperature 500°C calcination. For determination of surface area is applied BET analysis.
Keywords: Sol-Gel Auto Combustion Method; Scanning Electron Microscopy; Ultrasonic Time; spinel $ZnFe_2O_4$ nanoparticles (NPs).

*Corresponding author: gmahmoudzadeh@yahoo.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران(IACC4)

۱-۳مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بررسی جذب گاز CO_2 به روش فرایندهای غشایی توسط حلال DEA فعال شده توسط K_2CO_3

حسین عبودی،مجید سعیدی*

ایران ،تهران ، دانشگاه تهران، پردیس علوم دانشکده شیمی

چکیده

جداسازی گاز CO_2 در جهت ممانعت از مشکلات زیست محیطی در بسیاری از صنایع شیمیایی دارای اهمیت فراوان می‌باشد. در این مقاله به بررسی استفاده از محلول K_2CO_3گرم جهت جذب CO_2 در جریان گازبا استفاده از مدل سازی واکنشاقدام شده است. DEA یک عامل افزودنی برای افزایش سرعت واکنش K_2CO_3 با CO_2 است. همچنین این آلکانول‌آمین به دلیل واکنش با CO_2 باعث افزایش راندمان جذب و حذف CO_2 از جریان گاز می‌شود. مقایسه بین حلال‌های مختلف (DEA، MDEA، AMP و محلول گرم آبی K_2CO_3) درHFMC جهت تعیین میزان و سرعت جذب گاز CO_2 انجام شده است. مقایسه با در نظر گرفتن پارامترهای مختلف مانند تغییر غلظت اولیه‌ی CO_2، سرعت جریان گاز و مایع انجام گرفته است. در این مقایسه قدرت جذب CO_2 توسط حلال DEA فعال شده با K_2CO_3 بیش از قدرت دیگر محلول های آلکانول آمین بود.

واژه های کلیدی:*مدل سازی،جذب CO_2،غشاء، سینتیک جذب.*

مقدمه

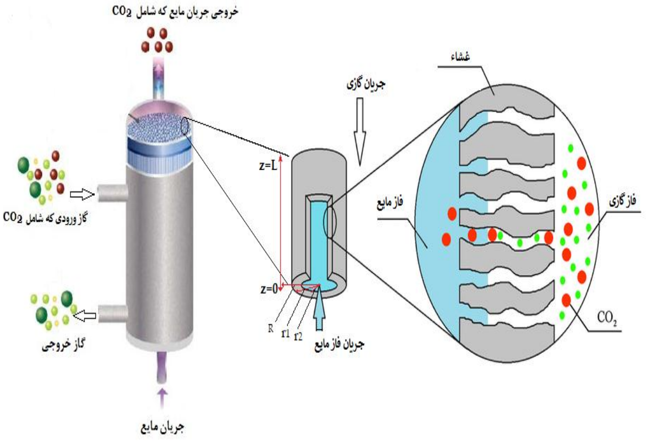
در حدود ۸۰٪گازهای گلخانهایرا گاز CO_2تشکیل می‌دهدکه بیش از ۵۰٪ تولیدی این گاز به علت استفاده از سوختهای فسیلی در صنایع و نیروگاه‌ها می‌باشد[۱].جداسازی گاز CO_2 از جریان گاز می‌تواند به روش‌های متنوعی از جمله جذب درون حلال‌های مایع، جذب سطحی بر روی جامدات، نفوذ از میان غشاءها و تبدیل‌های شیمیایی انجام شود[۲،۳].در واحد تصفیه گازهای طبیعی در پتروشیمی‌ها به طور رایج برای جذب گاز CO_2 توسط حلال از تماس دهنده گاز–مایع مانند برج‌های سینی‌دار و آکنده استفاده می‌شود[۳].هزینه‌های زیاد آماده‌سازی و نیز نرخ بازگشت پایین سرمایه باعث کاهش استفاده از این روش گردیده است. یکی از عوامل مهم در بهبود شرایط جذب این گازها ، نسبت سطح به حجم است،در برج‌های اکنده این نسبت بین ۱۰۰-۸۰۰ متغیر است ولی در تماس دهنده‌های غشایی این نسبت بین ۱۵۰۰-۳۰۰۰متغییر است[۴]. به همین علت غشاء تماسی در برابر برج‌های آکنده مورد توجه بیشتری قرار گرفته است، در بین این غشاهای تماسی، تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی (HFM) بیشتر مورد توجه قرار گرفته است[۵]. غشاهای فیبری توخالی دارای مزایای دیگری همچون اندازه کوچک، نصب آسان و هزینه کمهستند[۶].با تمام مزایای این تکنولوژی محدودیت‌هایی مانند نفوذپذیری پایین و انتخابی وجود دارد.این

نویسنده مسئول : majid.saidi@ut.ac.ir

محدودیت‌ها از کاربرد وسیع تجاری غشاءها در مقیاس صنعتی جلوگیری کرده‌اند.انتخاب یک حلال مناسب یکی از عواملی است که نقش مهمی در عملکرد غشاء دارد.[۳].متداولترین حلال‌های جذبی که مورد استفاده قرار می‌گیرند،محلول‌های آبی آلکانول‌آمین‌ها هستند[۷].برای نمونه به مونو اتانول‌آمین (MEA)، دی‌اتیل‌آمین(DEA)، متیل‌دی‌اتانول‌آمین (MDEA) می‌توان اشاره کرد[۸]. ازمیان حلال‌های بالا MEA بیشترین جذب را دارد و به سرعت با CO_2 وارد واکنش می‌شود، در نتیجه برای حذف گاز CO_2 به برج کوچکتر نیاز دارد. ولی در هنگام استفاده از حلال MEA با دو مشکل رو برو هستیم، هزینه بازیابی حلال و مشکلات خوردگی شیمیایی حلال در فرایند، که باعث افزایش هزینه‌ها در فرایند می‌شوند[۹]. حلال‌های DEA و MDEA دارای سرعت کمتری نسبت به MEA در جذب گاز CO_2 هستند، ولی نسبت بهMEA از مشکلات خوردگی و نیز از تجزیه حلال کمتری برخوردار هستند. در نتیجه‌ی استفاده از این حلال‌ها موجب کاهش هزینه‌ها در فرایند می‌شوند[۱۰]. در این مقاله، استفاده از محلول کربنات پتاسیم گرم جهت جذب CO_2 در جریان گاز پیشنهاد شده است. DEA یک عامل افزودنی برای افزایش سرعت واکنش کربنات پتاسیم با CO_2 است همچنین جذب CO_2 از طریق حلال‌های مختلف (DEA، MDEA، AMP، مخلوط‌های آبی DEAوMDEAو کربنات پتاسیم گرم) در HFMC مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

۱–مدل سازی

غشاء فیبر توخالی دارای دو کانال است که در وسط آن غشاء قرار دارد و مایعات از طریق کانال‌ها برای جداسازی جریان می‌یابند. از آنجا که غشاء بین مایعات به عنوان یک فاز جامد واقع شده است، مخلوط گاز و مایع جاذب در تماس با یکدیگر بدون مخلوط شدن هستند.



شکل ۱- شماتیک ساده از سیستم غشائیدر جذب گازCO_2

۱-۱–سنتیک

سنتیک واکنش بسته به ماهیت حلال، متفاوت است،مکانیزم واکنش جذب دی‌اکسیدکربن در حضور کربنات پتاسیم گرم و حلال DEA یک واکنش دو مرحله‌ی است:

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \quad (۱)$$

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \quad (۲)$$

مرحله دوم آن کندتر بود و تعیین کننده سنتیک واکنش است:

$$r_{OH} = k_{OH}[OH^-][CO_2] - k_{-OH}[HCO_3^-] \quad (۳)$$

در نقطه تعادل سرعت رفت و برگشت برابراست پس:

$$k_{OH}[OH^-][CO_2]_e = k_{-OH}[HCO_3^-] \quad (۴)$$

با قرار دادن معادله‌ی ۴ در ۳ به معادله زیر می‌رسیم:

$$r_{OH} = (k_{OH}[OH^-])([CO_2] - [CO_2]_e) \quad (۵)$$

با افزودن مقدار کمیDEAبه محلول کربنات/بی-کربنات،DEAطیدو مرحله زیر باCO_2واکنش می دهد و بازده جذب راافزایش می دهد:

$$CO_2 + RR'NH \leftrightarrow RR'NCOOH \quad (۷)$$

$$RR'NCOOH + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- + RR'NH \quad (۸)$$

مرحله دوم کندتر است پس معادله سرعت واکنش:

$$r_{Am} = (k_{Am}[Am])([CO_2] - [CO_2]_e) = \quad (۹)$$
$$k_2([CO_2] - [CO_2]_e)$$

اکنون با جمع سرعت واکنش های جذب CO_2 (توسط پتاسیم کربنات داغ و DEA) به معادل کلی زیر میرسیم:

$$r_t = \left(k_{OH}[OH^-]+k_{Am}[Am]\right)\left([CO_2]-[CO_2]_e\right) = k\left([CO_2]-[CO_2]_e\right) \quad (۱۰)$$

جدول ۱-مکانیسم واکنش جذب و معادله سرعت هر واکنش دهنده[۱۱].

جاذب‌ها	واکنش جاذب و گاز CO_2	R_B [mol/(m^3 s)]	R_C [mol/(m^3 s)]
K_2CO_3(a)+ DEA(c)	$CO_2+K_2CO_3+H_2O \leftrightarrow 2KHCO_3$ $CO_2+RR'NH \leftrightarrow RR'NCOOH$	$k_1([CO_2]-[CO_2]_e)$	$k_2([CO_2]-[CO_2]_e)$
DEA	$CO_2+R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NH^+CO_2^-$ $R_1R_2NH^+CO_2^-+b \leftrightarrow R_1R_2NCO_2^-+bH^+$ *	$\frac{k_{2,B}C_{CO_2}C_B}{1+1/((k_{H_2O}/k_{-1})C_{H_2O}+(k_B/k_{-1})C_B)}$	-
MDEA	$CO_2+R_3N+H_2O \leftrightarrow R_3NH^++HCO_3^-$	$k_{2,B}C_{CO_2}C_B$	-
AMP	$CO_2+RNH_2+H_2O \leftrightarrow RNH_3^++HCO_3^-$	$k_{2,B}C_{CO_2}C_B$	-
DEA(a) + MDEA(c)	$CO_2+R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NH^+CO_2^-$ $R_1R_2NH^+CO_2^-+b \leftrightarrow R_1R_2NCO_2^-+bH^+$ $CO_2+R_3N+H_2O \leftrightarrow R_3NH^++HCO_3^-$	$\frac{k_{2,B}C_{CO_2}C_B}{1+1/((k_{H_2O}/k_{-1})C_{H_2O}+(k_B/k_{-1})C_B)}$	$k_{2,C}C_{CO_2}C_C$

۲-۱-موازنه جرم و انرژی

جریان گاز شامل CO_2 به سمت پوسته در $z = L$وارد می‌شود و جریان مایع از طرف لوله در$z = 0$جریان می‌یابد. مدل سازی ریاضی بر اساس فرضیات: رفتار ایده آل گاز، جریان آرام در سطح لوله،حالت پایا، مشخصات کامل سرعت پیشرفت در پوسته‌ی غشاء HFMC، حالت غیرقابل نفوذ غشاییو همچنین مدل سطح آزادHappelوقانون هنری، انجام می‌شود.

۱-۲-۱-موازنه جرم در پوسته غشاء:با توجه به فرضیه‌های فوق

$$D_{CO_2,shell}\left[\frac{\partial^2 C_{CO_2,shell}}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_{CO_2,shell}}{\partial r}+\frac{\partial^2 C_{CO_2,shell}}{\partial z^2}\right] = V_{z,shell}\frac{\partial C_{CO_2,shell}}{\partial z} \quad (۱۱)$$

و با توجه به سطح آزاد Happel،پروفایل سرعت در غشاء به صورتزیر است:

$$V_{z,shell} = 2\langle V\rangle\left[1-\left(\frac{r_2}{R}\right)^2\right]\frac{\left(\frac{r}{R}\right)^2-\left(\frac{r_2}{R}\right)^2+2\ln\left(\frac{r_2}{r}\right)}{3+\left(\frac{r_2}{R}\right)^4-4\left(\frac{r_2}{R}\right)^2+4\ln\left(\frac{r_2}{R}\right)} \quad (۱۲)$$

۲-۱-۲- معادله حاکم در سطح لوله:

$$D_{i,tube}\left[\frac{\partial^2 C_{i,tube}}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_{i,tube}}{\partial r}+\frac{\partial^2 C_{i,tube}}{\partial z^2}\right]+r_i = V_{z,tube}\frac{\partial C_{i,tube}}{\partial z} \quad (۱۳)$$

تعیین ضریب نفوذ گازCO_2 به صورت زیر است:

$$\frac{D_{CO_2,tube}}{Dw,co_2} = 1-\left(0.154[K_2CO_3]+00.0723[KHCO_3]\right) \quad (۱۴)$$

$$D_w = 2.35\times10^{-6}\exp\left(\frac{-2199}{T}\right) \quad (۱۵)$$

پروفایل سرعت در سطح لوله با جریان آرام:

$$V_{z,tube} = 2\langle V\rangle\left[1-\left(\frac{r}{r_1}\right)^2\right] \quad (۱۶)$$

۳-۲-۱-سطح غشاء

در قسمت غشاءمکانیزم نفوذ غالب است و هیچ واکنشی در این سطح رخ نمی‌دهد، علاوه بر این، وضعیت حالت پایا و حالت "non-wetted" فرض می‌شود. بنابراین معادله حاکم بر غشاء را می‌توان به صورت معادله زیر نوشت:

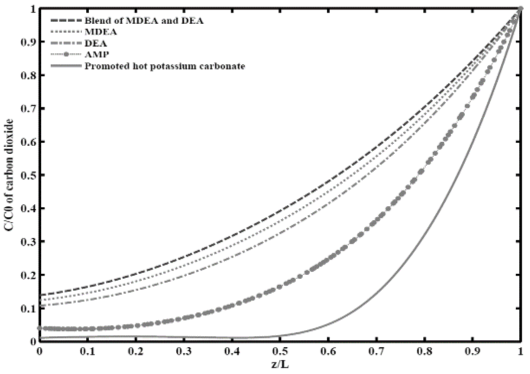
(۱۷)

$$D_{CO_2,membr}\left[\frac{\partial^2 C_{CO_2,membr}}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial C_{CO_2,membr}}{\partial r}+\frac{\partial^2 C_{CO_2,membr}}{\partial z^2}\right]=0$$

۳-۱-حل عددی

در این کار ترکیبی از برنامه نویسی Matlab و نرم‌افزار Comsol استفاده شده است.راه حل عددی معادلات حاکم بر واکنش با استفاده از روش المان محدود (FEM) انجام می‌شود.

نتایج و بحث



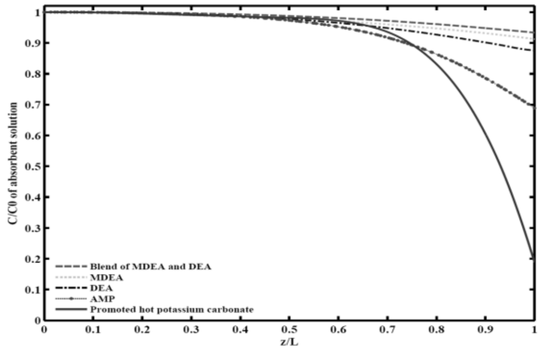
شکل۲- تغییرات غلظت CO_2 در راستای محور HFMC

در شکل۲، حداکثر مقدار CO_2 در ورودی گاز(z=L)و حداقل مقدار آن در خروجی گاز (z = 0) است. فرایند جذب و کاهش غلظت گاز CO_2 درطول HFMC رخ می‌دهد. محلول آبی گرم کربنات-پتاسیم بیشترین قدرت جذب CO_2 را دارد و در طول بیشتری از غشاء(۵۴٪) توانایی جذب CO_2 را حفظ می-کند.

به طور کلی جذباز طریق واکنش شیمیایی بین CO_2و آلکانول‌آمین رخ می‌دهد، در شکل ۳ غلظت تمام محلول‌های جاذب به طور قابل توجه‌ی در ورودی گاز تغییر می‌کنند واز آنجا که در حالت عملیاتی، جریان گاز و مایع در HFMC در جهت عکس یکدیگراند، بنابراین میزان واکنش جاذب و CO_2 بالاترین مقدار خود را دارد. ترتیب تمایل به جذب گاز CO_2 :

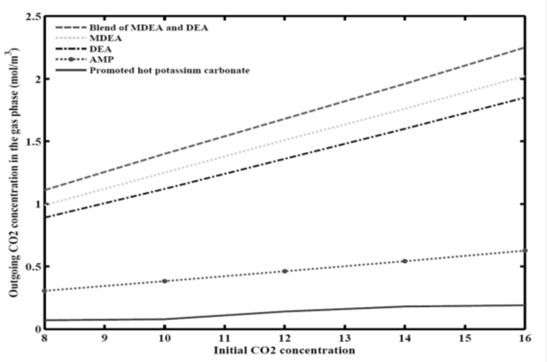
کربنات پتاسیم گرم<< AMPDEA<MDEA <

ترکیب MDEA و DEA،است.



شکل۳- میزان تغییرات غلظت جاذب‌های مختلفآلکیل آمین-هادر فاز مایع در طول محور HFMC

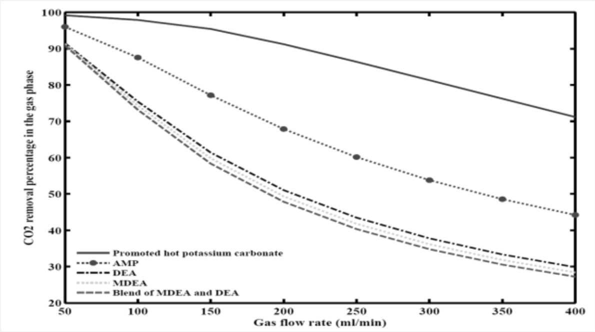
برای کاهش غلظت CO_2 خروجی باید مقدار بیشتری جاذب با CO_2 وارد واکنش شود با توجه به شکل۴ واضح است که وقتی غلظت حلال ثابت نگه داشته شودبا افزایش غلظت اولیه CO_2 در دبی ورودی، غلظت CO_2 خروجی نیز افزایش می‌یابد.



شکل٤-غلظتCO_2خروجی در فاز گاز با توجه به غلظت اولیه آن در حضور جاذب های مختلف

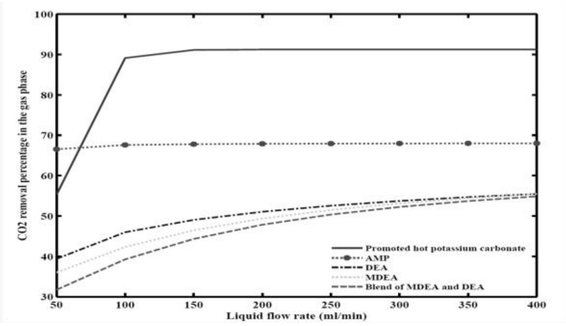
شکل۴، نشان می‌دهد که وقتی غلظت اولیه دی‌اکسیدکربن از۸به ۱۶ mol /m^3 افزایش می‌یابد، برای DEA،MDEA، مخلوط DEA وAMP از ۱ mol / m^3 تا ۱/۵ افزایش غلظت

خروجی CO_2 را می‌بینیم. با این وجود، زمانی که از محلول گرم K_2CO_3 استفاده می‌شود مقدار CO_2 جریان خروجی به میزان ۰/۱mol / m^3 افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که تفاوت چشم‌گیر تغییرات غلظت CO_2 در خروجی در مورد محلول گرم K_2CO_3 در مقایسه با سایر جاذب‌ها وجود ندارد.



شکل۵-اثر سرعت جریان گاز بر عملکردHFMC

در شکل ۵ با افزایش جریان گاز و ثابت بودن سرعت جریان مایع، مدت زمان اقامت کاهش می‌یابد که کاهش انتقال جرم بین گاز و مایع را به همراه خواهد داشت و باعث کاهش راندمان حذف CO_2 می‌شود.با توجه به شیب نمودارهای شکل ۵ نیز می‌توان نتیجه گرفت که تاثیر افزایش سرعت جریان گاز بر روی محلول گرم آبی K_2CO_3 نسبت به بقیه جاذب‌ها کمتر است.



شکل٦-اثر سرعت جریان مایع در عملکردHFMCدر جذبCO_2

در شکل۶ ، در سرعت نسبتاً کم مایع، فرایند جذب وابستگی شدیدی به سرعت مایع دارد، اما در سرعت‌های بالاتر جذب با تقریب خوبی مستقل از سرعت مایع است. جذبCO_2در محلول گرم کربنات‌پتاسیم بیشتر از سایر جاذب‌ها است و در سرعت دبی بیش از ۱۴۵ml/min از سرعت مایع مستقل می‌شود . برای جاذبAMP تقریباً در کل میزان جذب از سرعت مایع مستقل است.برای دیگر حلال‌ها در دبی بیشتر از ۴۰۰ml/min تقریبا از سرعت مایع مستقل می‌شوند.

نتیجه‌گیری

در بررسی انجام شده دیده می‌شود که انتخاب نوع حلال مورد استفاده در جذب CO_2تاثیر بسیار مهمی در راندمان حذف گاز CO_2 از جریان گاز ورودی به سیستم دارد. مقایسه‌های انجام شده میان حلال‌های متفاوت حاکی از آن است که بالاترین راندمان مربوط به حلال DEA فعال شده توسط K_2CO_3است.

منابع

[1] U.Desideri and A.Paolucci(1999). “Performance modeling of a carbon dioxide removal system for power plants”. Energy Convers. Manage.,40(18) 1899-1915.

[2] Kohl A.L., Nielsen R.B., "Gas Purification" , 5th ed., Gulf Publishing Company, Houston,(1997).

[3] Y.Lv, X.Yu, S.T.Tu, J.Yam and E.Dahlquist,(2012). Experimental studies on simultaneous removal of CO_2 and SO_2 in a polypropylene hollow fiber membrane contactor. Applied Energy,97,283-288.

[4] P.S.Kuumar, J.A.Hogendoom, P.H.M.Feron, G.F.Versteen(2002). “ New absorption liquids for the removal of CO_2 from dilute gas steams using membrane contactors”. Chem.eng .sci.57(9)1639-1651.

[5] Z.Wang, M.Fang, H.Yu, C.C.Wei , Z.Luo. (2013)Experimental and Modling study of Trace CO_2Removal in a Hollow-Fiber Membrane Contactor. Using CO_2-Loaded Monoethanolamine. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(50),18059-18070.

[6] .Kumar, P.S., Hogendoorn, J.A., Feron, P.H.M., Versteeg, G.F., 2002. New absorption liquids for the removal of CO_2 from dilute gas streams using membrane contactors. Chem. Eng. Sci. 57, 1639e1651.

[7] James T. Yeh, Henry W. Pennline, Kevin P. Resnik, Study of CO_2 Absorption and Desorption in a Packed Column, Energy & Fuels, 15, p. 274 (2001).

[8] Chia-Chang Lin, Wen-Tzong Liu, Chung-Sung Tan, Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed, Ind. Eng. Chem. Res., 42, p. 2381 (2003).

[9] Mandal B.P., Bandyopadhyay S.S., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and Monoethanolamine, Chemical Engineering Science, 61,p. 5440 (2006).

[10] B.P.Mandal, A.K.Biswas, S.S.Bandyopadhyay (2004).”Selective absorption Of H_2S from gas streams containing CO_2 and H_2S in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol”.Sep.Purif.Technol.,35(3)191-202

[11] Lin, C.Y., Soriano, A.N., Li, M.H., 2009. Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing Nemethyldiethanolamine þ diethanolamine. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 40, 403e412.

Investigation of CO_2 absorption by membrane processes using DEA solvent activated by K_2CO_3

Hossein Aboudi, Majid Saidi*

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract:

CO_2absorption to prevent environmental problems is an important issue in many chemical industries. In this paper, the use of hot K_2CO_3 solution for the CO_2 absorption in gas flow has been investigated by modeling of process. DEA is an additive to increase the reaction rate of K_2CO_3 with CO_2. Also, due to reaction of $CO_2$with this alkanolamine solvent, the absorption efficiency of CO_2 from the gas stream enhances. The performance of different solvents such as (DEA, MDEA, AMP, and high temperature K_2CO_3 aqueous solution) in HFMC is compared to determine the rate of CO_2capture by considering different parameters such as initial CO_2 concentration, gas and liquid velocities.The results indicated that the K_2CO_3 solvent activated by DEA is more efficient than other solvents.

Keywords: Modeling; CO_2 absorption; HFMC; Kinetics.

*Corresponding author: majid.saidi@ut.ac.ir

تعیین ضریب انتقال جرم در فرایند جذب CO_2 توسط حلال MDEA فعال شده با PZ

فاطمه امیری مزرائی[۱]، مجید سعیدی[۱و۲*]

۱- تهران، دانشگاه تهران، پردیس البرز، دانشکده شیمی
۲- تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

چکیده

در این مقاله، با ارائه یک مدل جامع ریاضی دو بعدی، جذب CO_2 توسط حلال MDEA فعال شده با PZ در ستون‌های آکنده، با درنظر گرفتن مقاومت انتقال جرم و واکنش‌های شیمیایی انجام شده است. در این راستا مواردی مانند اثر غلظت حلال آمینی، دمای مایع، فشار جزیی CO_2 و میزان سرعت جریان مایع و بارگیری گاز CO_2 بر روی ضریب کلی انتقال جرم مورد مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر موارد ذکر شده عملکرد چند مخلوط حلالی PZ+MDEA با غلظت‌های مختلف بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزودن مقدار کمی PZ به حلال، جذب CO_2 به مقدار قابل توجهی بالا می‌رود. همچنین ضریب کلی انتقال جرم با افزایش غلظت حلال ، دمای محلول و سرعت جریان مایع افزایش می‌یابد، اما با افزایش فشار جزیی و بارگیری، جذب CO_2 کاهش می‌یابد.

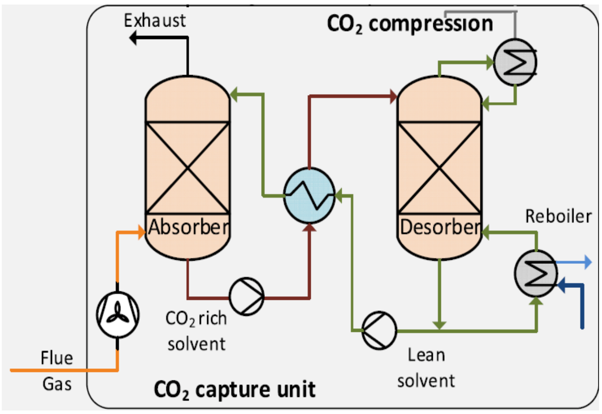
واژه های کلیدی: جذب، مدل‌سازی، انتقال جرم.

مقدمه

انتشار گاز CO_2 به عنوان یکی از مهمترین منابع گازهای گلخانه‌ای شناخته شده است که سبب تغییرات آب و هوایی، گرم شدن کره زمین و ... می‌شود[۱]. این نگرانی‌های محیط- زیستی موجب توسعه‌ی فناوری‌های جدیدی برای کنترل و انتشار گازهای گلخانه‌ای شده است[۲]. جداسازی گاز CO_2 از مخلوط‌های گازی به روش‌های مختلفی مانند جذب فیزیکی و شیمیایی، غشاء، برودتی انجام می‌شود. در میان این روش‌ها روش جذب شیمیایی با استفاده از محلول آبی آلکانول آمین ها مانندMEA، DEA، TEA، MDA، AMP ، روش‌های توسعه یافته‌تری می‌باشند.محلول آبی آمینی موثر برای جذب CO_2 باید دارای قابلیت‌های مهمی نظیر نرخ انتقال جرم بالا، جذب بالا، ویسکوزیته کم حلال و حرارت جذب قابل قبول باشد که همه‌ی این‌ها در نهایت منجر به جذب بالا می‌شوند. هدف این تحقیق انتخاب یک حلال ایده آل با سرعت جذب بسیار بالا و مصرف انرژی کم است[۳]. در سال‌های اخیر برای بهبود عملکرد جذب CO_2 از محلول‌های آمینی ترکیب شده که موجب کاهش انرژی، افزایش میزان جذب، بهبود شرایط سینتیکی می‌شوند، استفاده می‌شود. در مقایسه با حلال‌های آمینی رایج، گرچه حلال MDEA سرعت واکنش کمتری با CO_2 دارد، اما در مقایسه با جاذب‌های دیگر قدرت خوردگی کمتری دارد. علاوه بر این MDEA به عنوان آمین نوع سوم، ظرفیت جذب CO_2

* نویسنده مسئول: majid.saidi@ut.ac.ir

بالا، مقاومت حرارتی بالاتر و انرژی بازسازی کمتری نسبت به بقیه دارد و در بسیاری از تحقیقات MDEA با یک فعال کننده مثل PZ ترکیب می‌شود [۴]. PZ یک دی آمین نوع دوم است که سرعت واکنش پذیری بسیار بالایی با CO_2 دارد و محققین اغلب آن را به عنوان فعال کننده جهت بالا بردن سرعت واکنش در نظر می‌گیرند[۵]. هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد حلال MDEA به صورت تنها و همچنین MDEA+PZبه عنوان رایج‌ترین حلال‌ها برای جذب CO_2 در صنعت می‌باشد[۶].



شکل ۱- شمایی ساده از سیستم

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، خوراک حاوی گاز CO_2 از پایین برج جذب آکنده وارد می‌شود، و با محلول آمینی رقیق وارد شده از بالای برج تماس پیدا می کند و در مرحله دوم این محلول که اکنون غنی از CO_2 است به سمت برج دفع هدایت می‌شود.

بخش تجربی

۱–بررسی سینتیکی :

۱–۱– مکانیزم واکنش‌های شیمیایی CO_2 در حلال آبی ترکیب شده MDEA+PZ به صورت‌های زیر است:

$$CO_2 + MDEA + H_2O \overset{K_{R-1}}{\leftrightarrow} MDEAH^+ + HCO_3^- \quad (۱)$$

$$CO_2 + PZ \overset{K_{R-2}}{\leftrightarrow} PZCOO^- + H^+ \quad (۲)$$

$$CO_2 + PZCOO^- \overset{K_{R-3}}{\leftrightarrow} PZ(COO)_2^{2-} + H^+ \quad (۳)$$

$$CO_2 + OH^- \overset{K_{R-4}}{\leftrightarrow} HCO_3^- \quad (۴)$$

$$CO_2 + H_2O \overset{K_{R-5}}{\leftrightarrow} H^+ + HCO_3^- \quad (۵)$$

$$HCO_3^- \overset{K_{R-6}}{\leftrightarrow} H^+ + CO_3^{-2} \quad (۶)$$

$$HCO_3^- \overset{K_{R-6}}{\leftrightarrow} H^+ + CO_3^{-2} \quad (۷)$$

معادلات ثابت سرعت نیز به صورت‌های زیر می‌باشد:

$$K_{(R\text{-}1)} = \frac{[MDEAH^+][HCO_3^-]}{[CO_2][MDEA]} \quad (۸)$$

$$K_{(R\text{-}2)} = \frac{[PZCOO^-][H^+]}{[CO_2][PZ]} \quad (۹)$$

$$K_{(R\text{-}3)} = \frac{[PZ(COO)_2^{2-}][H^+]}{[CO_2][PZCOO^-]} \quad (۱۰)$$

$$K_{(R\text{-}4)} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2][OH^-]} \quad (۱۱)$$

$$K_{(R\text{-}5)} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (۱۲)$$

$$K_{(R\text{-}6)} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (۱۳)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (۱۴)$$

۵ و ۶ واکنش‌های بسیار سریع هستند ، بنابراین ۴ و ۱ واکنش های تعیین کننده سرعت هستند. معادلات سرعت واکنش به صورت زیر ارائه می‌شوند:

$$r_1 = k_{(R\text{-}1)}[CO_2][MDEA] - k_{-(R\text{-}1)}[MDEAH^+][HCO_3^-] \quad (۱۵)$$

$$r_2 = k_{(R\text{-}2)}[CO_2][PZ] - k_{-(R\text{-}2)}[PZCOO^-][H^+] \quad (۱۶)$$

$$r_3 = k_{(R\text{-}3)}[CO_2][PZCOO^-] - k_{-(R\text{-}2)}[PZ(COO)_2^{2-}][H^+] \quad (۱۷)$$

$$r_4 = k_{(R\text{-}4)}[OH^-][CO_2] - k_{-(R\text{-}4)}[HCO_3^-] \quad (۱۸)$$

در حالت تعادل،معادلات سرعت را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$r_1=(k_{(R-1)}[MDEA])([CO_2]-[CO_2]_e)=k_1([CO_2]-[CO_2]_e) \quad (۱۹)$$

$$r_2=(k_{(R-2)}[PZ])([CO_2]-[CO_2]_e)=k_2([CO_2]-[CO_2]_e) \quad (۲۰)$$

$$r_3=(k_{(R-3)}[PZCOO^-])([CO_2]-[CO_2]_e)=k_3([CO_2]-[CO_2]_e) \quad (۲۱)$$

$$r_4=(k_{(R-4)}[OH^-])([CO_2]-[CO_2]_e)=k_4([CO_2]-[CO_2]_e) \quad (۲۲)$$

سرعت نهایی برابر با مجموع چهار سرعت بالاست:(۲۳)

$$r_{total}=r_1+r_2+r_3+r_4=(k_1+k_2+k_3+k_4)([CO_2]-[CO_2]_e)=k([CO_2]-[CO_2]_e)$$

جدول ۱- مقادیر ثابت‌های تعادلی و سینتیکی

Parameter	Expression
K_W (kmol^2 m^{-6})	$\log(K_W)=\frac{-5839.5}{T}-22.4773\log T+61.2062$
k_{R-1} (m^3 kmol^{-1}s^{-1})	$k_{R-1}=1.34\times10^9\exp(\frac{-5771}{T})$
K_{R-1}	$Ln(K_{R-1})=291.4893-\frac{1.0117\times10^4}{T}-44.3145\,LnT$
k_{R-2} (m^3 kmol^{-1}s^{-1})	$k_{R-2}=6.42\times10^{10}\exp(\frac{-4430.3}{T})$
K_{R-2}	$Ln(K_{R-2})=-29.31+\frac{5615}{T}$
k_{R-3} (m^3 kmol^{-1}s^{-1})	$k_{R-3}=2.06\times10^{10}\exp(\frac{-2744.1}{T})$
K_{R-3}	$Ln(K_{R-2})=-30.78+\frac{5615}{T}$
k_{R-4} (m^3 kmol^{-1}s^{-1})	$\log(k_{R-4})=13.635-\frac{2895}{T}$
K_{R-4} (m^3 kmol^{-1})	$\log(K_{R-4}K_W)=179.648+0.019244T-67.341\log T-\frac{7495.441}{T}$
k_{MEA}	$k_{MEA}=5.127\times10^8\exp(\frac{-3373.8}{T})$
k_{DEA}	$k_{DEA}=1.24\times10^6\exp(\frac{-1701}{T})$
K_{TEA}	$k_{TEA}=1.01\times10^7\exp(\frac{-4415}{T})$

۱-۲-موازنه ماده:

معادلات موازنه جرم در فاز گاز و مایع به صورت روابط زیر ارائه می‌گردند:

$$\frac{dG}{dz}=-(N_{CO_2}+N_{H_2O})a_v \quad (۲۴)$$

$$\frac{dL}{dz}=-N_{H_2O}a_v \quad (۲۵)$$

$$\frac{dy_{CO_2}}{dz}=\frac{[N_{H_2O}y_{CO_2}+N_{CO_2}(1-y_{CO_2})]a_v}{G} \quad (۲۶)$$

۱-۳-موازنه انرژی:

معادلات موازنه انرژی در فاز گاز و مایع به صورت روابط زیر ارائه می‌گردند:

$$\frac{dT_g}{dz}=\frac{(N_{CO_2}+N_{H_2O})\,aT_g}{G}-\frac{(N_{CO_2}C_{P_{CO_2}}T_L+N_{H_2O}C_{P_{H_2O}})a_vT_g}{GC_{P_G}}-\frac{h_g a_v(T_g-T_L)}{GC_{P_G}} \qquad (۲۷)$$

$$\frac{dT_L}{dz}=\frac{N_{H_2O}\,aT_L}{L}-\frac{(N_{CO_2}C_{P_{CO_2}}+N_{H_2O}C_{P_{H_2O}})a_vT_g}{LC_{PL}}-\frac{h_g a_v(T_g-T_L)}{LC_{P_L}}-\frac{(N_{CO_2}\Delta H_{CO_2}+N_{H_2O}\Delta H_{H_2O})a_v}{LC_{P_L}} \qquad (۲۸)$$

۱-۴- ضریب انتقال جرم:

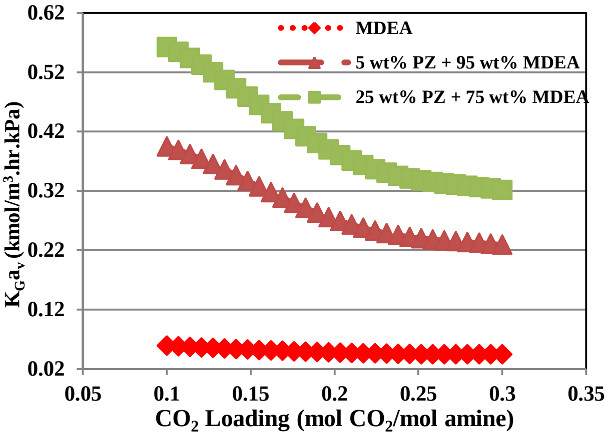
در این پژوهش ضریب کلی انتقال جرم در برج آکنده به صورت زیر محاسبه شده است:

$$K_G a_v=\frac{G}{P(y_{CO_2,G}-y^*_{CO_2})}\frac{dy_{CO_2}}{dz} \qquad (۲۹)$$

$$K_G a_v=\frac{G}{Py_{CO_2,G}}\frac{dy_{CO_2}}{dz} \qquad (۳۰)$$

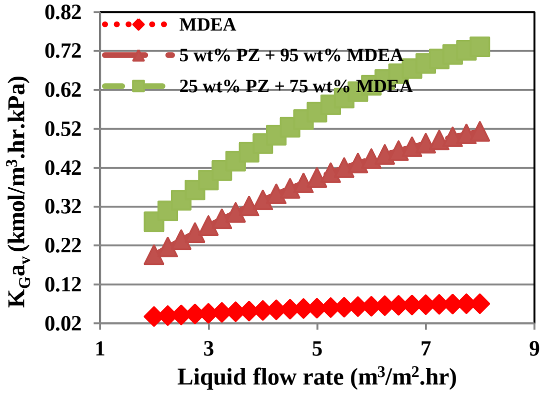
نتایج و بحث

طبق شکل ۲ با افزایش بارگیری گاز CO_2 ضریب کلی انتقال جرم کاهش می‌یابد و همان طور که در نمودار مشخص است در مورد تمام حلال‌های مخلوط شده به جز MDEA ، این حالت صدق می‌کند. افزودن PZ به حلال MDEA به عنوان جاذب، ضریب کلی انتقال جرم را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد.

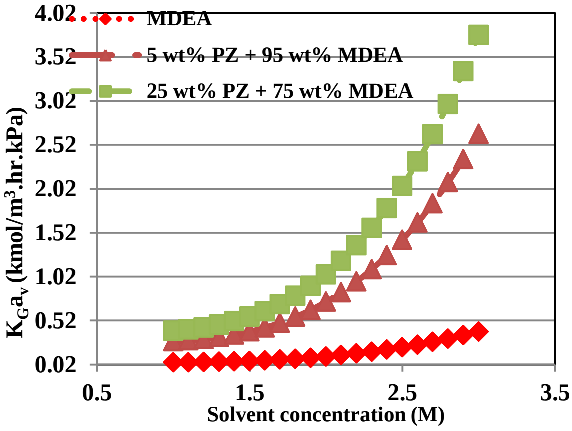


شکل ۲-بررسی اثر بارگیری گاز CO_2 در عملکرد جذب این گاز

در شکل۳مشاهده می‌شود افزایش میزان جریان مایع، باعث افزایش مقدار مولکول‌های آمینی آزاد می‌شود و در نتیجه ضریب انتقال جرم مایع افزایش می‌یابد. افزایش حجم جریان مایع سبب بهبود در جذب CO_2 و اثر جابه‌جایی در عملیات انتقال جرم می‌شود. همان طور که شکل۳مشاهده می‌شودبالا-ترین میزان K_Ga_V مربوط به حلال مخلوط MDEA و PZ می-باشد و با افزودن PZ، ضریب انتقال جرم افزایش می‌یابد. همچنین برای جذب بهتر CO_2 سرعت جریان مایع باید کاهش شود.

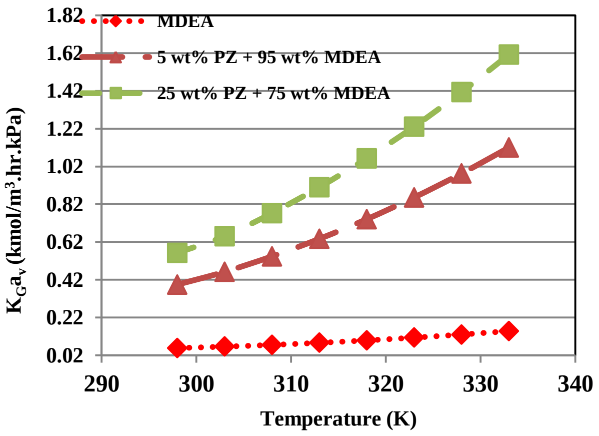


شکل۳ -بررسی اثر میزان جریان مایع بر روی ضریب کلی انتقال جرم

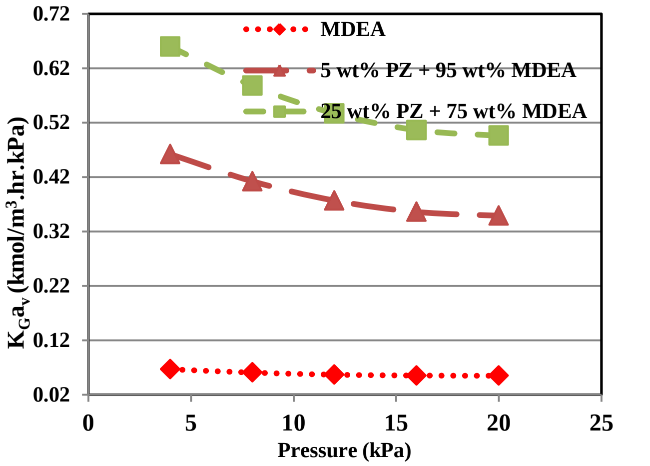


شکل٤-بررسی اثر غلظت حلال بر روی ضریب کلی انتقال جرم

شکل۴ نشان می‌دهد که K_Ga_v با افزایش غلظت جاذب، افزایش می‌یابد و این افزایش غلظت جاذب منجر به افزایش سرعت واکنش CO_2 و جاذب و همچنین افزایش انتقال جرم CO_2 می-شود. اثر غلظت جاذب بر روی ضریب کلی انتقال جرم در حلال‌های مخلوط MDEA+PZ خیلی بیشتر از MDEA تنها می‌باشد. نتایج ارائه شده در شکل ۵ نشان می‌دهد با افزایش دما، سرعت واکنش محلول‌های آمینی با گاز CO_2 بیشتر شده و در نتیجهK_Ga_v نیز بیشتر می‌شود و با افزودن PZ این مقدار نیز بیشتر هم می‌شود.



شکل۵- بررسی اثر دما بر روی ضریب کلی انتقال جرم:



شکل٦- بررسی اثر فشار جزیی بر روی ضریب کلی انتقال جرم

همانگونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود با افزایش فشار جزیی CO_2 مقدارK_Ga_v کاهش می‌یابد تا به مقدار ثابتی برسدزیرا جذب CO_2در حلال‌هایآمینی بوسیله‌ی مقاومت فاز مایع کنترل می‌شود. با افزایش فشار جزیی CO_2، نیروی محرکه انتقال جرم نیز افزایش یافته که این امر باعث کاهش K_Ga_v می‌شود.

نتیجه‌گیری

طبق نتایج حاصل از مدلسازی فرآیند، با افزودن حلال PZبه حلال MDEA،مقدار جذب CO_2 افزایش پیدا کرد و ضریب کلی انتقال جرم با افزایش غلظت حلال و دمای محلول و سرعت جریان مایع افزایش پیدا می کند. اما ضریب کلی انتقال جرم با افزایش فشار جزیی و بارگیری گاز CO_2 کاهش پیدا می کند. با توجه به سرعت انتقال جرم بالا، ظرفیت جذب بالا، ویسکوزیته‌ی کم حلال، مخلوط MDEA+PZ به عنوان یک حلال مناسب برای جذب گاز CO_2 معرفی می‌شود.

منابع

[1] Ozkutlu,M.; Orhan, O. Y.; Ersan, H. Y.; Alper, E. ChemEng Process: Process Intensification 2016, 101, 50–55.

[2] Siavashi, F.; Saidi, M.; Rahimpour, M. R. J PowerSources 2014, 267, 104–116.

[5] Nwaoha, C.; Saiwan, C.; Tontiwachwuthikul, P.; Supap,T.; Rongwong,W.; Idem, R.; Al-Marri,M. J.; Benamor,A. J Nat Gas SciEng 2016, 33, 742–750.

[6]Tan, L. S.; Shariff, A.M.; Tay,W. H.; Lau, K. K.; Halim,H. N. A. J Nat Gas SciEng 2016, 28, 737–745.

[3] Ramezani, R.; Mazinani, S.; Di Felice, R.;Darvishmanesh, S.; Van der Bruggen, B. IntJGreenhouseGas Control 2017, 62, 61–68.

[4] Zhu, D.; Fang, M.; Lv, Z.; Wang, Z.; Luo, Z. EnergyFuels 2012, 26, 147–153.

Determination of the mass transfer coefficient of CO_2 Absorption into Piperazine activated aqueous N-Methyldiethanolamine(MDEA) solution

Fatemeh Amiri Mazrai[1]**,** Majid Saidi[1,2]*

1- School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

2- School of Chemistry, College of Alborz, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract:

In this study, a comprehensive two-dimensional mathematical model is developed to investigate the CO_2 absorption into piperazine (PZ)-activated aqueous N-metheyldiethanolamine (MDEA) solvent in structured packed bed column by taking into account mass transfer resistance and chemical reactions. The effects of amine concentration, liquid temperature, initial CO_2 partial pressure, liquid flow rate and CO_2 loading on themass transfer performance have been evaluated in terms of overall mass transfer coefficient (K_Ga_v). Furthermore the performance of different MDEA+PZ blended solutions on separation process have been evaluated. The results indicate that adding small amounts of PZ as a promoter to MDEA solvents improves significantly the absorption rate. The modelling results illustrate that the K_Ga_v enhances with increasing the solvent concentration, liquid temperature and liquid flow rate, but reduces with increasing the CO_2 loading and initial CO_2 partial pressure.

Keywords: Absorption; Modeling; Mass transfer.

*Corresponding author: majid.saidi@ut.ac.ir

بهبود کیفیت زیست سوخت انیسول طی فرآیند هیدرودی‌اکسیژناسیون کاتالیستی

پانته‌آ مرادی، مجید سعیدی*

دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

*در این پژوهش به بررسی فرآیند ارتقا هیدرودی‌اکسیژناسیون کاتالیستی انیسول مشتق شده از لیگنین در حضور کاتالیزور Pt/Al_2O_3 در دمای ۶۷۳K و فشار ۱۴bar در راکتور لوله‌ای با بستر ثابت در حضور گاز هیدروژن به عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها وسرعت فضایی ۳g anisole/g catalyst*h پرداخته‌ایم. طی این فرایند ابتدا طی واکنش هیدروژن‌کافت، انیسول به فنول تبدیل می‌شود. سپس مشتقات فنولی شامل ۲-متیل فنول، ۴،۲-دی متیل فنول، ۲،۳،۵،۶-تترا متیل فنول طی فرآیندهای ترانس آلکیلاسیون و آلکیلاسیون تولید می‌شوند. بنزن نیز طی واکنش هیدرودی اکسیژناسیون تولید می‌شود. همچنین هگزا متیل بنزن به روش‌های آلکیلاسیون و هیدرودی‌اکسیژناسیون تشکیل می‌شود.*

کلمات کلیدی : انیسول، ارتقا کاتالیستی، لیگنین، هیدرودی‌اکسیژناسیون.

مقدمه

لیگنین موجود در توده‌ی زیستی لیگنوسلولز، پلیمر بی‌شکل فنولی می‌باشد که از مونومرهای آروماتیک حاوی ترکیبات غیراشباع اکسیژن‌دار تشکیل شده است[1]. توده‌ی زیستی لیگنوسلولز به عنوان منبع مهمی برای تولید زیست سوخت‌ها می‌باشد که شامل سلولز، همی‌سلولز و لیگنین است[2-5].

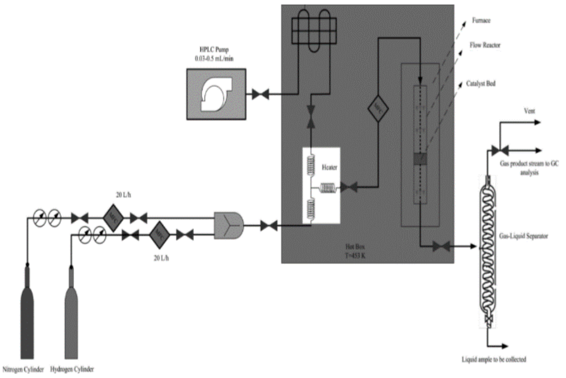
انیسول مشتق شده از لیگنین به دلیل عدم حضور گروه‌های سولفیدی در ساختار و عدم انتشار گازهای مضرزیست‌محیطی در اثر سوختن و هم‌چنین تجزیه‌پذیری زیستی و غیرسمی بودن به دلیل مشتق‌شدن از منبع زیستی به عنوان زیست‌سوخت مورد استفاده قرار می گیرد. در دهه‌های اخیر زیست‌سوخت‌ها به دلیل کم‌بها بودن و در دسترس بودن توده‌ی زیستی‌ای که از آن تولید می‌شوند در مقایسه با سوخت‌های فسیلی که به سرعت منبع تولید آن‌هادر حال تمام شدن می‌باشد و قیمت بالاتری نیز دارند به عنوان یک منبع سوختی قابل جایگزین پاک و ارزان شناخته شده‌اند. این زیست سوخت در شرایط سخت واکنش‌ها ویژگیهای نامطلوبی چون امتزاج ناپذیری در سوخت‌های فسیلی، ویسکوزیته‌ی بالا و ناپایداری حرارتی دارد. یکی از مشکلات این نوع از سوخت‌های زیستی، خاصیت خورندگی آنها به دلیل وجود گروه کربوکسیک در آنهاست که منجر به خورنده شدن این ترکیبات در دماهای بالا می‌شود[9-8]. در نتیجه به منظور بهبود خواص زیست‌سوخت‌ها ایجاد تغییراتی در ساختار مولکولی آنها ضروری است. [7-6]. این تغییرات در ساختار شامل تصفیه هیدروژنی در حضور کاتالیست می‌باشد که طی

* نویسنده مسئول: majid.saidi@ut.ac.ir

آن پیوندهای غیر اشباع $C_{aromatic}-O$ و پیوندهای $C_{methyl}-O$ از طریق هیدروژن‌کافت و هیدرودی‌اکسیژناسیون(HDO) می‌شکنند. کاتالیست‌های فعال این واکنش‌ها فلزهای نجیب، سولفید فلزی، فسفید فلزی، نیترید فلزی، کاربید فلزی و اکسید فلزی می باشد[10-11]. کاتالیست‌های دو فلزی نسبت به کاتالیست‌های تک فلزی، در این فرآیند فعال‌تر می‌باشند. هرکاتالیست به صورت انتخاب‌پذیر برای تولید محصولات مشخص عمل می‌کند که قطعا این انتخاب‌پذیری در کاتالیست‌های مختلف متفاوت می‌باشد. برای مثال کاتالیزور Pt انتخاب‌پذیری بیشتری برای تولید فنول دارد و آن را به عنوان محصول غالب تولید می‌کند.

بخش تجربی

واکنش‌ها در راکتور لوله‌ای با بستر ثابت انجام شد. انیسول در دمای اتاق از طریق پمپHPLC به درون راکتور تزریق شد و در محفظه‌ی تزریق (injector) گرم شد تا به طور کامل به فاز گاز تبدیل و آماده‌ی واکنش شود. دمای محفظه‌ی تزریقK ۴۵۳ و دمای راکتور K ۶۷۳ تنظیم شد. راکتور برای ماندن در شرایط همدما در آون قرار داده شد. پس از تبخیر کامل تمامی انیسول در محفظه تزریق، هیدروژن به عنوان واکنش‌دهنده دوم به همراه گاز حامل N_2 با انیسول تبخیر شده مخلوط و جهت انجام واکنش وارد راکتور شدند. تصویر راکتور استفاده شده در آزمایشات در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ –سیستم آزمایشگاهی

در کلیه آزمایش‌ها از کاتالیست $Pt/\gamma Al_2O_3$ یک درصد وزنی که از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شده بود، استفاده شد. پس از مخلوط کردن کاتالیست با ۲ گرم ذرات غیرمتخلخل و بی‌اثر α-Al_2O_3، تا دمای واکنش گرم شدند و ۲۰ دقیقه در این دما نگه داشته شدند و در ادامه مواد واکنش‌دهنده وارد راکتور شدند. در هر آزمایش، مقدار 2g کاتالیست تازه استفاده و مقدار سرعت فضایی وزنی (WHSV) ۳ g anisole/g catalyst.h و هر آزمایش ۶ ساعت به طول انجامید. برای شناسایی محصولات مایع از دستگاه کروموتوگرافی گازی مدل شیمادزو و بروکر استفاده شد و طیف‌های جرمی حاصله با طیف جرمی کتابخانه وایلی انطباق داده شد. استانداردهای استفاده شده برای طیف‌گیری ترکیبات از محصولات شرکت سیگما-آلدریچ بود. برای شناسایی ترکیبات، ابتدا محصولات با استون رقیق و سپس توسط دستگاه کروموتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

در این فرایند بنزن، فنول، ۲-متیل فنول، ۲،۶- دی متیل‌فنول، ۲،۴،۶- تری متیل فنول، ۲،۳،۵،۶ -تترا متیل فنول و هگزا متیل بنزن به عنوان محصولات اصلی تولید شدند و اورتوزایلن، پارا-زایلن، تولوئن، ۴-متیل فنول،۲،۳ -دی متیل فنول، ۲،۶-دی متیل انیسول، ۲،۳،۵-تری متیل فنول، ۳،۴،۵- تری متیل فنول،۲،۳،۴،۶-ترا متیل فنول، ۲،۴ -دی متیل فنول، سیکلو هگزان و متیل سیکلو هگزانون به عنوان محصولات فرعی شناسایی شدند. همچنین مقدار کمی متان، متانول و آب در آنالیز کروموتوگرافی گازی مشاهده شد. در این آزمایش هم‌چنین موازنه‌ی جرم بررسی شد. جرم ورودی انیسول را با دانستن میزان جریان حجمی و دانسیته‌ی آن محاسبه و جرم خروجی محصولات مایع تولید شده از اختلاف جرم کندانسور در ابتدا و انتهای واکنش محاسبه شد وبا استفاده از فشار بخار جزیی در

دمای کندانسور میزان بخار محاسبه شد. در تمامی آزمایش‌ها دبی ورودی انیسول ۰/۵ ml/min و جرم تجمع یافته 1g بود. با توجه به داده‌های محاسبه شده موازنه‌ی جرم با دقت ۵±۱۰۰٪ صحیح می‌باشد. اطلاعات مربوط به این آزمایش‌ها در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ – اطلاعات مربوط به موازنه جرم

آزمایش	زمان	جرم انیسول ورودی	جرم انیسول خروجی	جرم بخار	درصد موازنه جرم
۱	۱۲۰ min	۵۹/۷۰ g	۵۷/۵۶ g	۱/۶۱ g	۱۰۰/۸
۲		۵۹/۷۷ g	۵۷/۰۴ g	۱/۶۳ g	۹۹/۸
۳		۵۹/۷۰ g	۵۷/۷۶ g	۱/۵۹ g	۱۰۱/۱
۴	۱۸۰ min	۸/۹۶ g	۷/۴۸ g	۰/۲۲ g	۹۷/۱
۵		۸/۹۶ g	۷/۷۸ g	۰/۲۵ g	۱۰۰/۸
۶		۸/۹۶ g	۷/۶۵ g	۰/۲۴ g	۹۹/۲

درصد تبدیل انیسول وانتخاب‌پذیری آن برای تشکیل محصولات (که در روابط ۱ و۲ نحوه‌ی محاسبه‌ی آنها آورده‌شده‌است) در دمای ۶۷۳ K و فشار ۱۴ bar اندازه‌گیری شد.

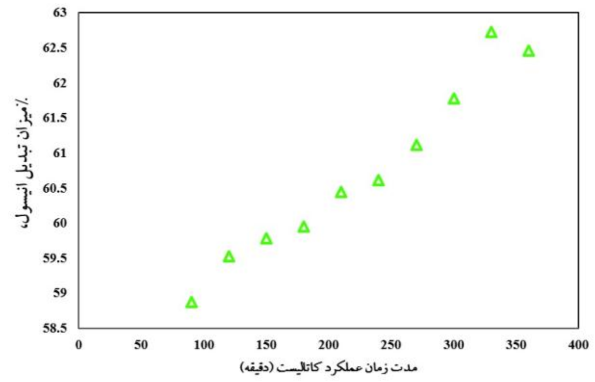
$$X_i = \frac{\text{مول‌های انیسول ورودی} - \text{مول‌های انیسول خروجی}}{\text{مول‌های انیسول ورودی}} \quad (۱)$$

$$S_i = \frac{\text{سرعت جریان مولی محصول } i}{\text{سرعت جریان مولی انیسول مصرف شده}} \quad (۲)$$

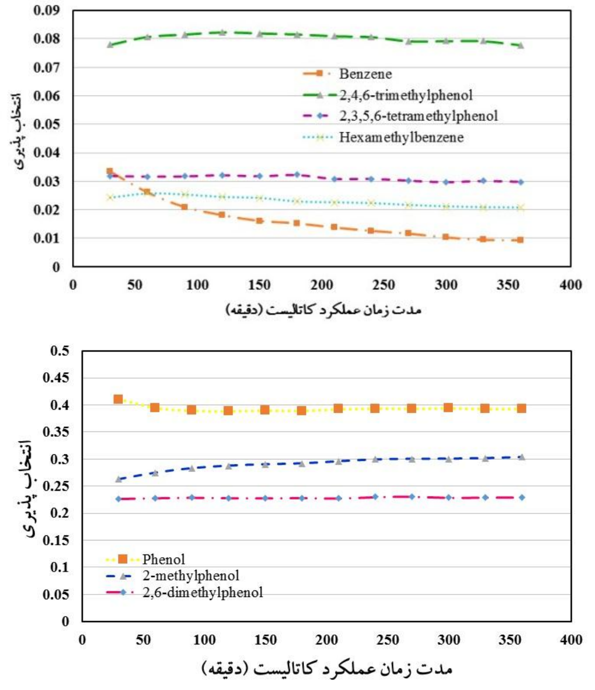
می‌توان درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری را به عنوان تابعی از مدت زمان عملکرد کاتالیست[۱] (TOS) بررسی کرد. شکل ۲ نشان دهنده‌ی درجه‌ی تبدیل بر حسب مدت زمان عملکرد کاتالیست (TOS) در فشار ۱۴bar و دمای ۶۷۳K می‌باشد و شکل ۳ و ۴ نمودار انتخاب‌پذیری را به عنوان تابعی از زمان در فشار ۱۴bar و دمای ۶۷۳K نشان می‌دهد. از اطلاعات اندازه‌گیری شده یافت می‌شود که غلظت مشتقات فنول با افزایش مدت زمان عملکرد کاتالیست تقریباً ثابت مانده است، اما غلظت بنزن و هگزامتیل-بنزن با افزایش زمان کاهش یافته است. در طی فرایند، غیر فعال شدن کاتالیست با سرعت کمی رخ می‌دهد که امکان نمونه-برداری برای بررسی تغییرات ایجاد شده در آن را فراهم میکند. در نتیجه می‌توان دریافت که غیر فعال شدن کاتالیست تاثیری بیشتری روی واکنش‌های هیدروژن‌کافت نسبت به واکنش ترانس‌آلکیلاسیون دارد. فنول به مقدار فراوان در زمان‌های متفاوت تولید شده است و انتخاب‌پذیری برای تشکیل محصولات ۲-متیل فنول، ۲،۶-دی متیل فنول، ۲،۴،۶-تری متیل فنول،۲،۳،۵،۶-تترا متیل فنول در مقایسه با انتخاب‌پذیری برای تشکیل محصولات بنزن و هگزا متیل بنزن بیشتر است. با توجه به داده‌های نمودارهای انتخاب‌پذیری بر حسب درجه تبدیل می-توان نتیجه‌گیری کرد که در این فرایند گزینش‌پذیری واکنش ترانس‌آلکیلاسیون، نسبت به انتخاب‌پذیری در واکنش‌هایی که در آنها تشکیل محصول با شکست پیوند C–O همراه است بیشتر است. هم‌چنین میتوان محصولات اولیه را تشخیص داد. به این منظور از نقاط اندازه‌گیری‌شده خطی عبور می‌دهیم و با توجه به معادله‌ی خط، محصولاتی که نمودار انتخاب‌پذیری-درجه تبدیل آنها تا درجه تبدیل صفر امتداد داده شوند و انتخاب‌پذیری آنها مخالف صفر باشد ، محصولات اولیه می-باشند. با توجه به نتایج حاصل، بنزن، فنول و ۲-متیل فنول محصولات اولیه و ۲,۶-دی متیل فنول ۲,۴,۶-تری متیل فنول ۲,۳,۵,۶- تترا متیل فنول و هگزامتیل فنول محصولات اولیه می-باشند. .(شکل‌های ۵ و ۶ و۷ نشان‌دهنده‌ی نمودار انتخاب‌پذیری بر حسب درجه تبدیل می‌باشد.). برای مشخص کردن سرعت اولیه تشکیل محصولات نمودارهای درجه تبدیل انیسول به هر محصول، بر حسب عکس سرعت فضایی آنها ترسیم و بهترین خط از بین داده‌ها عبور داده شد . شیب این خط سرعت اولیه‌ی

---
[۱] TOS: Time on strean

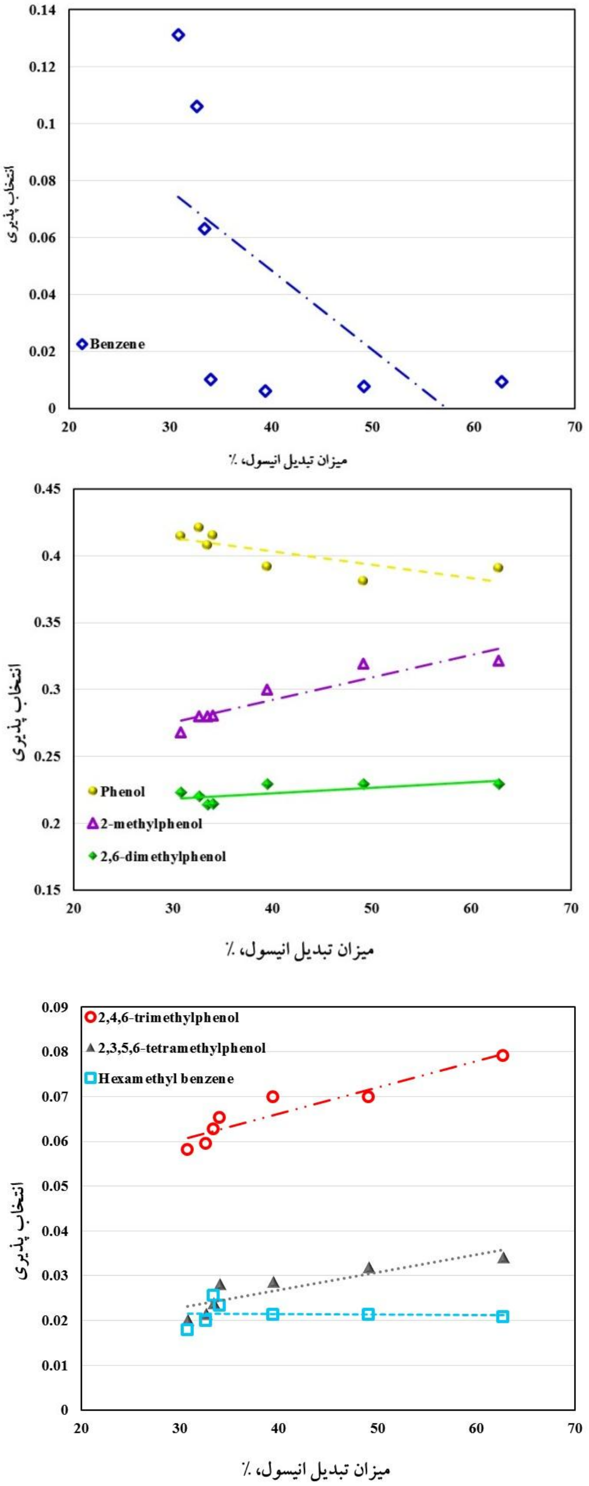
واکنش را نشان می‌دهد. جدول ۲ نشان دهنده‌ی تمامی سرعت-های تشکیل محصولات در فشار ۱۴bar و دمای ۶۷۳K می-باشد.



شکل ۲ -نمودار درصد تبدیل انیسول بر حسب مدت زمان عملکرد کاتالیست



شکل ۳ و٤ - نمودار گزینش پذیری بر حسب مدت زمان عملکرد کاتالیست



شکل ٥ و ٦و ٧-نمودارهای گزینش پذیری بر حسب درصد تبدیل انیسول

جدول ۲- نشان دهنده‌ی سرعت اولیه تشکیل محصولات

سرعت (mol.g^{-1} of catalyst.h^{-1})	محصول
$۲/۹۲\times۱۰^{-۳}$	فنول
$۲/۷۵\times۱۰^{-۳}$	هگزا متیل بنزن
$۳/۴۱\times۱۰^{-۳}$	۲-متیل فنول
$۹/۱۳\times۱۰^{-۳}$	۲،۴،۶-تری متیل فنول
$۶/۰۱\times۱۰^{-۳}$	۲،۳،۵،۶-تترا متیل فنول
$۱/۹۲\times۱۰^{-۳}$	۲،۶-دی متیل فنول

نتیجه‌گیری:

در این مقاله به بررسی تبدیل انیسول مشتق‌شده از لیگنین پرداختیم. فنول به عنوان محصول غالب و اصلی تشکیل شد و سایر محصولات اولیه طی واکنش‌های ترانس‌آلکیلاسیون و هیدرودی‌اکسیژناسیون تشکیل شدند.با افزایش زمان عملکرد کاتالیست میزان تولید محصولاتی که طی واکنش هیدروژن-کافت تولید شدند کاهش یافت و سایر محصولات غلظت ثابتی پیدا کردند که نشان‌دهنده‌ی تاثیر کمتر فعالیت کاتالیست بر واکنش‌های ترانس‌آلکیلاسیون می‌باشد. انتخاب‌پذیری برای محصولات واکنش ترانس‌آلکیلاسیون بیشتر از محصولات سایر واکنش‌ها مانند واکنش‌هایی که طی آنها پیوند C–O می‌شکند، می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (شماره پروژه ۹۵۸۲۱۳۸۳) تقدیر و تشکر می‌نماید.

منابع

[**1**] Saidi, M.; Samimi, F.; Karimipourfard, D.; Nimmanwudipong, T.; Gates, B. C.; Rahimpour, M. R., Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. Energy Environ. Sci. **2014**, 7 (1), 103− 129.

[2] Runnebaum, R.; Nimmanwudipong, T.; Block, D.; Gates, B., Catalytic conversion of Anisole: Evidence of Oxygen removal in reactions with Hydrogen. Catal. Lett. **2011**, 141 (6), 817−820.

[3] Biradar,C.H.; Subramanian,K.A.; Dastidar, M. G.,Production and fuel quality upgrading of pyrolytic bio-oil from Jatropha Crurcas de-oiled seed cake. Fuel .**2014**, 119,۸۹–۸۱

[4] Xiu, Sh.;Shahbazi, A., Bio-oil production and upgrading research: A review. Renewable Sustainable Energy Rev. **2012**, 16 (7), 4406−4414.

[5] Majhi, A.; Sharma, Y. K.; Bal, R.; Behera, B.; Kumar, J., Upgrading of bio-diesel over PdO/Al_2O_3 catalyst fraction. Fuel. **2013**, 107,131-137.

[6] Oasmaa, A.; Czernik, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis OilsState of the Art for the End Users. Energy Fuels 1999, 13 (4), 914− 921.

[7] Zmierczak, WW. ; Miller, J. D., Process for catalytic conversion of lignin to liquid bio-fuels and novel bio-fuels. U.S. Patent 20,080,050,792; **2008.**

[8] Yang, Y.; Ochoa-Hernández, C.; de la Pẽna O'Shea,V.A.; Pizarro, P.; Coronado, J. M.; Serrano, D.P., Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalyst. Appl. Catal., B. **2014**, 145,91−100.

[9] Bertero, M.; de la Puente, G.; Serdan, S. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. Fuel .**2014**, 119, 81−89.

[10] Azadi, P.; Farnood, R . ; Meier,E., Preparation of multiwalled carbon nanotube- supported nickel catalysts using incipient wetness method. J. Phys. Chem. A 114 .**2010**, 3962–3968.

[11] Chang, J.; Danutha , T.; Dewiyanti, S.; Wang, C.; Borgna, A., Hydrodeoxygenation of guaiacol

over carbon-supported metal catalysts. Chem Cat Chem 5 .**2013**, 3041–3049.

Upgrading of Anisole through catalytic hydrodeoxygenation process

Pantea Moradi*, *Majid Saidi*
School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract*:*

In this research catalytic hydrodeoxygenation process of lignin-derived anisole, with H_2 as another reactant, in presence of Pt/Al_2O_3 as catalyst at 673K and 14bar, with weight hourly space velocity of 3 (g anisole/g catalyst×h) was studied in a fixed-bed tubular reactor. Through this process anisole firstly hydrogenated to phenol. Then, 2-methyl phenol, 2,4-di methyl phenol, 2,3,5,6-tetra methyl phenol were derived from phenol via alkylation and trans-alkylation reactions. Benzene was formed via hydrodeoxygenation (HDO). Also, phenol converted to hexamethyl benzene by alkylation and HDO reactions.

Keywords: Anisole, Catalyticl upgrading, Lignin, Hydrodeoxygenation

*Corresponding author: Dr. Majid Saidi (majid.saidi@ut.ac.ir)

بهینه سازی شرایط جداسازی اسکاندیم در محیط سولفاتی توسط رزین تبادل یونی با بکارگیری روش تاگوچی

حمید حاج‌محمدی[1*]،عبدالحمید جعفری[1]، محمود اسکندری نسب[2]

۱- ایران ،کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان ،دانشکده فنی و مهندسی ،گروه مهندسی مواد و متالورژی
۲- ایران ،کرمان ،دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده صنعت و معدن زرند، گروه مهندسی معدن

چکیده

روش تبادل یونی جهت جذب اسکاندیم از محیطهای سولفاتی تهیه شده از مواد با خلوص آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. از روش آرایه‌های متعامد تاگوچی جهت تعیین شرایط بهینه جذب اسکاندیم استفاده شد. مطابق نتایج بدست آمده، شرایط بهینه برای جذب اسکاندیم در محیط سولفاتی توسط رزین کاتیونی Purolite C100 در غلظت اسید سولفوریک ۰/۱ گرم بر لیتر و غلظت اسکاندیم ۲ گرم بر لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بدست آمد. از نرم افزار Visual Minteq برای مطالعه نوع و غلظت گونه های یونی اسکاندیم جهت بررسی علت جذب بالای اسکاندیم توسط رزینهای کاتیونی استفاده گردید. نتایج شبیه‌سازی نرم‌افزار فوق نشان می‌دهد که گونه‌های یونی اسکاندیم غالبا گونه‌های کاتیونی می‌باشد که با داده‌های تجربی مطابقت دارد.

واژه های کلیدی: *اسکاندیم؛ رزین تبادل یونی؛ شبیه‌سازی؛ جداسازی؛ جذب*

مقدمه

اسکاندیم یکی از عناصر نادر خاکی می باشد که در الکترولیتهای جامد، سوپر هادی‌های دمای بالا، کریستال‌های مورد استفاده در تولید لیزر و ساخت هواپیما استفاده می شود ودارای قیمت بسیار بالایی می باشد. [۱-۲] روش‌های استفاده شده برای جداسازی عناصر نادر خاکی براساس جداسازی تبادل یونی و استخراج با حلال هستند. استخراج فلزات با عیار کم از محلول آبی توسط فرآیند رزین تبادل یونی مناسب مزیت بیشتری نسبت به سیستم استخراج مایع-مایع دارد. علت این امر سطح زیاد ستون جاذب و سهولت عملیاتی شدن آن می باشد [۳-۴].

مطالعات استخراج اسکاندیم عمدتا روی منابعی مانند محلول لیچ اورانیم، گل قرمز در فرایند تولید آلومینیم، پسمانده های تنگستن، نیکل و زیرکنیم تمرکز دارند اما تا کنون هیچ پژوهشی در مورد استخراج فلز اسکاندیم از محلول لیچ مس گزارش نشده است و این در حالی است که محلول لیچ مس مجتمع مس سرچشمه دارای حدود ۳ میلی‌گرم عنصر گرانبهای اسکاندیم می‌باشد که مقدار آن حدود ۳ برابر محلول لیچ اورانیم

* نویسنده مسئول: Hajmohamadihamid@gmail.com

[۵-۷]است. به همین دلیل در این تحقیق، شرایط بهینه جذب اسکاندیم در یک محیط سولفاتی حاوی این عنصر توسط روش آرایه‌های متعامد تاگوچی مورد بررسی مقدماتی قرار گرفت همچنین از نرم افزار Visual Minteq version 3.1 برای محاسبه نوع و غلظت گونه‌های یونی اسکاندیم در محلول استفاده شد .

بخش تجربی

تعدادی از رزین های تجاری مورد استفاده و در دسترس مطابق با خواص ارائه شده در جدول ۱ تهیه گردید. عنصراسکاندیم شامل اسکاندیم نیترات($Sc(NO_3)_3.xH_2O$) با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت SIGMA-ALDRICH تهیه شد و برای تهیه محلول های آزمایشی مورد استفاده قرار گرفت. از سولفوریک اسید با خلوص ۹۵-۹۷ درصد محصول شرکت Merck در ساخت محلول‌ها استفاده گردید.

جدول ۱- مشخصات رزینهای تعویض یونی

Ion exchange resin	Resin type	Ionic form	Maximum temperature limit (°C)
Purolite C100	Strong cation	Na+	۱۲۰
Auchlite C20	Strong cation	Na+	۱۲۰
Purolite A400	Strong anion	Cl-	۱۰۰

جهت انجام آزمایشات جذب اسکاندیم در حالت ناپیوسته، ۰/۱ گرم از رزین خشک با ۵۰ میلی‌لیتر محلول شبیه سازی شده در یک شیکر با زمان 24 ساعت و در دماهای مختلف قرار گرفت. محلول‌های شبیه سازی شده شامل مقادیر ۲ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اسکاندیم با غلظت متفاوت اسید سولفوریک بود.

آزمایشات جذب اسکاندیم با استفاده از روش تاگوچی، که یک روش حل مسئله برای بهبود کارایی، بازده و میزان تولید فرایند است، طراحی و اجرا شدند. آزمایشات جذب توسط انواع مختلف رزین، غلظت مختلف سولفوریک اسید، غلظت مختلف اسکاندیم و دمای محلول مطابق جدول (۲) انجام شدند.

در پایان هر آزمایش فاز آبی در آزمایش های جذب برای تعیین عیار اسکاندیم مورد تجزیه عنصری با دستگاه آنالیز عنصری نشری(ICP-OES) قرار گرفت. در حالت کلی از تفاضل مقدار یون های موجود در محلول، قبل از تبادل یونی و محلول بعد از آن، میزان جذب توسط رزین محاسبه و مقدار ضریب توزیع (D) به صورت زیر محاسبه شد :

$$D = \frac{C_a}{C_e} \qquad (۱)$$

که در آن Ca وCe به ترتیب غلظت تعادلی اسکاندیم در جاذب و غلظت تعادلی اسکاندیم در فاز آبی می‌باشد.

در این مقاله از نرم افزار Visual Minteq version 3.1 برای محاسبه نوع و غلظت گونه‌های یونی اسکاندیم در محلول استفاده شد محققین از این نرم افزار برای مطالعه نوع و غلظت گونه های یونی در بررسی رفتار لیچ عناصر جذب عناصر توسط زئولیت جذب عناصر توسط رزین و استخراج عناصر توسط استخراج حلالی استفاده کرده اند. [۸-۱۳].

نتایج و بحث

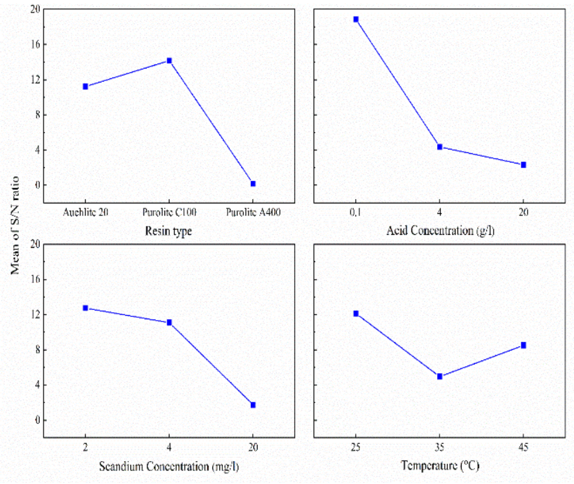
با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی، رفتار جذب اسکاندیم از محیط اسید سولفوریک در فرایند جذب توسط رزین به صورت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. سطوح ترکیب آزمایش ها و نسبت S/N برای درصد جذب اسکاندیم در جدول ۲ نشان داده شده اند.

جدول ۲- طرح آزمایش آرایه‌های متعامد تاگوچی L9 و مقدار درصد جذب و ضریب توزیع اسکاندیم

Test No	Parameters				Results
	Resin type	Acid Concentration (g/l)	Scandium Concentration (mg/l)	Temperature (°C)	Distribution coefficient
۱	Auchlite C20	۰/۱	۲	۲۵	۳۲/۳۳
۲	Auchlite C20	۴	۴	۳۵	۹
۳	Auchlite C20	۲۰	۲۰	۴۵	۱/۲
۴	Purolite C100	۰/۱	۴	۴۵	۲۴/۱۲
۵	Purolite C100	۴	۲۰	۲۵	۳/۹
۶	Purolite C100	۲۰	۲	۳۵	۵/۶۸
۷	Purolite A400	۰/۱	۲۰	۳۵	۰/۱۷
۸	Purolite A400	۴	۲	۴۵	۰/۲۲
۹	Purolite A400	۲۰	۴	۲۵	۰/۱۶
Optimal	Purolite C100	۰/۱	۲	۲۵	۳۹

در شکل ۱ مشاهده می شود بالاترین میزان جذب اسکاندیم توسط رزین Purolite C100 انجام می شود و ترکیب بهینه فاز آبی نیز شامل فاز آبی با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر اسید سولفوریک و غلظت اسکاندیم۲ گرم بر لیتر با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

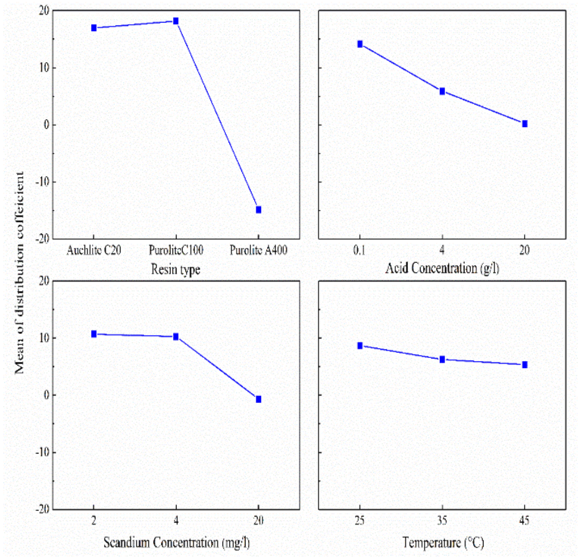
با توجه به اینکه هیچ یک از آزمایشات حاوی تمامی عوامل و سطوح بهینه انتخاب شده نمی‌باشد لذا با هدف بالا بردن دقت کار، یک آزمایش با عوامل و سطوح بهینه انجام شد که نتایج روش طراحی آزمایش تاگوچی را به خوبی تأئید می کند(جدول ۲).



شکل۱- نمودار S/N برای ضریب توزیع در فرایند جذب اسکاندیم توسط رزین.

همانطور که از شکل ۱ مشاهده می شود نوع رزین مهمترین پارامتر موثر بر جذب اسکاندیم می باشد و سایر پارامترها به ترتیب اهمیت شامل غلظت اسید، غلظت اولیه اسکاندیم در فاز آبی و دما می باشد. شکل ۲ نشان می دهد که مقدار جذب

اسکاندیم برای رزین های کاتیونی قوی یعنیPuroliteC100 و Auchlite C20 بیشتر از رزین آنیونی قوی Purolite A400 می‌باشد.



شکل۲- نمودار ضریب توزیع متوسط جذب اسکاندیم.

اسکاندیم در محیطهای سولفاتی عمدتا تشکیل گونه کاتیونی $ScSO^{4+}$ می‌دهد[۷و۱۴]، جدول ۳ نوع و درصد گونه‌های یونی اسکاندیم تشکیل شده را در محیط آزمایشات ۱ تا ۹ با استفاده از محاسبات نرم‌افزار Visual Minteq را نشان می دهد، شخص است اسکاندیم در شرایط آزمایش ۱ تا ۹ دارای ۳ گونه کاتیونی و یک گونه آنیونی با غلظت های مختلف می‌باشد که در کل مجموع گونه های کاتیونی در همه آزمایشات بالاتر از گونه آنیونی می باشد و گونه کاتیونی غالب در همه آزمایشات ScSO4+ می‌باشد و این علت جذب بالای اسکاندیم توسط رزین های کاتیونی نسبت به رزین آنیونی می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رفت و در شکل ۲ مشخص است ضریب توزیع اسکاندیم با افزایش غلظت اسکاندیم اولیه در فاز آبی کاهش می‌یابد زیرا مقدار ضریب توزیع در محلول های رقیق زیاد و در محلول های غلیظ کم می باشد [۱۵].

جدول ۳- شبیه‌سازی نوع و درصد گونه‌های یونی اسکاندیم تشکیل شده در محیط آزمایشات ۱ تا ۹ با استفاده از نرم‌افزار Visual Minteq

Test No	$Sc(SO4)^{2-}$ %	$ScOH^{+2}$%	$ScSO^{4+}$%	$Sc+^{3}$%
۱	۱/۵	۰/۳	۸۵/۲	۱۳/۱۰۱
۲	۱۳/۱	۰	۸۲/۲	۴/۵۴۷
۳	۱۷/۶	۰	۷۶/۶	۵/۷۶۸
۴	۲/۵	۰/۸	۸۹/۴	۷/۱۸۶
۵	۱۱/۴	۰	۸۲/۶	۵/۸۷۸
۶	۱۷	۰	۷۶/۵	۶/۳۵۰
۷	۱/۲	۰/۶	۸۴/۲	۱۳/۷۶
۸	۱۴/۳	۰	۸۱/۹	۳/۷۲۵
۹	۱۶	۰	۷۶/۷	۷/۳۶

نتیجه‌گیری

در فرآیند جذب اسکاندیم از محیط‌های سولفاتی، تأثیر نوع رزین، غلظت اسید سولفوریک، غلظت اولیه اسکاندیم در فاز آبی و دما فاز آبی بر میزان جذب اسکاندیم توسط روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب بهینه عوامل و سطوح ارائه شده به وسیله روش تاگوچی برای جذب اسکاندیم از محیط سولفاتی عبارت است از استفاده از رزین Purolite C100 در محیط آبی با غلظت اسیدسولفوریک ۴ گرم بر لیتر، غلظت اسکاندیم ۲ گرم بر لیتر و دمای فاز آبی ۲۵°C. بررسی نتایج فوق با نتایج مدل سازی با نرم افزار Visual Minteq هم‌خوانی دارد. نرم افزار Visual Minteq تشکیل گونه‌های یونی کاتیونی $ScOH^{+2}$، $ScSO^{4+}$ و Sc^{+3} را در محیط سولفاتی شبه سازی شده متناظر با محلول لیچ مس را نشان داد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله مراتب سپاس و تشکر خود را از ریاست محترم تحقیقات هیدرومتالورژی شرکت ملی صنایع مس ایران(سرچشمه) خانم مهندس ترابی و همچنین دیگر پرسنل این واحد که شرایط لازم جهت انجام پژوهش فوق را فراهم نمودند می‌نماییم.

منابع

[1] Ross, J. and J. Rosenbaum, *Reconnaissance of scandium sources and recovery of scandium from uranium mill solutions*. Vol. 6064. 1962: US Dept. of Interior, Bureau of Mines.

[2] Van Nguyen, N., et al. *Recovery of Scandium from chloride media using the novel ion exchange resin*. in *Proceedings of the World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering. Barcelona, Spain*. 2015.

[3] Faris, J. and J. Warton, *Anion Exchange Resin Separation of the Rare Earths, Yttrium, and Scandium in Nitric Acid-Methanol Mixtures.* Analytical Chemistry, 1962. **34**(9): p. 1077-1080.

[4] Page, M.J., K. Soldenhoff, and M.D. Ogden, *Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery.* Hydrometallurgy, 2017. **169**: p. 275-281.

[5] Hiskey, J.B. and R.G. Copp, *Recovery of yttrium and neodymium from copper pregnant leach solutions by solvent extraction.* Hydrometallurgy, 2018. **177**: p. 21-26.

[6] Nebeker, N. and J.B. Hiskey, *Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange.* Hydrometallurgy, 2012. **125**: p. 64-68.

[7] Smirnov, A.L., et al., *Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017. **312**(2): p. 277-283.

[8] Bachmann, R., et al., *Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil.* Separation and Purification Technology, 2010. **75**(3): p. 303-309.

[9] Fernandez-Olmo, I., J. Fernandez, and A. Irabien, *Purification of dilute hydrofluoric acid by commercial ion exchange resins.* Separation and Purification Technology, 2007. **56**(1): p. 118-125.

[10] Fernández-Olmo, I., et al., *Removal of Arsenic (III), Chromium (III) and Iron (III) traces from hydrofluoric acid solutions by specialty anion exchangers.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009. **27**(5-6): p. 727-744.

[11] Merrikhpour, H. and M. Jalali, *Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite.* Clean Technologies and Environmental Policy, 2013. **15**(2): p. 303-316.

[12] Van Nguyen, N., et al., *Enhancing the adsorption of chromium (VI) from the acidic chloride media using solvent impregnated resin (SIR).* Chemical engineering journal, 2013. **219**: p. 174-182.

[13] ZHANG, Y., J. JIANG, and C. Maozhe, *MINTEQ modeling for evaluating the leaching behavior of heavy metals in MSWI fly ash.* Journal of Environmental Sciences, 2008. **20**(11): p. 1398-1402.

[14] Rychkov, V.N., et al., *Deactivation of the scandium concentrate recovered from uranium leach liquors.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016. **310**(3): p. 1247-1253.

[15] Habashi, F., *A textbook of hydrometallurgy*. 1999: Métallurgie Extractive.

Optimization of the scandium separation from sulfate environment through ion exchange technique

H. Hajmohammadi [1*], A. H. Jafari [1], M. Eskandari Nasab[2]

1. *Department of Metallurgy and Materials Science, Shahid Bahonar University of Kerman,kerman, Iran*
2. *Faculty of Mineral Processing Engineering, Zarand College, Bahonar University, P.O. Box 14579-73869, Kerman 7616914111, Iran*

Abstract*:*

The ion exchange method was used to assess the absorption of sulfate media from laboratory grade materials. Taguchi method wase employed for determining the optimum conditions for scandium adsorption. results show that optimum conditions for scandium adsorption from sulfate were obtained by Purolite C100 cationic resin in 0.1 g/l sulfuric acid and scandium concentration of 2 g/l at 25 °C. Visual Minteq software was used to assertion the various possible cation types and the effect of concentration of scandium ion species on scandium adsorption by cationic resins. The simulation results of the above software show that Scandium ion species are often cationic species that is consistent with experimental data.

Keywords: Scandium; Ion exchange resin; Simulation; Separation; Absorption

*Corresponding author: Hajmohamadihamid@gmail.com

بررسی ایزوترم، سینیتیک و ترمودینامیک جذب اسکاندیم در محیط سولفاتی به وسیله رزین Purolite C100

حمید حاج‌محمدی[1*]،عبدالحمید جعفری[1]، محمود اسکندری نسب[2]
۱- ایران ،کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان ،دانشکده فنی و مهندسی ،گروه مهندسی مواد و متالورژی
۲- ایران ،کرمان ،دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده صنعت و معدن زرند، گروه مهندسی معدن

چکیده

در این پژوهش با استفاده از مدل های ایزوترم، سنتیکی و ترمودینامیکی جذب یون های اسکاندیم از محلول های سینتتیک توسط رزین کاتیونی Purolite C100 به منظور پی بردن مکانیزم استخراج این عنصر گرانبها از محلول سولفاتی لیچ مس مجتمع مس سرچشمه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ضریب همبستگی (R^2) برای ایزوترم تک جزیی ، مدل ایزوترم فروندلیچ موفقیت آمیز بود. علاوه بر این، بررسی داده های سینیتیکی با مکانیزم های مختلف نشان داد که داده ها به خوبی با معادله مرتبه شبه درجه دوم مطابقت دارند و مکانیزم جذب اسکاندیم بر روی رزین پرولا یت دو مرحله ای می باشد. ارزیابی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که جذب اسکاندیم با افزایش دما کاهش می یابد لذا دمای محیط محلول لیچ مس بسیار مناسب جهت جذب و استخراج اسکاندیم می باشد.

واژه های کلیدی: *اسکاندیم ؛ مکانیزم جذب ؛ ایزوترم جذب ؛ سینیتیک؛ ترمودینامیک*

مقدمه

اسکاندیم یکی از عناصر بسیار گرانبها است که جز عناصر نادر خاکی می باشد[۱-۲] هم اکنون استخراج عناصر نادر و نادر خاکی مانند رنیم ، ایتریم و نئودیمیوم از محلول سولفاتی لیچ مس مورد توجه بسیاری از محققین می باشد[۶-۳].

محققین متعدد بازیابی اسکاندیم یا دیگر عناصر نادر خاکی را از محیطهای مختلف مخصوصا محیطهای سولفاتی با استفاده از رزین اسیدی قوی من‌جمله Purolite C100 بررسی کرده و نشان داده اند که این نوع رزین توانایی جذب اسکاندیم، ایتریم، لانتانیدها، آلومینم و آهن را دارد اما در مورد مدلهای جذب، سینیتیک و ترمودینامیک جذب Sc بر روی این نوع رزین تا کنون بحثی نشده است. ایزوترمهای جذب برای تشریح چگونگی واکنش یونها و مولکولهای ماده جذب شونده با سایتهای موجود در سطح جاذب در دمای ثابت بکار می روند و پارامترهای تعادل پیش بینی می کنند که چگونه جاذب و ماده جذب شده اینترکشن دارند.مطالعات مدل های جذب می تواند در درک فرایند جذب ، بهینه سازی سیستم های جذب و[۷] حتی در محاسبه ظرفیت جذب کمک کننده باشد[۷].

* نویسنده مسئول: Hajmohamadihamid@gmail.com

مطالعه سینتیک و ترمودینامیک جذب جهت طراحی یک سیستم جذب بسیار مناسب است آنالیز پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی مانند ضریب نفوذ، انرژی و آنتروپی اکتیواسیون و تغییر انرژی آزاد برای درک مکانیزم، تعیین مراحل نرخ نفوذ، قوانین نرخ و سهولت فرایند تبادل یونی ضروری می باشد[۸]. در این تحقیق مکانیسم جذب Sc توسط رزین Purolite C100 به منظور پی بردن مکانیزم استخراج این عنصر گرانبها از محلول سولفاتی لیچ مس مجتمع مس سرچشمه مورد بررسی قرار گرفت

بخش تجربی

در این تحقیق رزین تعویض یونی تجاری Purolite C100 تهیه گردید. اسکاندیم شامل اسکاندیم نیترات($Sc(NO_3)3.xH_2O$) با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت SIGMA-ALDRICH تهیه شد و برای تهیه محلول های آزمایشی مورد استفاده قرار گرفت. از سولفوریک اسید با خلوص ۹۷-۹۵ درصد محصول شرکت Merck در ساخت محلول‌ها استفاده گردید. به منظور انجام آزمایشات تعادلی از شیکر لرزان ساخت شرکت Kuhner مدل ISF-1-W استفاده شد و برای تعیین غلظت عناصر از دستگاه آنالیز عنصری نشری(ICP-OES) محصول شرکت Varian مدل ICP-OES 735 ساخت کشور استرالیا استفاده گردید. جهت انجام آزمایشات جذب اسکاندیم در حالت ناپیوسته، ۰/۱ گرم از رزین خشک با ۵۰ میلی‌لیتر محلول سینتتیک با pH=۱/۵ در یک شیکر با زمان ۲۴ ساعت قرار گرفت.

مقدار درصد جذب را می توان از رابطه ۱ محاسبه کرد :

$$\text{Adsorption}(\%)=\frac{C_0-C_e}{C_0}\times 100 \qquad (۱)$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب، غلظت اولیه و تعادلی اسکاندیم در فاز آبی است.

آزمایشهای ایزوترمی تک جزئی اسکاندیم با غلظت ۱۵۰ تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. به منظور تعیین و بررسی مدل ایزوترم حاکم بر فرآیند جذب، داده های تعادلی بدست آمده با استفاده از فرم خطی چهار معادله کاربردی Langmuir، Freundlich، Temkin و Dubinin–adushkevich آنالیز گردید.

آزمون های سینتیک با فواصل نمونه برداری مختلف در ۴ دمای ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ درجه کلوین انجام شد. مدلسازی سینتیکی داده های بدست آمده در سیستم ناپیوسته با فرم خطی معادلات؛ Pseudo-first-order, Pseudo-second-order, Elovich, Intraparticle diffusion انجام شد.

آزمون های ترمودینامیک در ۴ دمای ۲۹۸، ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ درجه کلوین برای رزین انجام شد.

نتایج و بحث

ثابتهای مربوط به ایزوترم جذب هر مدل بعد از محاسبه درجدول ۱ مشخص می باشد.
همانطور که نتایج نشان می دهد مقادیر بالای R^2 روی مدل فرندلیچ نشان می دهد مدل فروندلیچ بهترین مدل جذب برای تشریح جذب اسکاندیم از محلول های آبی است.

جدول ۱- ثابتهای ایزوترم مدلهای مختلف جذب برای اسکاندیم روی رزین پرولایت

Resin type	Constants	
Langmuir	q_{max} (mg/g)	98.03
	K_l(L mg^{-1})	8.503
	R^2	0.9027
Freundlich	K_f((mg/g)/(mg/l)$^{1/n}$)	46.05
	n	6.65
	R^2	0.9945
Temkin	A(L mg^{-1})	7.91
	b(J mol^{-1})	197.431
	R^2	0.9831
Dubinin – Radushkevich (D-R)	q_m(mg/g)	12.375
	β(mo^2 kJ^{-2})	$2*10^{-8}$
	E(kJ/mol)	5
	R^2	0.8484

در این مدل زمانیکه مقدارn در بازه ۱ تا ۱۰ قرار داشته باشد فرآیند جذب در کلاس مطلوب طبقه بندی می شود .هرچه مقدارn بیشتر باشد نشان دهنده ناهمگونی سطح جاذب برای یک عنصر می باشد[۷].

با توجه به داده های جدول ۲ مقدارn بیشتر از یک و کمتر از ۱۰ می باشد که این نشانگر مطلوب بودن فرآیند و همچنین جذب آسان عناصر اسکاندیم از محلول می باشد.

مدل لانگمور از بهترین مدلهای ایزوترمی برای تشریح جذب یک گونه از محلولهای آبی می باشد در این مدل فرض بر این است که هیچ فعل و انفعالی بین یونهای موجود وجود نداشته و به علت توزیع یکنواخت سطوح فعال بر روی جاذب، جذب به صورت تک لایه ای انجام می شود[۹].

در جدول ۲ داده های استخراجی مدل لانگمور نشان می دهد که حداکثر ظرفیت تک لایه ای رزین پرولایت برای اسکاندیم ۹۸/۰۳ mg/g می باشد.

مدل D-R از دیگر معادلات ایزوترمی می باشد که در حالت کلی جهت تشریح مکانیزم جذب استفاده می شود مقدار ثابت E از این مدل می تواند در تعیین فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیند بکار رود. این مقدار نمایانگر میزان میانگین انرژی لازم برای حذف مولکولهای گونه جذب شده از روی سطح جاذب می باشد زمانیکه مقدار ثابت E کمتر از ۸ kj/mol باشد فرآیند یک فرآیند فیزیکی و زمانیکه در بازه kj/mol ۱۶-۸ باشد یک فرآیند شیمیایی می باشد[۷]. همانطور که در جدول ۲ دیده می شود این مقدار کمتر از ۸ است که نشان دهنده نقش غالب جذب از نوع فیزیکی در فرآیند جذب می باشد.

نتایج و پارامترهای محاسبه شده سینیتیکی از برازش داده ها در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که از مقدار ضریب همبستگی مدلها (R^2) مشخص است بهترین برازش، بر روی مدل سینتیک جذب شبه درجه دو می باشد.

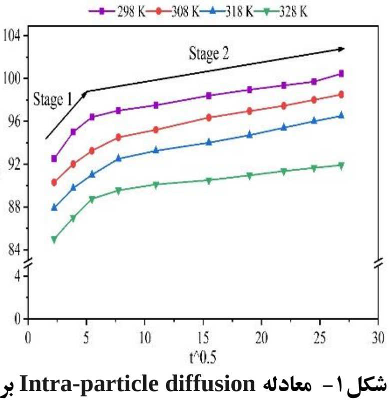
علاوه بر این، بر اساس مقایسه ظرفیت جذب برای مقادیر تجربی و محاسبه شده، می توان نتیجه گرفت که بین آنها اختلاف قابل توجهی وجود ندارد.

تعیین مکانیزم و مرحله کنترل کننده و یا محدود کننده فرآیند تبادل یونی و همچنین تعداد مراحل جذب معمولاً از طریق مدل Intraparticle diffusion انجام می شود. ثابت های سرعت جذب یونهای اسکاندیم مطابق با این مدل در شکل۱نشان داده شده است که شیب هر قسمت سرعت آن را تعیین می کند[۷]طبق این مدل جذب یون روی جاذب طبق دو یا سه مرحله انجام می شود که شامل مرحله اول؛ انتقال یونها ازمحلول به فیلم مایع اطراف جاذب، مرحله دوم؛ رسیدن یونها از فیلم به سطح جاذب و مرحله سوم نفوذ آنها از سطح به سایت های داخلی رزین می باشد البته گاهی اوقات مرحله دو و سه در هم

ادغام شده یعنی جذب طی دو مرحله انجام می شود [۷] همانطور که از شکل ۱ دیده می شود، جذب یونهای اسکاندیم توسط رزین پرولایت تنها در دو مرحله می شود و مرحله نفوذ یونهای اسکاندیم از سطح به داخل و جذب توسط گروه های داخلی (مرحله سوم) به علت ساختار ژلاتینی رزین به نوعی با مرحله دوم تلفیق و تقریباً در یک مرحله ضعیف انجام می شود.

جدول ۲ - پارامترهای سنتیکی جذب اسکاندیم روی رزین پرولایت

Model		Pseudo first-order			Pseudo second-order			Elovich			Intraparticle diffusion	
	q_e (exp)	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	α	β	R^2	K_i	R^2
T (K)	$mg\ g^{-1}$	$mg\ g^{-1}$	h^{-1}		$mg\ g^{-1}$	$mg\ g^{-1}\ h^{-1}$		$mg\ g^{-1}\ h^{-1}$	$mg\ g^{-1}$		$mg\ g^{-1}\ h^{-0.5}$	
298	101.02	6.48	0.0032	0.920	101.01	0.0033	0.999	246.87	0.697	0.973	0.243	0.879
308	99	7.09	0.0036	0.972	99.01	0.0032	1	243.06	0.620	0.996	0.277	0.924
318	97.5	7.44	0.0029	0.968	97.088	0.0028	0.999	231.63	0.595	0.991	0.289	0.922
328	92	5	0.0052	0.952	91.74	0.0055	1	181.71	0.798	0.962	0.204	0.800



شکل۱- معادله Intra-particle diffusion برای جذب اسکاندیم روی رزین پرولایت در دماهای مختلف.

جدول ۳ ثابتهای ترمودینامیکی مربوط به جذب اسکاندیم را نشان می دهد.

علامت منفی(ΔH°)در فرآیند تبادل یون توسط رزین نشانگر این است که در نتیجه جذب ، سیستم به محیط انرژی می دهد و بنابراین واکنش گرمازا است[۷] با توجه به تغییرات (ΔG°) ، برای رزین پرولایت مشاهده می شود که با افزایش دما، فرآیند جذب منجر به افزایش انرژی آزاد گیبس می شود که این تایید کننده این است که با افزایش دما جذب کاهش یافته لذا در دماهای پایینتر جذب مطلوب تر است.

جدول ۳ - پارامترهای ترمودینامیکی جذب اسکاندیم روی رزین پرولایت

System	Δ H (kJ/mol)	Δ S (J mol^{-1} K^{-1})	Δ G(kJ/mol)			
			T = 298 K	*T* = 308 K	*T* = 318 K	*T* = 328 K
Single	-5.57	-15.96	-1.1	-0.95	-0.8	-0.65

نتیجه‌گیری

مکانیزم جذب اسکاندیم بر روی Purolite H100 توسط مدلسازی ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار گرفت.

جذب عنصر اسکاندیم به خوبی از مدل فرندلیچ پیروی می کند و مقدارn نشان داد که فرآیند جذب برای عنصر اسکاندیم در کلاس مطلوب طبقه بندی می شود . مطالعات داده های سینتیکی نشان داد جذب یونهای اسکاندیم از مدل جذب شبه درجه دو با R^2 حدود ۰/۹۹۹ پیروی می کند. در مرحله تعیین مکانیزم فرآیند توسط مدل نفوذ بین ذره ای ، مشخص شد جذب یونهای اسکاندیم توسط رزین پرولایت تنها در دو مرحله انجام می شود و مرحله نفوذ یونهای اسکاندیم از سطح به داخل و جذب توسط گروه های داخلی (مرحله سوم) به علت ساختار ژلاتینی رزین به نوعی با مرحله دوم تلفیق و تقریباً در یک مرحله ضعیف انجام می شود. علامت منفی (ΔH°) در فرآیند تبادل یون توسط رزین نشانگر این است که در نتیجه جذب ، سیستم به محیط انرژی می دهد و بنابراین واکنش گرمازا است. با توجه به تغییرات (ΔG°) ، برای رزین پرولایت مشاهده می شود که با افزایش دما، فرآیند جذب منجر به افزایش انرژی آزاد گیبس می شود که این تایید کننده این است که با افزایش دما جذب کاهش یافته لذا در دماهای پایینتر جذب مطلوب تر است لذا دمای محیط محلول لیچ مس بسیار مناسب جهت جذب و استخراج اسکاندیم می باشد.

منابع

[1] Ochsenkühn-Petropulu, M., T. Lyberopulu, and G. Parissakis, *Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method.* Analytica Chimica Acta, 1995. **315**(1-2): p. 231-237.

[2] Wang, W. and C.Y. Cheng, *Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011. **86**(10): p. 1237-1246.

[3] Hiskey, J.B. and R.G. Copp, *Recovery of yttrium and neodymium from copper pregnant leach solutions by solvent extraction.* Hydrometallurgy, 2018. **177**: p. 21-26.

[4] Nebeker, N. and J.B. Hiskey, *Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange.* Hydrometallurgy, 2012. **125**: p. 64-68.

[5] Ross, J. and J. Rosenbaum, *Reconnaissance of scandium sources and recovery of scandium from uranium mill solutions.* Vol. 6064. 1962: US Dept. of Interior, Bureau of Mines.

[6] Smirnov, A.L., et al., *Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017. **312**(2): p. 277-283.

[7] Fathi, M.B., et al., *Equilibrium modeling in adsorption of Re and Mo ions from single and binary aqueous solutions on Dowex 21K resin.* Geosystem Engineering, 2018. **21**(2): p. 73-80.

[8] Khan, M.D.A., A. Akhtar, and S.A. Nabi, *Kinetics and thermodynamics of alkaline earth and heavy metal ion exchange under particle diffusion controlled phenomenon using polyaniline-sn (iv) iodophosphate nanocomposite.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(8): p. 2677-2685.

[9] Lou, Z., et al., *Contribution of tertiary amino groups to Re (VII) biosorption on modified corn stalk: Competitiveness and*

regularity. Bioresource technology, 2013. **133**: p. 546-554.

[10] Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, *Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics.* Chemical engineering journal, 2009. **153**(1-3): p. 1-8.

Investigation of isotherm, kinetics and thermodynamics of scandium adsorption in sulfate environment by Purolite C100 resin

H. Hajmohammadi [1*], A. H. Jafari [1], M. Eskandari Nasab[2]

1. *Department of Metallurgy and Materials Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman ,Iran*
2. *Faculty of Mineral Processing Engineering, Zarand College, Bahonar University, P.O. Box 14579-73869, Kerman 7616914111, Iran*

Abstract:

In this study adsorption of Scandium ions from single solutions by Purolite C100Na was studied experimentally and described by kinetic and thermodynamic modeling to find out the mechanism of extraction of this precious element from copper leach solution of Sarcheshme copper complex.. Considering coefficient of determination (R2) the model of Freundlich isotherm was found to be successful. Moreover, fitting the time-dependent data into different mechanisms showed that the data comply well with the pseudo-second order model. Furthermore, determined thermodynamic parameters indicate Sc absorption adversely affected by temperature Therefore, the temperature of the soluble medium of copper is very suitable for absorption and extraction of scandium.

Keywords Scandium; Absorption mechanism; Absorption isotherm; kinetics; thermodynamics

*Corresponding author: Hajmohamadihamid@gmail.com

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

اندازه گیری فلوئور در نمونه های کنسانتره مس با روش ذوب قلیایی و الکترود یون گزین فلوئور

هدایت دری جانی[*1]، زهرا محمدی[2]

۱- شرکت ملی صنایع مس ایران، آزمایشگاه ها، واحد تحقیقات آزمایشگاهی
۲- شرکت ملی صنایع مس ایران، آزمایشگاه ها، واحد ژئوشیمی

چکیده

مقادیر بالای فلوئور در کنسانتره مس می تواند منجر به خوردگی کوره ذوب مس فلش شود، بنابراین اندازه گیری این عنصر از اهمیت بالایی برخوردار است. به دلیل ماهیت بسیار خورنده فلوئور در دمای بالای کوره ذوب مس فلش دسترسی به یک روش اندازه گیری سریع و راحت، با نتایج با دقت و صحت قابل قبول از اهمیت بالایی برخوردار است. در این روش سعی شده است با استفاده از ذوب قلیایی و الکترود یون گزین؛ مقادیر مختلف فلوئور در نمونه های کنسانتره مس اندازه گیری و تعیین شود.

واژه های کلیدی: *فلوئور، کنسانتره مس، یون گزین، خوردگی*

مقدمه

ترکیب شیمیایی کنسانتره مس، ممکن است بر اقتصاد فرآیند تکمیلی فلز سرخ به خصوص مرحله ذوب در کوره فلش تأثیر مستقیم بگذارد. فلوئور از جمله موادی است که مقدار آن باید در کنسانتره مس تحت کنترل و پایش باشد. کنسانتره مس اغلب با فلوئور خورنده آلوده است، به همین دلیل غلظت فلوئور باید در فواصل منظم بررسی شود. تکنیک های آزمایشگاهی جاری با مشکلاتی مانند تهیه دستگاه های گران قیمت کروماتوگرافی، روش های پیچیده و سخت روبرو هستند. در این روش سعی شده است اندازه گیری فلوئور با دستگاه های ارزان قیمت و در دسترس به همراه دقت و صحت قابل قبول انجام گیرد.

بخش تجربی

آماده سازی کنسانتره مس

با استفاده از ترازوی تجزیه ای با دقت چهار رقم اعشار مقدار ۰.۵۰ گرم کنسانتره مس در کروزه نیکلی وزن شد. مقدار ۶.۰ گرم سود وزن کرده و به خوبی با کنسانتره مس مخلوط شد، تا زمانی که همگن شد. در ادامه با سود روی این مخلوط به خوبی پوشش داده شد. وزن بهینه سود برای تهیه مخلوط همگن ۶.۰ گرم می باشد. جهت حذف شدن رطوبت، کروزه به مدت نیم ساعت روی هیتر با دمای کمتر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. مناسبترین دما برای حذف رطوبت حداقل ۱۵۰ درجه سانتی گراد انتخاب شد. همچنین حداقل زمان بهینه حدود سی دقیقه تعیین شد.

* نویسنده مسئول : drijani_h@nicico.com

کروزه را به یک کوره با دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد انتقال داده و ۱۵ دقیقه صبر کرده، سپس کروزه را خارج نموده و فرصت داده تا به دمای اتاق برسد. انتخاب دماهای کمتر از ۷۰۰ درجه سانتی گراد منجر به خطای منفی شد. همچنین اگر مدت زمان ماند در کوره از ۱۵ دقیقه کمتر شود این خطا روی می دهد. نکته مهم در این قسمت این بود که برداشتن کروزه از درون کوره به گونه ای باشد که مذاب درون کروزه کمترین تلاطم را داشته باشد. وقتی کروزه به دمای اتاق رسید آن را به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری انتقال داده و با آب مقطر در حال جوش نمونه ذوب شده از کروزه به بشر انتقال داده شد. در مواردی که نمونه به خوبی از کروزه جدا نشد کروزه غوطه ور در محلول روی هیتر حرارت داده شد، ضمن اینکه روی بشر با یک شیشه ساعت پوشانده شده بود. اگر نمونه به صورت داغ با آب مقطر به درون بشر انتقال داده شود خطای منفی بزرگ روی می دهد. وقتی محلول خنک شد آن را به یک بالون حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و با آب مقطر به حجم رسانده شد، در ادامه بالون به خوبی تکان داده شد. محلول با کاغذ صافی باند آبی به آرامی صاف شد. (کاغذ صافی نبایستی با آب مقطر شسته شود.) استفاده از کاغذ صافی های دیگر منجر به خطای مثبت می شود. مقدار ۱۰.۰ میلی لیتر از محلول زیر صافی به یک بشر ۵۰ میلی لیتری انتقال داده شد. به محلول درون بشر مقدار ۱۵.۰ میلی لیتر محلول تری سدیم سیترات و یک قطره معرف فنول قرمز اضافه شد.

تنظیم pH محلول

محلول نیتریک اسید اضافه شد تا زمانی که محلول به رنگ زرد روشن در آمد.(pH محلول حدود ۵ تا ۶ باید باشد.) محلول سدیم هیدروکسید اضافه شد تا زمانی که محلول به رنگ قرمز روشن در آمد.(pH محلول حدود ۸ باید باشد.)pH بهینه برای این روش حدود ۸ انتخاب شد. در سایر pH ها خطای منفی و مثبت روی می دهد. مقدار ۵.۰ میلی لیتر تری اتانول آمین اضافه شد و محلول به یک بالون حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد.

آنالیز فلوئور با الکترود یون گزین

الکترود یون گزین فلوئور با استانداردهای مناسب کالیبره شد. مقدار ۲۵.۰ میلی لیتر از محلول آماده شده برداشته شد و با الکترود حساس به یون فلوئور، میزان فلوئور خوانده شد. با در نظر گرفتن مقادیر رقیق سازی شده و محاسبات ساده استوکیومتری درصد فلوئور موجود در کنسانتره مس محاسبه شد.

نتایج و بحث

اندازه گیری فلوئور در کنسانتره مس سرچشمه و میدوک با روش فوق مقدار فلوئور دو نمونه از کنسانتره مس سرچشمه و میدوک اندازه گیری شد. این اندازه گیری برای هر کدام از نمونه ها هفت بار تکرار شد. نتایج در جدول شماره ۱ آمده است. شود.

جدول ۱- مقادیر فلوئور در دو کنسانتره مس سرچشمه و میدوک

شماره آزمایش	مقادیر فلوئور بر حسب درصد	
	کنسانتره مس سرچشمه	کنسانتره مس میدوک
۱	۰.۰۳۵	۰.۰۱۷
۲	۰.۰۲۶	۰.۰۱۵
۳	۰.۰۳۵	۰.۰۱۶
۴	۰.۰۳۳	۰.۰۱۵

۰.۰۱۶	۰.۰۳۴	۵
۰.۰۱۶	۰.۰۳۵	۶
۰.۰۱۷	۰.۰۳۳	۷
۰.۰۱۶	۰.۰۳۳	میانگین
۰.۰۰۳۰	۰.۰۰۰۸	S

داده های جدول شماره یک دقت روش را تایید می کنند.

اندازه گیری فلوئور در نمونه های تهیه شده با محلول استاندارد فلوئور، محلول های حاصل از ذوب قلیایی نمونه های کنسانتره مس و آب مقطر در ادامه به کمک محلول های حاصل از ذوب قلیایی نمونه های کنسانتره مس و محلول های استاندارد فلوئور هفت نمونه با غلظت های مشخص از فلوئور تهیه شد و میزان یون فلوئور آن ها توسط الکترود حساس به یون فلوئور اندازه گیری شد. هدف از تهیه این محلول ها و اندازه گیری فلوئور آن ها اطمینان از داده های الکترود یون گزین فلوئور بود.

در این قسمت هفت بشر ۱۰۰ میلی لیتری برداشته شد. درون هر کدام از این بشرها مقادیر مشخصی از استانداردهای مختلف فلوئور، محلول های حاصل از ذوب قلیایی نمونه های کنسانتره مس و آب مقطر اضافه شد. مقدار فلوئور هر کدام از این بالون ها مشخص و معین است که با محاسبات استوکیومتری به دست می آید. در ادامه مقادیر فلوئور محلول درون این بالون ها با الکترود یون گزین اندازه گیری شد،که نتایج به دست آمده در جدول شماره ۲ آمده است.

نتایج جدول شماره ۲ نشان می دهد، الکترود یون گزین فلوئور به خوبی نسبت به فلوئور حساسیت دارد؛ چون نتایج فلوئور اضافه شده به استاندارد ها به خوبی با نتایج تئوری این نمونه ها همخوانی دارد.

جدول ۲- مقادیر فلوئور در نمونه های حاوی استاندارد فلوئور، محلول های حاصل از ذوب قلیایی نمونه های کنسانتره مس و آب مقطر

قدر مطلق درصد اختلاف نتایج تئوری و آزمایش	نتیجه آزمایش بر حسب درصد	نتیجه تئوری بر حسب درصد	حجم اضافه شده آب مقطر	حجم اضافه شده از محلول نهایی کنسانتره مس سرچشمه	حجم و غلظت استاندارد فلوئور		شماره آزمایش
					غلظت (ppm)	حجم (ml)	

1	50	2	50	0	1.09	1.08	0.92
2	2	100	25	73	2.04	2.05	0.49
3	25	10	25	50	2.54	2.55	0.39
4	10	20	50	40	2.09	2.08	0.48
5	5	5	25	70	0.29	0.29	0
6	20	5	25	55	1.04	1.05	0.96
7	10	۱۰	50	40	1.09	1.08	0.92

جدول ۳- مقادیر فلوئور در نمونه های حاوی کنسانتره مس و نمک FNH_4

شماره آزمایش	مقدار کنسانتره مس سرچشمه(گرم)	مقدار کنسانتره مس میدوک(گرم)	مقدار FNH4 خالص (گرم)	مقدار تئوری فلوئور محلول نهایی (ppm)	مقدار تجربی فلوئور محلول نهایی (ppm)	قدر مطلق درصد اختلاف نتایج تئوری و آزمایش
1	0.4006	-	0.0987	50.82	51.18	0.18
2	-	0.4025	0.0273	14.10	14.23	0.92
3	0.4288	-	0.0847	43.64	43.23	0.94
4	-	0.4931	0.0551	28.37	28.62	0.88
5	0.4722	-	0.0390	20.18	19.99	0.94
6	-	۰.۴۸۵۶	0.0837	43.06	42.67	0.91
7	0.4475	-	0.0652	33.63	33.94	0.92

اندازه گیری فلوئور در نمونه های متشکل از کنسانتره مس و یک نمک خالص مانند FNH_4 برای اطمینان از اینکه آیا مقداری از فلوئور موجود در کنسانتره مس در حرارت بالای کوره از بین نمی رود؛ و همچنین اطمینان از اینکه همه فلوئور موجود در نمونه جامد توسط این روش و الکترود یون گزین اندازه گیری می شود مقداری از یک نمک فلوئور دار مانند FNH_4 به نمونه کنسانتره مس اضافه و در نهایت فلوئور موجود در نمونه به روش فوق اندازه گیری شد. نتایج به دست آمده در جدول شماره ۳ آمده است.

نتیجه گیری

برای اندازه گیری فلوئور در نمونه های مختلف کنسانتره مس با توجه به ماهیت این نمونه ها که حاوی درصد بالایی از مس، آهن، سیلیس و گوگرد هستند بهترین و ساده ترین روش اندازه گیری با دقت قابل قبول و با حداقل تجهیزات دستگاهی روش فوق می باشد.

تقدیر و تشکر

در پایان از همه اساتید محترم و همکاران بزرگوار بخصوص جناب آقای مهندس سلیمانی که بر من منت گذاشته و مرا یاری رساندند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

منابع

[1] Vogel, A., Textbook Of Quantitative Inorganic Analysis. 1978

[2] Jankowski, K.; Jackowska, A.; Mrugalska, M., Direct spectrometric determination of total fluorine in geological materials by continuous powder introduction into helium microwave induced plasma, Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2007

[3] Egli, M.; Fitze, P.; Durrenberger, S., Spatio-temporal behaviour and mass balance of fluorine in forest soils near an aluminium smelting plant: short- and long-term aspects, Environmental Pollution. 2004

[4] Blanche. L., Determination of fluoride in silicate rocks without separation of aluminum using a specific ion electrode. Anal. Chem. 1970

[5] Ekstrand J., A micromethod for the determination of fluoride in blood plasma and saliva. Springer link. 1977

Main Measurement of fluorine in copper concentrate samples by alkaline melting and ion-fluorine electrode

Hedayat Darijani[a], Zahra Mohammadi[b]*
[a] *National Iranian Copper Industries Co. Laboratories, Laboratory Research Unit*
[b] *National Iranian Copper Industries Co. Laboratories, Geochemical Laboratory*

Abstract*:*

Time New Roman High concentrations of fluorine in copper concentrate can lead to corrosion of copper melting furnace,Therefore, the measurement of this element is very important.Because of the very corrosive nature of fluorine at high temperatures of copper melting furnace, access to a fast and convenient method of measurement is very important with the accuracy and accuracy of the results.In this method, it has been attempted to measure and determine various amounts of fluorine in copper concentrate samples using alkaline melting and ion electrodes.

Keywords:fluorine, copper concentrate, selective ion, corrosion

*Corresponding author: drijani_h@nicico.com

اندازه گیری هیدروژن پراکسید، گلوکز و زانتین براساس کمی لومینسانس رودامین B بهبود یافته توسط نانوکلاستر الیاژی طلا–مس

الهام مختارزاده[۱]، جعفر ابوالحسنی[۲*]، جواد حسن زاده[۳]
ایران ،تبریز ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، دانشکده شیمی

چکیده

در این کار، نانوکلاسترهای آلیاژی مس و طلا با استفاده از روشهای ساده هیدروترمال سنتز و با روشهای آنالیزی مختلف مورد شناسایی قرار گرفتند. سپس، خاصیت کاتالیزوری شبه پرکسیدازی این نانوکلاسترها با روشهای فلوئوریمتری مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوکلاسترهای آلیاژی حاوی نسبت Au/Cu برابر با ۵۰درصد و پایدار کننده پنی سیل آمین، فعالیت بالاتری نسبت به بقیه نانوکلاسترهای سنتز شده دارند. شبه پرکسیداز جدید برای اندازه‌گیری هیدروژن پراکسید بکار گرفته شد. حد تشخیص این روش nM ۰/۱۸ می باشد. این روش برای اندازه‌گیری سطح گلوکز و زانتین در نمونه های خون مورد استفاده قرار گرفت.

مقدمه

هیدروژن پراکسید در فرآیندهای شیمیایی، بیولوژیکی، دارویی، بالینی، محیط زیستی و غذایی وجود دارد و از زمان کشف آن (۱۸۱۸) به یک موضوع جالب برای تحقیق تبدیل شده است. زانتین (۳،۷-دی هیدروپورین-۲،۶-دیون)، یک باز پورین می-باشد که در بسیاری از بافت ها و مایعات بدن و سایر موجودات زنده بدن است علائم سمیت زانتین شامل لرزش، تهوع، عصبی بودن است [۱]. گلوکز یکی از فراوان‌ترین کربوهیدرات‌ها در حیوانات و گیاهان می‌باشد. مقدار بیشتر یا کمتر غلظت گلوکز از ۴/۴ تا ۶/۶ میلی مولار (۹۰ - ۸۰ میلی‌گرم در دسی لیتر) در خون انسان به ترتیب سبب بیماری‌های جدی هیپرگلیسمی و هیپوگلیسمی می گردد [۲]. بنابراین، بیماران باید از طریق کنترل شدید سطح قند خون، عوارض ناشی از بیماری را کاهش دهند . روش‌های تجزیه‌ای زیادی برای اندازه‌گیری هیدروژن پراکسید ، گلوکز و زانتین گسترش یافته است اشاره کرد [۳]. نورتابی شیمیایی نیز به دلیل حساسیت بالا، تنظیمات ساده، پاسخ دهی سریع و سیگنال‌های زمینه کم توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. اخیراً نانومواد متنوعی با خواص کاتالیزوری ردوکس قابل توجه به عنوان یک پیشنهاد جدید برای کاتالیز کردن واکنش‌های نورتابی شیمیایی، شدت نشر CL را افزایش می‌دهند. استفاده از سیستم CL لومینول-H_2O_2 کاتالیز شده توسط نانومواد مختلف به طور گسترده برای تشخیص مواد مختلف بیولوژیکی مانند H_2O_2 مورد استفاده قرار گرفته‌است [۴].

نویسنده مسئول: abolhasani@iaut.ac.ir

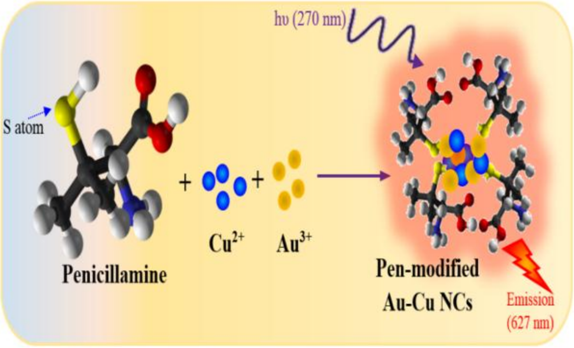
بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌ها

همه مواد شیمیایی و معرف‌های موزد استفاده از خلوص تجزیه-ای برخوردار بودند و بدون خالص سازی اضافی استفاده شدند. نیترات مس، سدیم هیدروکسید، ترفتالیک اسید، کلرو اریک اسید ($HAuCl_4$) و H_2O_2 (V/V) ۳۰٪ از شرکت مواد شیمیایی مرک (آلمان) خریداری شدند. هیدروژن پراکسیداز اکسیداز از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد. آب استفاده شده در محل آزمایش توسط سیستم میلی Q خالص شد. نمونه‌های سرم بالینی از بیمارستان تهیه شد.

سنتز نانوکلاسترهای مس

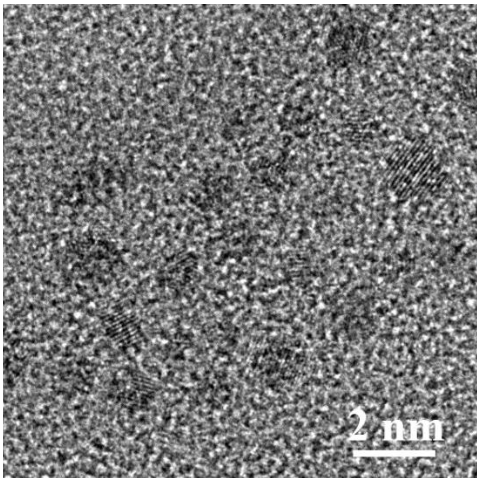
محلول پنی سیل آمین (۳۰ میلی مولار، ۹۰۰ میکرولیتر) با $HAuCl_4$ (۱۰ میلی مولار، ۵۰ میکرولیتر) با همزدن شدید مخلوط شد. سپس محلول اسید نیتریک (۰/۱ مولار ، ۵۰ میکرولیتر) حاوی ۵ میلی مولار $Cu(NO_3)_2$ به مخلوط اضافه شد. پس از مدت زمان ۱ دقیقه همزدن شدید، رنگ محلول از قهوه ای به سفید شیری تبدیل می شود که نشان دهنده تشکیل نانوکلاستر آلیاژیAuCu است. برای تهیه نانوآلیاژها با درصدهای مس مختلف، روش سنتز مشابهی استفاده شد ولی مقدار مس اضافه شده متفاوت بود. همچنین، نانوکلاسترهای خالص طلا و مس نیز طبق همین روش ولی در غیاب نیترات مس و یا محلول طلا سنتز گردید.



شکل ۱. تصویر شماتیک برای سنتز نانوکلاسترهای مس

نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر TEM نانوکلاسترهای بدست آمده توسط پایدار کننده پنی‌سیل‌آمین را نشان می‌دهد. این تصاویر تشکیل ذرات فوق العاده کوچک با اندازه تقریبی ۱-۳/۵ نانومتر را نشان میدهد. میانگین اندازه نانوذرات در حدود ۲/۱ نانومتر می‌باشد.

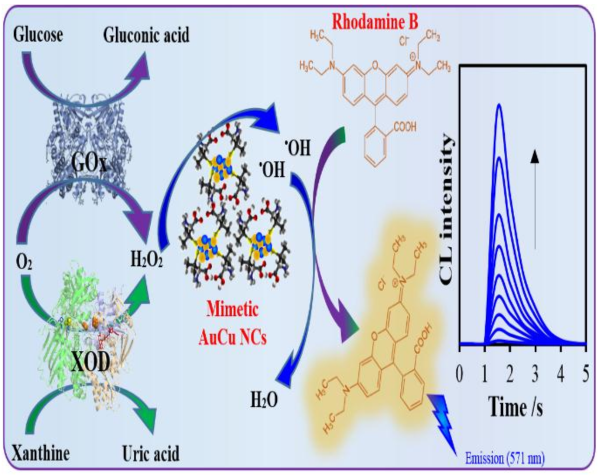


شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای نانوکلاسترهای سنتز شده.

اثر افزایشی نانوکلاسترهای آلیاژی مس و طلا در نشر کمی-لومینسانس ردامین B و کاربرد آن برای اندازه گیری هیدروژن پراکسید، گلوکز و زانتین

اثر شبه پرکسیدازی نانوکلاسترهای مس، طلا و نیز نانوکلاسترهای آلیاژی مس و طلا (AuCu) بر روی واکنش کمی‌لومینسانس ردامین H_2O_2-B بررسی شد. مشاهده شد که نانوکلاسترهای آلیاژی می‌توانند بطور موثری واکنش مربوطه را کاتالیز کرده و شذت نشر CL را بطور قابل توجهی افزایش دهند. این رفتار با نتایج بخش اول که توسط روشهای رنگ-سنجی و فلوئوریمتری به دیت آمد، تطابق کامل را دارد. مقایسه بین نانوکلاسترها با درصدهای مختلف مس و نیز نانوکلاسترها با

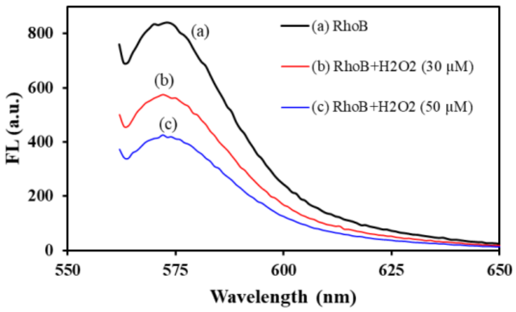
عومل پایدار کننده متفاوت انجام شد و مشاهده شد که نانوکلاسترهای آلیاژی با ۵۰٪ مس و پوشیده شده با Pen بهترین فعالیت را از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، مقایسه فعالیت کاتالیزوری نانوکلاسترها با نانوذرات طلا و مس با اندازه های مختلف نیز انجام شد که نتایج فعالیت فوق‌العاده بالای نانوکلاسترها را تایید کرد. از سیستم CL تقویت شده با نانوکلاسترهای ذکر شده در اندازه‌گیری استفاده گردید. خاصیت کاتالیزوریی بالای نانوکلاستر آلیاژی بکار گرفته شده موجب به دست آمدن حساسیت خیلی بالا در اندازه گیری H_2O_2 شد. حد تشخیص این روش ۰/۱۳ nM می باشد. از طرف دیگر، روش ارائه شده برای اندازه گیری بیومولکولهایی مثل گلوکز و زانتین بکارگرفته شد. گلوکز و زانتین در حضور اکسیژن محلول و توسط آنزیم‌های مخصوص گلوکز اکسیداز و زانتین اکسیداز، اکسید می شوند. یکی از محصولات این واکنش، H_2O_2 می باشد که می توان توسط روش ذکر شده مورد اندازه‌گیری قرار گیرد. غلظت H_2O_2 به دست آمده بصورت مستقیم به غلظت گلوکز و یا زانتین ربط داده می شود. این روش برای اندازه‌گیری سطح گلوکز و زانتین در نمونه های خون مورد استفاده قرار گرفت و نتایج بدست آمده با استفاده از نمونه استاندارد سرم منجمد مورد تایید قرار گرفت. شمای ۳ خلاصه کار انجام گرفته در این بخش را به تصویر می‌کشد.



شکل ۳. تصویر TEM برای نانوکلاسترهای آلیاژی Pen-AuCu NCs سنتز شده.

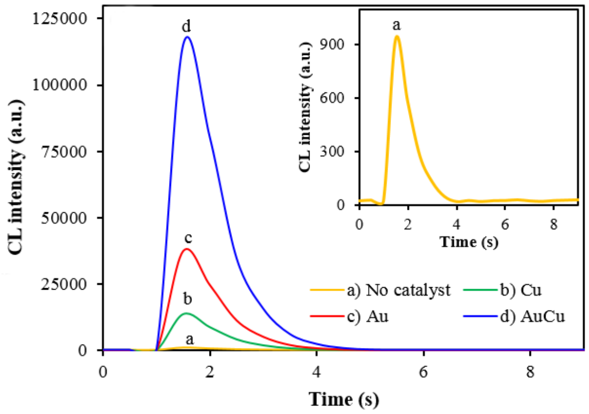
فعالیت کاتالیزوری نانوکلاسترهای آلیاژی طلا/مس در سیستم کمی‌لومینسانس

سیستم کمی‌لومینسانس بکار رفته برای مطالعه رفتار کاتالیزوری نانوکلاستر آلیاژی بر اساس واکنش ردامین B– H_2O_2 در محیط بازی می‌یاشد. این واکنش به تنهایی و در غیاب کاتالیزور منجر به تولید نشر CL خیلی ضعیفی می‌شود. نشر تولید شده را می‌توان به تفکیک مولکول‌های H_2O_2 به رادیکال-های رادیکال‌های فعال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) ربط داد که می-توانند مولکول‌های ردامین B را اکسید کنند شکل ۴.



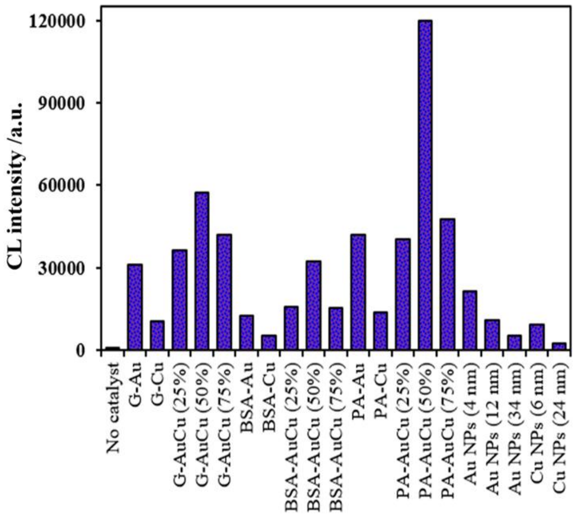
شکل ٤. طیف فلوئورسانس ردامین B در غیاب و حضور هیدروژن پراکسید.

در کار حاضر، سیستم مربوطه در حالت تزریق جریانی انجام گرفت و مشاهده شد که نانوکلاسترهای آلیاژی افزایش قابل توجهی در نشر CL را باعث می¬شوند. پروفیل زمانی نشر CL در شکل ۵ نمایش داده شده است.



شکل ۵. طیف جذبی محلول $TMB\text{-}H_2O_2$ در حضور کاتالیزورهای مختلف.

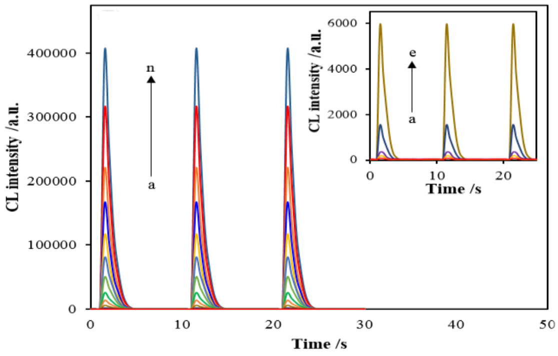
اثر نانوکلاسترهای آلیاژی با درصد مس متفاوت و عامل‌های پایدار کننده مختلف نیز در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نانوکلاستر AuCu با ۵۰ درصد مس و پوشیده شده با Pen اثر افزایشی شدیدتری نسبت به بقیه نانوکلاسترهای بررسی شده ایجاد کردند.



شکل ٦. شدت کمی‌لومینسانس ردامین B (۰/۳ mM) – H_2O_2 (۰/۵ μM) در حضور کاتالیزورهای مختلف

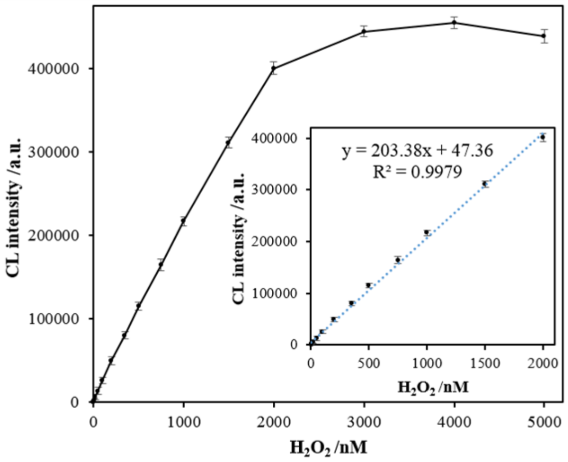
نمودار کالیبراسیون برای H_2O_2

برای رسم نمودار کالیبراسیون اندازه‌گیری H_2O_2، شذت نشر CL محلول ردامین B–نانوکلاستر آلیاژی (شرایط بهینه) در حضور غلظت‌های مختلف H_2O_2 بعنوان سیگنال روش، در مقابل غلظت H_2O_2 رسم شد. پروفیل‌های زمانی نشر CL و نمودار کالیبراسیون به دست آمده در شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده است. محدوده خطی روش در غلظت‌های ۰/۲ nM تا ۲۰۰۰ nM به دست آمد و رابطه رگراسیون نیز $I=203.38C(H_2O_2)+47.36$ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۷۹ می‌باشد (I شدت کمی‌لومینسانس را نشان می‌دهد). همانطور که مشاهده می‌شود، استفاده از روش CL همراه با نانوکلاسترهای آلیاژی طلا/مس با خاصیت کاتالیزوری بالا منجر به حساسیت بالا در اندازه‌گیری H_2O_2 شده است.



شکل ۷. پروفیل نشری محلول ردامین B-H_2O_2-نانوکلاستر آلیاژی در حضور غلظت‌های مختلف H_2O_2 در شرایط بهینه، پیوست پروفیل زمانی را برای غلظت‌های پایین نشان می‌دهد.

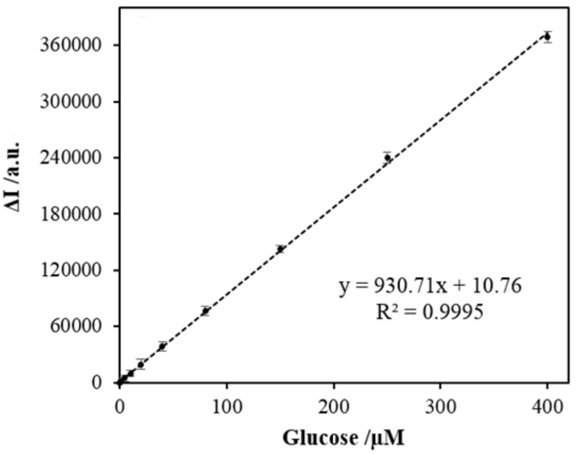
حساسیت روش نسبت روش رنگ سنجی و فلوئوریمتری بهبود یافته است. همچنین، روش CL مزایای دیگری از جمله، محدوده دینامیک وسیع، دستگاهوری ساده و کم هزینه و سرعت بالا دارد. در ادامه آزمایشات، رفتار کاتالیزوری نانوکلاسترهای آلیاژی سنتز شده در سیستم معروف CL لومینول–H_2O_2 نیز مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۸. نمودار کالیبراسیون برای اندازه‌گیری H_2O_2 توسط سیستم CL محلول ردامین B–H_2O_2–نانوکلاستر آلیاژی در شرایط بهینه، پیوست بخش خطی کالیبراسیون را نشان می‌دهد.

نمودار کالیبراسیون برای گلوکز و زانتین

روش ارائه شده برای اندازه‌گیری گلوکز و زانتین نیز بکار رفت. اکسیداسیون آنزیمی این گونه ها در حضور آنزیم‌های گلوکز اکسیداز (GOx) و یا زانتین اکسیداز (XO) منجر به تولید H_2O_2 می‌شود، که توسط روش CL ذکر شده قابل اندازه‌گیری است. در اینصورت، شدت نشر به دست آمده بطور مستقیم با غلظت گلوکز و یا زانتین رابطه خواهد داشت. نمودار کالیبراسیون برای اندازه‌گیری این دو گونه در شکل ۹ آورده شده است.



شکل ۹. نمودار کالیبراسیون برای اندازه‌گیری (الف) گلوکز و (ب) زانتین توسط روش ارائه شده.

محدوده خطی روش برای اندازه‌گیری گلوکز و زانتین به ترتیب در محدوده غلظتی μM ۴۰۰–۰/۱ و μM ۲۰۰–۰/۱ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

بطور خلاصه یک استراتژی ساده، بسیار انتخابی و ارزان برای حسگری H_2O_2 ، گلوکز و زانتین با موفقیت با استفاده از ردامین B و نانو کلاسترهای آلیاژی طلا- مس بعنوان کاتالیزور انجام شد. به طور خلاصه، فعالیت شبه پراکسیداز نانو کلاسترهای آلیاژی طلا- مس با عوامل مختلف تثبیت کننده و نسبت Au / Cu مختلف در واکنش RhoB-H_2O_2 مورد بررسی قرار گرفت. نانو کلاسترهای آلیاژی طلا- مس توسط پنی سیلامین تثبیت شد و بهترین نتیجه CL را ایجاد کرد. این عمل کاتالیزوری NC ها به تأثیر آنها بر تجزیه H_2O_2 به رادیکال های OH مربوط می شود که می تواند به سرعت مولکول های RhoB را اکسیداسیون کند. علاوه بر این نانو کلاسترهای آلیاژی طلا- مس ها سیستم CL را برای تشخیص H_2O_2 مورد آزمایش قرار دادند، که باعث حساسیت زیادی شد. علاوه بر این روش برای اندازه گیری گلوکز و زانتین پس از اکسیداسیون آنها توسط آنزیم های خاص و تولید H_2O_2 مورد استفاده قرار گرفت. روش CL توسعه یافته، حد مطلوب تشخیص را برای ۰/۱۳، ۳۰ و ۳۸ نانو مولار برای H_2O_2، گلوکز و زانتین فراهم می کند.

منابع

[1] Kalimuthu, P., John, S. A. , Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and xanthine using a nanostructured polymer film modified electrode. *Talanta*, **2010**, 80, 1686-1691

[2] R. Badugu, J.R. Lakowicz, C.D. Geddes, Noninvasive continuous monitoring of physiological

glucose using a monosaccharide-sensing contact lens, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 610-618.

[3] Y. Sang, L. Zhang, Y.F. Li, L.Q. Chen, J.L. Xu, C.Z. Huang, A visual detection of hydrogen peroxide on the basis of Fenton reaction with gold nanoparticles, *Anal. chimica acta*, **2010**, 659 (2010) 224-228.

[4] S. He, W. Shi, X. Zhang, J. Li, Y. Huang, β−cyclodextrins-based inclusion complexes of $CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles as catalyst for the luminol chemiluminescence system and their applications in hydrogen peroxide detection, *Talanta*, **2010**, 82 377-383.

Rhodamine B chemiluminescence improved by mimetic AuCu alloy nanoclusters and ultrasensitive measurement of H_2O_2, glucose and xanthine

Elham Mokhtarzadeh,[a] **Jafar Abolhasani,**[a,*] **Javad Hassanzadeh** [b]

[a] *Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.*

[b] *Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, 51666-16471 Tabriz, Iran*

Abstract:

In the second part of the research work, the peroxidase-like catalytic effect of copper and gold alloy nanoclusters was investigated on the quantitative reaction of rhodamine B-H_2O_2. It was observed that nanoclusters effectively catalyzed the reaction and significantly increased the CL emission intensity. Alloy nanoclusters with 50% copper showed the best performance. The reinforced CL system was used to measure H2O2. The catalytic effect of high alloy nanoclusters resulted in a very high sensitivity and a detection limit of 0.13 nm was obtained. On the other hand, this method was used to measure the level of glucose and xanthine in blood samples **.**

Keywords: Nanocluster; Chemiluminescence ; Peroxidase-like activity ; Hydrogen peroxide; Glucose; Xanthine

*Corresponding author: abolhasani@iaut.ac.ir

سنتز و کاربرد نانوکاتالیزور مس مغناطیسی عامل دارشده باگروهای آلی در واکنش سه جزیی جهت تهیه مشتقات ۱،۲،۳-تری آزول ها

نرجس کاویانی[۱*]، سمیه بهروز، عباسعلی جعفری

۱- یزد، صفاییه، بلوار دانشگاه ، دانشگاه یزد، دانشکده شیمی،کد پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵.
۲- شیراز ، بلوار مدرس خیابان شهید کلانتری، دانشگاه صنعتی شیراز،دانشکده شیمی، کد پستی ۱۳۸۷۶-۷۱۵۵۷.

چکیده

یک واکنش چند جزیی سازگار با محیط زیست برای سنتز ۱،۲،۳-تری آزول با استفاده از کامپوزیت قابل بازیافت تیوسمی کاربازید مس تثبیت شده برروی سوپرمغناطیس $Fe_3O_4@SiO_2$ به عنوان کاتالیزور گزارش شده است. واکنش با مخلوط کردن بنزیل هالید، سدیم آزید، آلکین و کاتالیزور در محیط آبی انجام می شود و محصولات مطلوب را با بازده عالی تولید می کند. کاتالیزور ناهمگن کارآیی بالایی را نشان و واکنش چند جزیی هویسگن را در یک روش سبز با قابلیت بازیافت پذیری انجام داد . این نانوکاتالیست به راحتی با استفاده ازیک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا شده و برای چند بار متوالی، بدون کاهش فعالیت کاتالیستی، استفاده مجدد می شود. این نانوکاتالیست بااستفاده از روشهای FT-IR، EDS، XRD و SEM شناسایی شده است. استفاده از مواد غیر سمی و ارزان، سازگار بودن این روش با محیطزیست و ساده بودن جداسازی فراورده ها از مهمترین مزایای این کاتالیست است.

واژه های کلیدی: *نانومغناطیس، کاتالیست، تری آزول*

مقدمه

اهمیت ناجورحلقه ها در بسیاری از شاخه های علمی نظیر شیمی معدنی، شیمی آلی، بیو آلی، کشاورزی، داروسازی و پزشکی به اثبات رسیده است. شیمی ترکیبات ناجور حلقه از پیچیده ترین و در عین حال جذابترین شاخه های علم شیمی است. حدود نیمی از ترکیبات آلی شناخته شده، ناجور حلقه هستند . ترکیبات ناجورحلقه کاربردهای فراوانی دارند و در میان ترکیبهای دارویی و کشاورزی، سهم عمدهای را به خود اختصاص داده اند. علاوه بر این، آنها به عنوان مواد درخشان کننده، ضد اکسیدان، ضد خوردگی و ...استفاده می شوند. بسیاری از مواد رنگی و رنگدانه ها نیز ساختار ناجور حلقه دارند . بسیاری از ترکیبات اساسی و مهم برای حیات موجودات زنده، ناجور حلقه هستند. اغلب دیده می شود که ترکیبات ناجور حلقه در فرایندهای بیولوژیکی به عنوان یک ترکیب کلیدی یافت می شوند. مثلا بازهای نوکلئیک اسید که مشتقاتی از سیستمهای حلقوی پورین و پیریمیدین هستند، اهمیت زیادی در مکانیسم

* نویسنده مسئول: kavianinarjes92@gmail.com

تکثیر DNA دارند. بی علت نیست که سهم از کار پژوهشی شیمیدانان آلی بروی روشهای عمده ای سنتزهای و خواص ترکیبات ناجورحلقه متمرکز شده است. ۳،۲،۱-تری آزول ها یکی از مهمترین ترکیبات ناجورحلقه به شمار می روند و در بین ناجورحلقه های نیتروژندار از اهمیت ویژه ای برخوردارند. در سالهای اخیر به دلیل اهمیت آنها در زمینه های مختلف علوم، توجه بسیار زیادی به این ترکیبات شده است. یکی از مهمترین روشهای تهیه این ترکیبات، استفاده از حلقه افزایی ۳،۱-دوقطبی هویسن است. از جمله خواص بیولوژیکی مهم ۳,۲,۱ -تری آزول ها می توان به خواص ضد باکتری ، ضد افسردگی ، ضد سرطان ، ضد ویروس HIV ، ضد سل، ضد قارچ و ضد تومور اشاره نمود. [۱-۳]

طراحی سیستمهای مغناطیسی جدید به علت بازیابی بسیار آسان کاتالیزور با استفاده از یک آهنربای ساده و بدون نیاز به فیلتراسیون متداول، بسیار مورد توجه قرار دارد.[۴] واکنشهای کاتالیز شده به کمک نانوذرات مغناطیسی به علت خالص سازی آسان محصوالت، بازیافت مؤثر کاتالیزور و حداقل اثر فلز در محصوالت به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. از این رو در میان نانوذرات مغناطیسی، Fe_3O_4 به علت پایداری شیمیایی زیاد، سمیت کم، هزینه ی پایین، در دسترس بودن و آماده سازی بسیار ساده به طور ویژه مطلوب هستند[۵]، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 مانند نانوذرات دیگر مساحت سطح بالایی دارند، اگرچه این ویژگی باعث افزایش تماس بین واکنش دهنده ها و کاتالیزور و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیزوری آنها می شود اما انرژی سطح بالا ممکن است به کلوخهای شدن و به هم چسبیدن ذرات و از دست رفتن ابعاد نانو منجر شود که این امر فعالیت کاتالیزوری نانومواد را به شدت کاهش می دهد.

[۶]، یک راه حل مؤثر برای غلبه بر این مشکل اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از عوامل و معرفهای پوششی مناسب مثل سیلیکا [۷]، تیتانیوم دی اکسید[۸]، پلیمرها [۹،۱۰]، سورفاکتانتها[۱۱] و کربن فعال شده [۱۲] ، است که مانع از تجمع ذرات می شود. در همین راستا استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با پوشش SiO_2 که شامل جداسازی آسان توسط آهنربا و بازیافت آسان آن می باشد مورد توجه قرار گرفت.دراین تحقیق فعالیت کاتالیزوری این کامپوزیت

$Fe_3O_4@SiO_2$/CPTMS/ Thiosemicarbazon/Cu
در سنتز تری آزول ها مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

در یک بالن ته گرد سه دهانه، مقدار ۱۰/ ۸ میلی مول (۲/۱۵ گرم) از پودر$FeCl_2 . 4H_2O$ و ۲۱/۶میلی مول (۵/۸۴ گرم) از پودر $FeCl_3 .6H_2O$ در ۱۰۰ میلی لیتر آب یونزدایی شده که از قبل با گاز نیتروژن هوا زدایی شده بود، در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حل شد. سپس تحت همزن مکانیکی و اتمسفر نیتروژن، مقدار ۱۰ میلی لیتر آمونیاک به آن افزوده شد، که بالفاصله مخلوط واکنش سیاهرنگ شد. این تغییر رنگ نشان دهنده تشکیل شدن نانوذرات Fe_3O_4 است. پس از ۳۰ دقیقه مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و نانوذرات Fe_3O_4 تشکیل شده با استفاده از یک آهنربای خارجی جدا شده و چند بار با آب مقطر شست وشو و سپس در محیط آزمایشگاه خشک شد. مقدار ۰/۲ گرم از نانو ذرات به دست آمده در۲۵۰ میلی لیتر اتانول وآب یونزدایی شده (نسبت حجمی ۴:۱) وآمونیاک ۳ میلی لیتر اضافه کرده و سپس مقدار ۲ میلی لیتر تترا اتیل ارتو سلیکات قطره قطره اضافه میکنیم و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت پراکنده و پخش شد. محلول به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای محیط تحت همزن مغناطیسی قرار داده شد و پس از ۶ ساعت، فراورده را به وسیله آهنربای خارجی جدا کرده و چند بار با آب مقطر و اتانول شست وشو و در محیط آزمایشگاه خشک شد. Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 در مرحله

بعد، مقدار ۱میلی لیتر۳ کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان (CPTMS) را اضافه کرده به ۱ گرم از مرحله قبل در حلال تولوئن خشک در دمای ۶۰ به مدت ۱۸ ساعت قرار می دهیم بعد از جداسازی مقدار ۳ میلی مول از سمی تیوکاربازید را اضافه کرده و برای مدت ۲۴ ساعت در حالت رفلاکس در حلال اتانول قرار می دهیم. در مرحله آخر ۰/۴ میلی مول سولفات مس به مرحله قبل اضافه کرده و در حلال آب در شرایط رفلاکس به مدت ۲۴ ساعت قرار می دهیم.

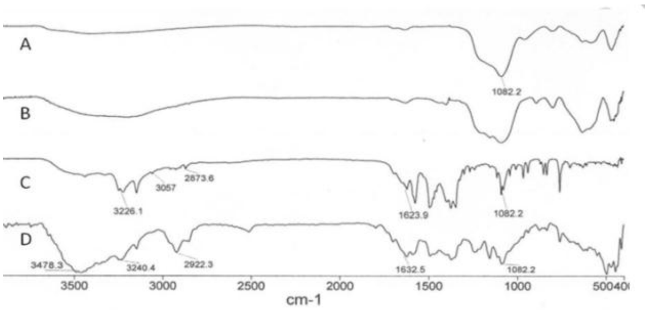
روش سنتز مشتقات تری آزول

فنیل استیلن (۱میلی مول)، بنزیل برمید(۱ میلی مول)، سدیم آزید (۱.۲ میلی مول)، نانو کاتالیست (۳ میلی گرم)، با هم مخلوط و در حلال آب در دمای 70 C° در مدت زمان معینی طبق جدول ۱ همزده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. پس از پایان واکنش، ۱۰ میلی لیتر کلروفرم به واکنش افزوده شد وکاتالیست با یک آهنربای قوی جدا شد. حلال واکنش تبخیر شد و فراورده به دست آمده دوباره در مخلوط n–هگزان / دی کلرومتان تبلور و پس از صاف کردن در آون خشک شد.

نتایج و بحث

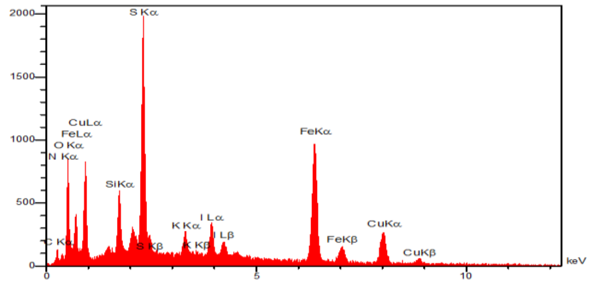
در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی دارای گروه عاملی تهیه و کاربرد آن در سنتز مشتقات ۱،۲،۳–تری آزول ها بررسی شده است. برای این هدف، ابتدا نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش همرسوبی ساخته و با لایه ای از سیلیکاژل SiO_2 پوشیده شد و سپس گروه آلی موردنظر بر سطح این نانوذرات پیوند داده شد و در آخر لیگاند مس بروی ترکیب آلی مورد نظر قرار داده شد.

تکنیک های مختلفی برای بررسی سطح جهت مشخص شدن خصوصیات سطحی مثل مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و توزیع فضایی گروههای عاملی بکار گرفته می شود. تکنیک های اساسی به منظوربررسی نانو ذرات مغناطیسی شامل طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)،طیف تفکیک انرژی(EDS)، پراش اشعه ایکس(XRD) است.



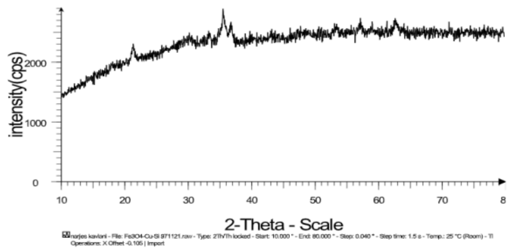
شکل ۱–طیف FT-IR برای (a) نانو ذرات Fe_3O_4،(b) $Fe_3O_4@SiO_2$(c) $Fe_3O_4@SiO_2/CPTMS$ (d) کاتالیست

در شکل ۱ طیف FT–IR نمودار A پیک در ناحیه cm^{-1} ۵۸۳ و ۱۰۸۲ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O وSi-O می باشد. نمودار B پیک در ناحیه cm^{-1} ۶۳۵ مربوط به باند C-Cl می باشد. پیک جدید درنمودار C در ناحیه cm^{-1} ۱۳۷۵ و ۳۴۴۳ به ترتیب مربوط به پیوند C-N و N-H می باشد. در نمودار اخر هم که برهم کنش Cu با گروه نیتروژن نشان داده شده است.



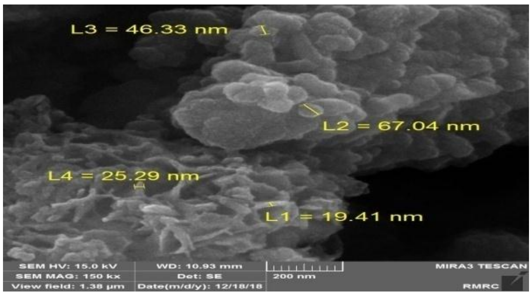
شکل ۲- طیف تفکیک انرژی (EDS)

طیف تفکیک انرژی (EDS) نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده است. این طیف حضور عناصر O، N، S، Si و Fe را در نانوذرات سنتز شده تأیید می کند.



شکل ۳- طیف XRD

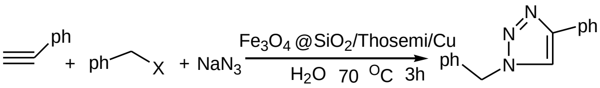
الگوی XRD نانو ذرات کاتالیست Fe_3O_4 را در شکل ۳ نشان می دهد.پیک های ظاهر شده به خوبی سنتز نانوذرات را اثبات می کند.[۱۳] موقعیت پیکهای XRDنشان میدهد که فاز بلوری نانوذرات Fe_3O_4پس از عاملدار شدن و تهیه کاتالیست تغییر نکرده است. موقعیت تمام پیکها با نمونه استاندارد Fe_3O_4 همخوانی دارد. [۱۵]

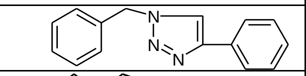
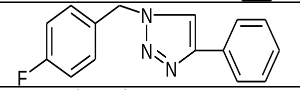
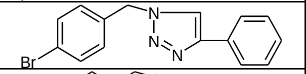
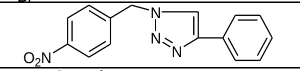
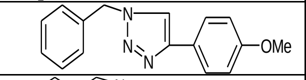
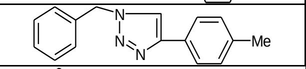
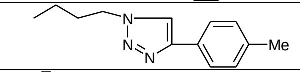
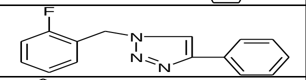
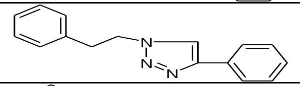
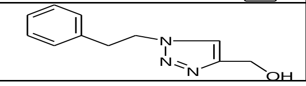


شکل ٤- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی

در شکل ۴ تصویر SEM به دست آمده از نانوذرات مغناطیسی کاتالیست نشان داده شده است. این تصویر نشان میدهد که نانو ذرات دارای شکل کروی بوده و از توزیع اندازه به تقریب یکنواختی برخوردارند. میانگین قطر نانوذرات در گستره 19تا 67 nmاست.

پس از شناسایی کاتالیست، فعالیت کاتالیستی آن برای سنتز مشتقهای مشتقات ۱،۲،۳-تری آزول ها بررسی شد و انواع متفاوتی از الکیل هالیدها برای ساخت مشتقات طبق جدول ۵ که دارای بازده عالی و زمان مناسب می باشد، مورد استفاده قرار گرفت.



بازده	زمان(دقیقه)	محصول	
۹۵	۲۰		۱
۹۲	۲۰		۲
۹۳	۲۵		۳
۸۵	۲۷		۴
۹۲	۱۵		۵
۹۰	۲۹		۶
۷۵	۲۶		۷
۷۵	۲۰		۸
۸۵	۲۰		۹
۷۰	۳۰		۱۰

شکل ۵-سنتزمشتقات تری آزول با استفاده از نانو کاتالیزور مغناطیسی

به منظور بازیافت و استفاده مجدد این کاتالیست، واکنش فنیل استیلن با بنزیل برمیدو سدیم آزید به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. برای این منظور بعد از کامل شدن واکنش، با استفاده از یک آهنربای خارجی کاتالیست از محیط واکنش جدا و به وسیله اتانول شست وشو داده شد. کاتالیست بازیافت شده در دوره بعد مورداستفاده مجدد قرار گرفت و این کار ۴ بار تکرار شد که نتیجه های به دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. این نتیجه ها به خوبی نشان می دهند که این نانوکاتالیست مغناطیسی به راحتی از محیط واکنش بازیافت و برای چندین بار متوالی بدون کاهش فعالیت کاتالیستی استفاده مجدد می شود.

بازده	دما	مقدار کاتالیست	

	(میلی گرم)		
۱	۳	۷۰	۹۵
۲	۳	۷۰	۹۰
۳	۳	۷۰	۸۵
۴	۳	۷۰	۸۰

شکل ۵-جدول استفاده مجدد از کاتالیزور

نتیجه گیری

دراین پروژه سنتز چندجزیی ترکیبهای ۱، ۲، ۳، تری آزولها با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی سازگار با محیط زیست تیوسمی کاربازون تثبیت شده بر روی نانوذرات $@SiO_2$ Fe_3O_4انجام شده است. از مهمترین مزایای این کار که آن را جالب توجه کرده است می توان به سازگار بودن آن با محیط زیست، ارزان و مقرون به صرفه بودن و روش جداسازی بسیار آسان و سریع اشاره کرد.

تقدیر و تشکر

ازتمام کسانی که در انجام این پروژه همکاری کردند کمال تشکر را دارم.

منابع

[1] Kumar, A.; Alimenla, B.; Jamir, L.; Sinha, D.; Sinha, U.B., Solvent-free methodologies for organic brominations using quaternary ammonium tribromides, *Org. Commun*, **2012,** 5: 64.

[2] Oge A,; Mavis, M,; Yolacan, E.; Aydogan, C., Solvent-free Michael addition of 2-cyclohexenone under ultrasonic irradiation in the presence of long chain dicationic ammonium salts, Turk. J. Chem. 2012, 36, 137

[3] Kumar, A.; Alimenla, B.; Jamir, L.; Sinha, D.; Sinha, *U., B* Solvent-free methodologies for organic brominations using quaternary ammonium tribromides, *Org. Commun*, **2012**, 5, 64.

[4] Rafiee, E.; Eavani, S., $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on silica-encapsulated γ Fe_2O_3 nanoparticles: a novel magnetically-recoverable catalystfor three-component Mannich-type reactions in wate *Green Chem*. **2011,** 13: 2116

[5] Wang, D.; Astruc, D.; Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts, *Chem. Rev.* **2014,** 114: 6949

[6] Hudson, R.; Feng, Y. R.; Varmab, S.; Moores, A., Bare magnetic nanoparticles: sustainable synthesis and applications in catalytic organic transformations, *Green Chem*. **2014**, 16: 4493

[7] Pujari, S.P; Scheres, L.A; Marcelis, T.M; Zuilhof, H., Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces

Angew. Chem. Int. Ed, 2014, 53: 6322.

[8] Xuan, S.; Jiang, W.; Gong, X.; Hu,Y.; Chen Z., Magnetically Separable Fe_3O_4/TiO_2 Hollow Spheres: Fabrication and Photocatalytic Activity *J. Phys. Chem. C*, **2009,** 113: 553.

[9] Miyamura, H.; Matsubara, R.; Miyazaki, Y., Kobayashi, S., Aerobic oxidation of alcohols at room temperature and atmospheric conditions catalyzed by reusable gold nanoclusters stabilized by the benzene rings of polystyrene derivatives. *Angew. Chem*. 46 **2007**, 46: 4151.

[10] Tripathy, P.; Mishra, A.; Ram, S.; Fecht, H. J.; Bansmann, J.; Behm, R. J., X-ray photoelectron spectrum in surface interfacing of gold nanoparticles with polymer molecules in a hybrid nanocomposite structure, *Nanotechnology*, **2009**, 20: 75701

[11] Shao, H.; Lin,T.; Luo, J.; Guo, Z., Effect of Surfactants on Modifying the Surface of Magnetic Nanoparticles by Thermal Decomposition, *Adv Mater Res*, **2011**, 951: 335

[12] Liu, R.; Mahurin, S.M,; Li, C,; Unocic, R. R.; Idrobo, J.C.; Gao, H.J. Pennycook,; S.J.; S. Dai, Dopamine as a Carbon Source: The Controlled Synthesis of Hollow Carbon Spheres and Yolk-Structured Carbon Nanocomposites, *Angew. Chem*, **2011**, 50: 6799

[13] Ghorbani-Choghamarani, A.; Darvishnejad, Z.; Tahmasbi, B.;., a novel, green, and magnetically recoverable catalyst for the synthesis of 5-substituted tetrazoles and oxidation of sulfur containing compounds, *Inorg. Chim. Acta*. **2015** 435: 223-231

[14] Hajjami, M.; Tahmasbi, B., Synthesis and characterization of glucosulfonic acid supported on Fe_3O_4nanoparticles as a novel and magnetically recoverable nanocatalyst and its application in the synthesis of polyhydroquinoline and 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-one derivatives, *RSC Adv*, **2015** 5: 59194-59203

Synthesis and application of a nanomagnetized copper catalyst with an organic group in a three-component reaction for the preparation of 3,2,1-triazole derivatives

Somayeh behrooz[a], Narjes Kaviani[b]*, Abbas ali jafari[c]

[a]*Medicinal Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, 71555-313 Shiraz, Iran*

[b]*Chemistry Department, Faculty of Sciences,Yazd University, 89195-741 Yazd, Iran*

[c]*Chemistry Department, Faculty of Sciences,Yazd University,89195-741 Yazd, Iran*

Abstract*:*

An eco-friendly multicomponent reaction for the synthesis of 1,2,3-triazoles using a recoverable and recyclable Thiosemicarbazon complex of Copper supported on superparamanetic $Fe_3O_4@SiO_2$ composite as the catalyst is reported. The reaction proceeds by mixing the benzyl halide, sodium azide, the alkyne and the catalyst in an aqueous medium to afford the desired products in 10 excellent yields. The heterogeneous catalytic system showed highly efficiency, performing the multicomponent Huisgen reaction in a green approach based on recoverability, recyclability and avoidance of wastes. After completing reaction the catalyst was easily separated with the assistance of an external magnetic feld from the reaction mixture and reused for several consecutive runs without signifcant loss of their catalytic effciency. The nanomagnetical catalyst was characterized by FT-IR spectroscopy, EDS, XRD, , and SEM. The most important advantages of this article are use of non-toxic materials, environmentally benign procedure, and simplicity in the work up of products.

Keywords: 1; Nanomagnetic 2; Catalyst 3 ;Triazoles; …

*Corresponding author: kavianinarjes92@gmail.com

به کارگیری طیف سنجی FTIR در شناسایی پلی بتا آمینو استر سنتز شده با گروه‌های انتهایی اسپرمین

آتنا فرح‌پور[۱]، نوید رمضانیان[*۱]، رضا کاظمی اسکویی[۲]، سعیده عسکریان[۲]، آرشام بنی صدر[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲- گروه زیست فناوری و نانوفناوری پزشکی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

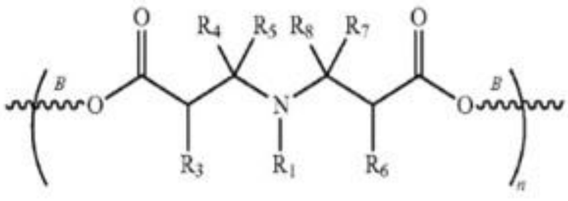
چکیده

پلی بتا آمینو استرها (PBAE) گروه خاصی از پلیمرهای کاتیونی هستند که قابلیت‌های زیادی در زمینه‌های زیستی همچون انتقال ژن، دارورسانی، مهندسی بافت دارا می‌باشند. طراحی ساختار این پلیمرها برای دست یافتن به خواص مطلوب مورد نظر، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در این مطالعه سعی بر آن است تا سنتز پلی بتا آمینو استر بر پایه ۱و۴-بوتان دی ال دی آکریلات و اتانول آمین با گروه انتهایی اسپرمین تشریح شود. برای شناسایی و اطمینان از واکنش‌های انجام گرفته از طیف سنجی FTIR استفاده شد.

واژه های کلیدی: *پلی بتا آمینو استر (PBAE)، زمینه‌های زیستی، ۱و۴-بوتان دی ال دی آکریلات ، اتانول آمین ، اسپرمین، FTIR*

مقدمه

طراحی مواد زیستی بر پایه پلیمر، به منظور به کارگیری در دارورسانی و انتقال پلی نوکلئیک اسیدها و دیگر کاربردهای زیستی مورد توجه است. پلی بتا آمینو استرها (PBAE) یک گروه خاص از پلیمرهای کاتیونی هستند که پتانسیل زیادی برای این اهداف دارند [۱]. طراحی ساختار این پلیمر می‌تواند به منظور رسیدن به اهدافی از قبیل به دست آوردن pH دلخواه، حلالیت در آب و غیره صورت گیرد. ساختار این پلیمر قابلیت تشکیل نانوذرات و یا میکروذرات را دارد و می‌تواند با DNA کمپلکس تشکیل دهد و از تخریب ژن جلوگیری کند همچنین باعث انتقال آن به سلول‌ها شود. این پلیمر دارای ساختاری مشابه شکل ۱ است [۲].



شکل ۱- ساختار پلی بتا آمینو استر [۲].

* نویسنده مسئول: ramezanian@um.ac.ir

جذابیت این ساختار در این است که هر گروه شیمیایی در این ساختار می‌تواند برای اهداف مختلف هدفمند باشد و با دیگر گروه‌ها جایگزین شوند و خواص و ساختار خاص برای کاربرد مدنظر را داشته باشند. در ساختار شکل ۱، لینکر B زنجیره‌ای از اتم‌ها است که با پیوند کووالانسی گروه‌های استر را به هم متصل می‌کند. لینکر B می‌تواند شامل اتم‌های کربن یا هترواتم‌هایی مثل نیتروژن، اکسیژن، سولفور و غیره باشد. این لینکر می‌تواند با گروه‌هایی مثل اتم‌های هیدروژن، آلکیل، گروه‌های آمینی، آلکیل آمین، دی آلکیل آمین، تری آلکیل آمین، هتروسیکل‌های آروماتیکی، آمید جایگزین شود. هر کدام از گروه‌های R_1 تا R_8 می توانند با گروه‌های نام برده شده جایگزین شوند [۲].

به چند دلیل مطالعه پلی بتا آمینو استرها در زمینه‌های زیستی مورد توجه است: ۱- دارای گروه‌های آمینی هستند که می‌تواند با DNA و دیگر عوامل دارای بار منفی برهم‌کنش دهد. ۲- این پلیمرها دارای گروه‌های استری هستند که در زیست تخریب پذیری آن‌ها موثر است. ۳- این پلیمر می‌تواند به تغییرات pH واکنش نشان دهد. ۴- با توجه به ساختار این پلیمرها می‌توان برای هدف خاص آن‌ها را طراحی کرد. ۵- این پلیمرها را می‌توان با استفاده از مواد اولیه موجود در بازار تولید کرد [۳].

در این مطالعه با توجه به تنوع ساختاری پلی بتا آمینو استرها، سنتز پلی بتا آمینو استری با انتهای زنجیر اسپرمین انجام شد و به منظور اطمینان از سنتزهای انجام شده از طیف سنجی FTIR استفاده شده است.

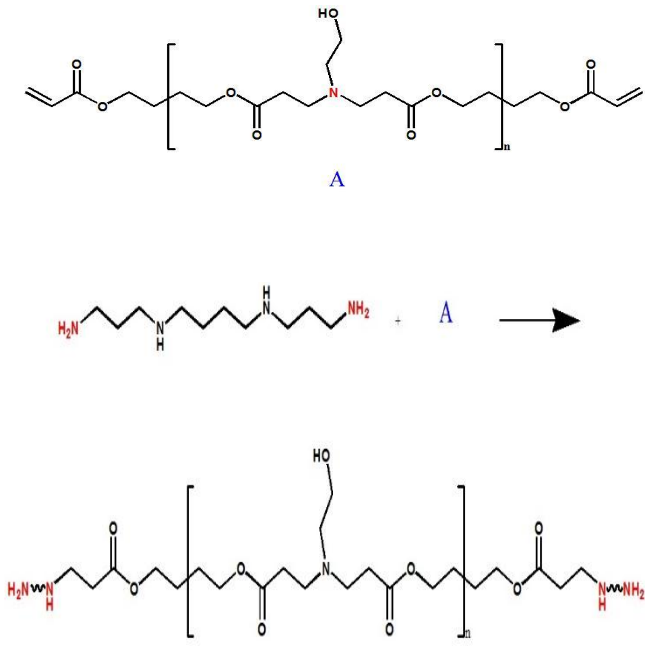
بخش تجربی

سنتز پلی بتا آمینو استر(PBAE) با انتهای مولکول اسپرمین ، در دومرحله انجام گرفت. ابتدا واکنش بین ۱و۴-بوتان دی ال دی‌آکریلات و اتانول آمین، بدون حلال و تحت گاز آرگون، با نسبت‌های مولی زیر انجام شد جدول ۱.

جدول ۱- نسبت‌های مولی مواد اولیه در مرحله اول

	۱و۴-بوتان دی ال دی آکریلات	اتانول آمین
نسبت مولی	۱/۲	۱

سپس در دمای اتاق سرد شد و برای واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور اطمینان از صحت واکنش از طیف سنجی FTIR استفاده شد، نمونه‌های طیف سنجی با وزن و غلظت یکسان مورد بررسی قرار گرفت. مرحله بعدی پلیمریزاسیون در دو نسبت وزنی متفاوت انجام شد. جدول ۲. در واکنش مرحله دوم، پلی بتا آمینو استر سنتز شده با انتهای آکریلاتی حاصل از واکنش مرحله اول و اسپرمین، با نسبت‌های ذکر شده در جدول ۲، با حلال DMSO انجام گرفت. این مرحله از پلیمریزاسیون در دمای اتاق و تحت گاز آرگون به اتمام رسید شکل ۲.

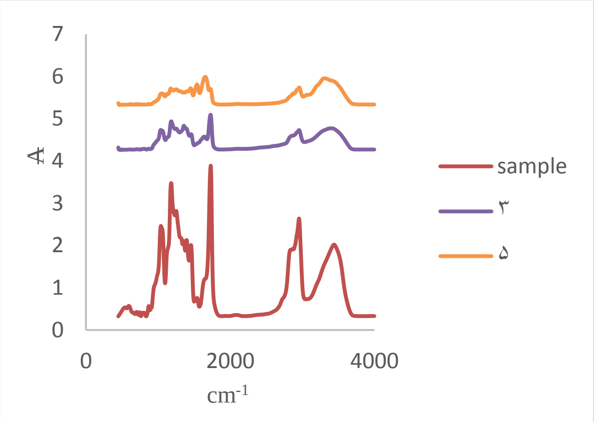


شکل ۲- سنتز مرحله دوم پلی بتا آمینو استر با اسپرمین.

به منظور خالص سازی محصول از دیالیز استفاده شد. سپس محصول خشک شد و در فریزر ۲۰- درجه سانتی گراد نگه‌داری شد.

نتایج و بحث

در این مطالعه به منظور اطمینان از صحت واکنش‌ها و شناسایی و بررسی ساختمان‌ها از طیف سنجی FTIR استفاده شد. بعد از سنتز پلی بتا آمینو استر با ۱و۴-بوتان دی ال دی آکریلات و اتانول آمین، طیف واکنش دهنده‌ها با محصول (sample) حاصل از این واکنش مقایسه شده‌اند. شکل و سطح زیر پیک‌ها و عدد موجی پیک‌های مواد اولیه و محصول، با هم متفاوت می‌باشد، که می‌تواند دلیلی بر انجام واکنش مورد نظر باشد. پیک cm^{-1} ۳۴۴۳ مربوط به گروه‌های OH الکلی و NH آمین می‌باشد که با هم هم‌پوشانی کردند. پیک مربوط به CH کششی گروه‌های آلیفاتیک در cm^{-1} ۲۹۵۵ ظاهر شده است. پیک cm^{-1} ۱۷۳۱ گروه کربونیل را نشان می‌دهد، که شدت این پیک در محصول نسبت به دی‌آکریلات اولیه بیشتر است. پیک cm^{-1} ۱۰۴۰ نشان‌دهنده گروه C-O-C اتری می‌باشد. گروه‌های CH_2 طول زنجیر ، در cm^{-1} ۱۴۶۰ دارای پیک هستند.

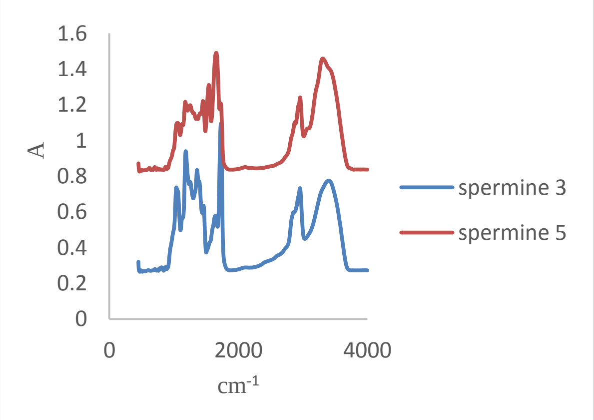


شکل ۳- سنتز مرحله دوم با نسبت‌های ۳/۱ (پلی اتیلن ایمین/PBAE)، ۱/۳ (PBAE/پلی اتیلن ایمین).

طیف نمونه‌های حاصل از واکنش مرحله دوم در دو نسبت وزنی مختلف از اسپرمین با پلی بتا آمینو استر سنتز شده در مرحله اول مقایسه شده است شکل ۳. شکل و سطح زیر پیک‌ها و عدد موجی پلیمرهای سنتزی حاصل از مرحله دوم متمایز از محصول مرحله اول می‌باشد. این نکته بر انجام واکنش در مرحله دوم دلالت دارد.

جدول ۲- نسبت‌های وزنی اسپرمین و پلیمر حاصل از سنتز مرحله اول.

	اسپرمین	پلی بتا آمینو استر با انتهای آکریلاتی
نسبت وزنی	۳	۱
نسبت وزنی	۵	۱



شکل ٤- سنتز مرحله دوم با نسبت‌های وزنی ۳ و ۵ از اسپرمین.

طیف نمونه‌های پلی بتا آمینو استر، با نسبت وزنی ۱ و ۳ از اسپرمین در شکل ۴ نشان داده شده‌است. پیک cm^{-1} ۳۳۰۳ مربوط به گروه‌های NH کششی، با نسبت ۵ از اسپرمین می‌باشد. پیک cm^{-1} ۳۴۱۰ کششی گروه‌های آمینی نمونه سنتز شده در مرحله دوم با نسبت وزنی ۳ از اسپرمین را نشان می‌دهد. سطح زیر پیک کششی گروه‌های آمینی در نسبت وزنی ۵ از اسپرمین، بیش از پلیمر سنتز شده با نسبت ۳ از اسپرمین است.

پیک گروه NH خمشی در نسبت ۵ اسپرمین در cm^{-1} ۱۶۵۲ ظاهر شده است و این گروه در نسبت ۳ اسپرمین در عدد موجی cm^{-1}۱۶۴۳ دارای پیک می باشد که سطح زیر پیک مربوط به NH خمشی در نسبت ۵ از اسپرمین بیش از نسبت ۳ است. با توجه به مساحت پیک‌های خمشی و کششی گروه‌های آمینی، می‌توان نتیجه گرفت در نسبت ۵، اسپرمین بیشتر وارد زنجیر پلیمر شده است.

پیک مربوط به گروه کربونیل در نسبت ۵ در cm^{-1} ۱۷۲۵ و در نسبت ۳ در cm^{-1} ۱۷۳۰ با مساحت بیشتر ظاهر شده است که نشان می‌دهد گروه آکریلات در پلیمر نهایی در نسبت ۳ غالب‌تر از نسبت ۵ از اسپرمین است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه سنتز پلی بتا آمینو استر با ۱و۴-بوتان دی ال دی‌آکریلات و اتانول آمین با استفاده از اسپرمین به عنوان آمین انتهای زنجیر در دو نسبت وزنی مختلف، با استفاده از پلیمریزاسیون افزایش مایکل انجام شد.

پلی بتا آمینو استرها بیوپلیمرهایی هستند که در جهت اهداف زیستی بسیار سودمند می‌باشند. از جمله اهداف ما، انتقال ژن و استفاده از این پلیمر به عنوان حامل ژن می‌باشد.

از روش طیف سنجی FTIR با هدف اطمینان از صحت واکنش‌های انجام شده در این مطالعه، استفاده شد. در مرحله اول واکنش، پیک مربوط به گروه آمینی محصول در cm^{-1} ۳۴۴۳ مشاهده می‌شود که در مقایسه با طیف مواد اولیه، نشانگر انجام واکنش است. پیک cm^{-1} ۱۷۳۱ نشان‌دهنده گروه کربونیل می‌باشد که شدت این پیک در محصول نسبت به دی‌آکریلات اولیه بیشتر است.

از مقایسه پیک‌های کششی و خمشی مربوط به گروه‌های آمینی با دو نسبت از اسپرمین مشاهده می‌شود که سطح زیر پیک گروه‌های آمینی در نسبت وزنی ۵ از اسپرمین، بیش از پلی بتا آمینو استر سنتز شده با نسبت ۳ از اسپرمین است، که نشانگر غلظت بیشتر اسپرمین استفاده شده در پلیمریزاسیون است. چون این تکنیک، نسبت به دیگر روش‌های شناسایی ارزان قیمت‌تر می‌باشد، می‌تواند در پژوهش ها ، روشی کاربردی و مکمل باشد.

تقدیر و تشکر

از حمایت معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه فردوسی مشهد (کد طرح ۳/۴۷۷۱۴) و همینطور از همکاری و حمایت گروه زیست فناوری و نانوفناوری پزشکی دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی مشهد نهایت تشکر را بدین‌وسیله اعلام می‌داریم.

منابع

[1] Zhao, J.; Yang, L.; Huang, P.; Wang, Z.; Tan, Y.; Liu, H.; Pan, J.; He, C.Y.; Chen, Z.Y., Synthesis and characterization of low molecular weight Polyethyleneimine-terminated Poly(β-amino ester) for highly efficient gene delivery of minicircle DNA, Journal of Colloid and Interface Science, **2016,** 463: 93–98.

[2] Langer, R.; Lynn, D.; Putnam, D.; Amiji, M.; Anderson, D., Biodegradable poly(*beta*-amino esters) and uses thereof, US6998115B2. **2013**, 8–14

[3] Liu, Y.; Li, Y.; Keskin, D.; Shi, L., Poly(β-Amino Esters): Synthesis,

Formulations, and Their Biomedical Applications, Adv. Healthcare Mater. **2018**, 1801359: 1–14.

Using FTIR spectroscopy to characterization Poly(*β*-amino ester) synthesized with spermine end group

Atena Farahpour[a], Navid Ramezanian[a]*, Reza Kazemi Oskuee[b], Saeedeh Askarian[b], Arsham Banisadr[b]

[a]Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

[b]*Department of Medical Biotechnology and Nanotechnology, School of Medicine, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran*

Abstract:

Poly(*β*-amino ester)s (PBAE) are a specific group of cationic polymers that have many biomedical capabilities, such as gene delivery, drug delivery, tissue engineering etc. Designing the structure of these polymers is very important for achieving desired properties. In this study, we describe the synthesis of Poly(*β*-amino ester) based on 1,4-butanedioldiacrylate and ethanolamine with the spermine-terminated PBAE. FTIR spectroscopy was used for characterization and certitude the accuracy of the reactions.

Keywords: Poly (*β*-amino ester); biomedical; 1,4-butanedioldiacrylate; ethanolamine; spermine; FTIR

*Corresponding author: ramezanian@um.ac.ir

سنتز پلی بتا آمینو استر با پلی اتیلن ایمین و شناسایی آن با استفاده از طیف سنجی FT-IR

آتنا فرح پور[۱]، نوید رمضانیان[۱*]، رضا کاظمی اسکویی[۲]،سعیده عسکریان[۲]، آرشام بنی صدر[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲- گروه زیست فناوری و نانوفناوری پزشکی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

چکیده

پلی بتا آمینو استر (PBAE) به یک پلیمر سنتزی حاصل از پلیمریزاسیون آکریلات و آمین، به واسطه واکنش افزایش مایکل اشاره دارد. این پلیمر خواص ذاتی استرها و آمین‌ها، مانند پاسخ به تغییرات pH و زیست تخریب پذیری را دارا می‌باشد. ما در این مطالعه سعی کردیم گزارشی از پیشرفت سنتز پلی بتا آمینو استری با اصلاح ساختار زنجیره انتهایی این پلیمر، با پلی اتیلن ایمین (PEI) ارائه کنیم. این پلیمر دارای کاربردهایی در زمینه‌های زیستی است. شناسایی پلیمر سنتز شده و مطالعه مرحله به مرحله واکنش‌های انجام شده پلی بتا آمینو استر به وسیله‌ی روش طیف سنجی FT-IR انجام گرفته است.

واژه های کلیدی: *پلی بتا آمینو استر، افزایش مایکل، پلی اتیلن ایمین، کاربردهای زیستی*، FT-IR.

مقدمه

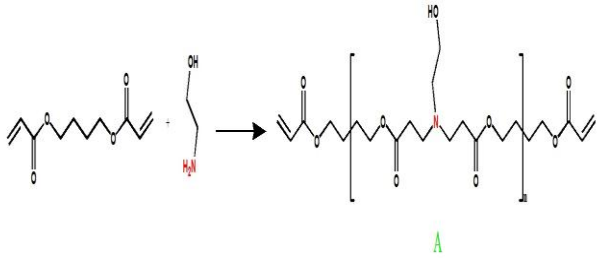
در چند دهه گذشته، طراحی مواد بیولوژیکی با ساختارهای پیچیده و ویژگی‌های پویا، برای ارتباط با پیچیدگی‌های بیولوژیکی و پیشرفته بدن انسان گسترش پیدا کرده است [1]. این پیشرفت‌ها در زمینه مواد زیستی بر پایه پلیمر، برای انتقال هدفمند داروها و پیشگیری، تشخیص و درمان و همچنین مهندسی بافت نیز قابل استفاده هستند. اخیرا، پلی بتا آمینو استرها به خاطر زیست سازگاری ذاتی و خاصیت زیست تخریب پذیری خوبی که دارند، بسیار مورد توجه هستند [2]. تخریب پذیری هیدرولیتیکی پیوندهای استر، باعث زیست تخریب پذیر بودن عالی PBAE می‌شود و به این ترتیب باعث کاهش سمیت سلولی می‌شود. گروه‌های آمین این پلیمرتحت تاثیر تغییرات pH قرار دارند. علاوه‌براین پلی بتا آمینو استرها با طیف گسترده‌ای از پلیمرها سازگار هستند [3]. این موارد قابلیت PBAE، برای اصلاح خواص فیزیکوشیمیایی و مکانیکی را نشان می‌دهد. در مقایسه با دی آکریلات، بخش‌های آمینی اثر زیادی بر روی خواص پلی بتا آمینو استرها، مثل آبگریزی و توانایی اصلاحات بر روی ساختار آن را دارند. علاوه بر مونومرها،

* نویسنده مسئول: ramezanian@um.ac.ir

ماکرومرها نیز در سنتز PBAEها کاربرد دارند. ماکرومرهای آمینی مثل $PEG\text{-}NH_2$ و پلی اتیلن ایمین، بسیار در سنتز پلی بتا آمینواسترها کاربرد دارند [4]. خواص فیزیکوشیمیایی پلی بتا آمینو استرها شامل وزن مولکولی، PDI، آبگریزی و بار، به طور قابل توجهی وابسته به مونومرهای به کار برده شده در پلیمریزاسیون است. وزن مولکولی PBAE، با تغییر مونومرها و شرایط سنتز، می‌تواند از ۲ تا ۱۲۰ کیلودالتون باشد. پلی بتا آمینو استرهای بدست آمده از پلیمریزاسیون افزایش مایکل به طور معمول دارای PDI نسبتا گسترده‌ای (PDI >1.3) نسبت به دیگر پلیمریزاسیون‌ها است، زمان واکنش می‌تواند کمی بر مقدار PDI پلی بتا آمینو استرها تاثیر بگذارد [5]. پروتون‌های گروه‌های آمینی نوع سوم، بار مثبت و آبدوستی را می‌تواند برای پلیمر به ارمغان بیاورد. پلی بتا آمینو استرها در شرایط اسیدی کاملا پایدار هستند، در حالیکه در شرایط فیزیولوژی، از طریق هیدرولیز استرهای موجود در ساختار تخریب می‌شوند و مولکول‌های کوچک مانند محصولات دی ال و غیره را از دست می‌دهند [6]. در این مطالعه در جهت اهداف ژن رسانی، اصلاح بر روی ساختار پلی بتا آمینو استر با استفاده از پلی اتیلن ایمین انجام گرفت.

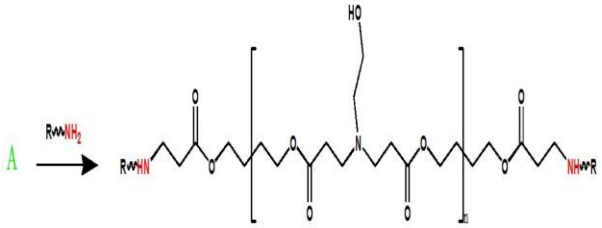
بخش تجربی

پلیمر بتا آمینو استر (PBAE)، در دو مرحله سنتز شد. برای تهیه پلیمرهایی با انتهای گروه‌های آمینی پلی اتیلن ایمین در ابتدا به ۱و۴-بوتان دی ال دی‌آکریلات و اتانول آمین، به محیط واکنش اضافه شدند. در این مرحله، واکنش بدون حلال و تحت گاز آرگون می‌باشد. سنتز فوق با نسبت مولی متفاوت دی آکریلات به مونومر آمین صورت گرفته و پس از آن برای واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت شکل ۱.



شکل ۱- سنتز مرحله اول پلی بتا آمینو استر.

به منظور اطمینان از صحت واکنش از FT-IR استفاده شد، طیف تمامی نمونه‌ها با وزن و غلظت یکسان گرفته شد. در مرحله بعد واکنش در دو نسبت مولی مختلف انجام شد جدول ۱. پلیمر سنتز شده با انتهای آکریلاتی حاصل از مرحله اول و پلی اتیلن ایمین، با نسبت‌های ذکر شده، در حلال DMSO حل شدند و تحت گاز آرگون هم زده شد شکل ۲.



شکل۲- سنتز مرحله دوم پلی بتا آمینو استر.

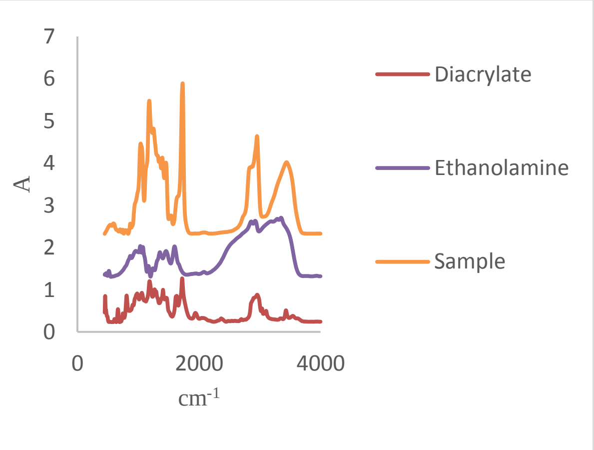
در مرحله بعد جهت خالص سازی محصول از دیالیز استفاده می‌شود. سپس محصول خشک شد و در فریزر ۲۰- درجه سانتی گراد نگه‌داری شد.

نتایج و بحث

بعد از سنتز پلی بتا آمینو استر با زنجیره انتهایی پلی اتیلن ایمین به منظور شناسایی پلیمرهای سنتز شده از تکنیک طیف سنجی FT-IR استفاده شد. چون هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی خاصی است و نیز چون یک پیوند بخصوص در دو مولکول مختلف در دو محیط شیمیایی متفاوت قرار داشته، بنابراین، هیچ‌گاه دو مولکول با ساختمان‌های متفاوت، جذب

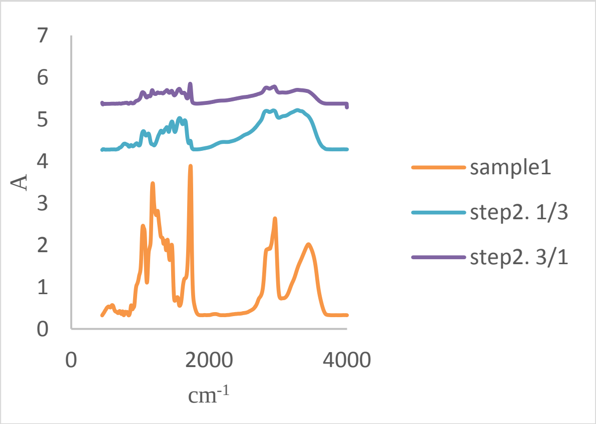
مادون قرمز یا بهتر، طیف مادون قرمز مشابهی نمی‌دهند. در این مطالعه به منظور اطمینان از صحت واکنش و شناسایی و بررسی ساختمان‌ها از این تکنیک استفاده شد. محصول حاصل از واکنش مرحله اول ساختاری با انتهای آکریلاتی دارد شکل ۱.

طیف‌های ۱و۴-بوتان دی ال دی آکریلات و اتانول آمین، که واکنش دهنده‌ها یا مواد اولیه برای سنتز مرحله اول بودند، با محصول حاصل از این واکنش مقایسه شده‌اند شکل ۳. شکل و سطح زیر پیک‌ها و عدد موجی پیک‌های مواد اولیه و محصول، با هم متفاوت می‌باشد، که گواهی بر انجام واکنش مورد نظر است.



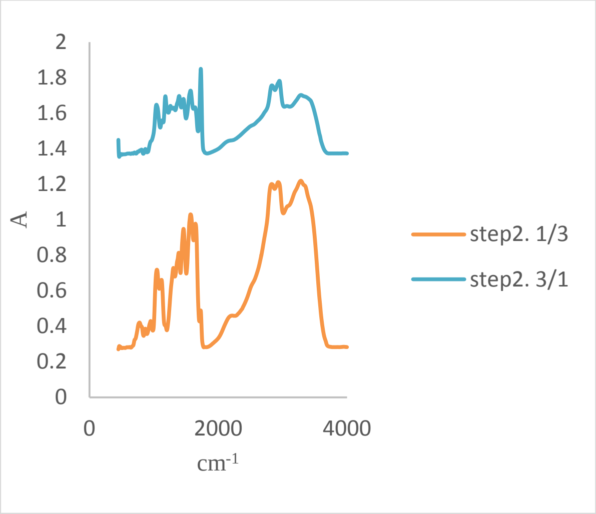
شکل ۳- طیف FT-IR محصول حاصل از واکنش مرحله اول.

پیک $3443\ cm^{-1}$ مربوط به گروه‌های OH و NH می‌باشد که با هم هم‌پوشانی دارند. پیک $2955\ cm^{-1}$ مربوط به C-H کششی گروه‌های آلیفاتیک است. پیک $1731\ cm^{-1}$ نشان‌دهنده گروه کربونیل می‌باشد که شدت این پیک در محصول نسبت به دی‌آکریلات اولیه بیشتر است. گروه C-O-C اتری، در $1040\ cm^{-1}$ دارای پیک است. در عدد موجی $1460\ cm^{-1}$ پیک مربوط به گروه‌های CH_2 طول زنجیر ظاهرشده است.



شکل ٤- سنتز مرحله دوم با نسبت‌های ۳/۱ (پلی اتیلن ایمین/پلیمر)، ۱/۳ (پلیمر/پلی اتیلن ایمین).

طیف نمونه‌های حاصل از واکنش مرحله دوم در دو نسبت وزنی مختلف از پلی اتیلن ایمین با پلیمر سنتز شده در مرحله اول مقایسه شده است شکل ۴. شکل و مساحت پیک‌ها و عدد موجی محصولات حاصل از مرحله دوم متمایز از محصول مرحله اول می‌باشد. این نکته بر انجام واکنش در مرحله دوم تاکید می کند.



شکل ٥- سنتز مرحله دوم با نسبت‌های ۳/۱ (پلی اتیلن ایمین=۱، پلیمر=۳)، ۱/۳ (پلی اتیلن ایمین=۳، پلیمر=۱)

جدول ۱- نسبت‌های وزنی پلی اتیلن ایمین و پلیمر حاصل از سنتز مرحله اول.

	پلی اتیلن ایمین شاخه دار	پلیمر با انتهای آکریلاتی
نسبت وزنی	۱	۳
نسبت وزنی	۳	۱

طیف نمونه‌های پلی بتا آمینو استر، با نسبت وزنی ۳ از پلی اتیلن ایمین (۱/۳) و نسبت وزنی ۱ از پلی اتیلن ایمین (۳/۱)، حاصل از واکنش مرحله دوم در شکل ۵ نشان داده شده‌است. پیک cm^{-1} ۳۲۷۹ مربوط به گروه‌های آمینی با نسبت ۳ از PEI می‌باشد. پیک cm^{-1} ۳۲۸۴ گروه‌های آمینی نمونه سنتز شده در مرحله دوم با نسبت وزنی ۱ از PEI را نشان می‌دهد. سطح زیر پیک گروه‌های آمینی در نسبت وزنی ۳ از پلی اتیلن ایمین، بیش از پلیمر سنتز شده با نسبت ۱ از PEI است، که نشانگر غلظت بیشتر پلی اتیلن ایمین استفاده شده در سنتز پلی بتا آمینو استر است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه سنتز پلی بتا آمینو استر با ۱و۴-بوتان دی ال دی‌آکریلات و اتانول آمین با استفاده از پلی اتیلن ایمین به عنوان آمین انتهایی، با استفاده از پلیمریزاسیون افزایش مایکل انجام شد. پلی بتا آمینو استرها بیوپلیمرهایی هستند که در جهت اهداف زیستی بسیار سودمند می‌باشند. از جمله اهداف ما، انتقال ژن و استفاده از این پلیمر به عنوان حامل ژن می‌توان اشاره کرد. به منظور صحت واکنش‌ها در این مطالعه، از روش طیف سنجی FT-IR استفاده شد. در مرحله اول واکنش، پیک مربوط به گروه آمینی محصول در cm^{-1} ۳۴۴۳ مشاهده می‌شود که در مقایسه با طیف مواد اولیه، نشانگر انجام واکنش است. پیک cm^{-1} ۱۷۳۱ نشان‌دهنده گروه کربونیل می‌باشد که شدت این پیک در محصول نسبت به دی‌آکریلات اولیه بیشتر است. از مقایسه پیک‌های مربوط به گروه‌های آمینی با دو نسبت از پلی اتیلن ایمین مشاهده می‌شود. سطح زیر پیک گروه‌های آمینی در نسبت وزنی ۳ از پلی اتیلن ایمین، بیش از پلیمر سنتز شده با نسبت ۱ از PEI است، که نشانگر غلظت بیشتر پلی اتیلن ایمین وارد شده در پلی بتا آمینو استر است. از آنجایی که این تکنیک، به نسبت دیگر روش‌های شناسایی ارزان قیمت‌تر و در دسترس‌تر می‌باشد، می‌تواند در پژوهش ها ،روشی کاربردی و مکمل باشد.

تقدیر و تشکر

از حمایت معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه فردوسی مشهد (کد طرح ۳/۴۷۷۱۴) و همینطور از همکاری و حمایت گروه زیست فناوری و نانوفناوری پزشکی دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی مشهد نهایت تشکر را بدین‌وسیله اعلام می‌داریم.

منابع

[1] Tibbitt, M. W.; Rodell, C. B.; Burdick, J. A.; Anseth, K. S., Progress in material design for biomedical applications, Proc Natl Acad Sci USA. **2015**, 112: 14444–14451.
[2] Kim, T. G.; Shin, H.; Lim, D. W., Advanced Functional Materials. **2012**, 22: 2446–2468.
[3] Eltoukhy, A. A.; Siegwart, D. J.; Alabi, C. A.; Rajan, J. S.; Langer, R.; Anderson, D. G., Effect of molecular weight of amine end-modified poly(ß-amino ester)s on gene delivery efficiency and toxicity, Biomaterials. **2012**, 33: 3594–3603.
[4] Liu, Y.; Li, Y.; Keskin, D.; Shi, L., Poly(β-Amino Esters): Synthesis, Formulations, and Their Biomedical Applications, Adv. Healthcare Mater. **2018**, 1801359: 1–14.
[5] Yin, Q.; Shen, J.; Chen, L.; Zhang, Z.; Gu, W.; Li, Y., Overcoming multidrug resistance by co-delivery of Mdr-1 and surviving-targeting RNA with reduction-responsible cationic Poly(β-Amino Esters), Biomaterials. **2012**, *33*: 6495–6506.
[6] Green, J. J.; Shi, J.; Chiu, E.; Leshchiner, E. S.; Langer, R.; Anderson, D. G., Biodegradable Polymeric Vectors for Gene Delivery to Human Endothelial Cells, Bioconjugate Chem. **2006**, 17: 1162–1169.

Synthesis of poly (β-amino ester) based on polyethyleneimine and characterization using FT-IR

Atena Farahpour[a], Navid Ramezanian[a]*, Reza Kazemi Oskuee[b], Saeedeh Askarian[b], Arsham Banisadr[b]

[a]Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

[b]*Department of Medical Biotechnology and Nanotechnology, School of Medicine, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran*

Abstract*:*

Poly(β-amino ester) (PBAE) refers to a polymer synthesized from a diacrylate and an amine by Michael addition and has properties inherent amines and esters, such as pH responsiveness and biodegradability. In this study, we tried to provide a report on the progress of polyethyleneimine-terminated Poly(β-amino ester) synthesis. PBAEs have applications in the biomedical field. Characterization of the synthesized polymer and step by step study of the reactions by FT-IR spectroscopy.

Keywords: Poly(β-amino ester); Michael addition; polyethyleneimine; biomedical applications; FT-IR

*Corresponding author: ramezanian@um.ac.ir

کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن و متیل متاکریلات توسط کاتالیست دوهسته‌ای α-دی ایمینی نیکل

محدثه باقرآبادی، غلامحسین ظهوری*، نوید رمضانیان، مهسا کیمیا قلم

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

چکیده

همو- و کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن (H) با مونومر قطبی متیل متاکریلات (MMA) با استفاده ازکاتالیست دوهسته‌ای BNC1 فعال شده با کمک کاتالیست MMAO، سنتز شد. تاثیر کمک کاتالیست MMAO بر فعالیت کاتالیست استفاده شده در هموپلیمریزاسیون ۱-هگزن در تولوئن در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. مشخص گردید که بهینه‌ی نسبت مولی [Al]/[Ni] برای کاتالیست دوهسته‌ای BNC1 در ۱: ۱۵۰۰ می‌باشد. اثر زمان و دما واکنش بر پلیمریزاسیون نیز مورد بررسی قرار گرفت. دمای محیط به عنوان بهترین دما برای پلیمریزاسیون به دست آمد. اثر کومونومر متیل متاکریلات به عنوان مونومر قطبی بر فعالیت سیستم کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مونومر متیل متاکریلات تا ۵۰ mmol فعالیت سیستم کاتالیستی افزایش پیدا نمود. در حالی که با افزایش بیشتر مونومر قطبی کاهش سرعت در جایگزینی مشاهده شد. نتایج به دست آمده از آنالیز ^{1}H NMR درصد مشارکت بالایی از مونومرقطبی متیل متاکریلات نسبت به ۱-هگزن را نشان داد. با افزایش مونومر متیل متاکریلات در خوراک، درصد مشارکت متیل متاکریلات بر اساس مطالعات طیف سنجی FT-IR در کوپلیمر افزایش یافت.

واژه های کلیدی: *پلیمریزاسیون کاتالیستی، کاتالیست دوهسته‌ای، کوپلیمر، مونومر قطبی.*

مقدمه

از دو هدف هموپلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون مونومرهای عاملی، کوپلیمریزاسیون بسیار چالش برانگیزتر بوده است. زیرا کئوردینه‌شدن ساده به وسیله‌ی فلزات ممکن است دچار مشکل شود. فقدان گروه‌های عاملی قطبی در طول زنجیر پلیمر یکی از محدودیت‌های پلیمرها در کاربرد آن‌ها می‌باشد.

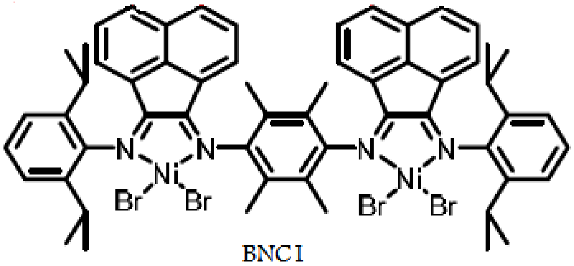
برای اولین بار در اواخر ۱۹۵۰ میلادی، اهمیت مشارکت گروه‌های عاملی درون پلی الفین‌ها تشخیص داده شد. برخی کارهای اولیه‌ای در پلیمریزاسیون مونومرهای حاوی هترواتم از طریق فرآیندهای کئوردیناسیونی فلز واسطه گزارش شده است. گروه‌های قطبی خواص مهمی مانند حلالیت، چقرمگی، چسبندگی، خواص عبور ناپذیری و ویژگی‌های سطحی

*Corresponding author: G. H. Zohuri (zohuri@um.ac.ir)

(مقاومت در برابر حلال، امتزاج پذیری، ..) و عملکرد محصول (رنگ پذیری، قابلیت چاپ، جلوه ظاهری، سختی) را تحت تاثیر قرار می‌دهند. با افزودن گروه‌های قطبی به پلیمرهای هیدروکربنی نه تنها خواص مهم مربوط به بلورینگی آن‌هاباقی می‌ماند، بلکه خواص جدیدی نیز به آن‌ها افزوده می‌شود [۲,۱]. در این پروژه کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن (آلفاالفین) و متیل متاکریلات (مونومر قطبی) توسط کاتالیست دوهسته‌ای α-دی ایمینی نیکل (BNC1) انجام گرفت.

بخش تجربی

خشک کردن و خالص سازی ۱-هگزن، در بالن ته‌گرد حاوی سدیم-بنزوفنون به مدت ۲۴ ساعت در دمای جوش آن تحت رفلاکس انجام گرفت و پس از تقطیر روی مولکولارسیو فعال نگه‌داری شد. همچنین متیل متاکریلات در بالن ته‌گرد حاوی مولکولارسیو تحت تقطیر در دمای جوش آن انجام شد. سپس روی مولکولارسیو فعال در یخچال و به‌دور از نور نگه‌داری گردید. به علت حساسیت کاتالیست‌ها به رطوبت، اکسیژن و مسموم‌کننده‌هایی شامل ترکیبات دارای جفت الکترون آزاد، تمامی مراحل پلیمریزاسیون تحت اتمسفر خنثی انجام گرفت. پلیمریزاسیون ۱-هگزن با کاتالیست BNC1 که در شکل ۱ ساختار آن نشان داده شده است، در یک بالن دو دهانه و توسط همزن مغناطیسی، در دمای محیط یا دمای موردنظر و تحت اتمسفر آرگون صورت گرفت. تولوئن خشک (۱۰ سی‌سی) به راکتور اضافه گشته و ۳ بار تحت گاز آرگون و خلا قرار داده تا از حذف رطوبت و ناخالصی‌ها اطمینان پیدا گردد. سپس ۱-هگزن و بعد از آن نسبت‌های مختلف کمک کاتالیست و به فاصله‌ی زمانی معین تزریق شد. بعد از گذشت چند دقیقه، کاتالیست سنتز شده (۳ میکرومول) حل شده در تولوئن (۴ میلی لیتر) به راکتور افزوده شد. بعد از زمان مورد نظر، واکنش متوقف و محلول به‌دست آمده به ظرفی حاوی متانول اسیدی (۵٪) افزوده شد. پلیمر حاصله رسوب نمود. سپس در دسیکاتور خلا خشک گردید. همه‌ی مراحل مشابه پلیمریزاسیون ۱-هگزن صورت پذیرفت، فقط بعد از افزودن ۱-هگزن، متیل متاکریلات نیز به راکتور تزریق شد [۳].



شکل ۱ ساختار کاتالیست دومرکزی BNC1.

نتایج و بحث

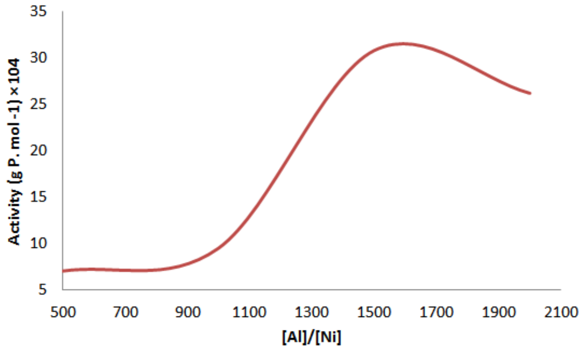
تاثیر غلظت کمک کاتالیست بر فعالیت کاتالیست BNC1 در پلیمریزاسیون ۱-هگزن

تاثیر کمک کاتالیست MMAO بر فعالیت کاتالیستی استفاده شده در پلیمریزاسیون ۱-هگزن در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت [Al]/[Ni] تا نسبت بهینه، به دلیل افزایش تعداد مراکز فعال کاتالیست MNC1، فعالیت زیاد می‌گردد و بیشترین میزان فعالیت برای کمک کاتالیست MMAO در نسبت مولی [Al]/[Ni]=۱۵۰۰:۱ به دست آمد (شکل ۲)، نتایج مشابهی نیز گزارش شده است [۴]. همچنین در نسبت‌های مولی بالاتر از آن، کمک کاتالیست اضافی از کئوردینه شدن مونومر ۱-هگزن به مراکز فعال کاتالیست جلوگیری به عمل می‌آورد و باعث کاهش فعالیت کاتالیست می‌گردد.

جدول ۱ نتایج پلیمریزاسیون ۱-هگزن توسط کاتالیست BNC1.

کد نمونه	نسبت مولی [Al]/[Ni]	وزن پلیمر (g)	فعالیت (g p/ mol Cat)×10^4
١	۵۰۰	۰/۲۱۲۶	۷/۰۸
٢	۱۰۰۰	۰/۲۸۵۸	۹/۵۲
٣	۱۵۰۰	۰/۹۲۴۸	۳۰/۸۲
٤	۲۰۰۰	۰/۷۸۶۶	۲۶/۲۲

شرایط واکنش: کاتالیست: ۳ میکرومول کاتالیست، دمای واکنش: دمای محیط، زمان واکنش: ۲۴ ساعت، مونومر قطبی: ۱۰ میلی لیتر متیل متاکریلات، حلال: ١٤ میلی لیتر تولوئن.



شکل ۲ نمودار فعالیت نسبت به [Al]/[Ni] پلیمریزاسیون ۱-هگزن توسط کاتالیست دو هسته‌ای BNC1.

اثر مونومر قطبی متیل متاکریلات بر فعالیت کاتالیست BNC1

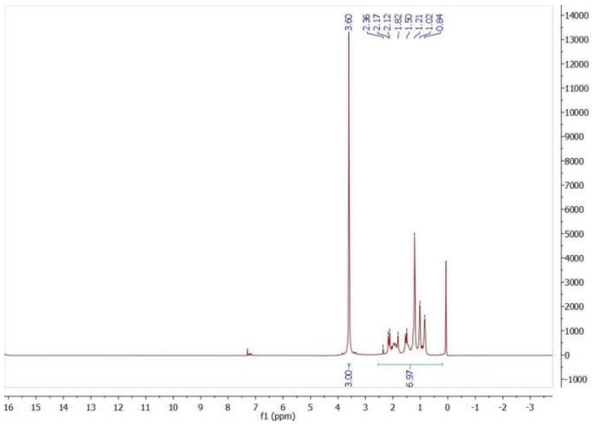
با توجه به نتایج حاصل از کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن و متیل متاکریلات که در جدول ۲ ارائه شده است، با افزایش مونومر متیل متاکریلات در خوراک تا نسبت مولی ۵۰ mmol افزایش فعالیت مشاهده شد، که نشانگر امکان افزایش کئوردینه شدن مونومرها به مرکز فلزی می‌باشد. با افزایش بیشتر مونومر متیل متاکریلات در خوراک کاهش فعالیت کاتالیست مشاهده شد. این رفتار ناشی از مسموم شدن کاتالیست به علت افزایش بی رویه در میزان مونومر قطبی می‌باشد (شکل ۳).

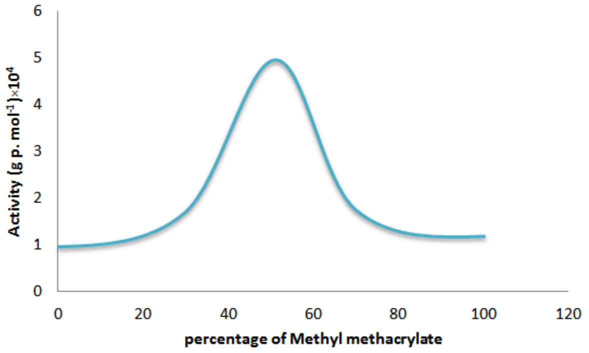
با بررسی آنالیز ^{1}H NMR و محاسبه‌ی درصد مونومر قطبی در زنجیر کوپلیمر، مشخص شد که با افزایش مونومر متیل متاکریلات در خوراک، روند صعودی افزایش مونومر متیل متاکریلات در زنجیر کوپلیمر نیز رخ داده است (شکل ۴).

جدول ۲ کوپلیمریزاسیون H و MMA در نسبت‌های متفاوت مونومر قطبی توسط کاتالیست BNC1.

کد نمونه	نسبت مولی [Al]/[Ni]	وزن پلیمر (g)	فعالیت (g p/ mol Cat)×10^4
٣	۰	۰/۹۲۴۸	۳۰/۸۲
۵	۳۰	۰/۶۹۱۸	۲۳/۰۶
٦	۵۰	۴/۹۸۴۴	۱۶۶/۱۴
٧	۷۰	۱/۷۵۴۳	۵۸/۴۷
٨	۱۰۰	۱/۷۲۴۶	۵۷/۴۸

شرایط واکنش: کاتالیست: ۳ میکرومول کاتالیست، دمای واکنش: دمای محیط، زمان واکنش: ۲۴ ساعت، مونومر قطبی: ۱۰ میلی لیتر متیل متاکریلات، حلال: ١٤ میلی لیتر تولوئن.

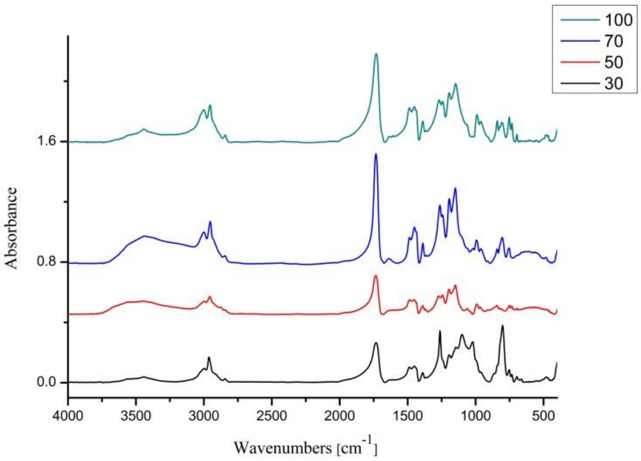




شکل ۳ نمودار فعالیت کاتالیست نسبت به درصد متیل متاکریلات در خوراک درکوپلیمریزاسیون ۱-هگزن و متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

شکل ٤ آنالیز ^{1}H NMR کوپلیمر با نسبت ۷۰ mmol ۱-هگزن و mmol ۳۰ متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

نمونه‌های کوپلیمر سنتز شده توسط آنالیز FT-IR، مورد بررسی قرار گرفت. پیک‌های ۱۰۰۰–۶۵۰ cm^{-1} که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه C-H در ساختمان آلکن تک استخلافی مربوط می‌باشد که تاییدی بر حضور ۱-هگزن به عنوان آلکن تک استخلافی در ساختار کوپلیمر سنتز شده است. پیک جذب در محدوده‌ی ۷۳۰ cm^{-1} مربوط به گروه متیلن است که ناشی از مناطق بلوره‌ای می‌باشد. با افزایش اشباعیت، بلورینگی پلیمر افزایش می‌یابد و در پی آن جذب ۷۳۰ cm^{-1} ظاهر می‌گردد. از طریق آنالیز کیفی FT-IR می‌توان نوع پلیمر



را از لحاظ بلورینگی یا آمورف بودن مورد بررسی قرار داد.

پیک‌های در نواحی ۱۳۰۰–۱۰۰۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است که پیک پهن و قوی می‌باشد و تاییدی بر حضور متیل متاکریلات در کوپلیمر محسوب می‌گردد. پیک در ناحیه‌ی ۱۷۳۳ cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند کربونیل موجود در متیل متاکریلات می‌باشد. پیک‌های موجود در نواحی cm^{-1} ۳۰۰۰–۲۸۵۰ پیک شاخص CH_2 (sp^3) که در هر دو مونومر وجود دارد، می‌باشد. مقایسه‌ی طیف‌های FT-IR کوپلیمرها با نسبت مولی متفاوت متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1 صورت گرفت (شکل ۵). همانطور که مشاهده می‌شود با مقایسه پیک ۱۷۳۳ cm^{-1} به آسانی میزان افزایش مونومر متیل متاکریلات با افزایش درصد آن در خوراک تایید می‌گردد.

شکل۵ مقایسه طیف FT-IR کوپلیمرهای با درصد مولی متفاوت متیل متاکریلات.

نتیجه‌گیری

نسبت مولی ۱۵۰۰:۱=[Al]/[Ni] در پلیمریزاسیون ۱-هگزن توسط کاتالیست BNC1، بیشترین فعالیت را نشان داد. درصد مشارکت مونومر متیل متاکریلات در زنجیر کوپلیمر با افزایش آن در خوراک افزایش پیدا کرد. بیشترین میزان فعالیت در نسبت مولی کمک کاتالیست به کاتالیست یکسان در ۵۰ mmol متیل متاکریلات به دست آمد و با افزایش این نسبت میزان فعالیت کاهش پیدا کرد. نتایج حاصل از آنالیز FT-IR و ^{1}H NMR حضور بخش اعظمی از مونومر قطبی متیل متاکریلات را در کوپلیمر تایید می‌کند. همچنین پیک‌های شاخص ۱-هگزن (پیک‌های ۱۰۰۰–۶۵۰ cm^{-1}) و متیل متاکریلات (۱۷۳۳ cm^{-1}) در آنالیز FT-IR مشاهده شد.

تقدیر و تشکر

با تشکر از حمایت گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد (کد طرح ۳/۴۷۶۳۱)، آزمایشگاه پلیمر دانشکده علوم و تمامی دوستانی که در انجام این طرح یاری نمودند.

منابع

[1] Nakamura A.; Ito S.; Nozaki K., Coordination−insertion copolymerization of fundamental polar monomers, *Chemical reviews*. **2009**, 109(11): 5215-5244.

[2] Boffa LS.; Novak BM., Copolymerization of polar monomers with olefins using transition-metal complexes, *Chemical reviews*. **2000**, 100(4): 1479-1494.

[3] Avar S.; Mortazavi SMM.; Ahmadjo S.; Zohuri GH., α-Diimine nickel catalyst for copolymerization of hexene and acrylate monomers activated by different cocatalysts, *Applied Organometallic Chemistry*. **2018**, 32(4): 4238-4248.

[4] Khoshsefat M.; Ahmadjo S.; Mortazavi S.; Zohuri G.; Soares J., Synthesis of low to high molecular weight poly (1-hexene); rigid/flexible structures in a di- and mononuclear Ni-based catalyst series, *New Journal of Chemistry*. **2018**, 42(11): 8334-8337.

Copolymerization of 1-hexene and methyl methacrylate by a α-diimine Ni (II) binuclear catalyst

Mohadeseh Bagherabadi, Gholamhossein Zohuri*, Navid Ramezanian, Mahsa Kimiaghalam

Department of Chemistry, Faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran

Abstract

Polymerization and copolymerization of 1-hexene (H) with a polar monomer (methyl methacrylate) (M) was investigated using a binuclear catalyst of BNC1 and MMAO as cocatalyst. Effect of the cocatalyst:catalyst ratio on activity of the catalyst was studied at ambient temperature. The optimum molar ratio of [Al]/[Ni]=1500:1 for the binuclear catalyst was obtained. The study reveals that the highest activity of the catalyst was obtained at ambient temperature. Addition of methyl methacrylate (the polar monomer) (up to 50 mmol) increase the activity of the catalyst. ^{1}H NMR and FT-IR study reveals presence of the polar monomer in the obtained polymer.

Keywords: catalytic polymerization; binuclear catalyst; copolymer; polar monomer.

*Corresponding author: G. H. Zohuri (zohuri@um.ac.ir)

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

پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با استفاده از کاتالیست بر پایه فلز واسطه نیکل و محاسبه‌ی نظم فضایی

محدثه باقرآبادی، غلامحسین ظهوری*، نوید رمضانیان، مهسا کیمیا قلم
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

پلیمریزاسیون مونومر قطبی متیل متاکریلات(MMA) با استفاده از کاتالیست تک مرکزی MNC1 و دو مرکزی BNC1 فعال شده با کمک کاتالیست MMAO سنتز شده در دمای محیط بررسی شد. بهینه‌ی نسبت غلظت مولی این کمک کاتالیست سنتز شده به کاتالیست تک مرکزی و دو مرکزی α-دی ایمین نیکل (II) به ترتیب در نسبت‌های مولی [Al]/[Ni]=۱۰۰۰:۱ و [Al]/[Ni]=۱۵۰۰:۱ به دست آمد. همچنین این واکنش‌ها در دمای محیط صورت گرفت که بیشترین بازدهی را دارا بود. در این پروژه زمان واکنش ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده از آنالیز ^{1}H NMR پلیمر متیل متاکریلات، نظم فضایی پلیمر را مشخص نمود (سندیوتکتیک ۲۲/۹۹٪، اتاکتیک ۶۳/۰۶٪ و ایزوتکتیک ۱۳/۹۵٪).

واژه های کلیدی: *پلیمریزاسیون کاتالیستی، کاتالیست نیکل، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات، کاتالیست فلزات واسطه انتهایی.*

مقدمه

اولین بار اهمیت گروه‌های عاملی درون زنجیر پلیمر در اواخر سال ۱۹۵۰ میلادی تشخیص داده شد. گروه‌های قطبی خواص بسیار مهمی، از قبیل: چسبندگی، حلالیت، چقرمگی، خواص عبورناپذیری، رنگ‌پذیری و قابلیت چاپ، دارند. پلی متیل‌متاکریلات از جمله پلیمرهایی است که به دلایل خواص مطلوب که پیش‌تر در رابطه با گروه‌های قطبی گفته شد، نظر بسیاری از دانشمندان این رشته را به خود جلب نموده است [۲,۱].

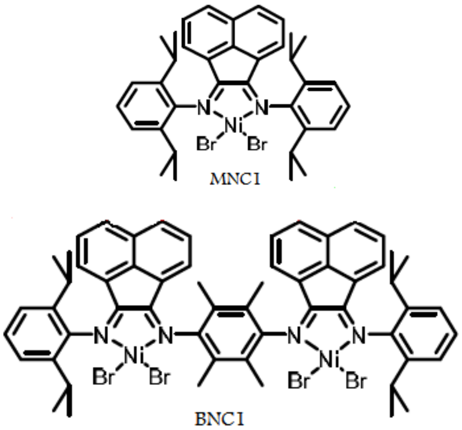
پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی قطبی نظیر MMA، نقش مهمی در پلیمریزاسیون صنعتی الفین‌ها دارند. پلی متیل‌متاکریلات نمونه‌ی بسیار مهمی از خانواده‌ی آکریلات‌ها محسوب می‌شود. استفاده‌ی گسترده‌ی آن در صنعت به علت خواص مناسب، فرآیندپذیری آسان و قیمت پایین آن می‌باشد. به عنوان ترموپلاستیک شفاف، اغلب جایگزین شیشه‌ی لامپ‌ها می‌شود [۳].

بخش تجربی

مونومر متیل متاکریلات برای خالص سازی در بالن ته‌گرد حاوی مولکولارسیو فعال تحت تقطیر در دمای جوش قرار گرفت. سپس روی مولکولارسیو فعال در یخچال و دور از نور نگه‌داری گردید.

* نویسنده مسئول: G. H. Zohuri (zohuri@um.ac.ir)

پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با کاتالیزور سنتزشده MNC1 و BNC1 (شکل ۱)، در یک بالن دو دهانه و توسط همزن مغناطیسی، در دمای محیط و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام گرفت. تولوئن خشک (۱۰ سی سی) به راکتور اضافه و ۳ بار تحت گاز آرگون و خلا قرار داده شد تا از حذف رطوبت و ناخالصی‌ها اطمینان پیدا گردد. سپس متیل متاکریلات و بعد از آن نسبت مناسب کمک کاتالیست به فاصله‌ی زمانی معین تزریق شد. بعد از گذشت چند دقیقه، کاتالیست سنتز شده (۳ میکرومول) حل شده در تولوئن (۴ میلی لیتر) به راکتور افزوده شد. بعد از زمان مورد نظر، واکنش متوقف و محلول به‌دست آمده به ظرف حاوی متانول اسیدی (۵٪) افزوده شد، پلی متیل متاکریلات رسوب نمود. سپس پلیمر حاصله در دسیکاتور خلا خشک گردید.



شکل ۱ ساختار کاتالیست MNC1 و BNC1 مورد استفاده در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات.

نتایج و بحث

تاثیر غلظت کمک کاتالیست MMAO بر پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست MNC1

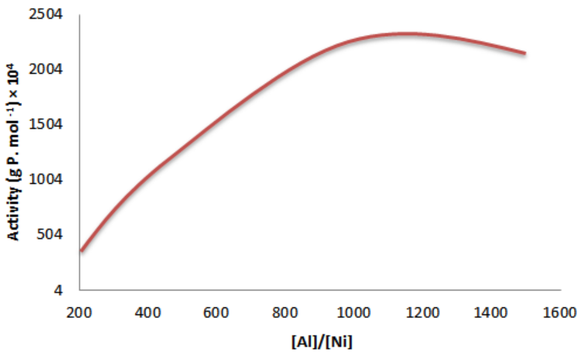
پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با کاتالیست MNC1 در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت (جدول۱).

جدول ۱ نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست MNC1.

کد نمونه	نسبت مولی [Al]/[Ni]	وزن پلیمر (g)	فعالیت (g p/ mol Cat)×10⁴
۱	۲۵۰	۰/۱۴۱۹	۴/۷۳
۲	۵۰۰	۰/۱۹۰۰	۶/۳۳
۳	۷۵۰	۰/۲۲۱۹	۷/۳۹
٤	۱۰۰۰	۰/۲۵۵۰	۸/۵۰
۵	۱۵۰۰	۰/۲۵۰۰	۸/۳۳

شرایط واکنش: کاتالیست: ۳ میکرومول کاتالیست، دمای واکنش: دمای محیط، زمان واکنش: ۲٤ ساعت، مونومر قطبی: ۱۰ میلی لیتر متیل متاکریلات، حلال: ۱٤ میلی لیتر تولوئن.

نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش نسبت [Al]/[Ni] تا نسبت بهینه، به دلیل افزایش تعداد مراکز فعال کاتالیست فعالیت آن زیاد می‌گردد [۵,۴] که بیشترین مقدار آن در نسبت مولی ۱:۱۰۰۰=[Al]/[Ni] به دست آمد (شکل ۲).



شکل ۲ نمودار فعالیت کاتالیست نسبت به [Al]/[Ni] در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست MNC1.

در نسبت ۱:۱۵۰۰=[Al]/[Ni] حداکثر بهینه محصول حاصل شد (جدول۲).

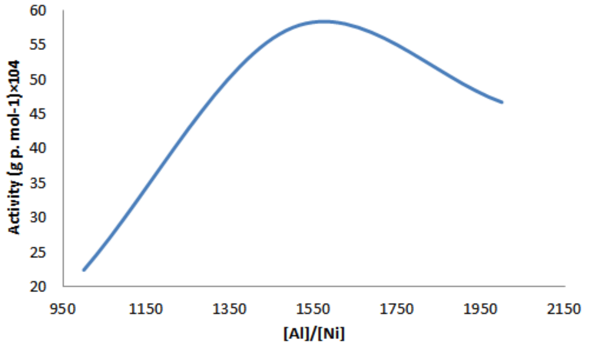
جدول۲ نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

کد نمونه	نسبت مولی [Al]/[Ni]	وزن پلیمر (g)	فعالیت (g p/ mmol Cat)×10⁴

٦	۱۰۰۰	۰/۶۷۲۲	۲۲/۴۰
٧	۱۵۰۰	۱/۷۲۴۶	۵۷/۴۸
٨	۲۰۰۰	۱/۴۰۰۶	۴۶/۶۸

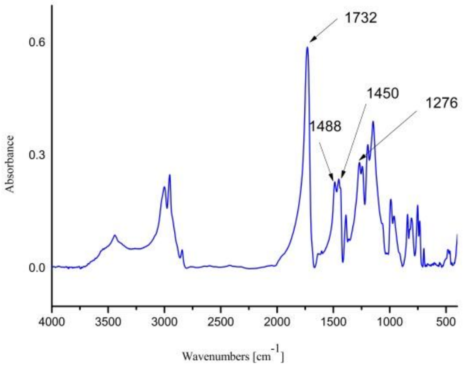
شرایط واکنش: کاتالیست: ۳ میکرومول کاتالیست، دمای واکنش: دمای محیط، زمان واکنش: ۲۴ ساعت، مونومر قطبی: ۱۰ میلی لیتر متیل متاکریلات، حلال: ۱۴ میلی لیتر تولوئن.

شکل ۳ نمودار تغییرات میزان پلیمر به دست آمده توسط کاتالیست BNC1 برحسب نسبت Al/Ni را نشان می‌دهد. همچنین پلیمر متیل متاکریلات سنتز شده توسط کاتالیست دوهسته‌ای BNC1 بیشتر از پلیمر حاصل از کاتالیست تک هسته‌ای MNC1 بود. این موضوع نشانگر تاثیر مرکز دوم کاتالیست در فعالیت آن می‌باشد.



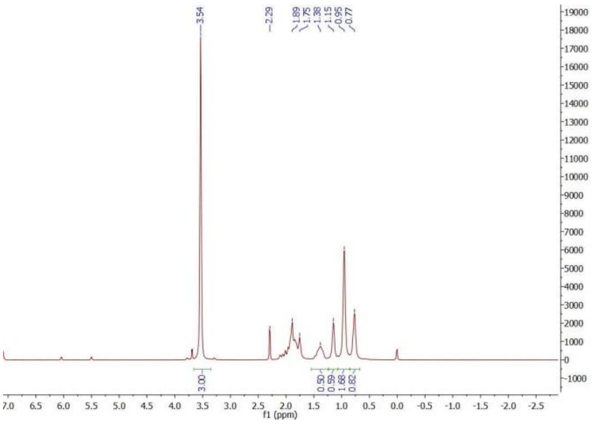
شکل ۳ نمودار فعالیت نسبت به [Al]/[Ni] پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

طیف FT-IR پلی متیل متاکریلات به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک قوی در ۱۷۳۲ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $-C=O$ است، همچنین پیک‌های موجود در ۱۴۸۸، ۱۴۵۰ و ۱۲۷۶ cm^{-1} به ترتیب مربوط به $\alpha\text{-}CH_3(\delta_a)$، $\alpha\text{-}CH_3(\delta_s)$ و $\alpha\text{-}CH_3\text{-}O\text{-}(\delta_a)$ می‌باشند.



شکل ٤ آنالیز FT-IR پلیمر متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

آنالیز ^1H NMR پلی متیل متاکریلات (شکل ۵) نشان از پیک‌های ppm ۱/۲۵–۰/۸۵، ۱/۹۰–۱/۶۰ و ۳/۶۰ به ترتیب، مربوط به پروتون‌های CH_3- از گروه $-C(CH_3)(COOCH_3)$، پروتون $-CH_2-$ و پروتون $-OCH_3$ می باشند، نتایج مشابهی نیز گزارش شده است (۱). بر اساس انتگرال گیری از سطح زیر پیک‌های مورد نظر میزان[rr]، [mr] و [mm] محاسبه گردید و درصد نظم فضایی سندیوتکتیک ۲۲/۹۹٪، ایزوتکتیک ۱۳/۹۵٪ و اتاکتیک ۶۳/۰۶٪ مشخص شد.



شکل ۵ آنالیز ^1H NMR نمونه‌ی ۷ پلیمر متیل متاکریلات حاصل از کاتالیست دو هسته‌ای BNC1 .

نتیجه‌گیری

بیشترین میزان فعالیت سیستم کاتالیستی MNC1 فعال شده با کمک کاتالیست MMAO در نسبت مولی ۱:۱۰۰۰= [Al]/[Ni] می باشد، در حالی که این بیشینه برای سیستم کاتالیستی BNC1 در نسبت مولی ۱:۱۵۰۰= [Al]/[Ni] اتفاق افتاد. همچنین فعالیت کاتالیست دو مرکزی BNC1 به علت وجود مرکز فلزی دوم بیشتر از کاتالیست تک هسته‌ای با ساختار مشابه است. نتایج حاصل از ^{1}H NMR حضور بخش اعظم نظم فضایی اتاکتیک (۶۳/۰۶٪) را تایید نمود. لازم به ذکر است که میزان ۳۶/۹۴ درصد پلیمر دارای نظم مشخصی هستند.

تقدیر و تشکر

با تشکر از حمایت گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد (کد طرح ۳/۴۷۶۳۱)، آزمایشگاه پلیمر دانشکده علوم و تمامی دوستانی که در انجام این طرح یاری نمودند.

منابع

[1] Nakamura A.; Ito S.; Nozaki K., Coordination−insertion copolymerization of fundamental polar monomers, *Chemical reviews*. **2009**; 109: 5215-5244.

[2] Chung T.M., *Functionalization of polyolefins*. Elsevier, USA, **2002**.

[3] Wang F.; Tanaka R.; Li Q.; Nakayama Y.; Yuan J.; Shiono T., Synthesis and application of α-diimine Ni (II) and Pd (II) complexes with bulky steric groups to polymerization of ethylene and methyl methacrylate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2015**, 398: 231-240.

[4] Shi Q.; Chen L.; Liu D.; Wu J.; Wu L,.; Zhu L., A new tetranuclear nickel complex based on the benzimidazole ligand for the controllable polymerization of methyl methacrylate, *Inorganic Chemistry Communications*. **2013**, 29: 22-26.

[5]] Khoshsefat M.; Ahmadjo S.; Mortazavi S.; Zohuri G.; Soares J., Synthesis of low to high molecular weight poly(1-hexene); rigid/flexible structures in a di- and mononuclear Ni-based catalyst series, *New Journal of Chemistry*. **2018**, 42(11): 8334-8337.

Polymerization of methyl methacrylate using late transition metal catalyst, Ni (II), calculation of tacticity

Mohadeseh Bagherabadi, Gholamhossein Zohuri*, Navid Ramezanian, Mahsa Kimiaghalam

Department of Chemistry, Faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.

Abstract

Polymerization of methyl methacrylate (MMA, a polar monomer) was investigated using a mono and a binuclear catalyst of Ni (MNC1 and BNC1). Cocatalyst of MMAO was used for activation of the catalysts at ambient temperature. The optimum molar ratio of the synthesized cocatalyst to the mono and the binuclear α-diimine Ni (II) catalysts were obtained ([Al]/[Ni]= 1000:1 and [Al]/[Ni]=1500:1 for the catalysts, respectively). The reaction was carried out at ambient temperatures for 24 hours which give the highest activity. Tacticity of the poly(methyl methacrylate) was investigated via ^{1}H NMR analysis (syndiotactic; 22.99%, isotactic; 13.95% and atactic; 63.06%).

Keywords: catalytic polymerization; nickel catalyst; methyl methacrylate polymerization; late transition metal catalyst.

*Corresponding author: G. H. Zohuri (zohuri@um.ac.ir)

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

سنتز مشتقات جدید β-هیدروکسی استر تعدادی از اسیدهای مهارکننده COX با استفاده از نانوهیبرید کاتالیزور جدید مشتق شده از پولک ماهی

پرستو رکاب*، محمد نوید سلطانی راد، مهدی محمد جوادی

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

چکیده

دراین مقاله، سنتز نانو کاتالیست سیلیکا پروپیل N-متیل مورفولونیوم کلرید متصل شده به هیدروکسی آپاتیت استخراج شده از پولک ماهی به عنوان یک مایع یونی ساکن شرح داده شده است. این نانوکاتالیزور جهت سنتز با کارایی بالای تعدادی از بتا هیدروکسی استرهای جدید تعدادی مهارکننده‌های اسیدی آنزیم سیکلواکسیژناز نظیر ناپروکسن، ایبوبروفن، مفنامیک اسید، دیکلوفناک، ایندومتاسین و آسپرین با استفاده از انواع اپوکسیدها شرح داده شده است. سودمندی‌های این کاتالیزور شامل زمان کوتاه واکنش، بازده بالا، تطابق با محیط زیست و به کارگیری مجدد برای چندین بار بدون از دست دادن قدرت کاتالیزوری می‌باشد. این کاتالیزور جدید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز تجزیه حرارتی (TGA)، آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، طیف مادون قرمز (FT-IR) و آنالیز پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP) بررسی شد.

واژه های کلیدی: *هیدروکسی آپاتیت، پولک ماهی، مایع یونی ساکن، نانوکاتالیست،بتا هیدروکسی استرها.*

مقدمه

اسیدهای مهار کننده آنزیم سیکلواکسیژناز نظیر ناپروکسن، ایبوبروفن، آسپرین و غیرو برای از بین بردن درد در شرایط مختلف مثل سردرد، درد عضلانی، درد دندانی، گرفتگی عضلات قاعدگی استفاده می‌شود. همچنین درد تورم و سفتی مفصلی ناشی از آرتروز، بورسیت و حملات نقرس را کاهش می‌دهد. این داروها به عنوان داروهای ضدالتهاب غیراستروئید شناخته می‌شوند(NSAIDS). که جز مهارکننده‌های COX هستند اما این داروها دارای معایب خاص خود هستند که با ایجاد تغییرات چون بسط و گسترش در ساختار آنها احتمال بهبود کارایی آنها و کاهش عوارض جانبی این داروها را به همراه دارد. مهارکننده‌های انتخابی کوکس یا کوکسیب‌ها نسل نوین داروهای ضدالتهاب غیراستروئید هستند که بر خلاف انواع داروهای سنتی مانند آسپرین و بروفن با بازداشتن انتخابی کوکس۲ و بدون بلوکه کردن کوکس ۱ یا آنزیم سیکلواکسیژناز نوع۱ (COX-1) عوارض گوارشی کمتری ایجاد می‌کنند [۱]. این رده داروها هنوز به طور گسترده مورد استفاده قرار نگرفته و گمان میرود که عوارض کاردیوپاتی(قلبی) و کلیوی حادتری از انواع قدیمی ضدالتهاب-ها داشته باشد. داروی روفیوکوکسیب به همین دلیل از سال ۲۰۰۴ از فهرست داروهای داروخانه‌ها حذف شد. آنزیم سیکلواکسیژناز(کوکس) در دو نوع ۱و۲ در بدن وجود دارد نوع ۱ در تمام ارگان‌ها مانند معده و کبد و غیره پاسخگوی نیاز ایمنی در برابر آسیب‌ها بوده ولی کوکس۲ تنها در محل بروز

* parastoo.hadiss@gmail.com

التهاب وجود دارد. ضدالتهاب‌های کلاسیک مانند بروفن با بلوک کردن هر دو نوع آنزیم در کنار مهار التهاب پی‌آمدهای ناخواسته چون آسیب‌های گوارشی و غیره را نیز به همراه دارند. حال آنکه داروهای کوکسیب به خاطر شکل کوکس۲ با بلوک کردن آن باعث رفع التهاب می‌شود. ولی قادر به بلوک کردن کوکس۱ نیستند [۲]. بنابراین آثار تخریبی این داروهای ضدالتهاب کلاسیک را ندارند پژوهش‌های جدید، وجود آسیب‌های جدی دیگری را در استفاده از کوکسیب‌ها را نشان می‌دهد مهارکننده‌های کاملا اختصاصی کوکس۲ احتمال فشار خون و حوادث عروقی مانند سکته قلبی و سکته مغزی را بالا می‌برند. برای کاهش و رفع خطرات ناشی از بیماریهای که به مهارکننده‌های کوکس مرتبط است نیازمند مطالعات بیشتر و کارآمدتر در این ضمینه است یکی از مفیدترین کارهای رایج محققان در این راستا مطالعه بیشتر در ایجاد تغییر و تحول در سنتز و ساختار داروهایی است که در طول زمان برای این مهار کننده‌ها موثر و مفید بوده است. بسط ساختار، جایگزینی گروهای عاملی خاص، ایجاد گروهای آب دوست و چربی دوست مناسب در عملکرد و رفتار این داروها بسیار موثر می باشد. یک راه برای رفع مشکل داروها تبدیل داروی مربوطه به پیش داروی استری می‌باشد. از جمله پیش داروهای استری ایجاد بتا هیدروکسی استرها است. یک راه مطمئن برای سنتز بتا هیدروکسی استر استفاده از کاتالیست مایع یونی ساکن می‌باشد.

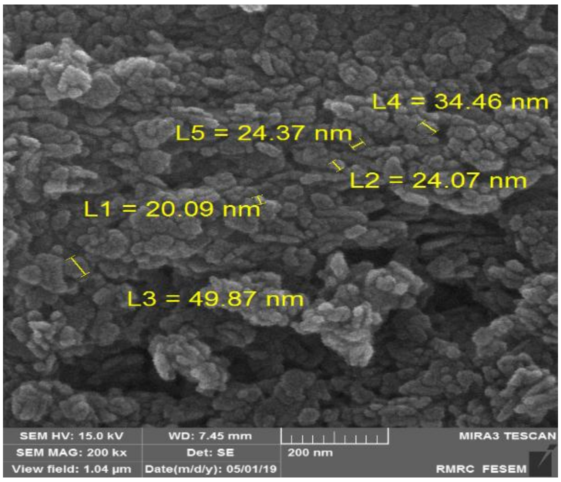
مایع یونی در چند سال اخیر انقلابی در مراکز تحقیقاتی و صنایع شیمیایی به پا کرده اند. این ترکیبات متعلق به گروهی از مواد شیمیایی به شمار می‌آیند که به عنوان حلال نقش مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک و آسیب زننده به محیط زیست را ایفا می‌کنند [۳]. مایعات یونی ترکیباتی هستند که دارای دو جزء اصلی کاتیون و آنیون بوده و اغلب به صورت مایع و در برخی از موارد به صورت جامد نیز می‌توانند وجود داشته باشند. ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف است. معمولا نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) بازی می‌کند که موادی غیر فرار هستند و مشکلی برای طبیعت ایجاد نمی‌کنند. این مواد به دلیل توانایی در تشکیل یک سیستم دوفازی، مناسب برای جداسازی هستند. پس از انجام واکنش با دو فاز شدن مخلوط واکنش، فاز آلی و فاز آبی حاوی مایع یونی (که در نقش کاتالیست است) از هم جدا شده و عمل جداسازی با سهولت و با بازده بالا انجام می-شود. از محدودیتهای این مواد ایجاد محیطی با ویسکوزیته‌ی بالا که مانع از برخورد موثر گونه‌ها و در نتیجه مانع از پیشرفت واکنش به طور کامل می‌شود. در سیستم‌های همگن نیز مشکل تخریب کاتالیست و عدم بازیافت آن وجود دارد. برای رفع این مشکل از تثبیت کاتالیست بر روی نگه دارنده‌های مختلف استفاده می‌شود تا گونه فعال کاتالیست از طریق پیوند کووالانسی یا یونی به نگه دارنده متصل شده و قابل جداسازی گردد. این نگه دارنده ها از ادغام بسترهای جامد چون سیلیکا، پلیمر، گرافن، نانوذرات مغناطیسی لایه پوسته خارجی صدف و غیره با قسمت کاتالیستی مایع یونی می‌باشد[۴]. یکی از این بسترهای جامد هیدروکسی آپاتیت موجود در پولک ماهی است. پولک ماهی از عمده مواد زائد، بدون استفاده و آلوده کننده محیط زیست است که بوی بد و احتمال بیماری ناشی از آن از مشکلات مردم و جوامع شهری است. در این راستا گروه تحقیقی ما هم در ادامه تلاش برای توسعه روش های شیمیایی کارآمد، سبز و کاربردی در به کاربردن کاتالیست‌های مایعات یونی در واکنش‌های آلی مرتبط با سنتز این داروهای ذکر شده پر تلاش ظاهر شده که منجر به تولید کاتالیست مایع یونی ساکن بر روی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده از پولک ماهی و استفاده از آن در سنتز مشتقات جدیدی از اسیدهای مهار کننده آنزیم سیکلواکسیژناز نظیر ناپروکسن، ایبوبروفن، آسپرین و غیرو شد. این کار نه فقط در تولید پیش داروی جدید مهار کننده‌های(COX) با هزینه پایین بلکه در کاهش مقدار پسمانده‌های آلوده کننده پولک ماهی و بهبود شرایط محیطی موثر است.

بخش تجربی

در ابتدا از فروشگاه‌های محلی پولک‌های کپورماهیان جمع-آوری گردید، سپس به خوبی با آب مقطر برای حذف بو و مواد کثیف آن چندبار شستشو داده شد و به مدت یک شبانه روز در آون گذاشته تا کاملا خشک شدند. در مرحله‌ی بعد با آسیاب ساچمه‌ای به طور کامل پودر شدند. سپس در اسید ۰/۱ مولار برای حذف مواد معدنی به مدت ۷۲ ساعت در حالت چرخاننده مغناطیسی قرار داده شد [۵]. بعد از آن با آب مقطر برای چندین بار شستشو گردید و به طور کامل در کوره خشک شد. سپس در سدیم هیدروکسید ۵۰٪ در حالت چرخاننده مغناطیسی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا به طور کامل آمینو اسیدهای موجود در آن آزاد و جدا شد. در ادامه چندین مرحله با آب مقطر شستشو داده شد. بعد ازآن پودر سفید بدست آمده هیدروکسی آپاتیت در کوره به طور کامل خشک گردید. مرحله ی بعد با ۳-کلرو تری متوکسی سیلان در حلال تولوئن در حالت بازروانی واکنش داده شد. پس از آن با حلال تولوئن شستشو داده شد. سپس در حالت رفلاکس در حلال استونیتریل با N-متیل مورفولین واکنش داده شد و پس از صاف کردن به طور کامل خشک گردید. سپس محصول بدست آمده که کاتالیست مایع یونی مورد نظر بود برای ساختن مشتقات جدیدی از ناپروکسن وسایر اسیدهای مهارکننده کوکس به کار برده شد. سپس در حلال استونیتریل با انواعی از اپوکسیدها در حضور کاتالیست ساخته شده واکنش داده شد. در تمامی مراحل پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک کنترل گردید. پس از آن استونیتریل از ظرف واکنش با دستگاه‌های تقطیری جدا شد و با استفاده از ستون کروماتوگرافی مشتقات به طور خالص جداسازی شد.

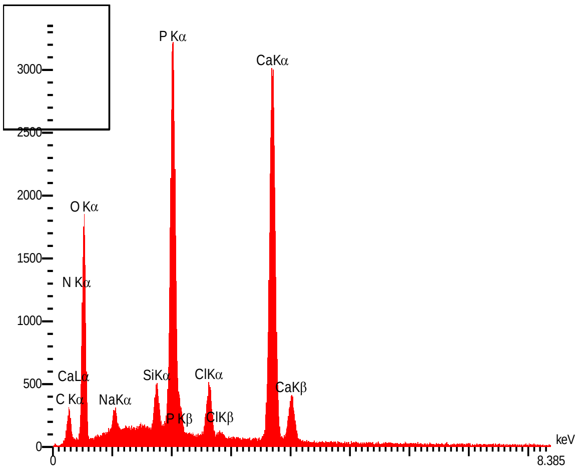
نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای اندازه‌گیری و مورفولوژی کاتالیست مایع یونی مورد استفاده قرار گرفت با توجه به آن پودر کاتالیست در اندازه نانوذره، و این ذرات در مورفولوژی غیرکروی هستند. توزیع اندازه ذرات در حدود ۲۰/۰۹ تا ۴۹/۰۸۷ نانومتر می‌باشد (شکل ۱).



شکل۱–طیف میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) از کاتالیست

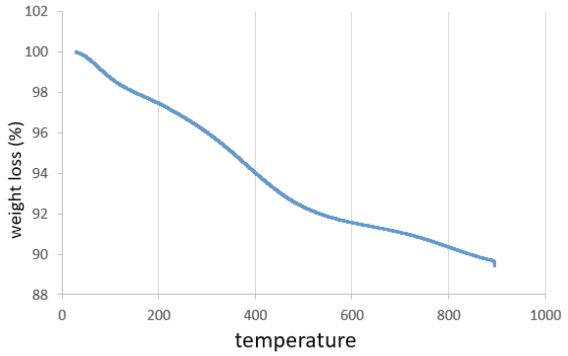
همچنین ترکیب شیمیایی نانوذرات به وسیله‌ی طیف سنجی انرژی پراکندگی اشعه X (EDS)، آنالیز آن به خوبی حضور اتم‌های کربن، سیلیسیم، نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و کلسیم را نشان می‌دهد. وجود اتم سیلیسیم در ساختار ترکیب دلیل خوبی است که نشان میدهد ۳-کلروتری متوکسی سیلان روی هیدروکسی آپاتیت اتصال یافته است. وجود کربن و نیتروژن نشان می‌دهد که لیگاند مایع یونی روی بستر سیلیکا پروپیل هیدروکسی آپاتیت اتصال یافته است که دلیل خوبی برای سنتز کاتالیست مایع یونی مورد نظر ما می‌باشد (شکل ۲).



شکل۲– طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس(EDS) از کاتالیست

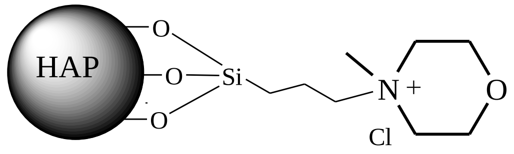
آنالیز تجزیه حرارتی (TGA) برای کاتالیزرو مایع یونی ساخته شده در سمپل نمونه، در حرارت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و در اتمسفر نیتروژن (N_2) در محدوده دمایی بین ۲۶ تا ۶۰۰ درجه

سانتی گراد یک نمودار دمایی را به ما نشان می‌دهد (شکل۳). این نمودار نشان دهنده‌ی پایداری حرارتی کاتالیست مایع یونی مورد نظر ما تا دمای ۲۱۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در ابتدا در دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با افت جرم ۱٪ در نمودار مواجه هستیم که ناشی از حذف جذب فیزیکی آب توسط نمونه بوده است. با توجه به نمودار حاصل از تجزیه و تحلیل آنالیز تجزیه حرارتی، کاتالیست مایع یونی ما در دمای ۲۱۵درجه سانتی‌گراد شروع به تجزیه حرارتی کرده است. پیک‌هایی در حدود ۳۰۰-۲۵۰ و ۴۰۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه حرارتی لیگاندهای کاتالیست مایع یونی روی هیدروکسی آپاتیت می‌باشد که همان ترکیبات آلی مجزا از سطح هیدروکسی آپاتیت هستند. به طور کلی کاتالیست مایع یونی تقریبا ۴۰٪ آن را از دست می‌دهد. و وزن کلی آن در ۸۵۰-۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به پایان رسید.



شکل۳- آنالیز تجزیه حرارتی (TGA) از کاتالیست

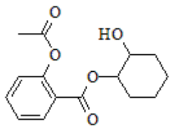
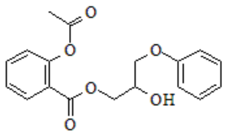
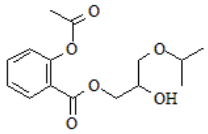
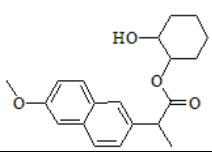
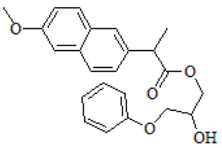
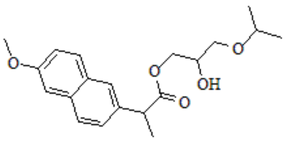
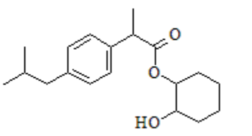
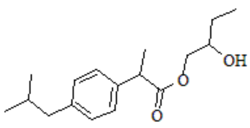
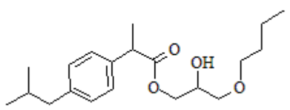
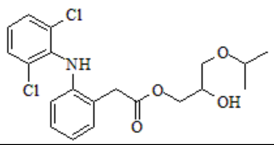
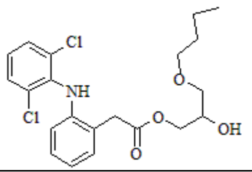
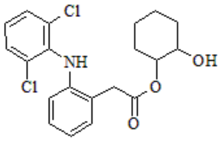
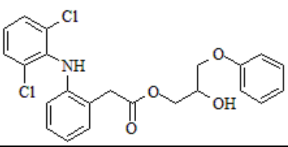
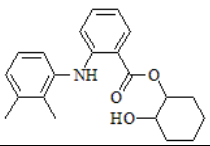
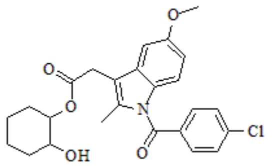
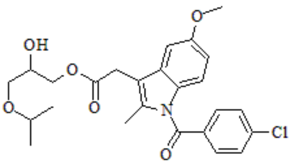
در شکل ۴ ساختار کلی و احتمالی کاتالیست مایع یونی به کار رفته در سنتز مشتقات جدید ناپروکسن و مفنامیک اسید آورده شده است که اتصال و نحوه قرار گرفتن لیگاندها روی هیدروکسی آپاتیت را نشان میدهد.



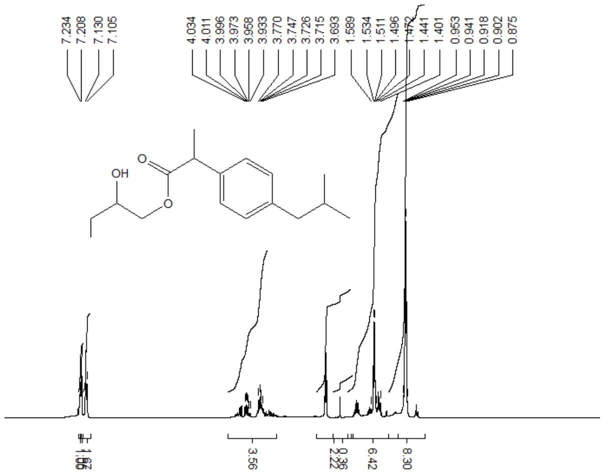
شکل۴- ساختار کاتالیست مایع یونی سنتز شده

در ادامه ترکیبات جدید مشتقات اسیدهای مهار کننده آنزیم سیکلواکسیژناز نظیر آسپرین ۱ و ۲ و۳، ناپروکسن ٤ و٥ و٦، ایبوبروفن ۷ و ۸ و۹، دیکلوفناک ۱۰ و ۱۱ و۱۲ و۱۳، مفنامیک اسید ١٤، ایندومتاسین ١٥و١٦ آورده شده است (جدول۱).

جدول۱ مشتقات سنتز شده با استفاده از کاتالیست

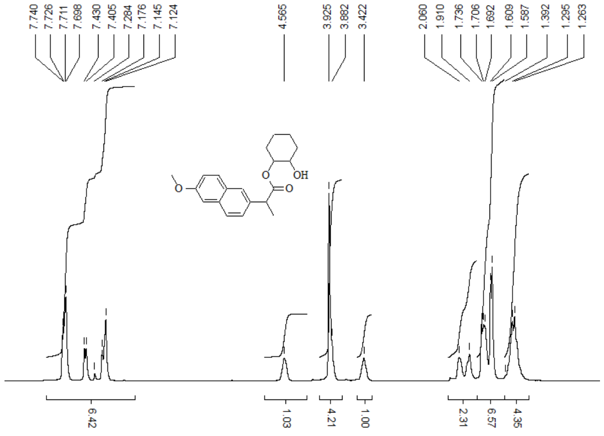
۱ 	۲ 
۳ 	۴ 
۵ 	۶ 
۷ 	۸ 
۹ 	۱۰ 
۱۱ 	۱۲ 
۱۳ 	۱۴ 
۱۵ 	۱۶ 

در شکل ۵ طیف مغناطیسی هسته هیدروژن (NMR) ترکیب ۸ از ترکیبات سنتز شده آورده شده است که پیک‌ها و شکافتگی آن نشان داده شده که مربوط به وجود هیدروژن آروماتیک و آلیفاتیک می‌باشد.



شکل۵– طیف مغناطیسی هسته هیدروژن ترکیب۸

در شکل ۶ طیف مغناطیسی هسته هیدروژن (NMR) ترکیب ۴ از ترکیبات سنتز شده آورده شده است که پیک‌ها و شکافتگی- آن نشان داده شده است.



شکل۶– طیف مغناطیسی هسته هیدروژن ترکیب۴

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، سنتز نانو کاتالیست سیلیکا پروپیل N–متیل مورفولونیوم کلرید متصل شده به هیدروکسی آپاتیت استخراج شده از پولک ماهی به عنوان یک مایع یونی ساکن شرح داده شد. این نانوکاتالیزور جهت سنتز با کارایی بالای تعدادی از بتا هیدروکسی استرهای جدید تعدادی مهارکننده‌های اسیدی آنزیم سیکلواکسیژناز نظیر ناپروکسن، ایبوبروفن، مفنامیک اسید، دیکلوفناک، ایندومتاسین و آسپرین با استفاده از انواع اپوکسیدها شرح داده شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] Willoughby, Derek A.; Adrian, R.; Moore.; and Paul, R.; Colville-Nash., COX-1, COX-2, and COX3 and the future treatment of chronic inflammatory disease, *The Lancet*. **2000**, 355: 646-648.

[2] Pohjolainen, T.; et al., Treatment of Acute Low Back Pain With the COX-2–Selective AntiInflammatory Drug Nimesulide: Results of a Randomized, Double-Blind Comparative Trial Versus Ibuprofen, *Spine*. **2000**, 25: 1579-1585.

[3] Soltani Rad, M.N.; Behrouz, S., The base-free chemoselective ring opening of epoxides with carboxylic acids using [bmim] Br: a rapid entry into 1, 2-diol mono-esters synthesis, *Mol.Divers*. **2013**, 17: 9-18.

[4] Chakraborty, R.; RoyChowdhury, D., Fish bone derived natural hydroxyapatite-supported copper acid catalyst: Taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification, *Chem. Eng. J*. **2013**, 215: 491-499.

[5] Pashaei, M.; Mehdipour, E., Magnetic hydroxyapatite-immobilized 1, 4-diazabicyclo [2.2. 2] octane as a highly efficient and eco-friendly nanocatalyst for the promotion of nucleophilic substitution reactions of benzyl halides under green conditions, *React. Kinet. Mech. Cat*. **2017**, 122: 1159-1174.

Synthesis of some new β-hydroxyesters of COX acidic inhibitors using newly synthesized nanohybrid catalyst derived from fish scale

Parastoo Rekab *, **Mohammad Navid Soltani Rad, Mahdi Mohammad Javadi**

Medicinal Chemistry Research Laboratory, *Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran*

Abstract*:*

In this paper, we have explained the fish scales derived hydroxyl apatite in which tethered to silica-propyl N-methyl morpholinium chloride as an immobilized ionic liquid. This nano catalyst has been applied for highly efficient synthesis of new ß-hydroxy esters of many acidic COX-inhibitors comprising naproxen, ibuprofen, mefenamic acid, diclofenac, indomethacin and aspirin using diverse epoxides. The advantageous of using this nano catalyst are short reaction times, high yields, environmentally benign and reusability for multiple times without losing its catalytic activity. This catalyst is fully characterized by different microscopic, spectroscopic and physical techniques, including scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), FT-IR and inductively coupled plasma (ICP) analysis.

Keywords: hydroxyl apatite, fish scales, immobilized ionic liquid, nanocatalyst, ß-hydroxy esters, acidic COX-inhibitors

*Corresponding author: parastoo.hadiss@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

سنتز سه جزئی ۲H-ایندازول با استفاده از نانو کاتالیزور ناهمگن کمپلکس مس یک ظرفیتی-استوفنون تیوسمی‌کاربازون اتصال یافته به سیلیکا تحت امواج فراصوت

محمد نوید سلطانی راد

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

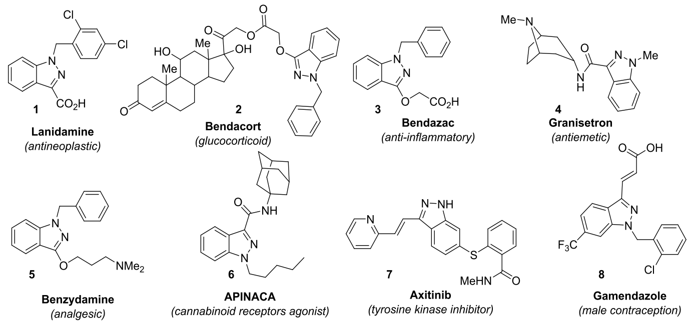
چکیده

در این تحقیق یک روش کارا، ساده و مطمئن برای سنتز سه جزئی۲H-ایندازول و مشتقات آن با استفاده از نانو کاتالیزور ناهمگن کمپلکس مس یک ظرفیتی-استوفنون تیوسمی‌کاربازون اتصال یافته به سیلیکا تحت امواج فراصوت شرح داده شده است. در این سنتز واکنش سه جزئی متشتقات ۲-برومو‌بنزآلدئید، انواع مختلفی از آمین های نوع اول و سدیم آزید، در حضور کاتالیزور مذکور، در حلال دی متیل سولفوکسید و در دمای اتاق، تحت امواج فراصوت بازده های خوب تا عالی از انواع ۲H-ایندازول را بدست می دهد. استفاده از امواج فرا صوت در این واکنش باعث افزایش قابل ملاحظه بازده و کاهش زمان واکنش در مقایسه با روش معمولی (حرارتی) می‌گردد.

واژه های کلیدی: *واکنش سه جزئی، ایندازول، نانو کاتالیزور، امواج فراصوت*

مقدمه

امروزه این نکته بخوبی درک شده است که ایندازول و مشتقات آن دارای فعالیت گسترده بیولوژیکی می باشند. در این راستا داروهای مشهوری چون لانیدامین(۱)، بنداکورت (۲)، بندازاک (۳)،گرانیسرتون (۴)، بنزیدآمین (۵)، آپیناکا (۶)،آکسی‌تینیب (۷) و گامندازول (۸) دارای هسته ایندازولی در ساختار خود می‌باشند (شکل ۱). علاوه بر داروهای ذکر شده ایندازول و مشتقاتش دارای خواصی چون ضد تومور،ضد ایدز، ضد میکروب، ضد افسردگی و ضد انعقاد خون و غیرو می باشند[۱]. لذا در حوزه دانش جدید کشف و طراحی دارو، هسته ایندازولی به عنوان یک بیوایزوستر برای ایندول و بنزایمیدازول شناخته شده است[۲]. لازم به ذکر است که هسته های ایندازولی دارای سودمندی‌ها و کاربردهای بسیار وسیع وگسترده‌ای در صنایع بویژه الکترواپتیک (دیود نورگسیل و سلولهای خورشیدی)، رنگدانه‌ها، کشاورزی و پلیمر می باشند.



شکل ۱- ساختار داروهای ایندازولی

علی رغم فعالیت بیولوژیکی بسیار خوب ایندازول، اما روش های مطمئن سنتزی بسیار اندکی که بتواند آن را همراه با مکان-گزینی بالا تولید نماید، توسعه یافته است[۳]. عمده روش های بکار رفته منجر به تشکیل محصول پایدار ترمودینامیکی ۱H-ایندازول و یا مخلوطی از هردو ۱H- و یا۲H-ایندازول می‌گردد. بنابراین توسعه روشی که بتواند به طور انحصاری ۲H-ایندازول تولید کند به شدت موردنیاز است[۴]. در این ارتباط

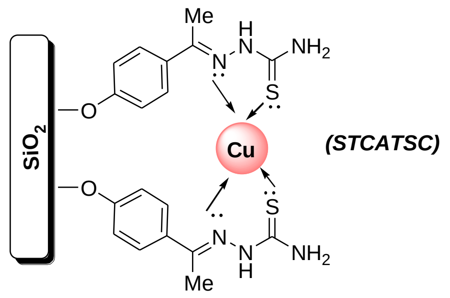
* نویسنده مسئول: soltani@sutech.ac.ir

تعدادی روش توسعه داده شده است که علی رغم سودمند بودن آنها دارای نقصان و ضعف هایی می باشند از جمله نقایصی چون نیاز به چند مرحله ای بودن واکنش، استفاده از فلزات و لیگاندهای گران قیمت، مکان گزینی ضعیف، امکان واکنش سایر گروههای عاملی، شرایط سخت واکنش و غیر قابل بازیافت بودن کاتالیزور را نام برد. در دهه اخیر استفاده از کاتالیزور های دارای فلز مس جهت سنتز $2H$-ایندازول توسعه یافته است[۵]. از میان کاتالیزورهای مس که جهت سنتز $2H$-ایندازول بکار رفته اند، روش هایی که در آن ۲-آزیدوایمین تولید می گردد دارای برتری هایی است چراکه باعث تولید مواد اولیه سودمندی می شود. در این راستا واکنش درون مولکولی N-N که بصورت تولید ۲-آزیدوایمین می‌باشد طی واکنش تک‌ظرفی و در حضور کاتالیزور مس بدست می‌آید. علاوه براین روش تک‌ظرفی سه جزئی ۲-هالوبنزآلدئیدها، آمین ها و سدیم آزید در حضور انواع کاتالیزورهای همگن و ناهمگن مس توسعه یافته است. با وجود کارایی این روش اما مشکلاتی نظیر زمان زیاد واکنش، همگن بودن کاتالیزور، عدم امکان بازیافت و کلوخه ای شدن نانوکاتالیزور را می توان نام برد.

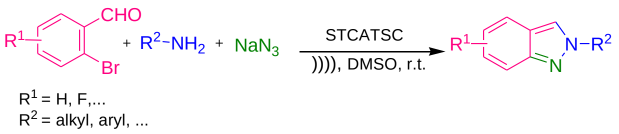
سنتز ترکیبات آلی بویژه ترکیبات هتروسیکل با استفاد از امواج فراصوت دارای مزایا و سودمندی های بسیاری است.تابش امواج مافوق صوت باعث فشار محلی بالا و دما از طریق ایجاد میکرو-حباب هایی می‌شود که باعث انتقال جرم و انرژی می گردد. این پدیده انتقال جرم و انرژی باعث افزایش سرعت واکنش، افزایش بازده، افزایش انتخابگری، شرایط آرام واکنش، استفاده اندک از حلال در مقایسه با روش کلاسیک حرارتی می گردد[۶].

امروزه با توجه به فواید قابل ملاحظه کاتالیزورهای ناهمگن از جمله فواید اقتصادی و محیط زیستی این دسته از کاتالیزورها اهمیت و کاربرد بسیاری یافته‌اند[۷]. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن اغلب باعث مراحل آزمایشگاهی ساده، شرایط آرام واکنش، امکان بازیافت و بکارگیری مجددکاتالیزور، به حداقل رساندن دورریز مواد شیمیایی، بهره‌وری بالا و تولید زیاد محصول با استفاده از حداقل میزان کاتالیزور می‌شود.

کاتالیزورهای پایه سیلیکا دسته‌ای بسیار مهم از کاتالیزورهای ناهمگن را شامل می‌شود که دارای خاصیت هایی چون ارزانی، مقاوم در برابر خوردگی، قابلیت بازیافت، سادگی در تهیه و غیرو می‌باشد. در این تحقیق با عنایت به سودمندی بسیار زیاد نانوکاتالیزور ناهمگن بر پایه سیلیکا، سنتز یک نانوکاتالیزور جدید ناهمگن تحت عنوان نانوکاتالیزور ناهمگن کمپلکس مس یک ظرفیتی-استوفنون تیوسمی‌کاربازون اتصال یافته به سیلیکا که اصطلاحاً آن را STCATSC (شکل ۲) نام خواهیم گذاشت، شرح داده شده است و سپس این کاتالیزور جدید را در سنتز سه جزئی $2H$-ایندازول تحت امواج فراصوت بکار خواهیم گرفت(طرح ۱).



شکل ۲- ساختار نانوکاتالیزور ناهمگن سنتز شده



طرح ۱- سنتز سه جزئی $2H$-ایندازول تحت امواج فراصوت با استفاده از نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC

بخش تجربی

تهیه نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC

در ابتدا در یک کوره شامل یک ظرف محتوی ۵ گرم سیلیکاژل معمولی به مدت یک ساعت و در دمای ۴۰۰ درجه جریانی از ۸٪ گاز اکسیژن در اتمسفر آرگون گذرانده می شود تا سیلیکاژل فعال تهیه گردد. سپس سیلیکا کلرید با توجه به روش استاندارد ازواکنش سیلیکاژل فعال و تیونیل کلراید تهیه

می گردد. در ادامه و در یک بالن دو دهانه که مجهز به مبرد می باشد، مخلوطی از ۴-هیدروکسی‌استوفنون (۱۵ میلی‌مول) و تری‌اتیل‌آمین (۲۰ میلی‌مول) در ۵۰ میلی‌لیتر تولئن خشک بر-روی چرخاننده به مدت یک ساعت چرخانده می‌شود، سپس به این مخلوط ۵/۳ گرم سیلیکاکلرید اضافه می‌گردد و بمدت ۳۰ دقیقه و در دمای محیط چرخانده می‌شود. پس از فیلتراسیون و شستشو با حلال تولئن خشک در آون خشک می‌گردد. به ۲ گرم از رسوب بدست آمده ۱۲ میلی‌مول تیوسمی‌کاربازید محلول در ۲۰ سی‌سی اتانول به همراه چند قطره استیک اسید اضافه می‌گردد و به مدت یک شبانه‌روز بازروان می‌شود که در ادامه مخلوط فیلتر شده با حلال شسته شده و خشک می‌گردد. به ۱/۵ گرم جامد زرد بدست آمده محلولی شامل ۱۰ میلی‌مول سولفات مس پنج آبه و ۹ میل‌مول پتاسیم‌یدید در آب مقطر اضافه میگرددکه پس از چرخش برای دو روز جامد فیلتر شده، با آب مقطرشسته شده و خشک میگردد.

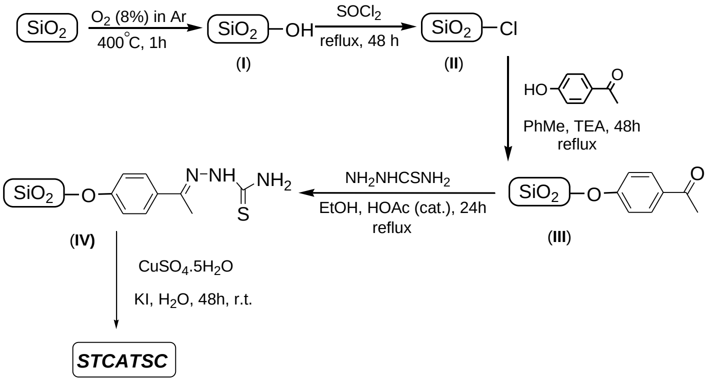
تهیه سه‌جزئی *2H*-ایندازول با نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC تحت امواج فراصوت

در یک ظرف استوانه ای پیرکس به حجم ۵۰ سی‌سی مخلوطی از واکنشگرهای بروموبنزآلدئید(۱۰ میلی‌مول)، آمین مورد نظر (۱۲ میلی‌مول)، سدیم آزید (۱۵ میلی‌مول) و STCATSC (۰/۳ گرم) در ۱۰ سی‌سی دی متیل‌سولفوکسید تحت امواج فراصوت به قدرت ۶۰ وات (۲۰ کیلوهرتز) قرار می‌گیرد. پس از کنترل واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک و اتمام آن مخلوط صاف می گردد تا کاتالیزور جدا شده و در ادامه زیر صافی در آب رقیق می گردد، سپس مواد آلی با حلال اتیل استات جدا شده و توسط ستون کوتاه کروماتوگرافی و با حلال مناسب خالص می‌شود.

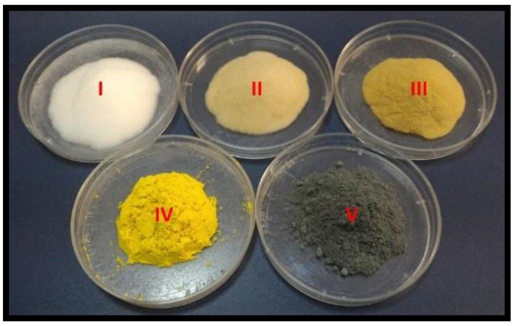
نتایج و بحث

سنتز نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC

سنتز نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC در طرح ۲ نشان داده شده است. در این سنتز ابتدا سیلیکاژل (I) بوسیله جریان گاز اکسیژن فعال می‌گردد و تحت اثر تیونیل کلرید به سیلیکا کلرید (II) تبدیل می‌گردد. سیلیکا کلرید بدست آمده با ۴-هیدروکسی‌استوفنون واکنش داده تا حد واسط(III) بدست آید که در ادامه حد واسط(III) تحت اثر تیوسمی‌کاربازید به حدواسط(IV) تبدیل شده و نهایتاً با استفاده از محلول سولفات مس و یدید پتاسیم کاتالیزور(V) مورد نظر بدست می‌آید. تغییرات رنگ از سیلیکاژل (I) تا کاتالیزور ناهمگن در شکل۳ نشان داده شده است.



طرح ۲- سنتز نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC (V)

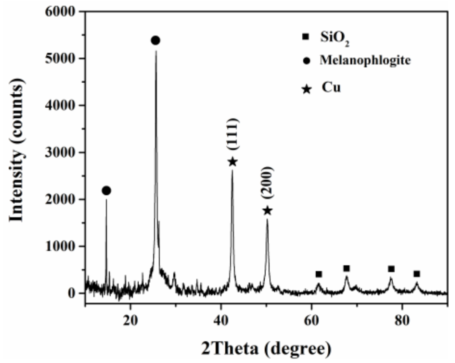


شکل ۳- تغییرات رنگ در مراحل سنتز نانوکاتالیزور ناهمگن

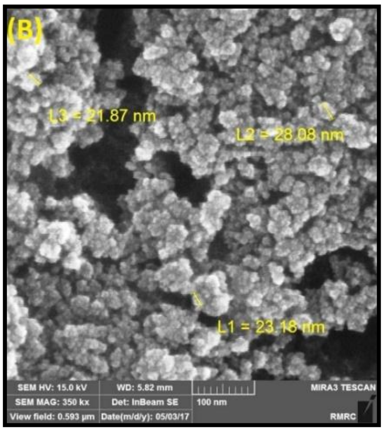
شناسایی نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC

ساختارکاتالیزور ناهمگن سنتز شده با استفاده از روش‌های مختلف اسپکتروسکوپی و فیزیکی شامل طیف سنجی پراش اشعه ایکس، میکرسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز وزنی-حرارتی مورد تحلیل و بررسی و مورد تایید قرار گرفته است. شکل ۴ مربوط به طیف سنجی پراش اشعه ایکس بوده که تایید کننده ساختار کریستالی کاتالیزور است و زوایای 2Θ بدست آمده بیانگر صفحات مربوط به نانو ذرات مس و سیلیکا می‌باشد.

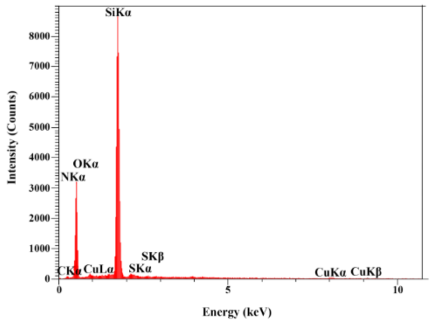
شکل ۵ مربوط به تصویر میکرسکوپ روبشی کاتالیزور است که شکل ذرات و ابعاد نسبی آنها را بدست می دهد که بیانگر ابعاد نانو ذرات کاتالیزور ناهمگن است.



شکل ٤- طیف پراش اشعه ایکس نانوکاتالیزور ناهمگن

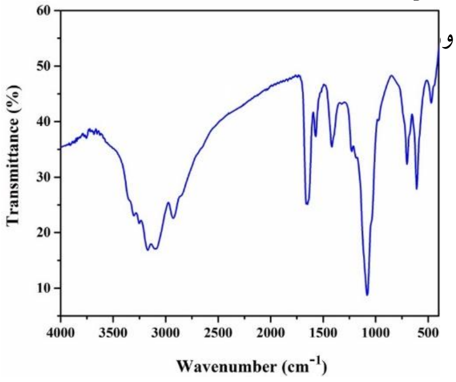


شکل ٥- تصویر میکرسکوپ الکترونی روبشی نانوکاتالیزور ناهمگن

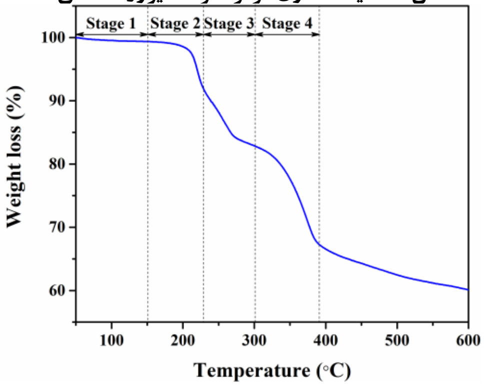


شکل ٦- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوکاتالیزور ناهمگن

شکل ۶ تصویر طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوکاتالیزور سنتز شده است که وجود عناصر سازنده کاتالیزور نظیر کربن، سولفور، نیتروژن، اکسیژن، سیلیس و مس بخوبی در آن مشهود می باشد. شکل ۷ مربوط به طیف‌سنجی مادون قرمز است که حضور گروههای عاملی و پیوندهای مختلفی نظیر نیتروژن-هیدروژن، کربن-هیدروژن آروماتیک و آلیفاتیک، کربن-اکسیژن و سیلیسیم-اکسیژن در کاتالیزور را به اثبات می رساند. شکل ۸ توصیفگر آنالیز وزنی-حرارتی کاتالیزور ناهمگن است و همانطور که در این شکل معین است کاتالیزور دارای مقاومت حرارتی تا دمای ۲۱۵ درجه ساتتیگراد می‌باشد و پس از این دما شروع به تجزیه می کند و تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد ۴۰ درصد از و



شکل ۷- طیف مادون قرمز نانوکاتالیزور ناهمگن

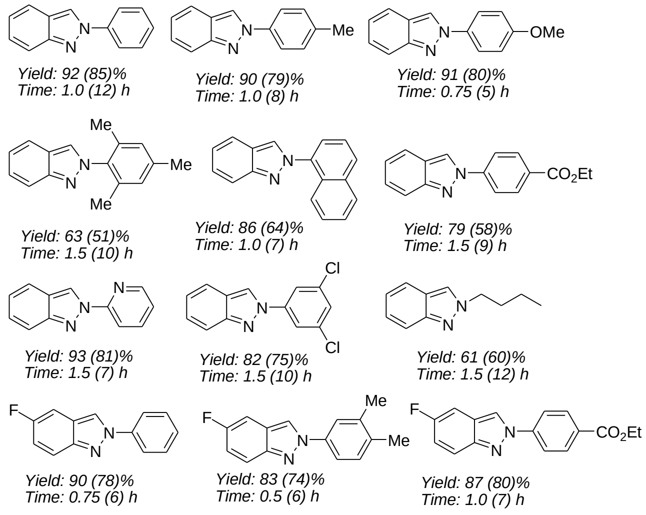


شکل ۸- آنالیز وزنی-حرارتی نانوکاتالیزور ناهمگن

سنتز $2H$-ایندازول با استفاده از نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC تحت امواج فراصوت

پس از سنتز و شناسایی کاتالیزور واکنش سه جزئی میان ۲-برموبنزآلدئید،آنیلین و سدیم آزید تحت امواج فراصوت (۶۰ وات) ودر حضور کاتالیزور STCATSC به عنوان واکنش مدل بررسی گردید. جهت دست یافتن به شرایط بهینه ابتدا نقش حلال مورد بررسی قرار گرفت و معین گردید از میان حلال هایی چون دی متیل فرم‌آمید، تتراهیدروفوران، استونیتریل و غیرو دی متیل سولفوکسید بهترین نتیجه را بدست می دهد.

بنابراین این حلال به عنوان حلال مناسب انتخاب گردید. جهت پی‌بردن به بهترین توان امواج فراصوت در این واکنش، واکنش مختلفی در توان های متفاوتی بین ۲۰ تا ۸۰ وات انجام شد که بهترین نتیجه در توان ۶۰ وات بدست آمد. میزان کاتالیزور استفاده شده نیز مورد بررسی قرار گرفت که از مقادیر مختلف کاتالیزور بکارگیری شده، ۰/۳ گرم که معادل ۰/۰۵ مول درصد (در مقیاس ۱۰ میلی‌مول واکنشگرها) می باشد، بهترین نتیجه را بدست می‌دهد. پس از بدست آمدن شرایط بهینه، این شرایط برای سنتز سایر مشتقات اعمال شده که نتیجه آن در شکل ۹ آمده است.



شکل ۹- ساختار $2H$-ایندازول های سنتز شده تحت اثر امواج فراصوت با استفاده از کاتالیزور STCATSC، مقادیر داده شده در پرانتز مربوط به روش حرارتی کلاسیک است

همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده با استفاده از نانوکاتالیزور ناهمگن سنتزی تحت امواج فرا صوت گستره‌ای از ترکیبات $2H$-ایندازول را می توان سنتز نمود. مقادیر داده شده در پرانتز مربوط به بازده و زمان واکنش به روش کلاسیک حرارتی است که با مقایسه با سایر مقادیر این نکته بخوبی آشکار می گردد که استفاده از امواج فراصوت باعث افزایش قابل ملاحظه بازده و کاهش زمان واکنش در مقایسه با روش حرارتی می گردد.

نتیجه‌گیری

سنتز چند مرحله‌ای و شناسایی نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC که یک کاتالیزور پایه سیلیکا می باشد شرح داده شده است. این کاتالیزور با موفقیت جهت سنتزتعدای $2H$-ایندازول از طریق روش سه جزئی واکنش آلدئید، آمین و آزید تحت امواج فراصوت بکار رفته است. استفاده از امواج فراصوت باعث ارتقاء قابل ملاحظه بازده واکنش و همچنین کاهش زمان واکنش می شود. نانوکاتالیزور ناهمگن STCATSC یک کاتالیزور با ساختار کریستالی و مقاومت حرارتی مناسب می‌باشد که می‌توان آن را چندین بار بازیافت نموده و بدون کاهش قابل ملاحظه فعالیت، آن را دوباره در واکنش های بعدی استفاده نمود.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی شیراز بابت حمایت های مالی و معنوی از این تحقیق قدردانی می گردد.

منابع

[1] Kleeman, A.; Engel, J.; Kutscher, B.; Reichert, D., In pharmaceutical substances, 5rd edn., Thieme, Stuttgart, 2008

[2] Clutterbuck, L. A.; Posada, C. G.; Visintin, C.; Riddal, D. R.; Lancaster, B.; Gane, P. J.; Garthwaite, J.; Selwood, D. L., Oxadiazolylindazole sodium channel modulators are neuroprotective toward hippocampal neurones, *J. Med. Chem.* **2009**, 52: 2694-2707

[3] Haddadin, M. J.; Conrad, W. E.; Kurth, M. J., The davis-beirut reaction: a novel entry into 2H-indazoles and indazolones. Recent biological activity of indazoles, *Mini-Rev. Med. Chem*. **2012**, 12: 1293-1300

[4] Cankařová, N.; Hlaváč, J.; Krchňák, V., Recent synthetic approaches to 1*H*- and 2*H*-indazoles. *Org. Prep. Proc. Int*. **2010**,42: 433-465

[5] Sharghi, H.; Aberi, M., Ligand-free copper(I) oxide nanoparticle catalyzed three-component synthesis of 2*H*-indazole derivatives from 2-halobenzaldehydes, amines and sodium azide in polyethylene glycol as a green solvent, *Synlett* **2014**, 25: 1111-1115

[6] Cravotto, G.; Cintas, P., Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitational chemistry from

academia to innovative and large-scale applications, *Chem. Soc. Rev*. **2006**, 18: 180–196

[7] Schlögl, R., Heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2015**, 54: 3465-3520

Silica-tethered cuprous acetophenone thiosemicarbazone (STCATSC) as a novel hybrid nano-catalyst for three components synthesis of 2*H*-indazoles under ultrasonic irradiation

Mohammad Navid Soltani Rad*

Medicinal Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Abstract*:*

The preparation, characterization and application of silica-tethered cuprous acetophenone thiosemicarbazone (STCATSC) as a novel hybrid nano catalyst for three components synthesis of some 2*H*-indazole analogues under ultrasonic irradiation is described. STCATSC is fully characterized by different microscopic, spectroscopic and physical techniques, including scanning electron microscopy (SEM), transmission, X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), FT-IR and inductively coupled plasma (ICP) analysis. In this approach, ultrasonic mediated reaction of different substituted 2-bromobenzaldehydes, structurally diverse primary amines, and sodium azide in the presence of STCATSC in DMSO at room temperature furnishes 2*H*-indazoles in good to excellent yields. Utilizing ultrasonic irradiation techniques provided the dramatic improvements in terms of higher yields and shorter reaction times compared with conventional heating method.

Keywords: STCATSC; hybrid nano-catalyst; three components synthesis; 2H-indazoles; ultrasonic irradiation

*Corresponding author: Soltani@sutech.ac.ir

بهینه سازی فرآیند سونوبیولیچینگ به منظور استخراج فلزات گرانبها از باتری‌های فرسوده لیتیم-یونی

مهدی اسمعیلی، سید امید رستگار*، رضا بیگ زاده

۱- ایران ، کردستان، سنندج، دانشگاه کردستان، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده

در این پژوهش استخراج فلزات گرانبها از باتری های فرسوده لیتیم-یونی (LIBs) با استفاده از فرآیند سونوبیولیچینگ مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعه از عصاره لیمو به عنوان عامل بیولیچینگ در حضور هیدروژن پراکسید (H_2O_2) استفاده شده است. فاکتورهای موثر بر فرآیند بیولیچینگ همچون نسبت جامد بر مایع (S/L)، درصد عصاره لیمو و درصد هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفته است. روش سطح پاسخ (RSM) بر مبنای طراحی مکعب مرکزی (CCD) برای بهینه سازی فاکتورها اعمال شد. در شرایط نقطه بهینه شامل ۰/۹۸ (% w/v) نسبت S/L، ۵۷/۸۴ (% v/v) درصد عصاره لیمو و۸/۰۷ (% v/v) درصد هیدروژن پراکسید بود که درصد بازیابی فلزات Li، Co و Ni به میزان ۱۰۰٪ به دست آمد. همچنین ساختار پودر باتری های فرسوده توسط آنالیز FESEM قبل و بعد از فرآیند بیولیچینگ مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *باتری لیتیم-یونی، عصاره لیمو، سونوبیولیچینگ، بازیابی فلزات گرانبها، بهینه سازی*

مقدمه

باتری های لیتیم-یونی (LIBs) به دلیل مزایای فراوانی که دارند همچون توان الکتریکی بالا و کارآیی مطلوب به صورت گسترده در تجهیزات الکتریکی همچون موبایل ها، لب تاب ها و... مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. در اثر چرخه شارژ و دشارژ این باتری ها بازدهی این آن ها به مرور زمان کاهش یافته و به باتری های فرسوده تبدیل می شوند [۲]. باتری های فرسوده لیتیم-یونی به عنوان ضایعات ارزشمند شناخته می شوند زیرا ۲ تا ۷ درصد وزنی از آن را لیتیم، ۵ تا ۱۰ درصد وزنی نیکل و ۵ تا ۱۵ درصد وزنی کبالت تشکیل می دهد[۳].همچنین مشکلات و اثراتی که فلزات سنگین بر سلامت انسان و محیط زیست وارد می کند و عوارض و بیماری های ناشی از آن اهمیت بازیابی این فلزات را بیشتر می کند[۴].روش های مختلفی برای بازیابی فلزات از باتری های فرسوده وجود دارد که عبارتند از: پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بیولیچینگ[۵].با این وجود یکی از معضلات این روش ها (به طور ویژه بیولیچینگ) سینتیک پایین آنها می باشد که امروزه از روش های ترکیبی همراه با التراسونیک، هیدروژن پراکسید و ... استفاده می شوند.

امواج التراسوند با ایجاد پدیده کاویتاسیون و در اثر انفجار حباب های ناشی از فاز مایع منجر به ایجاد دمایی در حدود

نویسنده مسئول: so.rastegar@uok.ac.ir

۲۵۰۰ درجه سانتیگراد و ۵۰۰ اتمسفر به صورت نقطه ای و در حدود چند میکروثانیه خواهد شد و موجب انتقال جرم بین فازی و بهبود نرخ واکنش می گردد [۶]. هیدروژن پراکسید نیز به عنوان عامل احیا کننده برای افزایش بازیابی فلزات استفاده می شود.

در این پژوهش از عصاره لیمو محصولات کشاورزی که غنی از سه اسید آلی (اسید سیتریک، مالیک اسید و آسکوربیک اسید) است به عنوان عامل بیولیچینگ همراه با التراسونیک استفاده شده که تاکنون هیچ مطالعه ای در این زمینه صورت نگرفته و برای نخستین بار استفاده شده است.

بخش تجربی

آماده سازی نمونه

تعدادی باتری لیتیم-یونی فرسوده از موبایل ها به صورت تصادفی انتخاب شدند. به منظور جلوگیری از آتش سوزی، شارژ باتری ها کاملاً تخلیه شد. سپس لایه استیل محافظ باتری به صورت مکانیکی برداشته شد. قسمت کاتد را از سایر اجزای باتری جدا و سپس به وسیله ی آسیاب الکتریکی خرد و به صورت پودر به دست آمد. پودر را از مش ۲۰۰ که اندازه ذرات در آن کم تر از ۷۵ μm است عبور داده شد. جهت مشخص کردن ترکیب درصد مواد، آن را در تیزآب با نسبت ۳ به ۱ از هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید حل شد. غلظت فلزات موجود در محلول حاصل به وسیله ی آنالیز ICP محاسبه شد که میزان لیتیم موجود در محلول ۷۴۸ ppm، کبالت ppm ۱۵۵۸ و نیکل ppm ۳۰۵۶ به دست آمد.

آماده سازی عامل بیولیچینگ

لیموها تهیه شده از سطح شهر، قبل از استفاده چندین بار شست و شو داده شدند. بعد از آن، پوست لیموها را جدا کرده و عصاره آن به عنوان عامل بیولیچینگ گرفته شد. برای جداسازی دانه ها و ناخالصی ها، از فیلتر عبور داده شد. علاوه بر این، قبل از انجام هر آزمایش نیز عصاره لیموها سانتریفیوژ شد.

روش آزمایش

آزمایش‌ها در یک بشر ۵۰ ml با مقدار مشخصی از پودر باتری، عصاره لیمو و هیدروژن پراکسید بر اساس جدول طراحی آزمایش به دست آمده از CCD به عنوان یکی از روش های RSM انجام شد. سپس بشر را داخل التراسونیک حمامی دارای فرکانس ۳۷ kHz با مشخصات (Elma model E30 H, Germany) قرار داده شد. دما و زمان توسط دستگاه التراسونیک کنترل شد. از آنالیز ICP جهت اندازه گیری غلظت فلزات موجود در محلول بعد از عمل بیولیچینگ استفاده شده و آنالیز FESEM برای بررسی مورفولوژی سطح قبل و بعد از آزمایش به کار رفت.

نتایج و بحث

بهینه سازی فاکتورها

برای بررسی اثر فاکتورها، مطالعه برهمکنش بین آنها و پیدا کردن نقطه بهینه پاسخ ها، سه فاکتور نسبت S/L، درصد عصاره لیمو و درصد H_2O_2 مورد بررسی واقع شد. طراحی آزمایش بر پایه ی روش طراحی مرکب مرکزی همراه نتایج بازیابی فلزات در جدول ۱ آورده شده است. طبق جدول ۲ سه مدل معین شده به وسیله ی نرم افزار برای بازیابی سه فلز با ضریب اطمینان ٪۹۵ معنا دار می باشد زیرا مقدار p-value برای هر سه پاسخ کمتر از ۰/۰۵ است. همچنین مقادیر بالای ضریب همبستگی برای هر سه پاسخ که مقداری بزرگتر از ۰/۹ نشان از مطابقت خوب مدل با نتایج حاصل از آزمایش ها دارد. نوع مدل برای بازیابی هر سه فلز از نوع درجه سوم کاهش یافته است.

مدل پیشنهاد شده به صورت کد برای فلزات هر یک به تفکیک عبارت است از:

Li recovery (%) $= +28.6 - 26.44\,A + 25.10\,B + 14.40\,C - 6.62\,AB - 2.87\,AC + 7.96\,BC + 10.56\,A^2 + 2.1\,B^2 + 8.33\,ABC + 7.65\,AB^2 - 8.22B^3$ (1)

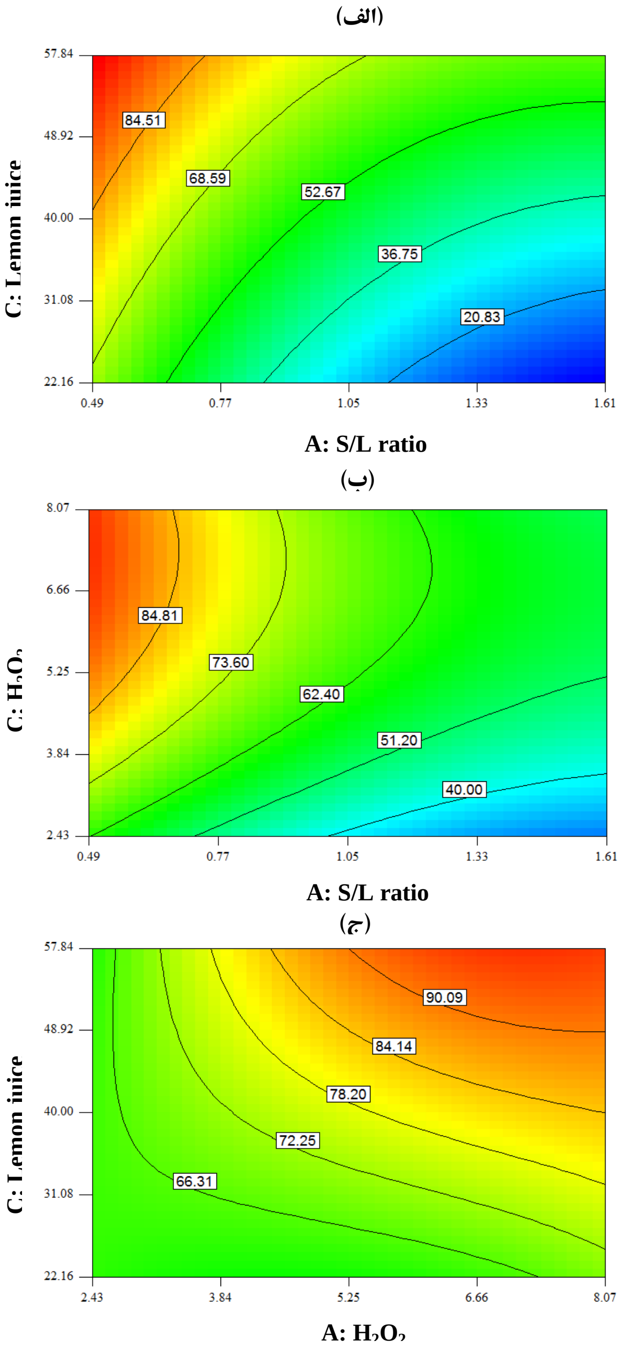
Co recovery (%) $= +50.46 - 19.06\,A + 7.54\,B + 14.67\,C - 2.19\,AB + 6.76\,BC + 7.06\,A^2 - 2.86\,B^2 - 1.68\,C^2 - 7.69\,B^2C$ (2)

Ni recovery (%) $= +51.22 - 19.36\,A + 7.41\,B + 14.60\,C - 2.35\,AB + 6.36\,BC + 6.71\,A^2 - 2.9\,B^2 - 1.78\,C^2 - 8.10B^2C$ (3)

که در آن A، B و C به ترتیب مربوط به فاکتورهای نسبت S/L، H_2O_2 و درصد عصاره لیمو می باشند.

بررسی نمودار های دو بعدی

شکل ۱–الف اثر بر همکنش بین نسبت S/L و درصد عصاره لیمو در مقدار ثابتی از درصد H_2O_2 (۸/۰۷ ٪) جهت بازیابی Li نشان می دهد. می توان نتیجه گرفت که افزایش درصد عصاره لیمو از ۲۲/۱۶٪ به ۵۷/۸۴٪ باعث افزایش درصد H^+ به عنوان عامل اکسید کننده در فرآیند بیولیچینگ شده و در نتیجه منجر به افزایش بازیابی Li خواهد شد. لازم به ذکر است که خود عصاره لیمو غنی از سه اسید آلی همچون اسید سیتریک، مالیک اسید و آسکوربیک اسید می باشد که هر سه در فرایند بیولیچینگ موثر هستند. شکل ۱–ب اثر برهمکنش نسبت S/L و درصد H_2O_2 برای بازیابی Co را بررسی می کند. با توجه به شکل در مقدار ثابت درصد عصاره لیمو (۵۷/۸۴ ٪) با کاهش نسبت S/L از ۱/۶۱٪ به ۰/۴۹٪ و افزایش درصد H_2O_2 از ۲/۴۳٪ به ۸/۰۷٪ میزان بازیابی Co از ۴۰٪ به ۸۰/۴۱٪ افزایش می یابد چون با کاهش میزان پودر، حجم اسید موجود در محیط برای بازیابی فلز افزایش می یابد. بعلاوه با افزایش درصد H_2O_2، پتانسیل اکسایس–کاهش در محلول افزایش پیدا می کند. شکل ۱–ج در مقدار ثابتی از نسبت S/L (۰/۹۸٪) اثر برهمکنش بین درصد عصاره لیمو و درصد H_2O_2 در بازیابی فلز Ni را نشان می دهد. با افزایش درصد عصاره آبلیمو و درصد H_2O_2 میزان بازیابی فلز Ni از ۶۶/۳۱٪ به ۹۰/۰۹٪ افزایش یافته است. تصاویر FESEM قبل و بعد از فرآیند بیولیچینگ در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲–الف بیانگر ساختار پودر قبل از عمل بیولیچینگ است که در آن ذرات پودر دارای ساختاری منظم بوده و اندازه ی بزرگی دارند. بر اساس شکل ۲–ب اندازه ی ذرات به صورت معناداری کاهش یافته است که ناشی از پدیده کاویتاسیون و ترکیدن حباب ها و افزایش دما و فشار به صورت نقطه ای است که در چند لحظه رخ می دهد و در اثر آن و عمل بیولیچینگ ساختار ذرات تخریب شده است.



شکل ۱– اثر برهمکنش فاکتورها در (الف) باز یابی Li (ب) باز یابی Co (ج) باز یابی Ni

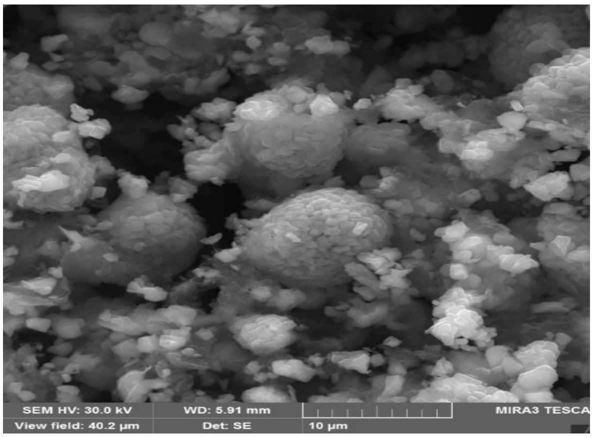
جدول ۲– جدول تحلیل واریانس

پاسخ	بازیابی لیتیم	بازیابی کبالت	بازیابی نیکل
P value	۰/۰۰۲۶	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۳
R^2	۰/۹۲	۰/۹۱	۰/۹۱
Adj R^2	۰/۸۲	۰/۸۴	۰/۸۴

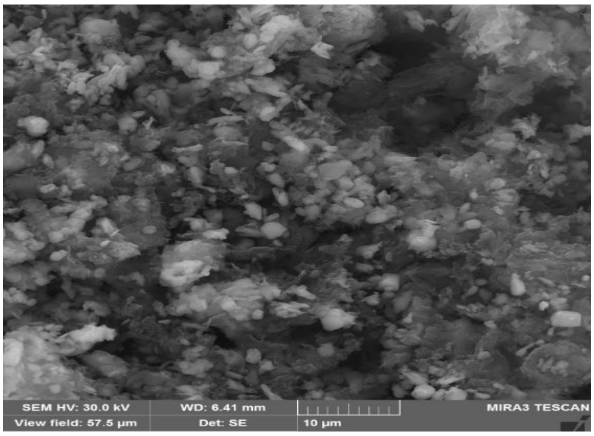
بررسی میزان صحت داده های مدل با داده های آزمایشگاهی

در بهینه سازی عددی حداقل و حداکثر مقادیر برای رسیدن به مقدار بهینه برای هر فاکتور اعمال شد. شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط مدل برای دستیابی به حداکثر میزان استخراج فلزات برابر با (% w/v) ۰/۹۸ نسبت S/L، (% v/v) ۵۷/۸۴ درصد عصاره لیمو و (% v/v) ۸/۰۷ درصد H_2O_2 به دست آمد. برای بررسی شرایط بهینه سازی شده توسط مدل یک آزمایش با همان شرایط انجام شد. مشخص شد که نتایج آزمایش با نتایج پیش بینی شده توسط مدل دارای خطای کم تر از ۵٪ می باشد. که تصدیقی بر درستی آزمایش های صورت گرفته می باشد. در شرایط بهینه تکرار شده در آزمایشگاه نیز راندمان ۱۰۰٪ استخراج، برای هر یک از سه فلز Li، Co و Ni به دست آمد.

(الف)



(ب)



شکل ۲- تصاویر FESEM
(الف) قبل از بیولیچینگ (ب) بعد از بیولیچینگ

جدول ۱- جدول طراحی آزمایش ها و پاسخ های مربوطه

اجرا	فاکتورها			بازیابی (٪)		
	نسبت S/L (%w/v)	عصاره لیمو (%v/v)	درصد H_2O_2 (%v/v)	Li	Co	Ni
۱	۱/۰۵	۱۰	۵/۲۵	۵	۱۸/۱	۱۸/۵۴
۲	۱/۰۵	۴۰	۱۰	۳۴/۰۲	۳۹/۸۶	۴۰/۳۵
۳	۱/۰۵	۴۰	۵/۲۵	۵۳/۰۴	۶۰/۱۷	۶۱/۱۴
۴	۰/۴۹	۲۲/۱۶	۸/۰۷	۷۱/۲۳	۷۷/۶۱	۷۹
۵	۱/۰۵	۴۰	۵/۲۵	۱۸	۴۵/۹۶	۴۶/۵۸
۶	۱/۶۱	۵۷/۸۴	۸/۰۷	۶۰/۱۱	۶۲/۹۸	۶۱/۵۸
۷	۱/۰۵	۴۰	۰/۵	۲۸/۴۷	۳۸/۹۷	۳۹/۵
۸	۱/۶۱	۵۷/۸۴	۲/۴۳	۷	۲۳/۸	۲۴
۹	۱/۶۱	۲۲/۱۶	۲/۴۳	۲۱/۵۴	۲۷/۶۷	۲۸/۱۸
۱۰	۰/۴۹	۵۷/۸۴	۲/۴۳	۵۳/۷۶	۶۱/۴۴	۶۲/۲۱
۱۱	۰/۴۹	۵۷/۸۴	۸/۰۷	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۱۲	۱/۶۱	۲۲/۱۶	۸/۰۷	۹/۴۹	۳۰/۴۴	۳۱/۱۱
۱۳	۱/۰۵	۷۰	۵/۲۵	۶۵/۳۴	۶۷/۴۳	۶۷/۶۵
۱۴	۱/۰۵	۴۰	۵/۲۵	۱۷/۳۷	۴۴/۴۴	۴۵/۲
۱۵	۰/۴۹	۲۲/۱۶	۲/۴۳	۲۳/۴۸	۵۶/۶۹	۵۷/۴۷
۱۶	۰/۱	۴۰	۵/۲۵	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۱۷	۱/۰۵	۴۰	۵/۲۵	۲۳/۶۶	۵۴	۵۴/۹۷
۱۸	۲	۴۰	۵/۲۵	۱۱/۰۵	۳۴/۹۴	۳۴/۲۲
۱۹	۱/۰۵	۴۰	۵/۲۵	۲۰/۵	۴۹/۲۲	۴۹
۲۰	۱/۰۵	۴۰	۵/۲۵	۲۱	۵۰	۵۰/۵

نتیجه‌گیری

در این مطالعه استخراج فلزات با ارزش Li، Co و Ni از باتری های فرسوده لیتیم-یونی با استفاده از اسیدهای آلی موجود در عصاره لیمو مورد مطالعه قرار گرفته است. با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) فاکتورهای موثر بر فرآیند بیولیچینگ بهینه-سازی شدند. شرایط نقطه بهینه گزارش شده شامل ۰/۹۸ (% w/v) نسبت S/L، (% v/v) ۵۷/۸۴ درصد عصاره لیمو و ۸/۰۷ (% v/v) درصد H_2O_2 که طی آن درصد بازیابی فلزات Li، Co و Ni به میزان ۱۰۰٪ به دست آمد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه کردستان در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1] Li, L.; Zhai, L.; Lu, J.; Chen, R.; Wu, F.; Amine, K., Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process, *J. Power Sources.* **2014**, 262: 380–385

[2] Mishra, D.; Kim, D.J.; Ralph, D.E.; Ahn, J.G.; Rhee, Y.H., Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Waste Manag.* **2008**, 28: 333–338

[3] Li, L.; Dunn, J.; Zhang, X.X.; Gaines, L.; Chen, R.J.; Wu, F.; Amine, K., Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment, *J. Power Sources.* **2013**, 233: 180–189

[4] Bahaloo, N.; Mousavi, S.M.; Shojaosadati, S.A., Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*, *J. Power Sources.* **2016**, 320: 257–266

[5] Li, L.; Ge, J.; Chen, R.; Wu, F.; Chen, S.; Zhang, X., Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* **2010**, 30: 2615–2621

[6] Vays, S.; Ting., A review of the application of ultrasound in bioleaching and insights from sonication in (bio) chemical processes, *Resources.* **2017**, 7: 3–18

Optimization of sonobioleaching process for extraction of valuable metal from spent lithium ion batteries

Mehdi Esmaeili, Seyed Omid Rastegar*, Reza Beigzadeh

Department of Chemical engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Abstract:

The extraction of valuable metals from spent Lithium Ion Batteries (LIBs) has been studied using Sonobioleaching. In these study organic acids in the lemon juice was used as bioleaching agent in the presence of hydrogen peroxide. There are different factors effects on leaching including solid/liquid ratio (S/L), lemon juice percentage and H_2O_2 percentage. Response Surface Methodology (RSM) based on the Central Composite Design (CCD) was used to optimization of introduced factors. At the optimum condition including 0.98 (% w/v) solid/liquid ratio, 57.84 (%v/v) lemon juice percentage and 8.07 (%v/v) H_2O_2 the recovery for Li, Co and Ni were 100%. The characterizing of LIBs before leaching was investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM).

Keywords Lithium ion battery; Lemon juice; Sonobioleaching; Recovery valuable metals; Optimization

*Corresponding author: so.rastegar@uok.ac.ir.

بهینه سازی استخراج وانادیم و نیکل از پسماند کوره های نیروگاهی با استفاده از فرایند سونوبیولیچینگ

گلاویژ رحیمی، سید امید رستگار*، فرهاد رحمانی
ایران ،کردستان ، سنندج، دانشگاه کردستان، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی

چکیده

پسماند حاصل از سوختن مشتقات نفتی نیروگاه ها، حاوی فلزات باارزش وانادیم و نیکل هستند. بازیابی این فلزات، هم از جنبه اقتصادی و هم از جنبه زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش به منظور بازیابی فلزات از این پسماند، روش فروشویی زیستی همراه التراسونیک (سونوبیولیچیگ) بر پایه اسیدهای آلی استخراج یافته از عصاره لیمو به کار گرفته شده است. همچنین از روش سطح پاسخ به منظور بهینه سازی فاکتورها استفاده گردید. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه شامل غلظت هیدروژن پراکسید ۱۰٪ ، توان التراسونیک ۱۵۸/۸۹وات ، چگالی پسماند ۰.۰۱٪ وزنی- حجمی و غلظت عصاره لیمو۲۷/۹۴٪ ، راندمان بازیابی فلزات وانادیوم و نیکل به ترتیب ۸۸/۶۸٪ و ۶/۰۱٪ به دست آمد. به منظور بررسی سینتیک فرایند از مدل هسته کوچک شونده استفاده شد و مرحله انجام واکنش شیمیایی برای هردو فلز به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت تعیین شد.

واژه های کلیدی: *پسماند کوره های نیروگاهی، سونوبیولیچینگ، بهینه سازی، سینتیک، وانادیوم*

مقدمه

یکی از پسماندهای جامد که به مقدار بسیار زیادی در دنیا وجود دارد و برای محیط زیست خطرناک است، پسماندهای ناشی از احتراق نفت کوره در نیروگاه ها است[۱]. فلزات موجود در این پسماند در صورت عدم استخراج باعث مشکلات جدی به محیط زیست (آب، خاک و هوا) می شود. از طرفی دیگر، به دلیل استفاده بسیار این فلزات در صنعت لزوم استخراج آنها بیش از پیش وجود دارد.

روش های پیرومتالورژی[۱] و هیدرومتالورژی[۲] روش های مرسوم جهت استخراج فلزات هستند. این روش های کلاسیک دارای مشکلاتی مانند نیاز به تجهیزات گران و پیشرفته، راندمان پایین، آلودگی محیط زیستی و ... می باشند[۲]. امروزه روش بیوهیدرومتالورژی[۳] به عنوان یک روش دوستدار محیط زیست بسیار مورد استفاده قرار می گیرد[۳و۴]. اسیدهای معدنی و آلی در فرایند بیولیچینگ را می توان با استفاده از میکروارگانیسم و یا عصاره محصولات کشاورزی تامین کرد. از جمله میکروب

[1] Pyrometallogy
[2] Hydrometayllurgy
[3] Biohydrometallurgy

* نویسنده مسئول: so.rastegar@gmail.com

های مورد استفاده در فرایند بیولیچینگ *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس*،*اسیدی تیوباسلیوس تیواکسیدانس* و *لپتواسپیریلوم فرو اکسیدانس* می باشند[۵]. همچنین تولید اسیدهای آلی از ضایعات کشاورزی محصولاتی مانند عصاره لیمو، سیب، نارنگی و ... به عنوان منابع تولید اسیدهای آلی مانند سیتریک اسید، مالئیک اسید و آسکوروبیک اسید که نقش مهمی در فرایند استخراج دارند، می توان اشاره کرد [۶و۷]. با این وجود یکی از معایب روش بیولیچینگ سینتیک پایین آن می باشد[۸]. اخیراً، از روش های کمکی مانند التراسونیک، مایکروویو، فنتون و... همراه روش بیولیچینگ بر اساس میکرواورگانیسم به منظور افزایش سینتیک و راندمان بازیابی فلزات استفاده شده است[۹]. تاکنون از روش فروشویی زیستی بر مبنای اسیدهای آلی استخراجی از ضایعات محصولات کشاورزی استفاده نشده است. در این پژوهش از عصاره لیمو به عنوان منبع اسیدآلی و عامل بیولیچینگ و همچین از التراسونیک به عنوان یک عامل کمکی استفاد شده است.

بخش تجربی

آماده سازی نمونه

در این پژوهش از خاکستر کوره های نیروگاه نکای مازندران استفاده شد. نمونه ها با الک مش ۲۰۰ (اندازه ذره ۷۵ میکرومتر) غربال شدند و به منظور آنالیز شیمیایی خاکستر مقدار ۰/۵گرم ازآن در تیزآب حل شد و برای آنالیز ICP استفاده شد. نتایج ICP نشان داد که مقدار وانادیوم در نمونه ۴۶۶۵ ppm ، نیکل ۱۳۴۶/۲۵ppm ، آهن ۱۰۵۹/۴۵ ppmو مس ۵/۲۵ ppm است.

آماده سازی عصاره لیمو

لیموی زرد از میوه فروش های شهر سنندج تهیه و با کمک دستگاه آبمیوه گیری خانگی عصاره آن گرفته شد. سپس به منظور حذف پالپ و دانه های آن قبل از استفاده در دور ۳۰۰۰rpm به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد.

روش انجام آزمایش های سونوبیولیچینگ

به منظور طراحی آزمایش ها از نرم افزار Design Expert 7.0.0 استفاده شد. طراحی آزمایش ها با روش سطح پاسخ[4] بر اساس روش مکعب مرکزی[5] همراه با نتایج مربوط به بازیابی دو فلز در جدول ۱ نشان داده شده است. در این روش فاکتور ها در ۵ سطح ۲-، ۱-، ۰، ۱+ و ۲+ بررسی می شوند. فاکتورهای مورد استفاده در این مقاله درصد هیدروژن پراکسید (از ۰ تا ۲۰٪)، توان الترسونیک (از ۵۰ تا ۲۰۰ وات)، درصد عصاره لیمو(از ۰ تا ۸۰ درصد) و چگالی پسماند(از ۰/۰۱ تا ۲) می باشد.

نتایج و بحث

مدلسازی بازیابی فلزات

مدل کد شده پیشنهادی برای دو فلز وانادیوم و نیکل عبارتند از:

$$V = +43.65 - 9.71\times A + 4.16\times B + 7.06\times C +12.54\times D - 1.60\times A\times B + 1.11\times A\times D + 4.57\times A^2 + 1.35\times B^2 -3.52\times C^2 + 1.95\times A\times B\times C - 1.01\times A\times C\times D + 1.48\times B*C\times D -11.28\times A^2\times D + 5.70\times A\times B^2 - 10.27\times B^2\times C$$

$$Ni = +2.47 - 0.54\times A + 0.45\times B + 0.47\times C + 0.44\times D - 0.12\times A\times B - 0.33\times A\times D + 0.21\times A^2 + 0.10\times B^2 + 0.039\times D^2 + 0.38\times A\times B\times C - 0.11\times A\times C\times D - 5.017\times 10^{-3}\times B\times C\times D + 0.066\times A^2\times D + 0.090\times A\times B^2 - 0.33\times B^2\times C$$

که در آن A چگالی پسماند، B توان التراسونیک، C درصد عصاره لیمو و D درصد هیدروژن پراکسید است. از علامت هریک از عامل ها در این روابط واضح است که کاهش چگالی پسماند و افزایش توان التراسونیک و درصد عصاره لیمو و هیدروژن پراکسید، اثر مثبتی روی بازیابی هر دو فلز دارند. همانطور که دیده می شود نوع مدل برای هر دو فلز درجه سوم کاهش یافته است.

جدول ۱ - جدول طراحی آزمایش و پاسخ های مربوط به فرایند سونوبیولیچینگ

[4] Response Surface Methodology (RSM)
[5] Central Composite Design (CCD)

درصد بازیابی Ni	درصد بازیابی V	$\%H_2O_2$	عصاره لیمو (٪)	توان (وات)	چگالی پسماند (٪ W/V)
۳/۵۱	۴۹/۰۰	۱۵/۰۰	۶۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۱/۵
۲/۵۳	۵۴/۳۱	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۱/۰۰	۱۳/۷۵	۱۰/۰۰	۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۱/۵۹	۸/۱۷	۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۲/۲۹	۴۳/۸۶	۵/۰۰	۲۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۱/۵
۲/۶۶	۴۹/۵۶	۵/۰۰	۶۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۰/۵۱
۲/۴۹	۴۸/۹۵	۱۵/۰۰	۲۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۱/۵
۲/۶۵	۵۰/۳۹	۱۵/۰۰	۲۰/۰۰	۸۷/۵۰	۱/۵
۲/۸۶	۴۵/۳۹	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۲/۸۲	۴۰/۹۷	۵/۰۰	۶۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۱/۵
۲/۵۴	۴۶/۴۲	۱۵/۰۰	۲۰/۰۰	۸۷/۵۰	۰/۵۱
۴/۳۷	۵۳/۱۲	۱۵/۰۰	۶۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۰/۵۱
۵/۲۸	۶۲/۳۳	۱۵/۰۰	۲۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۰/۵۱
۳/۶۷	۵۴/۸۰	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۲۰۰/۰۰	۱/۰۰
۱/۸۳	۳۹/۴۰	۵/۰۰	۲۰/۰۰	۸۷/۵۰	۱/۵
۲/۱۸	۳۷/۹۱	۵/۰۰	۶۰/۰۰	۸۷/۵۰	۱/۵
۲/۵۹	۴۱/۶۱	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۴/۵۴	۴۴/۴۲	۱۵/۰۰	۶۰/۰۰	۸۷/۵۰	۰/۵۱
۲/۸۹	۴۲/۰۰	۱۰/۰۰	۸۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۲/۳۶	۴۳/۰۲	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۲/۴۶	۴۶/۵۰	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۲/۱	۴۰/۸۳	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۲/۰۰
۱/۷۸	۳۹/۹۰	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۵۰/۰۰	۱/۰۰
۳/۳۵	۵۸/۳۲	۲۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۴/۲۴	۷۹/۶۲	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۰/۰۱
۳/۲۹	۶۲/۵۹	۵/۰۰	۲۰/۰۰	۱۶۲/۵۰	۰/۵۱
۲/۳۷	۴۳/۹۲	۵/۰۰	۶۰/۰۰	۸۷/۵۰	۰/۵۱
۲/۷۶	۴۸/۵۳	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۲۵/۰۰	۱/۰۰
۱/۷۵	۴۷/۰۲	۵/۰۰	۲۰/۰۰	۸۷/۵۰	۰/۵۱
۱/۹۱	۳۲/۸۳	۱۵/۰۰	۶۰/۰۰	۸۷/۵۰	۱/۵

آنالیزی آماری

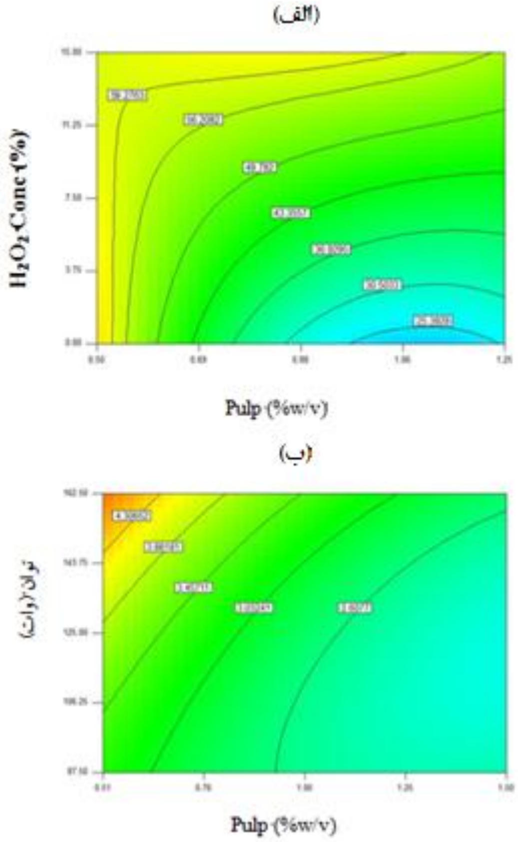
از لحاظ آماری با توجه به تحلیل واریانس مقدار p-value برای هر دو فلز کوچک تر از۰/۰۵ می باشد که بیانگر معنادار بودن مدل های انتخابی می باشد. همچنین مقادیر بالای R^2 و Adj R^2 (بالای ۰/۹)، نشانگر این می باشد که مدل به خوبی با نتایج تجربی هم خوانی دارد.

نمودارهای دو بعدی

شکل ۱ نمودارهای دو بعدی برای استخراج فلزات را نشان می دهد. در شکل ۱- الف اثر بر هم کنش بین هیدروژن پراکسید و چگالی پسماند در مقادیر ثابت توان التراسونیک ۱۵۸/۴۵ وات و غلظت عصاره لیمو ۳۰/۸۱٪ ، بر روی میزان بازیابی وانادیوم نشان داده شده است. بر طبق این شکل افزایش غلظت هیدروژن پر اکسید از ۰ تا ۱۵ ٪ و همچنین کاهش چگالی پسماند از۱/۲۵ تا ۰/۵٪ وزنی- حجمی با عث افزایش راندمان استخراج وانادیوم از ۲۵٪ تا ۵۹٪ می شود. اثر مثبت افزایش غلظت هیدروژن پر اکسید به دلیل آن است که این ماده اکسید کننده قوی بوده و پتانسیل اکسیداسیون آن حدود ۱/۷۸ ولت می باشد[۱۰]. اثر مثبت کاهش چگالی پسماند به این دلیل است که با کاهش چگالی پسماند، امکان نفوذ عامل بیولیچینگ به لایه های داخلی ذرات جامد بیشتر می شود و در نتیجه میزان استخراج افزایش می یابد. همچنین هر چه میزان چگالی پسماند کم تر باشد توزیع ذرات جامد یکنواخت تر بوده و امکان اکسید شدن آنها توسط هیدروژن پر اکسید و التراسونیک افزایش می یابد[۱۱].

شکل ۱- ب اثر برهم کنش بین چگالی پسماند و توان التراسونیک را در مقادیر ثابت غلظت هیدروژن پراکسید ۱۵٪ و غلظت عصاره لیمو ۳۰/۸۱٪ بر روی بازیابی نیکل نشان می دهد. بر طبق این شکل افزایش توان التراسونیک از ۸۷/۵ تا ۱۶۲/۵ وات و همچنین کاهش چگالی پسماند از۱/۵ تا ۰/۵٪ وزنی- حجمی سبب افزایش راندمان استخراج نیکل از ۲/۶٪ تا ۴/۳٪ می شود. اثر مثبت افزایش توان التراسونیک به این دلیل است که در سیستم های آلی با افزایش توان التراسونیک مکانیزم

انتقال تک الکترون[6] با سرعت بیشتری انجام می شود. که درآن گونه غنی از الکترون، یک الکترون را برای گونه ضعیف از الکترون آزاد می کند و به این ترتیب رادیکال های آزاد هیدروکسیل که قدرت اکسیداسیون بالایی دارند تشکیل می شود[۱۲].



شکل ۲- نمودارهای دو بعدی

اعتبارسنجی مدل

با استفاده از درجه مطلوبیت[7]، معادله به دست آمده از مدلسازی برای هر یک از فلزات ، بهینه سازی شد. تعیین شرایط مطلوب کار، یک موضوع مهم بوده و تابع دقت و تنظیم بالای محدودیت ها روی هدف های مورد نظراست. با توجه به نمودارهای دوبعدی در بخش قبل و در نظر گرفتن بهینه‌سازی همزمان هر دو فلز وانادیوم و نیکل شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم افزار به صورت چگالی پسماند ۰/۰۱ ٪ وزنی – حجمی و توان التراسونیک ۱۵۸/۸۹ وات و غلظت هیدروژن پراکسید ۱۰٪ و غلظت عصاره لیمو ۲۷/۹۴ ٪ به دست آمد. جدول ۲ منعکس کننده مقادیر پیشنهادی نرم افزار برای رسیدن به حداکثر بازیابی وانادیم و نیکل است. در این جدول مقادیر پیش بینی شده توسط نرم افزار و مقادیر بدست آمده از آزمایش آورده شده که این دو به همدیگر نزدیک بوده و بیانگر این مطلب است که مدل بدست آمده برای پاسخ ها با شرایط حاکم در آزمایشگاه بسیار نزدیک است و فرایند به خوبی مدل شده است. همچنین قرارگرفتن نتایج آزمایشگاهی در محدوده دو سطح بالا و پایین فاصله اطمینان بیانگر صحت شرایط بهینه مدل است.

جدول ۲- تایید شرایط بهینه پیشنهادی مدل با شرایط آزمایشگاهی

پاسخ	هدف	مقدار پیش بینی شده توسط مدل	مقدار آزمایشگاهی	محدوده اطمینان ۹۵٪ (کمینه)	محدوده اطمینان ۹۵٪ (بیشینه)
بازیابی وانادیوم(٪)	بیشینه	۷۹/۶۹	۸۸/۶۸	۶۸/۳۷	۹۱/۰۲
بازیابی نیکل (٪)	بیشینه	۵/۲۸	۶/۰۱	۴/۴۹	۶/۰۹

بررسی سینتیک فرایند

در این قسمت تغییرات مقدار بازیابی وانادیوم و نیکل با زمان و در شرایط بهینه به دست آمده ازRSM مورد بررسی قرار گرفت . نتایج نشان داد که با گذشت زمان راندمان بازیابی افزایش می-یابد. حداکثر مقدار بازیابی برای وانادیوم و نیکل به ترتیب برابر۱۰۰٪ و ۲۱/۴۴٪ در مدت ۱۸۰ دقیقه به دست آمد. به منظور تعیین مرحله کنترل کننده سرعت از مدل هسته کوچک شونده استفاده شد و مرحله انجام واکنش شیمیایی (طبق معادله ۱) به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت تعیین شد.

[6] Single Electron Transfer (SET)
[7] Disability

$$Kt = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$ (معادله ۱)

K ثابت معادله ، t زمان انجام واکنش شیمیایی و X_B نشان دهنده کسر فلز بازیابی شده از پسماند جامد است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش بازیابی فلزات وانادیوم و نیکل از خاکستر بادی حاصل از سوختن مشتقات نفتی نیروگاهی با استفاده از روش سونوبیولیچینگ مورد بررسی قرار گرفت. از روش سطح پاسخ براساس روش مکعب مرکزی برای بهینه سازی فاکتورها استفاده شد. غلظت هیدروژن پراکسید ، غلظت عصاره لیمو، توان التراسونیک و چگالی پسماند به عنوان فاکتورهای تاثیر گذار بر روی میزان بازیابی فلزات، تعیین شدند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید و عصاره لیمو و توان التراسونیک و کاهش چگالی پسماند راندمان بازیابی فلزات افزایش می یابد. هم چنین در شرایط بهینه شامل غلظت هیدروژن پراکسید ۱۰٪ ، توان التراسونیک ۱۵۸/۸۹وات ، چگالی پسماند ۰.۰۱٪ وزنی- حجمی و غلظت عصاره لیمو۲۷/۹۴٪ ، راندمان بازیابی فلزات وانادیوم و نیکل به ترتیب ۸۸/۶۸٪ و ۶/۰۱٪ به دست آمد. از مدل هسته کوچک شونده برای بررسی سینتیک فرایند استفاده شد و مرحله انجام واکنش شیمیایی برای هردو فلز به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت تعیین شد.

تقدیر و تشکر

آزمایش های این پژوهش در آزمایشگاه های دانشگاه کردستان گروه مهندسی شیمی انجام شد که بدینوسیله به دلیل مساعدت در انجام آزمایش ها سپاسگزاری می گردد.

منابع

[1] Navarr,R; Guzman, J.; Saucedo, I.; Revilla, J.; Guibal, E.; Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes, *Waste Manag*, **2007**, 27: 425–438.

[2] Ojeda, M.W.; Perino, E.; del, M.; Ruiz, C.; Gold extraction by chlorination using a pyrometallurgical process.; *Miner. En*., **2009**, 22: 409–411.

[3] Lee, J.C.; Pandey, B.D.; Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction-A review, *Waste Manag*., **2012**, 32: 3–18.

[4] Mishra, D.; Kim, D.; Ahn, J.; and Rhee, Y.; Bioleaching: A microbial process of metal recovery; A review, *Metal. Mater*. Int., **2005**, 11: 249-256.

[5] Simsek, O.; Arisoy, M.; "A new approach for evaluating wastes: bioleaching", *Hacettepe J. Biol. Chem*., **2007**, 35: 17-24.

[6] delCampo, G.; Berregi, I.; Caracena. R.; Ignacio Santos, J.; Quantitative analysis of malic and citric acids in fruit juices using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*,**2006**, 556: 462–468.

[7] Karadenuz, F.; Main Organic Acid Distribution of Authentic Citrus Juices in Turkey, *Turk J Agric* For ,**2004**, 28 : 267-271

[8] Asghari, I.; Mousavi, S. M.; Effects of key parameters in recycling of metals from petroleum refinery waste catalysts in bioleaching process, *Environmental Science and Bio/Technology* ,**2014**, 13: 139–16.

[9] Zhu, Y.; Zeng, G.; Zhang, P.; Zhang, Ch.; Ren, M.; Zhang, J.; Chen, M.; Feasibility of bioleaching combined with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge, *Bioresource Technology*, **2013**, 142 : 530–534

[10] Oxidizing Potential of Various Reagents , *Ozone Solutions* Inc ,**2017**,712: 439-6880

[11]Tingyue,G.;Rastegar,S.O.; Mousavi,S.M.; Ming, L.; Minghua, Zh.; Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge, *Bioresource Technology*,**2018**, 261: 428-440.

[12] Vyas,S.; Ting,Y.P.; A Review of the Application of Ultrasound in Bioleaching and Insights from Sonication in (Bio)Chemical Processes, *resources*, **2018**, 7, 3

Optimization of vanadium and nickel extraction from power plant residue using sonbioleaching

G.Rahimi, S.O.Rastegar*, F.Rahmani

Chemical Engineering Group , Engineering Department , Kurdistan University, Sanandaj, Iran

Abstract*:*

Ashes is produced by fuel oil consuming power plants contains the valuable metals like V and Ni. Recovery of valuable metals existing in these ashes is very important from both economic and environmental aspects. In this work for the recovery of metals from power plant residue used the bioleaching based on the organic acid extracted from lemon juice with ultrasound (Sonobioleaching). In addition Response Surface Methodology (RSM) was used to optimization of the effective factors. The optimal leaching conditions were 27/94% Lemon Extract, 10 % (v/v) H_2O_2, pulp density of 0.01 %w/v and an ultrasonic power of 158.89 W. In this conditions the vanadium and nickel efficiency were 88.68% and 6.01%, respectively. bioleaching kinetics was investigated using a modified shrinking core model to better understand the mechanism of the leaching reaction. The model predictions indicated that the reaction steps control the overall dissolution kinetics**.**

Keywords: Power Plants residue, Sonobioleaching , Optimization, Kinetics, Vanadium

*Corresponding author: so.rastegar@gmail.com

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

بررسی گندم تولیدی کشور ایران از نظر میزان فلزات سنگین

کبرا سادات هاشمی نسب*، کریم شهبازی، کامبیز بازرگان

موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

چکیده

این مطالعه با هدف بررسی میزان آلودگی گندم‌های تولیدی کشور به فلزات سنگین کادمیم و سرب و اندازه‌گیری محتوای عنصر روی در سال زراعی ۹۶-۱۳۹۵ انجام شده است. به همین منظور، مقدار فلزات در ۴۱۹ نمونه گندم از ۳۱ استان کشور بعد از آماده‌سازی و عصاره‌گیری، توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شدند. نتایج نشان داد از میان ۴۱۹ نمونه گندم تجزیه شده، تنها در ۳ نمونه (۰/۷۲ درصد) غلظت سرب بیشتر از شاخص استاندارد ملی ایران (۰/۱۵ میلی گرم در کیلوگرم) بود. همچنین غلظت کادمیم فقط در ۳۶ نمونه (۸/۶ درصد) بیشتر از شاخص استاندارد ملی ایران (۰/۰۳ میلی گرم در کیلوگرم) می‌باشد. در ادامه نتایج اندازه‌گیری میزان عنصر روی در نمونه‌های مختلف گندم تولید شده در سطح ایران، نشانگر کمبود عنصر روی در بخش اعظم نمونه‌های گندم در استان‌های مختلف است. در ۷۹ درصد از نمونه‌های گندم مورد بررسی، میزان روی از حد مطلوب (۳۰-۵۰mg/Kg) کمتر بوده است.

واژه های کلیدی: *گندم، سرب، کادمیم، روی، استاندارد ملی ایران*

مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین یکی از مشکلات زیست محیطی عمده در جوامع بشری است که علاوه بر اثرات زیان‌بار بر گیاهان و جانوران با راه‌یابی به آب‌های زیرزمینی از طریق آبشویی موجب کاهش عملکرد و کیفیت محصول و در نهایت به خطر افتادن سلامتی افراد جامعه و دیگر موجودات زنده می‌شود [۱]. گندم به عنوان یکی از محصولات استراتژیک نقش مهمی در تأمین کالری و پروتئین ساکنان مناطق شهری و روستایی ایران بر عهده دارد. اگرچه تأمین گندم مورد نیاز کشور برای مصرف سالانه اهمیت بسیاری دارد، اما سلامت گندم تولید شده نیز بایستی مورد توجه قرار گیرد. تولید گندم‌هایی با ارزش غذایی بالا (سرشار از پروتئین و عناصر غذایی کم‌مصرف) که عاری از مواد و عناصر آلاینده نظیر کادمیم و سرب باشد، در دستور کار قرار گرفته است. پژوهش‌ها و مطالعات گوناگونی برای بررسی میزان آلودگی گندم‌هایی که در مناطق مختلف ایران تولید می‌شوند، انجام شده است. رنج وسیعی از تجمع فلزات سنگین در محصولات غلات و لگوم گزارش شده است. محمدی و همکاران [۲] با بررسی میزان کادمیم در گندم‌های داخلی

* نویسنده مسئول: k.hasheminasab@swri.ir

خریداری شده در سال ۱۳۹۳ گزارش کردند که ۸۰/۳۲ درصد نمونه‌های گندم دارای کادمیم بالاتر از حد مجاز استاندارد ملی ایران و ۱۹ درصد از نمونه‌ها دارای مقدار سرب بالاتر از حد مجاز استاندارد ملی ایران می‌باشند.

با توجه به اهمیت و حساسیت موضوع و همچنین تناقضات موجود در گزارش‌های مربوط به میزان عناصر سنگین در گندم تولیدی کشور، هدف این مطالعه ارزیابی مقدار فلزات سنگین (کادمیوم، سرب و محتوای روی) در دانه گندم جمع‌آوری شده از استان‌های مختلف کشور می‌باشد. این بررسی با حساسیت ویژه‌ای در مرحله آماده‌سازی و تجزیه‌ی نمونه‌های گندم انجام گرفت و از روش‌های مختلف جهت سنجش دقت و صحت نتایج استفاده گردید.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

روش نمونه‌برداری

برای انجام این بررسی تعداد ۴۱۹ نمونه گندم از مزارع مناطق مختلف تحت کشت گندم آبی در سال ۹۶-۱۳۹۵ تهیه گردید. نمونه‌برداری توسط کارشناسان خبره سازمان جهاد کشاورزی استان‌ها و مراکز خدمات کشاورزی در زمان برداشت گندم هر مزرعه انجام گرفت. نمونه‌ها پس از کدگذاری و بسته‌بندی به مؤسسه تحقیقات خاک و آب ارسال گردید.

واکنش‌گرها

اسیدهای مورد استفاده HNO_3 (۶۵٪ W/V) و (۳۰٪ W/V) H_2O_2 با درجه خلوص بالا بودند (Suprapure, Merck). کالیبراسیون دستگاه‌ها با محلول‌های استاندارد تیترازول (مرک) که حاوی ۱ $g\ L^{-1}$ از عنصر برای آنالیز دستگاهی می‌باشد، انجام شد. تمام ظروف شیشه‌ای مورد استفاده یک شب در اسید نیتریک ۱۰ درصد قرار داده و سپس با آب مقطر شستشو داده شد.

آماده‌سازی نمونه‌ها

مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها شامل الک کردن، آسیاب و هضم و عصاره‌گیری فلزات از نمونه‌ها می‌باشد. برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌ها، لازم است که این عناصر بدون حضور ترکیبات مزاحم آلی در محلول اسیدی حل شده باشند. نمونه‌های گندم در بسته‌بندی‌های مشخص از مناطق مختلف جمع‌آوری شدند. برای جداسازی دانه‌های گندم از کاه وکلش و ذرات خارجی موجود مثل گرد و خاک و شن، نمونه‌های گندم از الک‌هایی با سایزهای مختلف عبور داده شدند. سپس دانه‌های گندم آسیاب شده و هضم و عصاره‌گیری انجام شد. پیشرفته‌ترین روشی که برای هضم و استخراج فلزات پیشنهاد می‌گردد هضم اسیدی نمونه تحت شرایط بسته و کنترل شده دما و فشار با استفاده از سیستم میکرویو می‌باشد. در این روش چون نمونه در شرایط دمایی و فشار کنترل شده هضم می‌شود در نتیجه حرارت باعث از بین رفتن و کاهش کاذب میزان فلزات موجود در ماده غذایی نمی‌گردد. در روش دستگاهی هضم با مایکروویو از وسل (Vessel) های درب بسته از جنس PTFE و/یا کوارتز استفاده می‌شود. منبع حرارتی امواج میکروویو است و واکنش با کنترل دما و فشار انجام می شود. ۰/۵ گرم از نمونه گندم آسیاب شده را داخل لوله‌های تفلون مخصوص دستگاه میکروویو توزین و به آن ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۵ درصد با درجه خلوص بالا) و ۲ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد اضافه می‌کنیم. لوله‌ها را داخل دستگاه میکروویو قرار داده و عمل هضم را انجام می‌دهیم [۳].

آنالیز فلزات سنگین

غلظت Cd و Pb در محلول‌های نهایی هضم شده با دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی GFAAS Perkin Elmer 900Z (USA) و غلظت روی با دستگاه جذب اتمی شعله (USA) FAAS 900F اندازه‌گیری گردید. شرایط عملکردی دستگاه FASS و GFAAS در جدول ۲ و ۳ آمده است. دستگاه‌ها

روزانه با محلول‌های استاندارد تهیه شده کالیبره گردید. آنالیز نمونه‌ها زمانی که R^2 منحنی کالیبراسیون بزرگتر از ۰/۹۹ بود انجام شد. بعد از هر ۱۰ قرائت عملکرد دستگاه با محلول‌های استاندارد چک گردید و در صورتی که بیش از ۵ درصد انحراف داشت دستگاه دوباره کالیبره شد.

تضمین و کنترل کیفیت

دو نمونه مواد مرجع گواهی شده گندم از کشور آمریکا (SRM 1567b) و کشور چین (NCZ ZC73009) خریداری شدند. در سه تکرار هضم شد و برای محاسبه (QA/QC) آنالیز گردید. درصد بازیابی از معادله زیر محاسبه گردید. نتایج درصد بازیابی در جدول ۱ گزارش شده است.

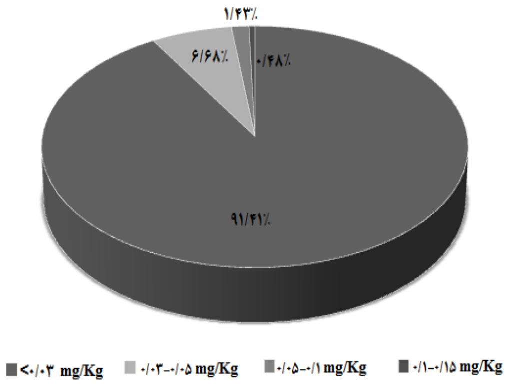
$$\text{درصد بازیابی} = \frac{\text{مقدار اندازه‌گیری شده}\left(\frac{mg}{kg}\right)}{\text{مقدار واقعی}\left(\frac{mg}{kg}\right)} \times 100$$

جدول ۱. درصد بازیابی عناصر در ماده مرجع ($mg.kg^{-1}$) (میانگین ± انحراف معیار) (n=۳)

ماده مرجع	عنصر	مقدار گواهی شده (میلی گرم در کیلوگرم)	درصد بازیابی
NCZ ZC73009	روی	۱۱/۶ ±۰/۷	۹۸/۳
	کادمیم	۰/۰۱۸ ±۰/۰۰۴	۱۰۰/۲
	سرب	۰/۰۶۵ ±۰/۰۲۴	۹۸/۳
SRM 1567b	روی	۱۱/۶ ±۰/۲۶	۹۷
	کادمیم	۰/۰۲۵۴±۰/۰۰۰۹	۱۰۰
	سرب	۰/۰۱۰۴±۰/۰۰۲۴	۹۵/۱

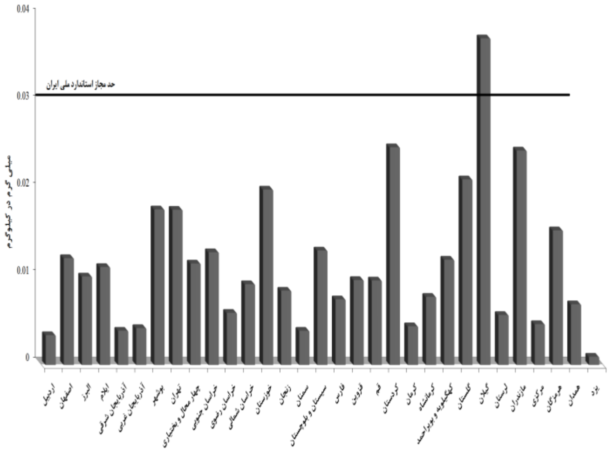
بررسی وضعیت غلظت عنصر کادمیم در نمونه‌های گندم تولیدی کشور

نتایج بررسی میزان کادمیم در نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان این عنصر در ۸/۵۹ درصد از نمونه‌های گندم تولیدی در کل کشور، بالاتر از میزان حد مجاز استاندارد ملی ایران (۰/۰۳ میلی گرم در کیلوگرم) [۴] است و در ۹۱/۴۱ درصد نمونه‌های آنالیز شده مقدار کادمیم کمتر از حد مجاز می‌باشد (شکل ۱).



شکل ۱. وضعیت غلظت کادمیم در نمونه‌های دانه گندم

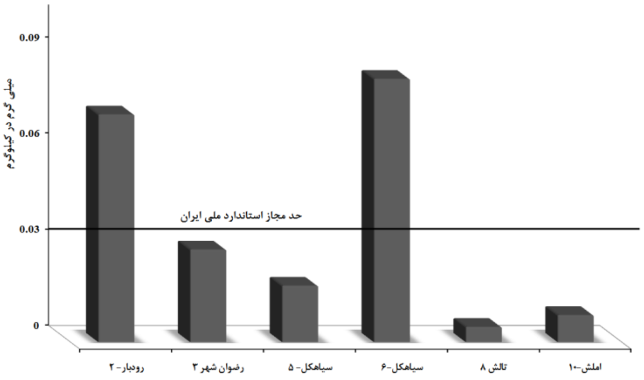
شکل ۲ نتایج اندازه‌گیری میزان کادمیم نمونه‌های گندم را نشان می‌دهد. میانگین میزان کادمیم در تمام استان‌های بررسی شده به جز استان گیلان از حد مجاز استاندارد ملی (۰/۰۳ میلی گرم در کیلوگرم) پایین‌تر است. میانگین مقدار کادمیم در ۴۱۹ نمونه گندم آنالیز شده ۰/۰۱۳ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. مقدار میانگین کادمیم در استان گیلان ۰/۰۳۷ میلی‌گرم در کیلوگرم بود که از مقدار حد مجاز بیشتر می‌باشد.



شکل ۲. میانگین غلظت کادمیم در نمونه‌های دانه گندم استان‌های مختلف

نتایج مقدار کادمیم در نمونه‌های گندم استان گیلان به تفکیک نمونه و شهر در شکل ۳ آمده است. مقدار کادمیوم در دو نمونه رودبار با ۰/۰۷۱ و سیاهکل با ۰/۰۸۲ میلی گرم در کیلوگرم بالاتر

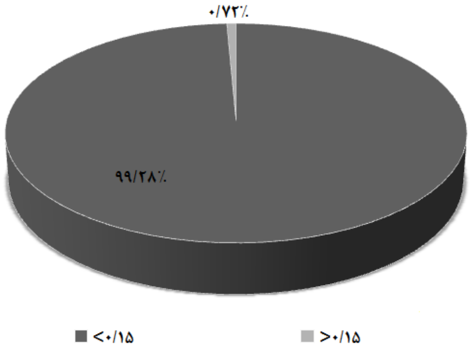
از حد مجاز تعیین شده توسط سازمان استاندارد ملی ایران (۰/۰۳) بود.



شکل ۳. غلظت کادمیم در نمونه‌های دانه گندم مناطق مختلف استان گیلان

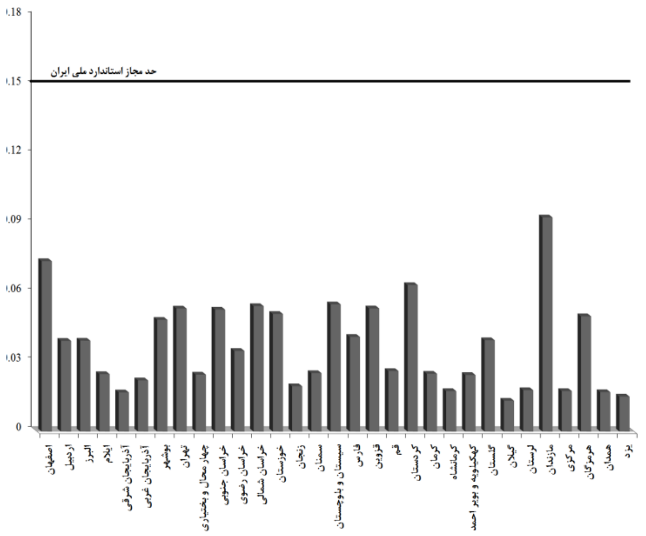
بررسی وضعیت غلظت عنصر سرب در نمونه‌های گندم تولیدی کشور

نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که در سطح کل کشور میزان سرب در ۰/۷۲ درصد از نمونه‌های گندم آنالیز شده بالاتر از میزان حد مجاز استاندارد ملی ایران (۰/۱۵ میلی-گرم در کیلوگرم) است و در ۹۹/۲۸ درصد نمونه‌ها مقدار سرب پایین‌تر از حد مجاز می‌باشد (شکل ۴). مقدار سرب تنها در سه نمونه مربوط به استان‌های مازندران، قزوین و تهران به ترتیب با ۰/۳۲، ۰/۲۵ و ۰/۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، از مقدار حد مجاز بیشتر بود.



شکل ٤. وضعیت غلظت سرب در نمونه‌های دانه گندم

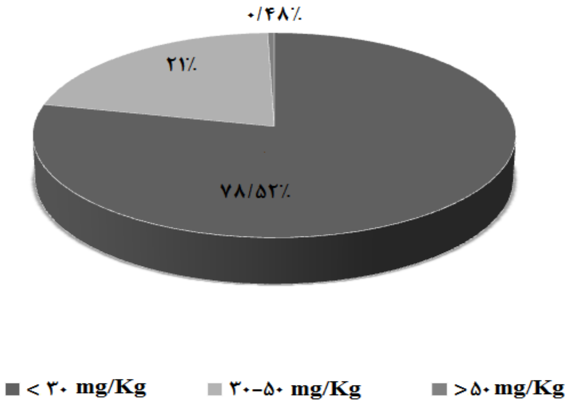
نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که میانگین میزان سرب در همه استان‌های مورد بررسی از حد مجاز استاندارد ملی ایران (۰/۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) پایین‌تر است (شکل ۵). میانگین مقدار سرب در ۴۱۹ نمونه گندم آنالیز شده ۰/۰۳۹ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. میانگین مقدار سرب در نمونه‌های گندم استان مازندران و اصفهان بالاتر از بقیه استان‌ها به ترتیب با ۰/۰۹۳ و ۰/۰۷۴ میلی‌گرم در کیلوگرم بود که از حد مجاز استاندارد ملی ایران کمتر می‌باشد.



شکل ۵. میانگین غلظت سرب درنمونه‌های دانه گندم استان‌های مختلف

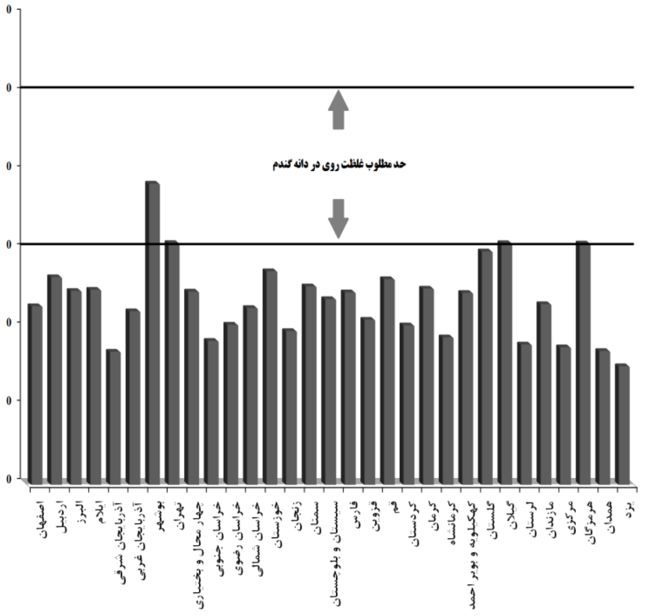
بررسی وضعیت غلظت عنصر روی در نمونه‌های گندم تولیدی کشور

در این پژوهش میزان غلظت روی (Zn) در نمونه‌های مختلف گندم جمع‌آوری شده تعیین شد. ملکوتی و همکاران گزارش کردند حد مطلوب عنصر روی در دانه گندم ۵۰-۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌باشد [۵] . این در حالی است که در این پژوهش میانگین غلظت روی در گندم تولیدی کشور ۲۳/۸۴ میلی‌گرم در کیلوگرم به دست آمده است. با توجه به نتایج غلظت روی در دانه‌های گندم در شکل ۶، ۷۸/۵۲ درصد نمونه-های گندم دارای کمبود روی می‌باشند.



شکل ٦. وضعیت غلظت روی در نمونه‌های دانه گندم

میانگین استانی غلظت روی در گندم‌های تولیدی کشور در شکل ۷ نشان داده شده است. میزان روی در گندم تولیدی اکثر استان‌ها زیر حد مطلوب غلظت روی در گندم است. با توجه به نتایج به دست آمده، مشکل کمبود روی در گندم‌های تولیدی کشور کاملاً مشهود است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، میانگین غلظت روی در گندم تولیدی استان بوشهر با ۳۶/۴۶ میلی‌گرم در کیلوگرم بیشتر از سایر استان‌ها بوده در حالی که میانگین غلظت روی در گندم تولیدی استان یزد کمتر با ۱۵/۱۳ میلی‌گرم در کیلوگرم از سایر استان‌ها کمتر است.



شکل ۷. میانگین غلظت روی در نمونه‌های دانه گندم استان‌های مختلف

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که از مجموع ۴۱۹ نمونه گندم بررسی شده، بر اساس استاندارد ملی ایران کمتر از یک درصد آلودگی به عنصر سرب و حدود ۸/۶ درصد آلودگی به عنصر مشاهده شد. توزیع فراوانی غلظت عناصر سرب و کادمیم درمناطق مختلف حاکی از بالاتر بودن غلظت عنصر کادمیم نسبت به حد مجاز در بعضی استان‌ها و مناطق گندم کاری کشور است که البته برای اثبات دقیق نیازمند بررسی بیشتر است. بررسی غلظت عنصر معدنی مفید روی در نمونه‌های گندم تولیدی نشان داد در بخش اعظم نمونه‌ها (حدود ۷۹٪)، غلظت این عنصر کمتر از حد مطلوب می‌باشد. لذا با توجه به سهم نان در سبد غذای افراد جامعه ایرانی بایستی موضوع ارتقاء غلظت روی در گندم مورد توجه جدی قرار گیرد.

منابع

[1] Kandeler, E.; Tscherko, D.; Bruce, K.; Stemmer, M.; Hobbs; P.J.; Bardgett, R.D.; Amelung, W.; Structure and function of the soil microbial community in microhabitats of a heavy metal polluted soil. Biology and fertility of soils. **2000**, 32: 390-400.

[۲] محمدی، عبدالرضا، بررسی میزان فلزات سنگین (سرب و کادمیم) در گندم‌های داخلی خریداری شده در سال ۱۳۹۳. ۱۳۹۵.

[3] AOAC Official Method 999.10:1999 Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in Foods. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) after microwave digestion.

[۴] استاندارد ملی ایران، شماره ۱۲۹۶۸. مؤسسه استاندارد وتحقیقات صنعتی ایران، خوراک انسان-دام-بیشینه رواداری فلزات سنگین.

[۵] ملکوتی، محمد جعفر، مشیری، فرهاد، غیبی، محمد نبی. حد مطلوب عناصر غذایی در خاک و برخی از محصولات زراعی و باغی (بخش اول: محصولات زراعی)، نشریه فنی شماره ۴۰۵، موسسه تحقیقات خاک و آب. انتشارات سنا، تهران، ایران. ۱۳۸۴.

Investigation on the concentration of heavy metals in the production of wheat in Iran

Kobra Sadat Hasheminasab* , Karim Shahbazi, Kambiz Bazargan

Soil and Water Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

Abstract:

The aim of this study was to investigate the contamination of wheat production in Iran with heavy metal cadmium and lead and to measure the content of zinc content in 1395-96. For this purpose, the amount of metals in 419 wheat samples from 31 provinces of the country after preparation and extraction was analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry and flame atomic absorption spectrometry. The results of this study showed that among the 419 sampled wheat samples, only 3 samples (0.72%) of lead concentration were higher than the national standard index of Iran (0.15 mg / kg). Also, the concentration of cadmium in 36 samples (8.6%) is higher than the national standard index of Iran (0.03 mg / kg). In addition, the results of Zn measurements in different wheat samples produced in Iran indicate Zn content in most of wheat samples in different provinces. So that in 79% of wheat samples that were examined, zinc level was less than optimal (30-50 mg / Kg).

Key words: Wheat, Lead, Cadmium, Zinc

*Corresponding author: k.hasheminasab@swri.ir

مقایسه حدود مجاز فلزات سنگین سرب و کادمیم در گندم کشور ایران بر مبنای استاندارد ملی ایران و استانداردهای معتبر جهانی

کبرا سادات هاشمی نسب، کریم شهبازی، کامبیز بازرگان

موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

چکیده

این مطالعه با هدف بررسی و مقایسه حدود مجاز فلزات سنگین سرب و کادمیم در گندم کشور ایران بر مبنای استاندارد ملی ایران و استانداردهای معتبر جهانی انجام شد. به همین منظور، مقدار فلزات در ۴۱۹ نمونه گندم از ۳۱ استان کشور بعد از آماده‌سازی و عصاره‌گیری، توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شدند. نتایج نشان داد از میان ۴۱۹ نمونه گندم تجزیه شده، تنها در ۳ نمونه (۰/۷۲ درصد) غلظت سرب بیشتر از شاخص استاندارد ملی ایران (۰/۱۵ میلی گرم در کیلوگرم) بود. همچنین غلظت کادمیم فقط در ۳۶ نمونه (۸/۶ درصد) بیشتر از شاخص استاندارد ملی ایران (۰/۰۳ میلی گرم در کیلوگرم) می‌باشد. از طرف دیگر، حد مجاز کادمیم در گندم طبق استاندارد Codex، برابر با ۰/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم است، در حالیکه این رقم در استاندارد ملی ایران به میزان ۰/۰۳ میلی‌گرم در کیلوگرم تعیین شده است و این یعنی استاندارد غلظت کادمیم برای گندم تولیدی ایران ۷ برابر سخت‌گیرانه‌تر از استاندارد جهانی Codex است. این در حالی است که در مورد تعریف حدود مجاز سرب اختلاف چشمگیری در این دو استاندارد مشاهده نمی‌شود. بدین ترتیب ملاحظه می‌گردد که حد مجاز کادمیم در گندم در استاندارد ملی ایران، به طور غیر مستندی سخت‌گیرانه است، لذا پیشنهاد می‌شود حد مجاز یا بیشینه رواداری کادمیم در دانه گندم در استاندارد ملی ایران مجدداً بازنگری شود. اگر استاندارد Codex به عنوان شاخص ارزیابی آلودگی گندم‌های تولیدی کشور در نظر گرفته شود، میزان آلودگی به سرب کماکان ۳ نمونه از ۴۱۹ نمونه یعنی کمتر از یک درصد می‌باشد و در رابطه با کادمیم، در هیچکدام نمونه‌های تجزیه شده غلظت کادمیم بالاتر حد مجاز Codex نیست.

واژه های کلیدی: گندم، سرب، کادمیم، استاندارد ملی ایران، کدکس

مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین یکی از مشکلات زیست محیطی عمده در جوامع بشری است که علاوه بر اثرات زیان‌بار بر گیاهان و جانوران با راه‌یابی به آب‌های زیرزمینی از طریق آبشویی موجب کاهش عملکرد و کیفیت محصول و در نهایت به خطر افتادن سلامتی افراد جامعه و دیگر موجودات زنده می‌شود [1]. اگر چه فلزات سنگین می‌توانند به طور طبیعی و از طریق هوا دیدگی سنگ‌ها و کانی‌ها و طی فرآیند خاکسازی، در خاک تجمع یابند، ولی این منبع طبیعی در مقایسه با آلودگی خاک ناشی از فعالیت‌های انسانی از جمله احداث کارخانه‌های صنعتی، استخراج معادن، سوخت‌های فسیلی، مصرف کودهای شیمیایی، فاضلاب‌های صنعتی و لجن فاضلاب از اهمیت کمی

* نویسنده مسئول: k.hasheminasab@swri.ir

برخوردار است [۲] . آلودگی فلزات سنگین در محصولات ناشی از خاک، آب و هوا ممکن است تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها باشد. شارما و همکاران (۲۰۰۷) نشان دادند که به استثنای قرار گرفتن در تماس مستقیم فلزات سنگین، جذب آنها از طریق مصرف غذاهای آلوده به عنوان راه اصلی ورود فلزات سنگین به بدن انسان می‌باشد [۳] . در این زمینه، سازمان غذا و کشاورزی[1] (FAO) و سازمان بهداشت جهانی[2] (WHO)، کمیته اروپا[3] (EC) و دیگر سازمان‌های نظارتی در دیگر کشورها میزان غلظت‌های مجاز یا غلظت‌های حداکثر برای سمیت فلزات سنگین در مواد غذایی را تنظیم کرده‌اند [۴] . گندم به عنوان یکی از محصولات استراتژیک نقش مهمی در تأمین کالری و پروتئین ساکنان مناطق شهری و روستایی ایران بر عهده دارد. بر اساس آمارنامه ارائه شده توسط وزارت جهاد کشاورزی در سال زراعی ۹۵-۱۳۹۴ میزان تولید گندم ۱۴۵۹۲۰۰۳ تن بود که ۱۷/۵۸ درصد از کل محصولات زراعی را شامل می‌شود [۵] . اگرچه تأمین گندم مورد نیاز کشور برای مصرف سالانه اهمیت بسیاری دارد، اما سلامت گندم تولید شده نیز بایستی مورد توجه قرار گیرد. در همین راستا تولید گندم‌هایی با ارزش غذایی بالا (سرشار از پروتئین و عناصر غذایی کم‌مصرف) که عاری از مواد و عناصر آلاینده نظیر کادمیم و سرب باشد، در دستور کار قرار گرفته است. پژوهش‌ها و مطالعات گوناگونی برای بررسی میزان آلودگی گندم‌هایی که در مناطق مختلف ایران تولید می‌شوند، انجام شده است. رنج وسیعی از تجمع فلزات سنگین در محصولات غلات و لگوم گزارش شده است.

با توجه به اهمیت و حساسیت موضوع و همچنین تناقضات موجود در گزارش‌های مربوط به میزان عناصر سنگین در گندم تولیدی کشور، هدف این مطالعه ارزیابی مقدار فلزات سنگین (کادمیوم، سرب و محتوای روی) در دانه گندم کشور و مقایسه حدود مجاز فلزات سنگین سرب و کادمیم در دانه گندم بر مبنای استاندارد ملی ایران و استانداردهای معتبر جهانی می‌باشد. این بررسی با حساسیت ویژه‌ای در مرحله آماده‌سازی و تجزیه‌ی نمونه‌های گندم انجام گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

برای انجام این بررسی تعداد ۴۱۹ نمونه گندم از مزارع مناطق مختلف تحت کشت گندم آبی در سال ۹۶-۱۳۹۵ تهیه گردید. مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها شامل الک کردن، آسیاب و هضم و عصاره‌گیری فلزات از نمونه‌ها می‌باشد. مطابق با روش استاندارد AOAC عمل هضم نمونه ها انجام شد [۶] . سپس غلظت کادمیم و سرب در محلول‌های هضم شده با دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی دستگاه‌ها روزانه با محلول‌های استاندارد تهیه شده کالیبره گردید.

فراوانی تعداد نمونه گندم به تفکیک استان

فراوانی تعداد نمونه گندم نمونه‌برداری شده از هر استان در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس آمارنامه جهاد کشاورزی [۵] . استان‌های خوزستان، فارس، خراسان رضوی و گلستان از استان-های عمده تولید کننده گندم در سال زراعی ۹۵-۱۳۹۴ بوده‌اند و به همین دلیل در پژوهش حاضر تعداد نمونه‌های بررسی شده از این استان‌ها به دلیل سهم بیشتر در سبد غذایی مردم بیشتر بود.

جدول ۲. فراوانی تعداد نمونه گندم به تفکیک استان

استان	تعداد نمونه	درصد فراوانی	استان	تعداد نمونه	درصد فراوانی
اردبیل	۱۱	۲/۶	فارس	۴۱	۹/۸
اصفهان	۲	۰/۵	قزوین	۷	۱/۷
البرز	۳	۰/۷	قم	۲	۰/۵
ایلام	۵	۱/۲	کردستان	۱۵	۳/۶
آذربایجان شرقی	۱۸	۴/۳	کرمان	۱۰	۲/۴
آذربایجان غربی	۱۳	۳/۱	کرمانشاه	۱۹	۴/۵

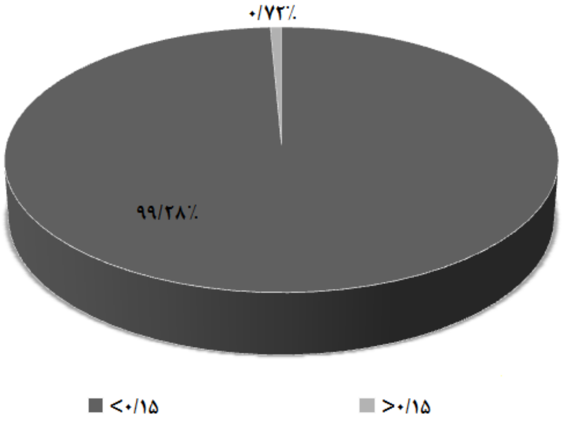
[1] Food and Agriculture Organization
[2] Word Health Organization
[3] European Commission

بوشهر	۹	۲/۱	کهگیلویه و بویراحمد	۸	۱/۹
تهران	۱۹	۴/۵	گلستان	۴۵	۱۰/۷
چهار محال و بختیاری	۳	۰/۷	گیلان	۶	۱/۷
خراسان جنوبی	۱۷	۴/۱	لرستان	۱۱	۲/۶
خراسان رضوی	۲۴	۵/۷	مازندران	۱۴	۳/۳
خراسان شمالی	۶	۱/۴	مرکزی	۱۲	۲/۹
خوزستان	۳۰	۷/۲	هرمزگان	۱۳	۳/۱
زنجان	۱۲	۲/۹	همدان	۲۰	۴/۸
سمنان	۳	۰/۷	یزد	۴	۱
سیستان و بلوچستان	۱۶	۳/۸			

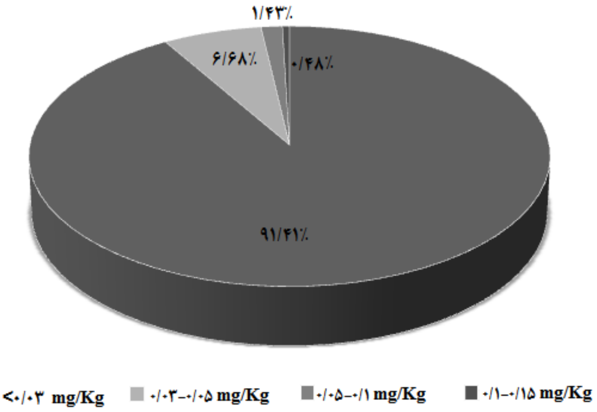
نتایج و بحث

نتایج نشان می‌دهد که در سطح کل کشور میزان سرب در ۰/۷۲ درصد از نمونه‌های گندم آنالیز شده بالاتر از میزان حد مجاز استاندارد ملی ایران (۰/۱۵ mg/Kg) است و در ۹۹/۲۸ درصد نمونه‌ها مقدار سرب پایین‌تر از حد مجاز می‌باشد (شکل ۱). نتایج بررسی میزان کادمیم در نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان این عنصر در ۸/۵۹ درصد از نمونه‌های گندم تولیدی در کل کشور، بالاتر از میزان حد مجاز استاندارد ملی ایران (۰/۰۳ میلی گرم در کیلوگرم) است و در ۹۱/۴۱ درصد نمونه‌های آنالیز شده مقدار کادمیم کمتر از حد مجاز می‌باشد. (شکل۲).

میانگین مقدار سرب در ۴۱۹ نمونه گندم آنالیز شده mg/Kg ۰/۰۳۹ بود. میانگین مقدار کادمیم در ۴۱۹ نمونه گندم آنالیز شده ۰/۰۱۳ mg/Kg بود.



شکل ۱- وضعیت غلظت سرب در نمونه‌های دانه گندم



شکل ۲- وضعیت غلظت کادمیم در نمونه‌های دانه گندم

مقایسه حدود مجاز سرب و کادمیم بر مبنای استاندارد ملی ایران و استانداردهای معتبر جهانی

حدود مجاز غلظت سرب و کادمیم در نمونه های گندم طبق استانداردهای مختلف (استاندارد جهانی Codex (۷)، استاندارد ملی ایران (۸)، اتحادیه اروپا (۹)، چین (۱۰)، ایرلند (۱۱) و استرالیا (۱۲)) در جدول ۳ مشاهده می‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود حد مجاز کادمیم در استاندارد ملی ایران نسبت به استانداردهای دیگر کشورها اختلاف چشمگیری نشان می‌دهد که نیاز به بررسی بیشتر دارد. نکته تأمل برانگیز و با اهمیت، اختلاف فاحش استاندارد ملی ایران و Codex است. حد مجاز غلظت کادمیم در دانه گندم طبق استاندارد Codex، برابر با ۰/۲ mg/Kg است، در حالیکه این رقم در استاندارد

ملی ایران به میزان mg/Kg ۰/۰۳ تعریف شده است که اختلاف قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر دارند. بر این اساس استاندارد ملی ایران برای غلظت کادمیم در گندم، ۷ برابر سخت‌گیرانه‌تر از استاندارد جهانی Codex است، این در شرایطی است که در مورد حد مجاز سرب اختلاف چشمگیری بین استاندارد ملی ایران و Codex مشاهده نمی‌شود.

جدول۳. حدود مجاز سرب و کادمیم استانداردهای مختلف

استاندارد	حد مجاز سرب (میلی گرم در کیلوگرم)	حد مجاز کادمیم (میلی گرم در کیلوگرم)
استاندارد جهانی Codex	۰/۲	۰/۲
استاندارد ملی ایران	۰/۱۵	۰/۰۳
اتحادیه اروپا	۰/۲	۰/۱
چین	۰/۲	۰/۱
ایرلند	۰/۲	۰/۱
استرالیا	۰/۲	۰/۱

از طرف دیگر میانگین غلظت کادمیم در دانه گندم تولیدی کشورهای مختلف بر اساس گزارشهای علمی در جدول ۴ آورده شده است. ملاحظه می‌گردد که میانگین غلظت کادمیم در گندم‌های تولیدی ایران (mg/Kg ۰/۰۱۳) نسبت به کشورهای دیگر و حتی بسیاری از کشورهای پیشرفته بسیار پایین‌تر است و این خود نشانگر کیفیت خوب گندم تولیدی کشور از نظر محتوای عنصر سنگین کادمیم است.

ردیف	کشور	میانگین غلظت کادمیم (mg/Kg)
۱	ایران	۰/۰۱۳
۲	سوئد	۰/۰۶۰
۳	آلمان	۰/۰۴۰
۴	لهستان	۰/۰۵۶
۵	فرانسه	۰/۰۵۸
۶	سوئد	۰/۰۴۰-۰/۰۰۶۹
۷	برزیل	۰/۰۲۳
۸	استرالیا	۰/۰۲۲
۹	روسیه	۰/۰۶۰-۰/۰۷۰
۱۰	ترکیه	۰/۰۱۲
۱۱	مصر	۰/۰۵۰
۱۲	ژاپن	۰/۰۳۰
۱۳	انگلستان	۰/۰۳۸
۱۴	هلند	۰/۰۶
۱۵	چین	۰/۰۱۸ -۰/۰۲۳

جدول ٤. غلظت کادمیم گندم‌های تولیدی کشورهای مختلف (۱۳)

نتیجه‌گیری

مقایسه حدود استاندارد بیشینه غلظت مجاز عناصر کادمیم و سرب در استاندارد ملی ایران با استانداردهای معتبر بین‌المللی مانند Codex نشان داد حدود مجاز در نظر گرفته شده دراستاندارد ملی ایران به ویژه برای غلظت کادمیم بطور غیر معمولی سخت‌گیرانه است و نیاز به بررسی و بازنگری مجدد دارد. توزیع فراوانی غلظت عناصر سرب و کادمیم در مناطق مختلف حاکی از بالاتر بودن غلظت عنصر کادمیم نسبت به حد مجاز در استان گیلان است. بررسی غلظت عنصر معدنی مفید روی در نمونه‌های گندم نشان داد در بخش اعظم نمونه‌ها (حدود ۷۹٪)، غلظت این عنصر کمتر از حد مطلوب می‌باشد. لذا با توجه به سهم نان در سبد غذای افراد جامعه ایرانی بایستی موضوع ارتقاء غلظت روی در گندم مورد توجه جدی قرار گیرد.

منابع

1. Kandeler E, Tscherko D, Bruce K, Stemmer M, Hobbs PJ, Bardgett RD, Amelung W, Structure and function of the soil microbial community in microhabitats of a heavy metal polluted soil. Biology and fertility of soils. 2000; 32, 390-400.

2. Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management. **2011**, 92: 407-418.

3. Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F., Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. Ecotoxicology and environmental safety. **2007**, 66: 258-266.

4. Codex Stan 193-1995. "Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed".

۵. آمارنامه جهاد كشاورزي، جلد محصولات زراعي ، سال زراعي ۹۵-۱۳۹۶، چاپ ۱۳۹۶.

6. AOAC Official Method 999.10:1999 Lead, Cadmium, Zinc, Copper and Iron in Foods. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) after microwave digestion.

7. Commission CA. Contaminants, Joint FAO/WHO Food Standards Program. Codex Alimentarius. 1984;17: 1-33.

8. National Standard of Iran, No. 12968. Institute of Standards and Industrial Research of Iran, Food & Feed-Maximum limit of heavy metals. 2009. (In Persian).

9. Commision Regulation (EC) No 1881-2006-"Setting maximum levels for criteria contaminations in foodstuffs". European Commission, Commission Regulation (EC) No.466/2001SettingMaximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs, 2002; US EPA, Risk Assessment Guidance for Superfund, Human Health Evaluation Manual (Part A). Interim Final, vol. I. Washington (DC), United States Environmental Protection Agency, EPA/540/1-89/002, **1989**.

10. National Standard of the People's Republic of China (NSPRC). National Food Safety Standard, Issued by Ministry of Health of the People's Republic of China. 2011.

11. Food Safety Authority of Ireland. Mercury, Lead, Cadmium, Tin and Arsenic in Food, Food safety Authority of IRELAND. 2009.

12. Food Standards Australia and New Zealand Standard 1.4.1 (FSANZS) – Contaminants and Natural Toxicants laid down maximum levels of FIVE heavy metals in specified food.

13. Yanardag A.B, Mermut AR, Cano AF, Garces DMC, Yanardag I H. Cadmium contents of soils and durum and bread wheats on Harran Plain, southeast Turkey, Turkish Journal of Agriculture and Forestry. **2016**; 40: 772-782.

Comparison of the limits of heavy metals (lead and cadmium) in wheat in Iran based on Iran's national standard and internationally valid standards

Kobra Sadat Hasheminasab* , **Karim Shahbazi, Kambiz Bazargan**

Soil and Water Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

Abstract:

The aim of this study was to investigate and comparison of the limits of heavy metals (lead and cadmium) in wheat in Iran based on Iran's national standard and internationally valid standards. For this purpose, the amount of metals in 419 wheat samples from 31 provinces of the country after preparation and extraction was analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The results of this study showed that among the 419 sampled wheat samples, only 3 samples (0.72%) of lead concentration were higher than the national standard index of Iran (0.15 mg / kg). Also, the concentration of cadmium in 36 samples (8.6%) is higher than the national standard index of Iran (0.03 mg / kg). On the other hand, the limit for cadmium in wheat, according to the Codex standard, is 0.2 mg / kg, while this figure is set at 0.03 mg / kg in the national standard of Iran, meaning standard Cadmium concentration for Iran's wheat is seven times more stringent than the global Codex standard. However, there is no significant difference in the definition of lead limits in these two standards. Thus, it is considered that the limit for cadmium in wheat in Iran's national standard is not strictly documented. Therefore, it is suggested that the maximum tolerance limit for cadmium in wheat grain should be reviewed and reviewed again in the national standard of Iran. If the Codex standard is considered as an indicator of the pollution of heavy wheat production in the country, the level of lead contamination is still 3 samples of 419 samples, less than 1 percent, and in relation to cadmium, none of the 419 degraded samples Cadmium has not exceeded the Codex limit (zero percent contamination).

Key words: Wheat, Lead, Cadmium, National Standard, Codex

*Corresponding author: k.hasheminasab@swri.ir

بررسی مقاومت طولانی مدت در برابر خوردگی از پوشش های غنی از روی با استفاده از گرافن چند لایه/تری پلی فسفات

منا احسان جو*[۱]، سمیه محمدی[۱]، ناز چایی بخش لنگرودی[۱]

۱- دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده

نانو صفحات گرافن (FMLG) با تری پلی فسفات (TPP) ترکیب شدند و یک نانو ساختار ترکیبی با عنوان اختصاری (FMLG-TPP) تهیه شد و در رزین اپوکسی همراه با پودر روی ایجاد یک پوشش ضدخوردگی عالی برای بستر فولاد کربن شد. در این مقاله تاثیر نانو صفحات گرافن چند لایه(FMLG) و نانوصفحات گرافن چندلایه-تری پلی فسفات (FMLG-TPP)روی رفتار ضدخوردگی پرایمرهای غنی از روی مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل خصوصیات نانو ذرات هیبریدی توسط XRD,SEM,FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. پوشش های اپوکسی مختلف با فرمول Zn-FMLG و Zn-FMLG-TPP 1 wt% مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی های الکتروشیمیایی، اسپری نمک و تست Pull-off نشان می‌دهد که نانوذرات هیبریدی می‌توانند، با بهبود محصولات خوردگی ناشی از روی به صورت بازدارنده خوردگی، به افزایش طول عمر این پوشش در حفاظت طولانی مدت کمک کنند. در واقع در حضور این نانو ساختار هیبریدی، علاوه بر بهبود خواص حفاظت کاتدی پوشش، مرحله دوم حفاظت این نوع پوشش که از نوع خاصیت سدی-فیزیکی است بهبود قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند که موجب افزایش طول عمر پوشش در طولانی مدت می‌شود همچنین چسبندگی پوشش به بستر فولاد بطور چشمگیری افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: *غنی از روی، گرافن چند لایه،تری پلی فسفات، حفاظت کاتدی ، فولاد کربن*

مقدمه

آغازگر های غنی از روی (ZRP) از سال ۱۹۴۰ برای حفاظت از خوردگی فولاد به دلیل محدودیت های پوشش های گالوانیزه به طور موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفته است. [1] مکانیسم حافظت غالب ZRP در ابتدا مرحله زندگی آن حفاظت کاتدیک است. سپس، با تشکیل محصولات خوردگی روی منجر به تقویت اثر مانع می شود و حفاظت طولانی مدتی را ایجاد می کند. به طور معمول با افزایش غلظت روی در محدوده ی ≥۸۰٪ هدایت الکتریکی افزایش می یابد، با توجه به تشکیل محصولات غیررسانای خوردگی روی، مقادیر زیاد از روی نمی تواند حفاظت کاتدیک مناسبی را برای پوشش های ZRP در محیط های شدیدا خورده فراهم کند، محتوای بالای ذرات روی منجر به خواص مکانیکی ضعیف پوشش،از دست دادن چسبندگی ، کاهش مقاومت به ضربه پوشش، ویسکوزیته بالا، مشکلات در پاشش، کاهش یکنواختی رنگ و مشکلاتی در ذخیره سازی رنگ می شود[2-7] .نتایج تجربی نشان داده که

* نویسنده مسئول : monaehsanjoo1@gmail.com

جایگزین کردن جزئی روی توسط پرکننده های رسانا به ویژه نانو ذرات رسانا مانند نانو ذرات روی، پلی آنیلین،نانو لوله های کربنی، کربن سیاه، رنگدانه های آلومینیوم به تنهایی و یا پوشش داده شده توسط پلی پایرول و... بسیار کارآمد بوده است. علاوه بر این نتایج نشان می‌دهد که نانو مواد لایه ای نتایج بهتری نسبت به ذرات بزرگتر و کروی دارند، برخی از تحقیقات انجام شده در این زمینه مثل رنگدانه های روی(آلومینیوم) ،اکسید آهن میکایی،نانو رس و...هستند. همه ی این آثار نشان‌دهنده بهبود عملکرد ضد خوردگی ZRP ها به علت افزایش خواص سدشوندگی و بهبود ویژگی مانع آن است.[1] در این مطالعه از گرافن چند لایه کاربردی به همراه تری پلی فسفات (FMLG_TPP) با خواص منحصر به فرد برای افزایش مدت زمان حفاظت کاتدیک و خواص مانع ZRPها(بدون مزاحمت یکدیگر)استفاده شد.

بخش تجربی

مواد: گرافیت قابل انبساط (GIC) ، سدیم تری پلی فسفات و سدیم کلرید، پودر روی با قطر ذرات ۴-۶ میکرومتر، رزین اپوکسی و هاردنر آمینی که با نسبت ۲ به ۳.۵ ترکیب شدند، استیل کربن(ST37) و اتانول ۹۶٪

دستگاه ها:

ترازوی دیجیتال، میکسر جهت یکنواختی رنگ، دستگاه التراسوند، FT_IR ،میکروسکوپ الکترونی(SEM)مدل : VEGA\\TESCAN-LMU، دستگاه تفرق پرتو X

روش:

نحوه‌ی تهیه نانوصفحات گرافن چند لایه کاربردی

(FMLG): به این منظور، گرافیت قابل انبساط (GIC) در کوره به مدت ۱ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا صفحات گرافیت از هم باز شوند و ترکیبی با نام گرافیت منبسط شده(EG) با ساختار آکاردیونی و کرمی شکل تشکیل شود، سپس ترکیب EG با نسبت حجمی ۲۵ به ۷۵ آب مقطر به اتانول در دستگاه التراسوند به مدت ۱ ساعت سونیکیت شد سپس در دمای ۵۰ درجه روی هیتر استیرر قرار گرفت تا حلال این ترکیب بخار شود و به شکل خمیر درآید، در انتها به مدت ۲ روز در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آون قرار داده شد تا رطوبت ترکیب ساخته شده به طور کامل از بین رود.[8,9]

نحوه‌ی تهیه نانو صفحات گرافن چند لایه عامل‌دار اصلاح شده با تری پلی فسفات (FMLG-TPP):

تمام مراحل فوق برای تولید ترکیب (FMLG-TPP) انجام شد با این تفاوت که پس از ۱ ساعت سونیکیت و تولید FMLG این ترکیب روی هیتر استیرر قرار گرفته و به نسبت ۱:۱ به آن ترکیب سدیم تری پلی فسفات ۸۵٪ وزنی اضافه شد و محلول به طور کامل برای مدت ۲ روز در دمای ۵۰ درجه سلسیوس روی هیتر استیرر به آرامی با ۳۰۰ دور در دقیقه هم خورد تا به شکل خمیر درآمد سپس به مدت ۲ روز در دمای ۵۰ درجه در آون قرار گرفت تا رطوبت آن به طور کامل حذف شود، حال ترکیب FMLG-TPP آماده است.[8]

نحوه ی تهیه‌ی پوشش های نانو:

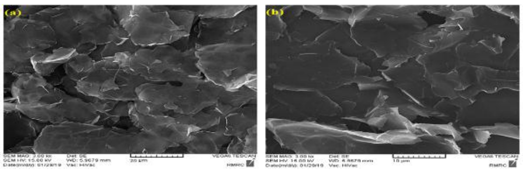
پوشش های Zn-FMLG و Zn-FMLG-TPP با درصد های ۰.۲۵و۰.۵و۰.۷۵و۱و۱.۲۵ از نانوذرات تهیه شدند، ابتدا رزین اپوکسی وزن شد و همراه درصد مورد نظر از نانو ذره که پیش تر با حلال تینر اپوکسی به مدت ۲ دقیقه سونیکیت شده بود درون بشر ریخته شد و طی ۲ ساعت تحت دور همزدن rpm ۱۲۰ میکسر هم خورد، پس از آن پودر روی به مدت ۳ ساعت آرام آرام و تحت دور همزدن rpm ۱۸۰ میکسر به ترکیب قبل اضافه شد در انتهای کار میزان موردنظر از هاردنر اپوکسی را همراه تینر اپوکسی به ترکیب فوق افزوده و ۱۰ دقیقه همزده شد و روی پلیت های فولادی با ابعاد ۱۰*۱۵ که از قبل سمباده زده و با استن تمیز شده بودند به کمک قلم مو اعمال شد. پوشش های ساخته شده به مدت ۷ روز در دمای اتاق قرار گرفتند و به

طور کامل خشک شدند. پوشش Zn-rich به عنوان شاهد تهیه شد و فاقد نانو ذره بوده و فقط حاوی پودر روی ۷۵٪ وزنی بود.

نتایج و بحث

نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM):

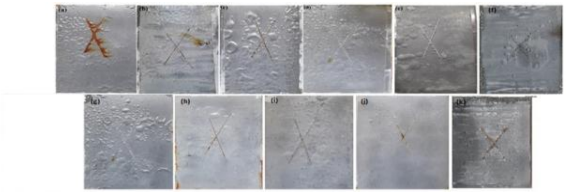
تصویر SEM از نانوذرات FMLG و FMLG-TPP گرفته شد، میکروگراف ها نشان می‌دهند که در حضور STPP هیچ تغییری در مورفولوژی FMLG ایجاد نمی‌شود و پس از خشک شدن هیچ گونه تجمعی از کریستال های STPP روی سطوح نانوذرات FMLG وجود ندارد. افزودن STPP در فرم حل‌شده به FMLG موجب می‌شود که آنیون های تک TPP به گروه های عاملی اکسیژن دار FMLG با پیوند های هیدروژنی متصل شوند به جای اینکه کریستال های STPP روی آنها تجمع کنند.



شکل 1 میکروگراف SEM از (a) FMLG (b) FMLG-TPP

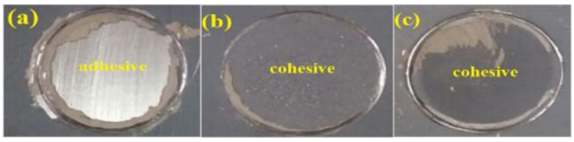
نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) توسط تست FT-IR از سه ترکیب FMLG و FMLG-TPP و STPP نیز تایید شد.

آزمون اسپری نمک: تست اسپری نمک یک تست چشمی است که پنل های فولادی پوشش داده شده درون کابین مه نمکی در محلول ۵٪ NaCl وزنی به مدت ۷۵۰ ساعت قرار گرفته شد، همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، علائمی از زنگ آهن قرمز در مناطق خراشیده پوشش ZRP و تاول‌ها و نقاط زنگ زده در تمام سطح پوشش نشان می‌دهد که پوشش کامل آسیب دیده است. با افزایش محتوی نانوذرات FMLG، مقدار زنگ در ناحیه خراشیده کمتر دیده می شود که به معنای حفاظت کاتدیک بهتر است. حضور نانوذرات FMLG رسانا به عنوان پل بین ذرات روی، باعث ایجاد اتصال الکتریکی بین آنها شده و حفاظت کاتدی طولانی مدت را تضمین می کند. در مقایسه با پوشش Zn-FMLG ، مقدار تاول‌ها در نمونه‌های Zn-FMLG-TPP کاهش یافته که نشاندهنده خاصیت حفاظت سدی-فیزیکی بهتر در این نانو پوشش نسبت به بقیه پوشش ها است. با توجه به آزمون اسپری نمک، بهترین نتیجه برای پوشش حاوی Zn-FMLG- 1%wt TPP بدست آمد، بنابراین دیگر آزمایش های تجربی روی این نمونه و نمونه‌های Zn-FMLG 1wt% و ZRP به عنوان شاهد انجام شد. [7,8,9]



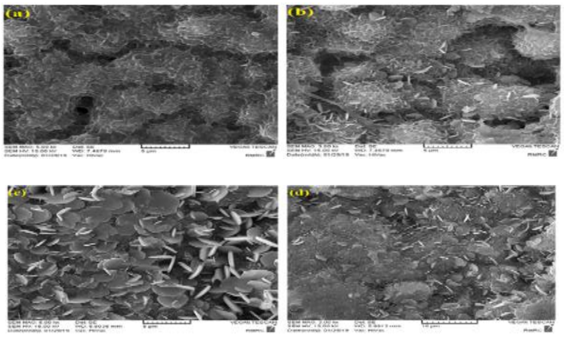
شکل ۲،تصویر نمونه های اسپری نمک (a) ZRP, (b) Zn-FMLG (0.25%), (c) Zn-FMLG (0.5%), (d) Zn-FMLG (0.75%), (e) Zn-FMLG (1%).(f) Zn-FMLG (1.25%), (g) Zn-FMLG-TPP (0.25%), (h) Zn-FMLG-TPP (0. 5%) and (i) Zn-FMLG-TPP(0.75%),(j) Zn-FMLG-TPP (1%), (k) Zn-FMLG-TPP (1.25%)

تست چسبندگی pull off : این تست برای سه پوشش شاهد، پوشش ۱wt٪ Zn-FMLG و پوشش wt ۱%Zn-FMLG-TPP برای تغییرات احتمالی در چسبندگی و تعیین چسبندگی پوشش به بستر فلزی انجام گرفت مشاهده شد که چسبندگی ZRP در حضور نانو ذرات FMLG بهبود یافته است که این امر را می‌توان به تعامل جفت الکترون تنها از گروه های اکسیژن دار موجود در نانو ذرات FMLG و به ویژه تعامل الکترواستاتیک بین سیستم الکترونیکی π-π در لایه های گرافن نانوذرات FMLG و اربیتال های d–خالی از بستر فلزی توصیف کرد.[1]



شکل ٤ نتایج تست چسبندگی pull-off از (a) ZRP, (b) Zn-FMLG (c) Zn-FMLG-TPP

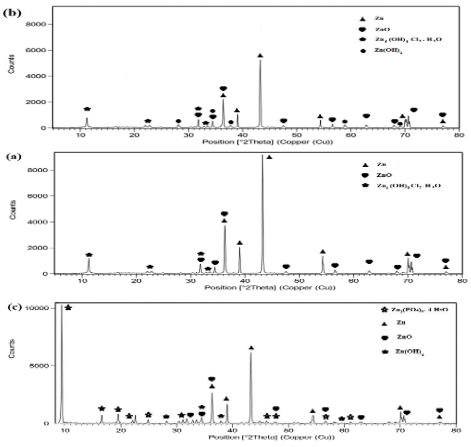
نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): مورفولوژی سطوح پوشش پس از گذشت ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl نشان داده شده که در پوشش ZRP، شکل (a)، مورفولوژی ذرات روی در طول زمان قرار گرفتن در معرض محیط خورنده تغییر کرده و پوشش با تخلخل بالا کاملا واضح است. در حضور FMLG، شکل (b)،تقریبا تمام ذرات روی به طور یکنواخت خورده شده و محصولات خوردگی روی با ساختار های اسفنجی تشکیل شده‌است و تقریبا به طور کامل از حداکثر ظرفیت پودر روی برای حفاظت کاتدی دراز مدت استفاده شده است. در پوشش های ZRP و Zn-FMLG محصولات خوردگی روی مانند $Zn(OH)_2$، ZnO و $Zn_5(OH)_8Cl_2. H_2O$ ناپایدار هستند و در طول دوره غوطه‌وری طولانی مدت باعث ایجاد حفره های بسیاری در پوشش و خواص مانع بسیار ضعیف می‌شوند. در مورد پوشش Zn-FMLG-TPP در شکل های (c) و (d) وجود محصولات مقاوم در برابر خوردگی روی با پر کردن حفره ها، باعث ایجاد خواص سدی–فیزیکی عالی می‌شود و بنابراین دوام و عمر طولانی‌تری را برای ZRP ها فراهم می‌آورند.



شکل ۳ میکروگراف SEM از سطح بیرونی پوشش‌های (a) ZRP, (b) Zn-FMLG (1%)و(c,d) Zn-FMLG-TPP (1%) با بزرگنمایی مختلف بعد از ۶۰ روز غوطه وری در محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl

نتایج آزمون XRD: این آنالیز برای تعیین فاز ترکیبات از پوشش ZRP، Zn-FMLG و Zn-FMLG-TPP پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl انجام شد.

برای ZRP فازهای Zn، ZnO و $Zn_5 (OH)_8Cl_2. H2O$ شناسایی شد. کاتیون روی در حضور OH^- یک رسوب سفید از $Zn(OH)_2$ و ZnO را تشکیل می‌دهد. شدت پیک های Zn در ZRP در مقایسه با Zn-FMLG و Zn-FMLG-TPP کمتر است، به این معنی است که هنوز هم مقدار زیادی از پودر روی وجود دارد که به علت پوشش با محصولات خوردگی روی واکنش نداده است، حضور میکروحفرات در ZRP منجر به نفوذ آسان Cl^- به پوشش شده و Cl^- با $Zn(OH)_2$ واکنش داده و ترکیبی به نام سیمونکولیت ($Zn_5(OH)_8Cl_2. H_2O$) تشکیل می شود. در حضور نانوذرات FMLG محصولات خوردگی مشابه ZRP شناسایی شدند،اما شدت پیک Zn به‌دلیل حضور نانوذرات FMLG در پوشش کمتر است که سبب استفاده کامل از ظرفیت پودر روی برای حفاظت کاتدیک خوب می‌شود، شدت پیک سیمونکولیت کاهش یافته که می تواند به اثر سدی–فیزیکی آن در برابر نفوذ یون کلرید اشاره کرد. در Zn-FMLG-TPP شدت پیک Zn کاهش یافت که بیانگر مدت زمان حفاظت کاتدیک بیشتر است، بعلاوه ساختار روی فسفات ($Zn_3 (PO_4)_2 4H_2O$) قابل مشاهده است و هیچ اثری از سیمونکولیت مشاهده نمی‌شود که می تواند مربوط به ویژگی های سدی–فیزیکی پوشش های Zn-FMLG-TPP در برابر یون تهاجمی کلرید باشد. با تغییر محصولات خوردگی روی ، بازده حفاظت از خوردگی Zn-FMLG-TPP بهبود یافته است.



الگوی XRD ترکیبات شیمیایی پوشش ZRP (a)، Zn- (b) FMLG (1٪) و Zn-FMLG-TPP (c) (1٪)

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که بهبود FMLG با TPP موجب محافظت خوردگی چشمگیری نسبت به ZRP در برابر خوردگی به علت تشکیل فسفات روی به عنوان فاز اصلی ترکیب می شود، همچنین چسبندگی پوشش به بستر فولاد بطور چشمگیری افزایش می یابد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه گیلان و شورای ابتکاری فناوری نانو تکنولوژی ایران برای حمایت مالی در این تحقیق تقدیر و قدردانی می‌کنیم.

منابع

[1] Mohammadi, S.; Roohi,H.; Influence of functionalized multi-layer graphene on adhesion improvement and corrosion resistance performance of zinc-rich epoxy primer Corrosion Engineering: Science and Technology, 2018,53: 422–430

[2] Park,S.; Shon, M.;Effects of multi-walled carbon nano tubes on corrosion protection of zinc rich epoxy resin coating: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014

[3] Sorensen, P. A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C. E., Anticorrosive coatings: A review, Journal of Coating Technology Research, 2009,6:135-176.

[4] Schmidt,D. P.; Shaw, B. A.;Sikora, E.; Shaw, W.; Laliberte, L.H.; Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment: , Progress in Organic Coatings , 2006,57:352-364

[5] Allahar, K. N.; Battocchi, D.; Orazem, M. E.;Bierwagen, G. P.; Tallman, D. E.; Modeling of electrochemical impedance data of a magnesium-rich primer: , Journal of The Electrochemical Society, 2008,155:143-149

[6] Morcillo, M.; Barajas,R.;Feliu S.; Bastidas, J. M.;A SEM study on the galvanic protection of zinc-rich paints: Journal of Marerials Science.1990, 25: 2441-2446.

[7]Schaefer, K.; Miszczyk, A.; Improvement of electrochemical action of zinc rich paints by addition of nanoparticulate zinc: corrosion science, 2013,66:380-391

[8] Mohammadi, S.;Shariatpanahi, H.; Taromic, F.A.;Neshati. J.; Electrochemical and anticorrosion behaviors of hybrid functionalized graphite nano platelets/tripolyphosphate in epoxy-coated carbon steel: Materials Research Bulletin,2016,80:7–22

[9] Mohammadi, S.; Afshar Taromi, F.; Shariatpanahi, H.; Neshati, J.; Hemmati, M.; Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating: Journal of Industrial and Engineering Chemistry.2014,20:4124-4139

Long term corrosion resistance of zinc-rich paint using functionalized multi-layer graphene-tripolyphosphate

Mona ehsanjoo[a*], somayeh mohammadi[a], naz chaibakhsh langroudi[a]
[a] *Department of Chemistry,Faculty of Sciences,University of Guilan,Rasht,Iran*

Abstract:

Functionalized multi -layer graphene (FMLGs) were combined with tripolyphosphate (TPP) and a composite nanostructure (FMLG-TPP) was prepared. In epoxy resin with zinc powder, an excellent anti-corrosion coating was created for carbon steel. In this summary the influence of functionalized multi-layer graphene (FMLG) and functionalized multi-layer graphene tirypolyphosphate (FMLG_TPP) on anti_corrosion behavior of zinc rich primer was investigatated. Characterization analyses of the hybrid nano-particle were performed by FT-IR, SEM, XRD. Different epoxy coatings formulated with 1 wt.% of FMLG, FMLG-TPP were evaluated. Electrochemical investigations, salt spray and pull-off tests showed that the hybrid nano-particle can provide long-term corrosion protection with improving zinc corrosion products as corrosion inhibitor. In fact, in the presence of this hybrid nanostructure, In addition to improving the properties of cathodic protection The second phase of protection, which is a type of physical barrier, is significantly improved that can provide long-term corrosion protection, The adhesion of the coating to the steel substrate has significantly increased

Keywords: zinc rich, Functionalized multi-layer graphene, tripolyphosphate , cathodic protection, carbon steel

*Corresponding author: monaehsanjoo1@gmail.com

حذف مالاشیت گرین ازپساب با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سیانوریک اسید

سودابه بخشی نژادطالش بجاری [۱]، اسداله محمدی [۱،۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران
۲- گروه مهندسی آب و محیط زیست، پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر،دانشگاه گیلان،رشت، ایران

چکیده

حذف آلاینده های آلی ورنگهای صنعتی ازنمونه فاضلاب های صنعتی یکی از مواردی است که اهمیت زیادی دارد و یکی از بزرگترین چالش محققان در این زمینه است. هدف از انجام این مطالعه ، حذف آلاینده های آلی بوسیله ی جاذب نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سیانوریک اسید می باشد. در این مطالعه ابتدا نانوذرات مگنتیت سنتز شد وسپس سطح آن بوسیله ی سیانوریک اسید و با استفاده از اپی کلرو هیدرین به عنوان اتصال دهنده اصلاح شد. ساختار و مورفولوژی جاذب توسط طیف سنجی مادون قرمز،پراش پرتوایکس،میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد.اثر عوامل محیطی نظیر pH، زمان تماس، مقدارجاذب، غلظت اولیه ی رنگ، دما بر روی جذب سطحی بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که نانو جاذب سنتز شده با توجه به ظرفیت جذب بالانسبت به رنگ مالاشیت گرین می تواند برای حذف آلاینده های آلی از پساب ها مورد توجه قرار گیرد.

واژه های کلیدی: *نانوذرات مگنتیت،جذب سطحی،سیانوریک اسید،آلاینده های آلی*

مقدمه

پسابهای صنعتی که دارای رنگهای مصنوعی هستند خطرات زیادی برای محیط زیست دارند. مصرف رنگ درجهان بیش از هزارتن در سال است.حدود۱۵-۱۰درصد از این آلاینده ها به جریانهای پساب به عنوان پسابهای حاصل از رنگزایی ریخته می شوند. حذف رنگ توسط فرایندهای فیزیکی(جذب سطحی، تعویض یون، فیلتراسیون، انعقاد) فرایندهای شیمیایی (واکنش فنتون، ازن زنی، فوتوکاتالیست)وبیولوژیکی(هوازی،بی هوازی) انجام می شود. روشهای بیولوژیکی محدودیت دارندآنها با توجه به زمان مصرف محدودی که دارند نمی توانند رنگهای پیچیده راتخریب کنندبعضی ازرنگهای صنعتی برای میکروارگانیسمهامضرهستند.علاوه براین ،به طورکلی جاذبها قابل استفاده مجددنیستند. انعقادباعث آلودگی بعلت تولیدکلوئیدهادرفاضلاب می شود. فرایندااکسیداسیون شیمیایی بااستفاده از کلرآهسته است وبه موادرادیواکتیونیازداردکه فرایند حمل ونقل وذخیره آنها خطرناک است. ازن زنی وفوتوکاتالیست واستفاده

* نویسنده مسئول: soudabe.bakhshinejad@gmail.com

ازمعرفهای فنتون غیراقتصادی هستند. روش انعقاد هم ارتجهیزات ساده،عملیات آسان وزمان کوتاه، ویسکوزیته بالاکه مقدارلجن وموادافزودنی شیمیایی را کاهش می دهد استفاده میکند. بنابراین برای تصفیه پساب به روشهای موثروارزان نیازاست که موادشیمیایی کمتر وانرژی کمتری مصرف کند. جذب سطحی روشی است که به دلیل سهولت عمل وسادگی واجتناب از تولید محصولات ناخواسته یک روش ارزشمند است. اخیرا ازنانوجاذبها برای حذف مواد رنگی استفاده می شود. نانو مواد ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند. به دلیل اندازه کوچک تر، و سطح بسیار بالا در حذف آلاینده بسیار مهم هستند. باتوجه به خواص فیزیکوشیمیایی نانومواد، جاذبهای عالی برای حذف آلاینده ها از آب هستند. نانوذرات فلزی، نانوذرات پلیمری، زئولیت ها ،نانوذرات آهن، نانوموادبرپایه کربن ازجمله نانو موادی که می توانند درتصفیه آلودگی آب از آنها استفاده کرد. چندین روش متفاوت نانوتکنولوژی درخصوص تصفیه فاضلاب تاکنون توسعه یافته اند که بیشتر تکنیکهایی که استفاده می شوند به ترتیب زیر هستند:تکنولوژی بر پایه جذب سطحی، غشاء،نانوموادضدمیکروبی،تصفیه آب فوتو کاتالیستی. از اینروکاربرد فلز واکسید فلزی درسالهای اخیر در زمینه تصفیه فاضلاب توجه زیادی به خود جلب کرده است. بعنوان مثال آهن فلزی، اکسیدتیتانیوم، اکسیدمنیزیم،آلومینا ، اکسید روی به طور گسترده دراین زمینه بکار می روند. به دلیل تمایل آنها به سمت یونهای فلزی خطرناک، رفتارمغناطیسی، مورفولوژی اکسیدهای فلزی چندین ویژگی نظیر سینتیک جذب سریعتر،بازده بالاترو بازیابی آسان بعد از جذب را دارند.

بخش تجربی

در این مطالعه مواد شیمیایی کلریدآهن شش آبه،سولفات آهن هفت آبه ،سیانوریک اسید،اپی کلرهیدرین،مالاشیت گرین ازشرکت سیگماآلدریچ ومرک خریداری شد.

سنتز نانوجاذب مگنتیت اصلاح شده با سیانوریک اسید

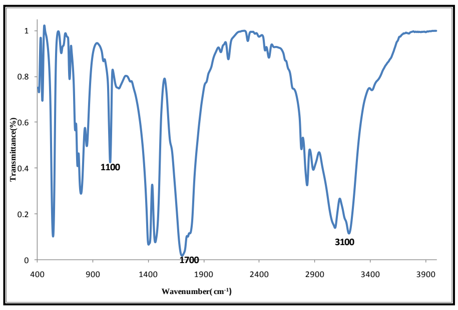
مرحله اول:دراین روش سیانوریک اسید و اپی کلرهیدرین به نسبت معین درحجم مناسبی ازحلال آب درحضورسود به مدت ۱۰ساعت دردمای اتاق همزده می شود.پس ازآن محلول را صاف کرده وبه مدت ۲۴ساعت دردمای ۷۰درجه درآون خشک می شود.**مرحله دوم:** برای تهیه مگنتیت نمکهای سولفات آهن وکلریدآهن رابه نسبت معینی درحجم مشخصی از آب حل کرده روی استیررقرارداده تا به دمای ۹۰درجه برسد و سپس با استفاده از محلول آمونیاکی pH محلول را به ۱۰ رسانده وبه مدت نیم ساعت دردمای ۸۰ درجه همزده می شود ودرنهایت محلول را صاف کرده ودرآون خشک می شود. درمرحله ی بعد مگنتیت را با ماده سنتزشده ازمرحله اول درمقداریTHF حل کرده وبه مدت ۳ ساعت در شرایط رفلاکس حرارت داده می شود. سپس محلول جاذب سنتزشده راصاف کرده وسه مرتبه با کمک آب واتانول شستشو داده شد.درنهایت رسوب دردمای ۷۰درجه به مدت ۲۴ساعت درآون خشک شد.به منظورآزمایش توانایی جذب سطحی جاذب سنتز شده رنگ مالاشیت گرین به عنوان رنگ مدل انتخاب شد. مقادیر جذب پس از فرآیند جذب به روش طیف سنجی فرابنفش- مرئی در طول موج ماکزیمم۶۰۲ نانومترموردبررسی قرارگرفت.بازده جذب سطحی (R%) ازمقداررنگهای جذب شده روی جاذب(mg/g) طبق رابطه ی زیر به دست می آید:

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

C_0 غلظت اولیه ی محلول رنگی است(mg/L) ، C_t غلظت محلول رنگی درزمان t. ظرفیت جذب سطحی q_t یامقداررنگ جذب شده روی جاذب (mg/g) طبق رابطه ی روبرومحاسبه می شود: $q_t=\frac{C_0-C_t}{M}\times V \quad (2)$

qt ظرفیت رنگ جذب شده به وسیله ی جاذب است برحسب (mg/g). جرم جاذب برحسب گرم M ؛ Vحجم محلول رنگی برحسب لیتر L می باشد.

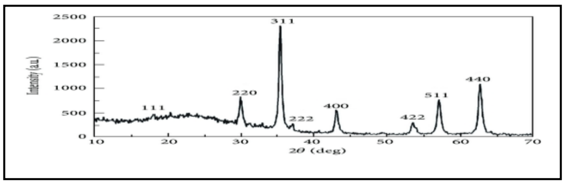
نتایج و بحث: طیف مادون قرمز مربوط به جاذب درشکل ۱نشان داده شده است.



شکل۱-طیف مادون قرمزمربوط به مگنتیت اصلاح شده (جاذب نهایی سنتزشده)

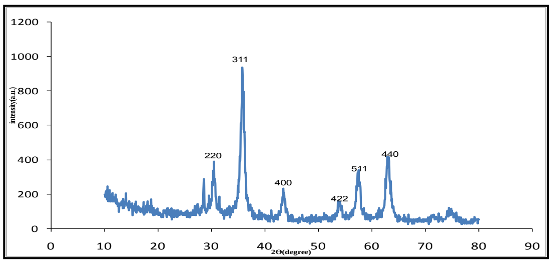
همانطورکه درشکل۱دیده می شود پیک ناحیه ی ۳۱۰۰مربوط به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل روی سطح نانوذره است. پیک در ناحیه۱۱۰۰ مربوط به ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل است.پیک در ناحیه ۱۷۰۰مربوط به گروه کربونیل سیانوریک اسید است.

درالگوی پراش پرتوایکس نانوذرات مگنتیت، پیکها در ۲θ برابر ۳۰،۳۵،۴۳،۵۷،۶۲ باشاخص های میلر ۲۲۰،۳۱۱،۴۰۰،۴۲۲،۵۱۱،۴۴۰ ظاهر می شود. پیک‌های مگنتیت به خوبی با ساختار اسپینل مکعبی معکوس مطابقت دارد. الگوی پراش پرتوایکس تاییدمی کندکه نانوذرات مگنتیت دربستراتصال دهنده ی عرضی به خوبی توزیع شده است.



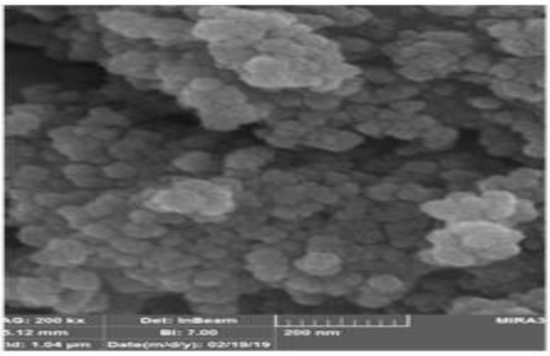
شکل۲-طیف پراش پرتوایکس نانوذرات مگنتیت

۲θ نظیر مگنتیت، درمگنتیت اصلاح شده دیده می شودکه نشان دهنده ی حفظ ساختارکریستالی نانوذره می باشد

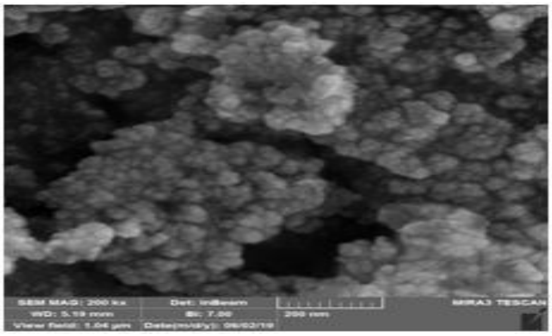


شکل۳-طیف پراش پرتوایکس نانوذرات مگنتیت اصلاح شده

جهت بررسی مورفولوژی مگنتیت اصلاح شده به وسیله ی سیانوریک اسید ازآنالیزمیکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.درتصاویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده می شود ساختارهای حفره مانند روی سطح نانوذرات مگنتیت اصلاح شده قرارگرفته است وهمچنین می توان مشاهده کرد که قطر نانوذرات افزایش پیداکرده است.

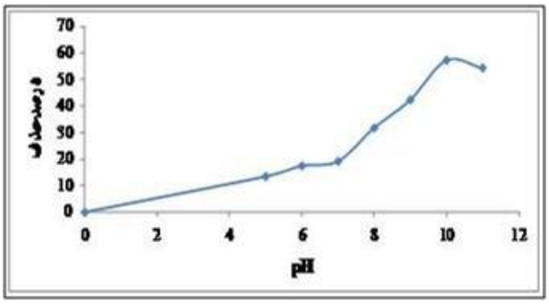


شکل٤-تصویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی مگنتیت



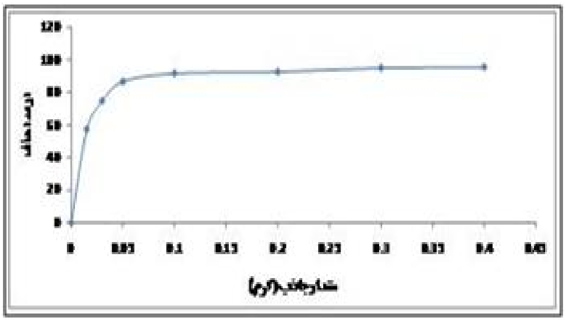
شکل٥- تصویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی مگنتیت اصلاح شده

جذب سطحی رنگ : اثرپارامترهای مختلفی مانندpH ،دوزجاذب،زمان تماس ودما برظرفیت جذب سطحی رنگ مالاشیت گرین مورد بررسی قرار گرفتند.ماکزیمم طول موج برای مالاشیت گرین ۶۰۲نانومتربود.



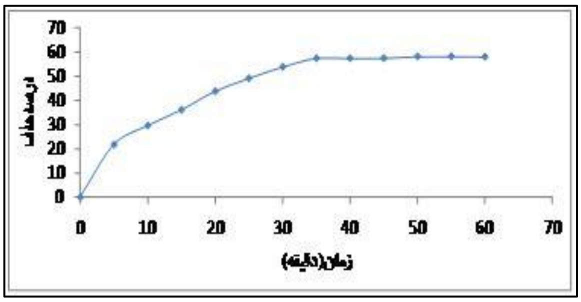
شکل٦: تاثیرpH برروی درصد حذف مالاشیت گرین توسط جاذب اصلاح شده(دوزجاذب۰.۰۱۵گرم ،دما۲۰درجه سانتی گراد، غلظت رنگ۲۰میلی گرم برلیتر وزمان۳۵دقیقه)

اثرpH برروی کارایی جذب سطحی درشکل ۲نشان داده شده است. همانطور که درشکل ارائه شده است بازده جذب سطحی باافزایش دامنه ی pH از۲تا۱۰برای مالاشیت گرین افزایش می یابد که این امر می تواند ناشی از دپروتونه شدن گروه هیدروکسیل درسطح جاذب باشد. سپس بازده جذب سطحی باافزایش pH از۱۰به بعدکاهش می یابد. بنابراین در pH=10 مالاشیت گرین بیشترین بازده جذب سطحی رادارد



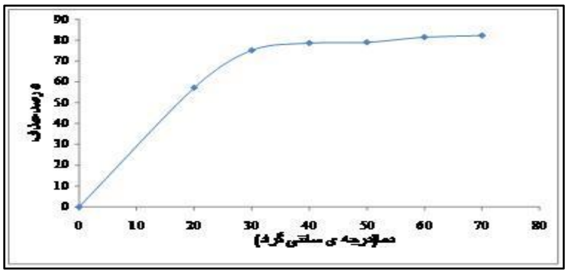
شکل۷:تاثیرمقدارجاذب برروی درصد حذف مالاشیت گرین توسط جاذب اصلاح شده(pH=۱۰ ،دما۲۰درجه سانتی گراد،غلظت رنگ۲۰میلی گرم برلیتروزمان۳۵دقیقه)

طبق شکل۷ زمانی که دوزجاذب۰.۰۱۵گرم باشدبازده حذف رنگ دربیشترین مقدارخودقراردارد.اصولاافزایش بازده جذب سطحی به افزایش سطح تماس نسبت داده می شود.



شکل۸: تاثیرزمان تماس برروی درصدحذف مالاشیت گرین توسط جاذب اصلاح شده(pH=۱۰ ،دما۲۰درجه سانتی گراد،غلظت رنگ ۲۰میلی گرم برلیترومقدارجاذب۰.۰۱۵گرم)

همانطور که شکل ۸ نشان می دهد درمرحله ی جذب سطحی اولیه بازده جذب با افزایش زمان به سرعت افزایش می یابدوسپس به تعادل می رسد.



شکل۹: تاثیردمابرروی درصدحذف مالاشیت گرین توسط جاذب اصلاح شده(pH=۱۰،زمان تماس۳۵دقیقه،غلظت رنگ۲۰ میلی گرم برلیتر،دوزجاذب۰.۰۱۵گرم)

همانطور که در شکل دیده می شودبازده جذب سطحی باافزایش دمابرای مالاشیت گرین افزایش می یابد.

سینتیک جذب سطحی: درصورتیکه عامل کنترل کننده ی جذب،نفوذدرلایه ی مرزی باشد،سینتیک جذب معمولا ازشبه مرتبه اول تبعیت می کندکه درآن تغییرات درنرخ جاذب برحسب زمان، متناسب باتعداد سایت های اشغال نشده درسطح جاذب می باشد. معادله ی شبه مرتبه اول بدین صورت است: $\log(qe-qt)=\log(qe)-k12.303\times t$ (3)

بارسم نمودار $\log(q_e-q_t)$ برحسب t منحنی خطی به دست می آید که مقدارعددیk_1 از روی آن محاسبه می شود.

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت معادله ی زیربیان می شود:

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

که دراینجاq_t (mg/g) ظرفیت جذب سطحی درزمان t،q_e ظرفیت جذب سطحی درزمان تعادل، K_2(g/mgmin) ثابت سرعت شبه مرتبه دوم می باشد. بارسم نمودار t برحسب t/q_tرابطه ی خطی به دست می آیدکه مقدارq_e وk_2 عددی ازروی آن محاسبه می شود. داده ها وپارامترهای محاسبه شده در جدول۱آورده شده است.درجدول۱مشاهده می شود که معادله ی سینتیک درجه ی دوم می تواند فرایند جذب سطحی را به خوبی توصیف کند.

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

۱	زمان(دقیقه)	ظرفیت جذب سطحی تئوری(میلی گرم برگرم)	ضریب همبستگی	ظرفیت جذب سطحی در لحظه تعادل(میلی گرم بر گرم)	ثابت سرعت شبه مرتبه اول(۱/دقیقه)
	۳۵	۲.۰۴۴	۰.۷۳۷۴	۷.۶۴	-۰.۰۱۵۵
۲	زمان(دقیقه)	ظرفیت جذب سطحی تئوری(میلی گرم برگرم)	ضریب همبستگی	ظرفیت جذب سطحی در لحظه تعادل(میلی گرم بر گرم)	ثابت سرعت شبه مرتبه دوم(۱/دقیقه)
	۳۵	۳.۶۶	۰.۹۸۸۸	۷.۶۴	۰.۱۰۳۱

مقدارq_{cal}که به صورت تئوری محاسبه شده بامقدار واقعیq_e همسواست. مدل شبه مرتبه دوم شامل تمام فرایندهای جذب سطحی است ومی تواند مکانیزم جذب سطحی رابه خوبی نشان دهد. نتایج نشان می دهدکه داده های جذب سطحی به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق دارند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه ابتدا نانوذرات مگنتیت سنتز شد و سپس سطح آن بوسیله سیانوریک اسید برای حذف موثر آلاینده های آلی اصلاح شد. ساختار نانو جاذب با استفاده از طیف سنجی های مادون قرمز،پراش پرتوایکس،میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرارگرفت. تاثیرعوامل محیطی نظیرpH،مقدارجاذب ،زمان ودما باجزئیات بررسی شدند.نتایج نشان دادکه جاذب اصلاح شده با بازده۹۵درصدبهترین درصد حذف رادرشرایط بهینه دارد.مطالعات سینتیک جذب سطحی نشان می دهد که فرایند فرایندجذب سطحی ازمدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده است.

تقدیر و تشکر

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

منابع

[1] Mohammadi, A., & Veisi, P. (2018). High adsorption performance of β-cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of organic dyes from water and industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(4), 4634-4643.

[2] Arumugam, T. K., Krishnamoorthy, P., Rajagopalan, N. R., Nanthini, S., & Vasudevan, D. (2019). Removal of malachite green from aqueous solutions using a modified chitosan composite. *International journal of biological macromolecules*, *128*, 655-664.

[3] Park, J. O., Rhee, K. Y., & Park, S. J. (2010). Silane treatment of Fe3O4 and its effect on the magnetic and wear properties of Fe3O4/epoxy

application for the removal of organic pollutants from water and real textile wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, *114*, 1-15.

nanocomposites. *Applied Surface Science*, *256*(23), 6945-6950.

[4] Jouyandeh, M., Paran, S. M. R., Shabanian, M., Ghiyasi, S., Vahabi, H., Badawi, M., ... & Saeb, M. R. (2018). Curing behavior of epoxy/Fe 3 O 4 nanocomposites: A comparison between the effects of bare Fe 3 O 4, Fe 3 O 4/SiO 2/chitosan and Fe 3 O4/SiO 2/chitosan/imide/phenylalanine-modified nanofillers. *Progress in Organic Coatings*, *123*, 10-19.

[5] Mousavi, S. H., & Mohammadi, A. (2018). A cyclodextrin/glycine-functionalized TiO2 nanoadsorbent: Synthesis, characterization and

Removal of malachite green from wastewater using cyanuric acid modified Fe_3O_4 nanoparticles

Soodabeh bakhshinejad [a], Asadollah Mohammadi [a, b]

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan , Rasht, Iran

Department of Water Engineering and Environment, Caspian Sea Basin Research Center, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract*:*

Removal of organic pollutants from industrial wastewater is one of the important topics that is the biggest challenge for researchers. The purpose of this study is to remove organic pollutants by adsorbent of cyanuric acid modified magnetite nanoparticles. In this work, the magnetite was synthesized and then modified by cyanuric acid. Characterization of cyanuric acid modified magnetite nanoparticles using Fourier transform infrared, field-emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis revealed that the Fe_3O_4 NPs were effectively modified with cyanuric acid. The effects of environmental factors such as pH, contact time, amount of adsorbent, initial concentration of color, temperature on adsorption were investigated. Our results confirmed that nanoparticles modified with cyanuric acid were used to achieve short-term equilibrium with high capacity.

Keywords: Magnetite nanoparticles, Adsorption, Cyanuric acid, Organic pollutants

*Corresponding author: soudabe.bakhshinejad @gmail.com

بررسی خوردگی میکروبی در تجهیزات لیچینگ مجتمع مس سرچشمه و ارائه روش های کنترل آن

حامد قوامی[*۱]، محمد کارگر[۱]، زهرا منافی[۲]

۱- بخش میکروبیولوژی، دانشگاه آزاد جهرم
۲- مدیر بخش بیوهیدرومتالورژی واحد تحقیقات و فناوری مس سرچشمه

چکیده

خوردگی یک پدیده طبیعی است که معمولا به از بین رفتن مواد به ویژه فلزات به علت واکنش با محیط تعرف می شود. حدود ۲۰ درصد خوردگی های فلزی، منشا زیستی دارند. خوردگی زیستی فلزات یکی از بزرگترین معضلات صنعتی در اغلب کشورهای جهان به شمار می رود. با مدیریت خوردگی می توان سالانه ۲۵ تا ۳۰ درصد هزینه های خوردگی را کاهش داد. از مهمترین میکروارگانسیم‌های ایجاد کننده خوردگی زیستی می‌توان باکتری‌های احیا کننده سولفات را نام برد. از جمله موادی که برای کنترل خوردگی زیستی استفاده می شود، میتوان به بیوسایدها اشاره نمود. هدف از این پژوهش، جداسازی باکتری‌های ایجاد کننده خوردگی در تجهیزات بخش لیچینگ مس سرچشمه ، شناسایی باکتری ها با تکثیر وتوالی ژن 16s rRNA وکنترل خوردگی زیستی با استفاده از بیوسایدها است. به منظور بررسی اثر باکتری‌ها بر خوردگی زیستی سه نوع فولاد 316L، st37 و هاستلوی c، انتخاب و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آنالیز سطحی، خوردگی زیستی بخصوص در فولاد st37 نشان داد. در انتها آزمون‌های سنجش کفایت بیوسایدها به منظور انتخاب بیوساید مناسب برای کنترل خوردگی زیستی به انجام رسید. در مطالعه حاضر ، تغییرات خوردگی زیستی فولاد st-37 در حضور بیوساید با پایه گلوتارآلدئید ،با استفاده از روشهای آنالیز سطح مورد بررسی قرار گرفت و نشان داد خوردگی زیستی با کنترل باکتری ها کاهش می یابد.

کلید واژه: خوردگی میکروبی، باکتری های احیا کننده سولفات، بیوساید، فولاد st-37

مقدمه

باکتری‌های احیا کننده سولفات (SRBs)گروه متنوعی از باکتری‌های بی‌هوازی هستند که توانایی استفاده از سولفات را به عنوان پذیرنده نهایی الکترون دارند و به همراه آن H_2S تولید می‌نمایند. باکتری‌های احیا کننده سولفات SRBs متعلق به یک گروه ناهمگن باکتری‌های هتروتروف بی‌هوازی برای مواردی از خوردگی زیستی هستند. نظریه‌های متعددی در مورد نقش SRBs در خوردگی زیستی پیشنهاد شده است. تحقیقات نشان داده است که هیدروژناز در کاتالیز واکنش‌های کاتدی بر روی سطوح کربن و فولاد ضد زنگ موثر است. SRBs می‌توانند بطور مستقیم الکترون را از آهن صفر به عنوان تنها دهنده الکترون بدست آورند. موقعی که آهن صفر الکترون خود را به سولفات به عنوان گیرنده میدهد(۱). در فلزات، واکنش‌های خوردگی به صورت اکسیداسیون فلز برای از دست دادن الکترون‌های دریافتی اضافی و احیا شدگی سنگ معدن رخ می‌دهد(۲). خوردگی، بر اساس عوامل و فاکتورهای خورنده در

* حامد قوامی: hamedghavami81@gmail.com.

چهار دسته‌بندی کلی قرار می‌گیرد:۱-خوردگی فیزیکی ۲- شیمیایی ۳- الکتروشیمیایی ۴- بیولوژیکی(۳). در صنایع ابتدا فقط خوردگی شیمیایی و الکتروشیمیایی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و تا به امروز راهکارهای متنوعی برای کنترل آن پیشنهاد شده است. اما اخیرا مشخص گردیده که حدود ۲۰ تا ۴۰ درصد از سه خوردگی مربوط به میکروارگانیسم‌ها است(۴). این نوع خوردگی به عنوان خوردگی بیولوژیک (زیستی) و یا خوردگی تحت تاثیر میکروارگانیسم‌ها یا به اختصار MIC شناخته می‌شود. به عبارت دیگر در خوردگی زیستی، میکروارگانیسم‌ها باعث خوردگی فلز و یا تسریع‌کننده واکنش‌های مربوط به آن می‌باشند. از این موجودات می‌توان به قارچ‌ها، جلبک‌ها و از همه مهم‌تر باکتری‌ها اشاره نمود(۵). همانطور که گفته شد پدیده‌ی خوردگی غیرقابل حذف است، اما به واسطه‌ی یکسری از راهکارها می‌توان آن را به تعویق انداخت. امروزه برای کنترل آسیب‌های خوردگی سرمایه‌گذاری بر روند پایش در سیستم‌ها به منظور کاهش خسارات بعدی افزایش یافته است. راهکارهای گوناگونی با اهداف متفاوت برای جلوگیری از انواع خوردگی به خصوص خوردگی زیستی پیشنهاد شده که به طور کلی در چهارگروه زیر قرار می گیرند:

راهکارهای فیزیکی و مکانیکی، راهکارهای الکتروشیمیایی، راهکارهای بیولوژیک، راهکارهای شیمیایی(۶).

یکی از روش‌های متداول کنترل رشد میکروبی استفاده از بیوسایدهای شیمیایی است. Bio به معنی حیات و Cide به معنی کشتن است. بیوساید بنا به تعریف ماده شیمیایی مورد استفاده در سیستم‌های صنعتی برای کنترل فساد است. این ترکیبات مواد شیمیایی با غلظت مشخصی می‌باشند که برای حذف عوامل خورنده خصوصا عوامل خورنده زیستی و کنترل بیوفولینگ و MIC ، در سیستم‌ها استفاده می‌شوند. یک بیوساید موثر می‌بایستی علاوه بر طیف اثر بخشی وسیع، توان نفوذ به لجن و بیوفیلم را داشته باشد. در مقابل تغییرات محیطی ساختار خود را حفظ نموده و دچار تغییرات شیمیایی و فیزیکی نگردد(۶).

بخش تجربی

جداسازی و شناسایی باکتری ها

مکان نمونه‌گیری قسمت‌های مختلف از بخش لیچینگ مجتمع مس سرچشمه بود. هشت ایستگاه برای نمونه گیری در نظر گرفته شد که شامل پمپ آب، پمپ واحد SX، مبدل حرارتی، پمپ واحد اسید، پمپ واحد spent، پمپ چهار کارخانه غبار، آب استخر و خاک اطراف لوله‌های انتقال آب بود. برای جداسازی باکتری‌ها، در مجموع در فواصل زمانی مختلف (تابستان و زمستان) از روی تجهیزات و دستگاه‌های فلزی بخش لیچینگ بصورت سطحی در مساحت ۲ سانتی‌متر مربع نمونه گرفته شد و مستقیم به ظروف شیشه‌ای استریل حاوی محیط غنی‌کننده تلقیح شد. پس از خالص سازی با روش مولکولی شناسایی شدند.

مطالعه خوردگی زیستی

پس از شناسایی جنس فولاد استفاده شده در ماشین‌آلات بخش لیچینگ مس سرچشمه از آن ها در ابعاد ۱×۱.۵×۰.۱ سانتی‌متر تهیه شد و برای پولیش سطحی (تا گرید ۳۰۰۰) به منظور حذف لایه اکسنده و صیقلی شدن به خانه متالورژی ارسال شد. سپس بر روی نمونه های آماده شده ارزیابی خوردگی به روش های وزن سنجی و آنالیز سطحی به انجام رسید.

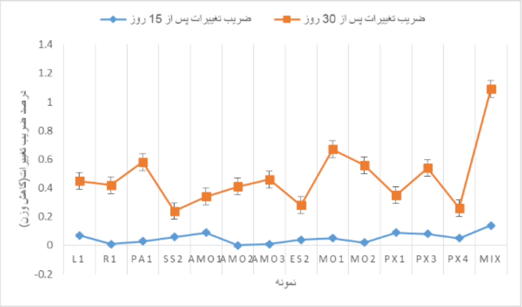
ارزیابی کفایت بیوساید

بدین منظور از روش MIC یا حداقل غلظت مهارکنندگی بیوسایدها مورد استفاده واقع شد. شش بیوساید انتخاب و مورد بررسی واقع شدند.

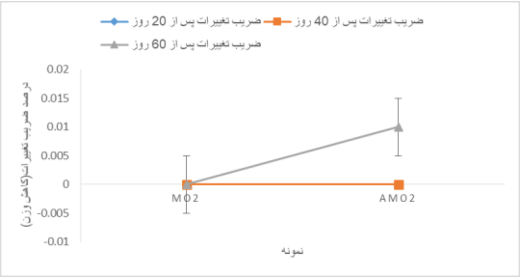
نتایج و بحث

پس از آنالیز مولکولی سویه های نزدیک به سراشیا، اسفنگوموناس، رالستونیا و میکروباکتریوم شناسایی شدند. از سویه های شناسایی شده به منظور ارزیابی خوردگی به روش وزن سنجی مورد استفاده واقع شد. بدین منظور از سه فولاد 316L، st37 و هاستلوی c استفاده شد.

شکل ۱ – کاهش وزن فولاد316L



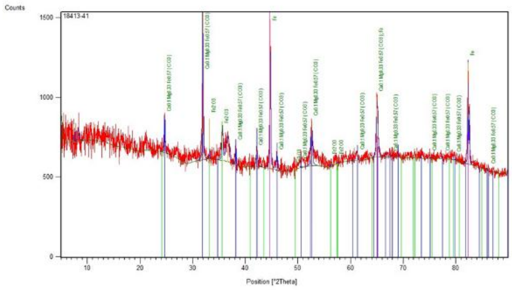
شکل ۲ –کاهش وزن فولاد st37



شکل ۳- کاهش وزن هاستلوی c

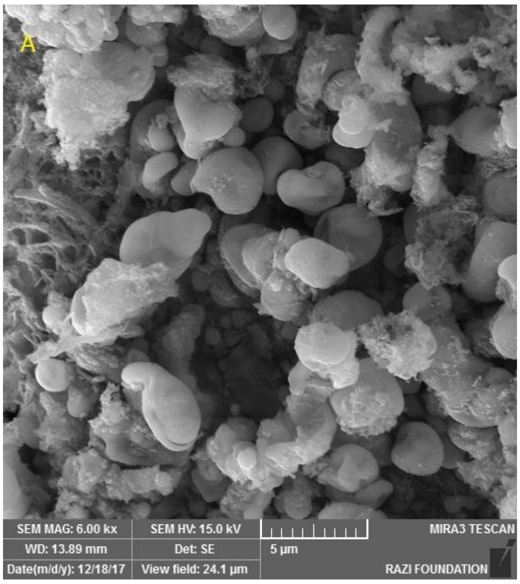
در شکل های ۱، ۲ و ۳ نتایج آنالیز کاهش وزن قابل مشاهده است. این نتایج نشان دهنده خوردگی در فولاد st37 نشان می دهد. میزان کمی خوردگی در فولاد 316L قابل مشاهده است و در مورد فولاد هاستلوی c خوردگی محسوس نیست.

با آنالیز گراف XRD (شکل۴) محصولات خوردگی از جمله هماتیت در نمونه فولاد st37 مشاهده شد.

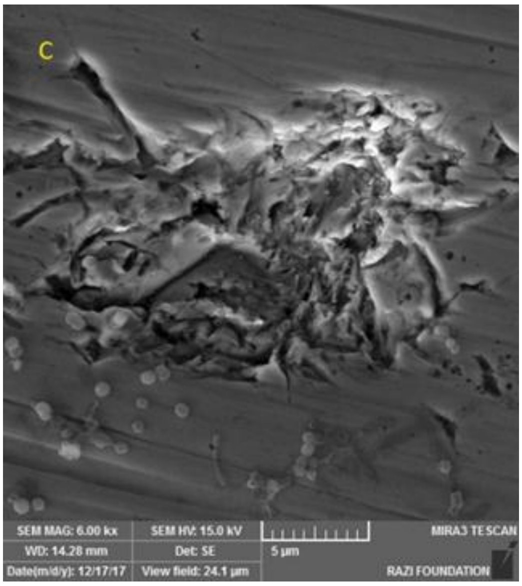


شکل ۴- گراف XRD نمونه st37

آنالیز SEM نیز خوردگی و تشکیل بیوفیلم را در سطح نمونه های st37 و 316L نشان می دهد. شکل ۵ تشکیل بیوفیلم و خوردگی روی سطح فولاد st37 را نشان می دهد. تشکیل بیوفیلم آغازگر شروع خوردگی زیستی می باشد. شکل ۶ خوردگی زیستی بر روی فولاد 316L را نشان می دهد که میزان کمتر آن نسبت به st37 قابل رویت است.



شکل ۵ – SEM فولاد st37



شکل ۶- SEM فولاد 316L

ارزیابی حداقل غلظت بازدارندگی بیوسایدها نشان دهنده کارایی بهتر بیوسایدهای با پایه گلوتارآلدئیدی می باشد که در جدول۱نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

- بهترین شیوه برای شناسایی سویه‌های جدا شده روش مولکولی می‌باشد.
- با روش مولکولی و بلاست در بانک ژن سویه‌های نزدیک به سراشیا، اسفنگوموناس، رالستونیا و میکروباکتریوم شناسایی شدند
- بر خلاف تصور عموم سراشیا نیز، از باکتری‌های احیا کننده سولفات می‌باشد.
- تصاویر SEM وجود بیوفیلم و خوردگی را در نمونه فولاد st-37 نشان داد.
- تصاویر SEM افزایش خوردگی با افزایش زمان را در نمونه فولاد 316L نشان داد.
- درصد وزنی عناصر و درصد وزن اتمی آنالیز EDS، نشان‌دهنده خوردگی در نمونه‌های فولاد st-37 می‌باشد.
- آنالیز XRD محصولات خوردگی مانند هماتیت را نشان داد.
- بیوسایدهای با پایه گلوتارآلدئیدی تاثیر بیشتری نسبت به بیوسایدهایی با پایه فنلی و فرمالدئیدی دارد.
- بین نمونه‌های فولاد St-37، 316L و هاستلوی‌c، هاستلوی‌c بیشترین و st-37 کمترین مقاومت در برابر خوردگی زیستی دارند.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از حمایت مالی مجتمع مس سرچشمه و همچنین رئیس بخش تحقیقات مجتمع مس سرچشمه در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1]- Lin Yu, Jizhou Duan, Xiangqian Du, Yanliang Huang, Baorong Hou. Accelerated anaerobic corrosion of electroactive sulfate-reducing bacteria by electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry. Electrochemistry Communications, 2013. 26 : 101–104.

[2]- Haris N, Fatimah A, Sulaiman M, Masri M. Effect of bacteria in soil towards the corrosion of water-pipeline: a review. Sci.2015. 3:29-33.

[3]- Palou R, Xomelt O, Likhanova N. Environmentally friendly corrosion inhibitors. Developments in corrosion protection, Intech: 2014, 1-36

[4]- Williamson C. An investigation of microbial diversity and microbiologically influenced corrosion in automotive fuel environments. Colorado School of Mines.2013, 138

[5]- Hu A. Investigation Of Sulfate Reducing Bacteria Growth Behavior For The Mitigation Of Microbiologically Influenced Corrosion (MIC). Master of science.ohio university.2004, 92

[7]- Green E, Brunelle V, Jenneman G, Voordouw G. Synergistic Inhibition of Microbial Sulfide Production by Combinations of the Metabolic Inhibitor Nitrite and Biocides, Applied and Environmental Microbiology, 2006, 72(12):7897-7901.

[8]-Korenblum E1, Regina de Vasconcelos Goulart F, de Almeida Rodrigues I, Abreu F, Lins U, Alves PB, Blank AF, Valoni E, Sebastián GV, Alviano DS, Alviano CS, Seldin L. Antimicrobial Action and anti-corrosion effect against Sulfate Reduction Bacteria by Lemongrass (Cymbopogon citratus) Essential Oil and its major component. the Citral AMB Express Journal, 2013, 3:44

[9]- Li E, Wu J, Zhang D, Sun Y, Chen J. D-phenylalanine inhibits the corrosion of Q235 carbon steel caused by *Desulfovibrio* sp. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 127:178–184

جدول ۱

شماره لوله / نام بیوساید	کنترل بیوساید	کنترل منفی	کنترل مثبت	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱
تریس‌نیترو	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ونساید	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
گلوتارآلدئید	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−
دوئیساید	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
۷۳۳۷۲	−	−	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−
۲۷۷	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	−	−	−

22

Study of microbial corrosion in leaching equipment of Sarcheshmeh copper complex and its control methods

Hamed Ghavami[a*], Mohammad Kargar[a], Zahra Manafi[b]

[a] *Department of Microbiology, Islamic Azad University, Jahrom Branch, Jahrom, Iran.*

[b] *Sarcheshmeh Copper Complex, Research and Development Centre, Rafsanjan, Iran*

Abstract:

Corrosion is a natural phenomenon which usually defined as the deterioration of a material especially metal. Corrosion of metals is a serious challenge and cause of the cost to economy and industry worldwide. Microorganisms can cause the corrosion or influence the processes. In fact, biocorrosion is a result of synergistic interactions between the metal surface, abiotic corrosion products and bacterial metabolites which provides 20% of corrosion. The main type of bacteria which associated with metals in biocorrosion phenomenon is sulfate reducing bacteria (SRB). According to literature, between 25-30 percent of the annual corrosion cost damage could prevent by control corrosion through the corrosion management systems (CMS). Nowadays, specialist corrosion control using different methods to provide additional control strategies and alternative techniques for reducing this environmentally harmful. One of the current uses technology which have an efficiency in industrial environments and controlled by microorganism is biocides. The aim of this work seeks to isolate corrosive bacteria from Sarcheshmeh Copper Complex leaching equipment and identify bacteria by amplification and sequencing of the 16S r*RNA* gene. Then, the assessment test applied for evaluating efficacy of biocides and determined effect of the biocorrosion activity on the different types of steels (316L, st37) and Hastelloy (c) using a weight loss method, as well as surface analysis techniques. Finally, the evaluation of the efficacy different biocide on the prevention of MIC (microbial induced corrosion) was investigated. In the current study, the biocorrosion behaviour on steel st37 was observed using surface analysis technique and biocides with glutaraldehyde-based shown reduced the biocorrosion activity by microbial control.

Keywords: biocorrosion; sulfate reducing bacteria; biocide; steel st-37

*Corresponding author: hamedghavami81@gmail.com

تصفیه پساب حاوی مواد رنگزای آلی با استفاده از جاذب زیستی کیتوسان اصلاح شده

آذر توحیدی*[۱]، ناز چائی بخش[۱]، اسداله محمدی[۱]

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

چکیده

هدف از انجام این مطالعه، حذف رنگ مالاشیت گرین بوسیله ی بیوجاذب کیتوسان اصلاح شده با ترکیب سیانوریک اسید می باشد. کیتوسان مشتق استیل زدایی شده کیتین بوده که به طور طبیعی در پوسته سخت پوستان، حشرات و قارچ ها وجود دارد. کیتوسان به دلیل داشتن ویژگی های منحصر به فردی همچون سمی نبودن، تجزیه پذیری و زیست سازگاری به طور گسترده در زمینه های مختلف به کار می رود. در این تحقیق، اثرات اصلاح و بهبود سطح برروی جذب سطحی رنگ آلی مالاشیت گرین با اثر پارامتر های گوناگون همچون زمان تماس، pH، مقدارجاذب، و دما بررسی شد. برای محلول ده میلی گرم در لیتر از مالاشیت گرین، بیش از ۸۰ درصد حذف رنگ در شرایط بهینه پی اچ ۸، زمان تماس ۳۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۳ گرم بدست آمد. نتایج نشان می دهد اصلاح سطح کیتوسان موجب افزایش کارایی آن می شود، به طوری که درصد حذف رنگ در جاذب اصلاح شده نسبت به کیتوسان به طور چشمگیری افزایش می یابد.

مقدمه

آب از نخستین نیاز های زندگی و یکی از مفید ترین مواد طبیعت است که برای زندگی انسان و تمدن او حیاتی است. در فعالیت های کشاورزی، صنعتی و خانگی، آب به مقدار فراوان مورد استفاده انسان قرار می گیرد. افزایش جمعیت، توسعه شهر نشینی و پیشرفت صنعت موجب استفاده بی رویه از منابع آب و سرازیر شدن مواد میکروبی، شیمیایی و رادیواکتیو به آن شده که این موضوع جزء یکی از معضلات اجتماعی و اقتصادی محسوب می شود (۱). رفع آلودگی آب یکی از چالش های مهم دنیا و ایران است، آب های سطحی و زیر زمینی هر دو در معرض آلاینده های مختلف قرار دارند.علت ایجاد آلودگی هر چه باشد، آب را هنگامی آلوده می نامند که میزان مواد خارجی موجود در آب به اندازه ای باشد که استفاده از آن سبب بروز اثرات زیان آور گردد.(۲) از میان صنایع مختلف، صنایعی چون صنعت نساجی، صنعت کاغذ سازی، صنعت داروسازی، صنعت چرم و غیره به علت مصرف هزاران نوع مواد شیمیایی رنگی، از وارد کنندگان آلاینده های رنگی به محیط زیست می باشند.(۳) حضور مواد رنگزای شیمیایی از لحاظ آلودگی منابع آبی، متوقف کردن تولید اکسیژن، جلوگیری از نفوذ نور خورشید، سمیت بر روی موجودات آبزی، اختلال در کارایی سیستم های

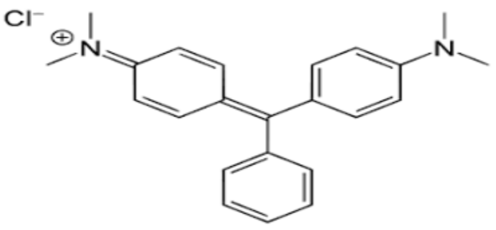
* نویسنده مسئول: a.tohidi700@gmail.com

مختلف تصفیه پساب و مسائل زیبا شناختی مورد توجه است.(۴) برای کاهش مشکل آلودگی آب، روش های مختلف استفاده شده است که از جمله می توان به جداسازی شیمیایی، فیلتراسیون، تصفیه الکتروشیمیایی، تبادل یونی، تبخیر، اسمز معکوس، ته نشینی، انعقاد و جذب سطحی اشاره کرد. اما در این میان دانشمندان به دنبال به کارگیری روش هایی هستند که با وجود پایین بودن میزان هزینه ها، نقش بیشتری در بهبود و پالایش آلودگی های آب داشته باشند. اخیراً پلیمرهای زیستی به دلیل عدم سمیّت در محیط، در دسترس بودن و هزینه پایین آن ها؛ در تصفیه پساب مورد توجه اکثر محققان قرار گرفته است. کیتین و کیتوسان به عنوان فراوان ترین آمینوپلی ساکاریدها در طبیعت، دارای خصوصیاتی از جمله سازگاری زیستی بالا، سمیت پایین، زیست تخریب پذیری و خواص ضدمیکروبی قابل قبول بوده که توجه زیادی را به خود معطوف کرده است.(۵)

بخش تجربی

مواد و دستگاه ها

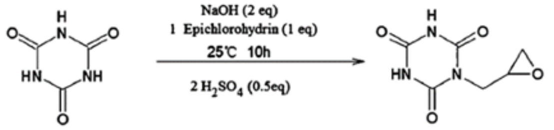
مواد استفاده شده عبارتند ازسیانوریک اسید ، اپی کلرو هیدرین، سود ۰.۱ مولار، اسید سولفوریک رقیق، پودر جامد مالاشیت گرین و کیتوسان که ازشرکت شیمیایی مرک و بعضاً شرکت های داخلی تهیه شدند. ساختار رنگ مالاشیت گرین در شکل ۱ نشان داده شده است. پی اچ با استفاده از پی اچ متر AZ Instrument, model86502 اندازه گیری شد. حذف رنگ با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل CamSpec M501Single Beam اندازه گیری شد.



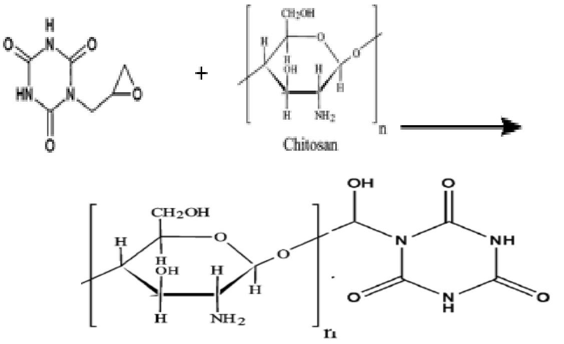
شکل ۱- ساختار مالاشیت گرین(MG)

آماده سازی جاذب

برای سنتز جاذب موردنظر ابتدا محلول آبی یکنواخت از سیانوریک اسید تهیه شد. برای این منظور ۰.۰۵مول سیانوریک اسید در محلول سدیم هیدروکسید با نسبت ۱به ۲ مخلوط وسپس ۰.۵ مول اپی کلروهیدرین به آن اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد(حد واسط اولیه). در ادامه ۱ گرم ازکیتوسان طی ۱ ساعت به محلول ذکر شده اضافه شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس محلول حاصل توسط کاغذ صافی صاف و با آب مقطر شستشو داده شد و در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.مراحل کار در شکل های ۲ و ۳ آمده است.



شکل۲-سنتز حد واسط اولیه



شکل۳-سنتز کیتوسان اصلاح شده

تهیه محلول رنگی و اندازه گیری حذف رنگ

به منظور بررسی توانایی جذب سطحی کیتوسان اصلاح شده، رنگ مالاشیت گرین (MG) به عنوان رنگ مدل انتخاب شد. محلول استاندارد از انحلال ۰.۱۲۵ گرم از رنگ در ۲۵۰ میلی لیتر آب دی یونیزه تهیه شد (محلول رنگی با غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) و سپس با استفاده از آب دی یونیزه، محلول

هایی با غلظت موردنظر تهیه شد. تغییرات غلظت MG در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر pH ، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه رنگ مورد ارزیابی قرار گرفت.

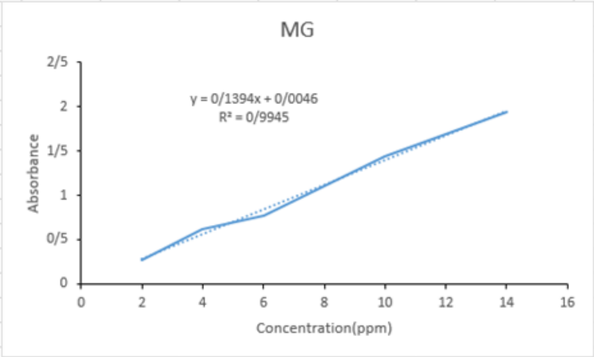
برای این منظور مقدار ۰.۰۳۵ گرم از جاذب ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر از محلول رنگی اضافه شد. مقدار جذب پس از یک دوره معینی از زمان تماس و جداسازی جاذب، به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis اندازه گیری شد. برای رسم منحنی کالیبراسیون محلول هایی با غلظت ۱ تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر از محلول رنگ MG تهیه گردید. میزان جذب در طول موج ماکزیمم (λ_{max}) از محلول رنگ که ۶۱۸ نانومتر بود، خوانده شد.

میزان درصد حذف (R ٪) رنگ ها به وسیله جاذب با استفاده ازمعادله زیر محاسبه شدند.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$ معادله(۱)

نتایج و بحث

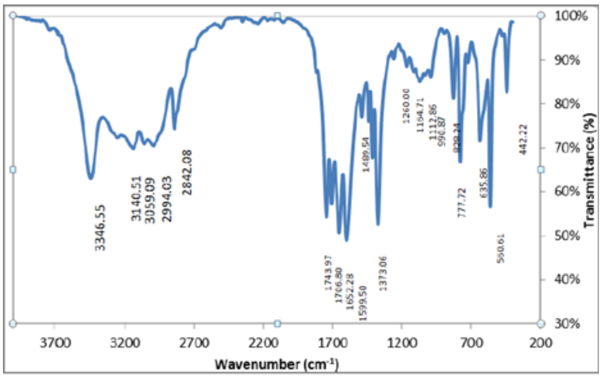
نمودار کالیبراسیون مورد استفاده برای اندازه گیری حذف رنگ در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ٤- منحنی کالیبراسیون مربوط به مالاشیت گرین

بررسی طیف FT-IR

طیف FT-IR کیتوسان اصلاح شده در شکل ۵ نشان داده شده است. در طیف FT-IR کیتوسان اصلاح شده پیک های جذبی گروه های آمین (N-H) و کربونیل (C= O) به ترتیب در محدوده $۳۴۴۵\ cm^{-1}$ و $۱۷۴۲\ cm^{-1}$ مشاهده می شوند. ظاهر شدن این پیک ها در کنار پیک های مربوط به کیتوسان نشان دهنده اصلاح موفق کیتوسان با مولکول های سیانوریک اسید می باشد. حضور حلقه های سیانوریک اسید با دارا بودن گروه های آمینی و هیدروکسی فراوان درسطح کیتوسان کارایی آن را در حذف آلاینده های آلی و معدنی بیشتر خواهد کرد.



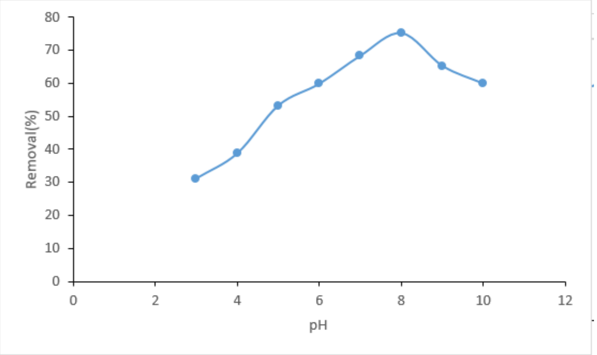
شکل۵-طیف FT-IRمربوط به کیتوسان اصلاح شده

بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر رفتار جذبی رنگ MG به وسیله ی جاذب

در مرحله بهینه سازی، از روش کلاسیک (روش یک عامل در هر زمان)استفاده شد. نحوه کار این روش بدین صورت است که در هر سری از آزمایش ها، همه عوامل و شرایط مؤثر به جزء یک فاکتور، که باید در آن مرحله بهینه شود ثابت نگه داشته شد و تنهاعامل موردنظر تغییر داده می شود. با اندازه گیری اثر این فاکتور ها روی مقدار جذب یا حذف، مقدار بهینه به دست می آید.

اثر pH در فرآیند جذب سطحی

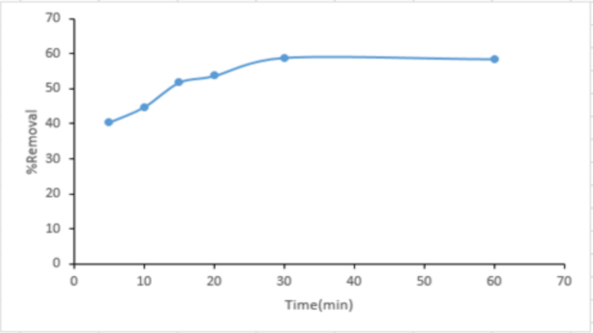
با افزایش مقدار pH از ۳ تا ۸ ، درصد حذف رنگ MG افزایش یافته و در pH برابر۸ به ماکزیمم حذف می رسد.برای حذف رنگ های کاتیونی MG، pH بازی مناسب است. دلیل این رفتار جاذب را می توان این گونه بیان کرد که سطوح با بار منفی جاذب در محلولهای بازی و سطوح با بار مثبت در رنگ MG از طریق جاذبه الکتروستاتیکی بهتر باهم برهمکنش داشته و نهایتا باعث جذب MG روی سطح جاذب می شوند.



شکل٦-مقدار pH بهینه برای حذف رنگ MG توسط کیتوسان اصلاح شده

اثر زمان تماس در فرآیند جذب سطحی

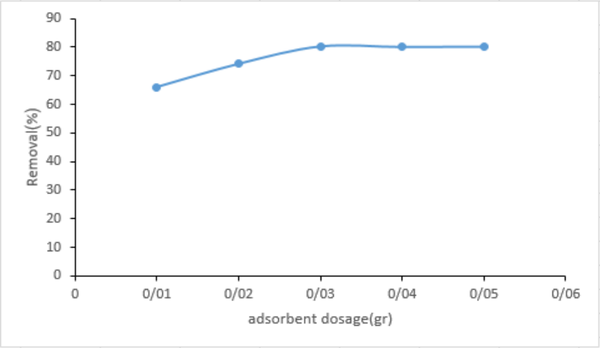
درصد حذف رنگ به طور مداوم با افزایش زمان تماس افزایش می یابد و سپس به تعادل می رسد. جذب سریع رنگ های آلی در مراحل اولیه فرآیند جذب سطحی را می توان به خالی بودن و اشباع نشدن جایگاه های فعال سطحی و حفره های جاذب با گذشت زمان نسبت داد. در نتیجه، زمان تماس بهینه برای حذف رنگ MG، ۳۰ دقیقه به دست آمد.



شکل۷- مقدار زمان تماس بهینه برای حذف رنگMG توسط کیتوسان اصلاح شده

اثر مقدار جاذب در فرآیند جذب سطحی

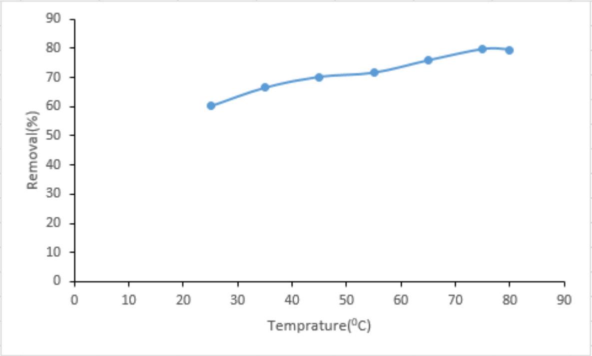
با افزایش مقدار جاذب از۰.۰۱ تا ۰.۰۳ گرم، حذف رنگ به طور مداوم برای غلظت ثابت از رنگ، افزایش یافته است. افزایش مقدار جذب با افزایش مصرف جاذب، را می توان به دسترسی بیشتر به جایگاه های فعال سطحی و حفره های خالی متعدد بیوجاذب نسبت داد. با توجه به نتایج تجربی مقدار جاذب بهینه برای حذف رنگ MG، ۰.۰۳ گرم بدست آمد.



شکل۸- مقدار جاذب بهینه برای رنگMG

تعیین دمای بهینه در فرآیند جذب سطحی

درصد حذف رنگ به طور مداوم با افزایش دما افزایش می یابد و سپس به تعادل می رسد. علاوه بر این، افزایش میزان جذب با دما ممکن است به دلیل سرعت انتشار بالای مولکول های رنگ و همچنین پایین بودن ویسکوزیته محلول رنگی نسبت به ذرات جاذب باشد. این امر ماهیت گرماگیر بودن جذب رنگ را تایید می کند.



شکل۹- مقدار دمای بهینه حذف رنگMG

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا جاذب اصلاح شده ازواکنش کیتوسان یا سیانوریک اسید اپوکسی دار تهیه شد برای تایید سنتز جاذب و اصلاح موفق آن،از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاه شد. در این طیف پیک جذبی در محدوده ۳۴۴۵ cm^{-1} دیده می شود که نشان دهنده ی گروه های NH– می باشد. همچنین پیک ناحیه ۱۷۴۲cm^{-1} تایید کننده گروه کربونیل(C=O) حلقه ی سیانوریک اسید می باشد. *. برای محلول ده* میلی گرم در لیتر از مالاشیت گرین، ماکزیمم حذف در شرایط بهینه پی اچ۸ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه و مقدار جاذب *۰/۰۳ گرم بدست آمد ماکزیمم حذف مالاشیت گرین با جاذب اصلاح شده بیش از ۸۰ درصد بود.* اصلاح سطح کیتوسان به وسیله سیانوریک اسید اپوکسی دار موجب افزایش کارایی آن می شود، به طوری که درصد حذف رنگ در جاذب نسبت به کیتوسان به طور چشمگیری افزایش می یابد.

منابع

[1] 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 Interface Sci., Vol. 209, pp 172-184.

[2] Malato, S., Fernadez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., (2009), “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends”, Catal. Today, Vol. 147, No. 1, pp 1-59.

[3] Liu, C-H., Wu, J-S., Chiu, H-C., Suen, S-Y., Chu, K.H., (2007), “Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers”, Water Res., Vol. 41, No. 7, pp 1491-1500.

[4] Singh, K.P., Gupta, S., Singh, A.K., Sinha, S., (2011), “Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach”, J. Hazard. Mater., Vol. 186, No. 2-3, pp 1462-1473.

[5] Krajewska,B. (2004).“Application of chitin- and chitosan-based materials for enzymeimmobilizations: Areview.” J. of Enzyme and Microbial Technology, 35(2-3) ,126-139

Treatment of wastewater containing organic dyes using a modified chitosan biosorbent

Azar Tohidi[a], Naz Chaibakhsh[b], Asadollah Mohammadi[c]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran*

Abstract:

Chitosan is a deacetylated derivative of chitin, which is a naturally abundant biocompatible mucopolysaccharide, obtained from crustaceans, insects, and fungi. In this study, the efficiency of modified chitosan for removing Malachite Green(MG), a cationic dye, from aqueous solution was examined. Experiments were performed as a function of pH, adsorbent dosage, contact time and temperature. For a dye solution with 10 mg/L concentration, more than 80% dye removal was found at the optimum conditions of pH=8, 80 ^{0}C, 0/03 gr adsorbent at 30 min. It was observed that the adsorption efficiency of the modified chitosan for MG was comparatively higher than chitosan itself.

Keywords: Modified chitosan; Biosorbent; Wastewater treatment ; Malachite Green

*Corresponding author: a.tohidi700@gmail.com

طراحی و سنتز حسگر شیمیایی نوری با گزینش پذیری بالا برای تشخیص و اندازه گیری مقادیر کم یون های مس و سیانید

اسداله محمدی [*،۱،۲]، زینب قاسمی [۱]

۱- ایران ، رشت ،دانشگاه گیلان ، دانشکده علوم ،

۲- ایران ، رشت ، دانشگاه گیلان ، پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر ، گروه مهندسی آب و محیط زیست

چکیده

امروزه مشکلات ناشی از آلودگی محیط زیست به مواد سمی که سلامت انسان را به خطر می اندازد یک مشکل عمده وبسیار حائز اهمیت است .هدف از انجام این تحقیق طراحی و سنتز یک حسگر رنگ سنجی جدید بر پایه پیریمیدین برای شناسایی و اندازه گیری یون های مس و سیانید در نمونه های غذایی، صنعتی وآبی است .حسگر سنتز شده جهت شناسایی کاتیون ها وآنیون ها تنها در حضور یون مس تغییر رنگ مشخصی از رنگ زرد به قرمز از خود نشان داد. همچنین برای شناسایی یون سیانید، به روش غیر مستقیم، محلول هایی با غلظت مشخص از کمپلکس حسگر و مس تهیه شد و با افزایش آنیون های مختلف به محلول تغییر رنگآنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تنها در حضور یون سیانیدرنگ محلول از قرمز به زرد تغییر یافت. در این تحقیق پارامترهای تاثیر گذار بر روی عملکرد حسگر از قبیل حساسیت حسگر ،پایداری رنگ ناشی از کمپلکس حسگر و مس، تکرار پذیری حسگر سنتز شده و همچنین حد تشخیص حسگر مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *پیریمیدین، سنسور شیمیایی رنگ سنجی،یون مس،یون سیانید، حد تشخیص*

مقدمه

مس فلزی است که در طول قرن ها به شکل های متفاوت توسط انسان مورد استفاده قرار گرفته است ویون های مس یکی از عناصرمغذی ضروری برای بدن موجودات زنده است که نقش مهمی در فرایند های فیزیولوژیکی ایفا می کند. آنها می توانند در بافت های زنده مانند انسان، حیوانات و گیاهان ذخیره شوند و به عنوان یک کاتالیزور در فعل و انفعالات شیمیایی مربوط به ساخت هموگلوبین در رساندن اکسیژن به بافت های بدن کمک می کند. سطح بالای مس برای انسان باعث آسیب کبدی، اختلالات کلیوی یا گوارشی و درد پوست می شود. با این حال، کمبود مس ممکن است باعث مشکلات مختلف عصبی، ریزش مو و آلزایمر شود. همچنین جذب بیش ازحد مس ممکن است منجر به بیماری هایی مانند ویلسون، آسیب اندام یا حتی مرگ شود. منابع آلودگی مس عبارتند از معادن، زباله های صنعتی، کشاورزی، فاضلاب صنعتی [۱-۳]. بنابراین، برای ارزیابی مس در نمونه های غذایی، صنعتی و محیطی،

* نویسنده مسئول: a_mohammadi@guilan.ac.ir

روش های دقیق مورد نیاز است. از طرف دیگر، در میان آنیون های مختلف، سیانید به عنوان یک گونه بسیار سمی شناخته شده است و برای پستانداران بسیار خطرناک است. نشان می دهد کاهش مصرف اکسیژن در متابولیسم اکسیداتیو و آسیب جدی به سیستم عصبی مرکزی با از بین بردن زنجیره انتقال الکترون های میتوکندری [۴-۶]. با این حال، سیانور نقش مهمی در واکنش های چند منظوره در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مانند سنتز شیمیایی، متالورژی، آبکاری، تولید پلاستیک و استخراج طلا و نقره ای دارد. در نتیجه این فرآیندها، سیانید به محیط زیست وارد می شود [۷]. بنابراین، برای ارزیابی مس و سیانید در نمونه های غذایی، صنعتی و محیطی، روش های دقیق مورد نیاز است. انواع روش های مختلف برای شناسایی و تجزیه و تحلیل یون های مس وسیانید توسعه داده شده است. بعضی از آنها به علت پیچیدگی، حساسیت کم، مدت زمان پاسخ، حلالیت در محلول های آبی، برخی از مشکلات را نشان می دهد که تا حدی آنها را مختل می کند [۸]. در سال های اخیر باتوجه به طیف وسیعی از فعالیت های زیستی و دارویی، به ترکیبات هتروسیکلی توجه خاصی شده است. پیریمیدین ها (سیتوزین ،اوراسیل ،تیمین) بخشی از ستون فقرات DNAوRNA همه موجودات زنده هستند و همینطور در فرایند های متفاوت (مثل انتقال انرژی و متابولیک کوآکتور وسیگنالینگ سلولی) ایفای نقش می کنند. و همچنین برای سنتز داروهای ضدسرطان، ضدمالاریا، ضد HI، و مهار کننده پروتئین ضد قارچی مورد استفاده قرار می گیرند و برای توسعه حشره کش ها، آفت کش ها، علف کشها و... استفاده میشوند [۹-۱۱] . از این رو معرفی یک سنسور شیمیایی رنگ سنجی بر پایه پیریمیدین به عنوان یک تکنیک مناسب، عملیات آسان، زمان پاسخ سریع که امکان تشخیص بصری آنالیت را جذاب می کند ضرورت انجام این پروژه را آشکار می سازد.

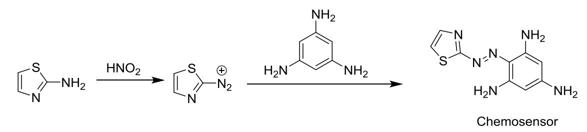
بخش تجربی

۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی استفاده شده در این تحقیق از شرکت شیمیایی مرک و شرکت های داخلی تهیه شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرارگرفتند. محلول های آنیون ها با حل شدن نمک سدیم آنها در آب مقطر تهیه شد. محلول های یونی فلزی مورد استفاده در این مطالعه از نمک های کلرید و نیترات تهیه شدند. طیف های UV-vis با استفاده از اسپکتروفوتومتر در ناحیه 200-800 nm ثبت شد. طیف زیر قرمز به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر FT-IR ثبت گردید. همینطور طیف های ^{1}H-NMR و ^{13}C-NMR با استفاده از دستگاه FT-NMR، ثبت شد.

۲- روش سنتز حسگر شیمیایی نوری بر پایه پیریمیدین

حسگر مورد نظر از واکنش نمک دیازونیوم حاصل ازترکیب ۲- آمینو تیازول با ترکیب کوپل شونده پیریمیدینی در محلول دی متیل فرمامید در مدت زمان ۲ ساعت سنتز شد. پس از عملیات تکمیلی رسوب بدست آمده با کاغذ صافی جمع آوری و با آب مقطر شست و شو داده شد [۱۲]. شمای ۱ مسیر سنتزی حسگر رنگ سنجی را نشان می دهد. ساختار ترکیب سنتز شده با طیف سنجی های FT-IR و ^{1}H-NMR و ^{13}C-NMR بررسی و تایید شد. نتایج تجزیه و تحلیل طیفی تایید کرد که ترکیب سنتز شده ساختاری توتومری دارد.



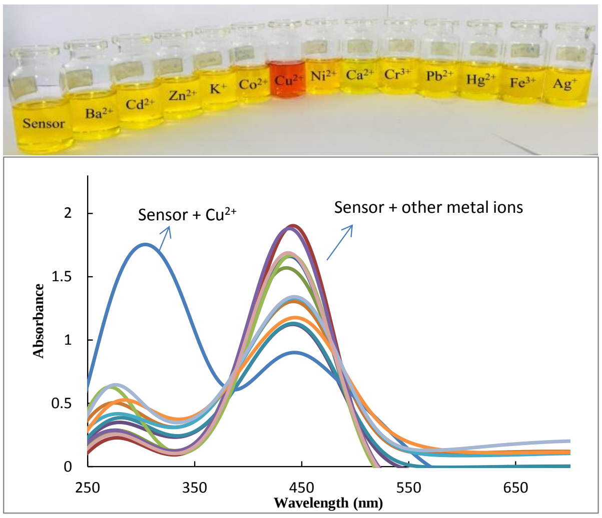
شمای ۱- مسیر سنتزی حسگر رنگ سنجی پایه پیریمیدینی

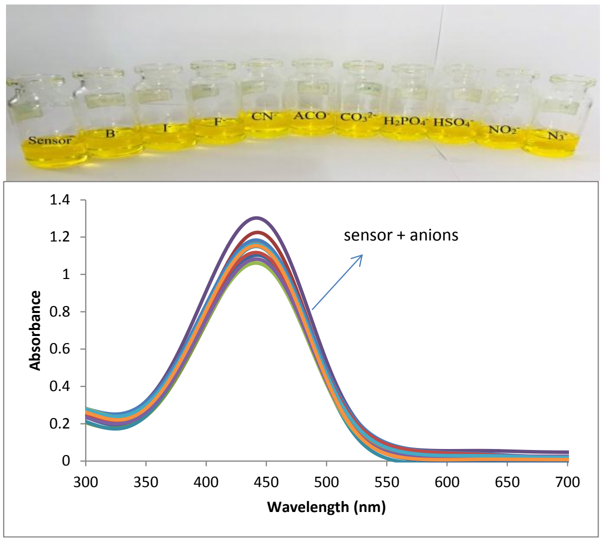
نتایج و بحث

بررسی خواص حسگری ترکیب

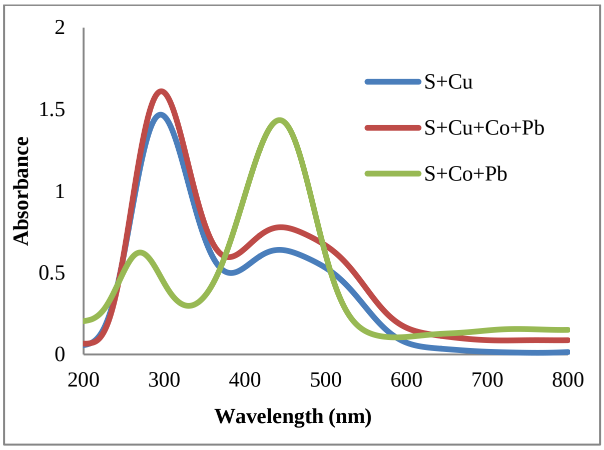
خواص تشخیصی حسگر سنتز شده در حضور کاتیون ها و آنیون های مختلف و امکان تشکیل کمپلکس با هریک از آنها

درحلال های دی متیل سولفوکسید-آب مورد بررسی قرار گرفت. شناسایی کاتیون ها و آنیون ها ابتدا با چشم غیر مسلح صورت گرفت. برای بررسی های بیشتر و اندازه گیری شدت جذب، از اسپکتروفوتومتر UV-vis استفاده شد و بیشینه های شدت جذب در طول موج های مختلف تعیین شد. همانطور که در شکل ۱ مشخص است، حسگر تنها در حضور یون مس تغییر رنگ قابل توجهی از زرد به قرمز در مقایسه با دیگر کاتیون های فلزی نشان داد. برای بررسی گزینش پذیری حسگر در حضور آنیون ها نیز تشخیص چشمی در محلول DMSO-Water انجام شد. اما همانطور که از شکل پیداست حسگر سنتز شده پاسخ مثبتی به آنیون ها نشان نداد. همچنین شناسایی یون مس در حضور سایر یون ها نیز بررسی شد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، کاتیون مس در حضور سایر کاتیون ها توسط حسگر شناسایی شده است و هیچ اثر نامطلوبی در تشخیص مس در حضور کاتیون های دیگر مشاهده نشده است. تغییرات واضح رنگ سنجی و طیفی نشان داد که حسگر سنتز شده می تواند برای تشخیص با چشم غیر مسلح برای شناسایی کاتیون فلزی مس با گزینش پذیری بالا در محلول های آبی دی متیل سولفوکسید بکار رود.



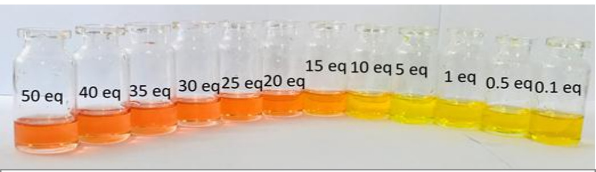


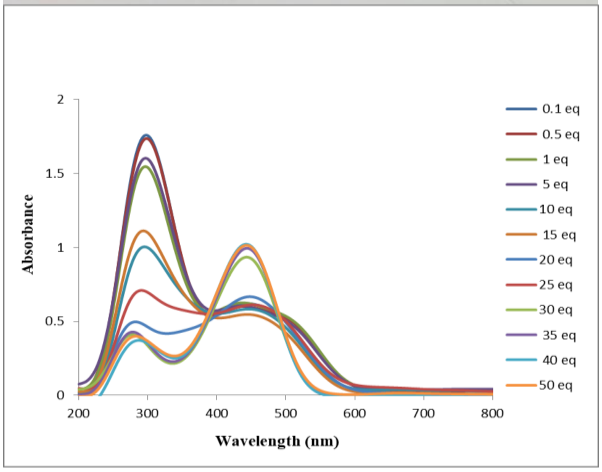
شکل ۱- طیف های UV-vis و تغییر رنگ حسگردر حضور کاتیون های فلزی و آنیون ها در محلول DMSO-Water (v/v,90/10)



شکل ۲- طیف های UV-vis حسگر در حضور یون های مزاحم در محلول DMSO-Water (v/v,90/10)

برای بررسی توانایی کمپلکس حسگر و مس برای شناسایی سیانید، به روش غیر مستقیم، محلول هایی با غلظت ثابت از حسگر و مس تهیه شد وبا افزایش مقادیر مختلف یون سیانید به محلول های مورد نظر، تغییرات رنگی و طیف **UV-vis** آنها ثبت و بررسی شد.





نتیجه‌گیری

در این مطالعه، یک حسگر نوری بر پایه پیریمیدین برای شناسایی با چشم غیر مسلح یون های مس و سیانید طراحی و سنتز شد. حسگر طراحی شده توانست حساسیت و گزینش پذیری خوبی در سطح میکرو برای یون های مس و سیانید با پاسخ های رنگی قابل توجهی شناسایی کند. ویژگی های مؤثر برعملکرد تشخیص مانند برگشت پذیری، ثبات، تست رقابتی، همچنین برای تعیین مس در نمونه های آب شیر، آب چاه، آب معدنی و برای تشخیص نوری مس مورد بررسی قرار گرفت.

تقدیر و تشکر

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

منابع

[1] Mohammadi, A.; Kianfar, M.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018, *367:* 22-31.

[2] Milindanuth, P.; Pisitsak, P.; *Materials Chemistry and Physics*, 2018.

[3] Mi, W.; Qu, Z.; Sun, J.; Sun, J.; Zhang, F.; Ye, K.; *Dyes and Pigments*. 2018, *150:* 207-215.

[4] Milindanuth, P.; & Pisitsak, P.; A novel colorimetric sensor based on rhodamine-B derivative and bacterial cellulose for the detection of Cu (II) ions in water. *Materials Chemistry and Physics*. 2018, 216: 325-331

[5] Saleem, M.; Lee, K.-H.; Selective fluorescence detection of Cu2+ in aqueous solution and living cells, Journal of Luminescence. 2014, 145: 843-848.

[6] Sun, T.; Niu, Q.; Li, Y.; Li, T.; Hu, T.; Wang, E.; & Liu, H.; A novel oligothiophene-based colorimetric and fluorescent “turn on” sensor for highly selective and sensitive detection of cyanide in aqueous media and its practical applications in water and food samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018, *258*: 64-71. .

[7] Brewer G.J., Divalent Copper as a Major Triggering Agent in Alzheimer's Disease, JAlzheimers Dis. 2015, 46: 593-604.

[8] Maurya, N.; Bhardwaj, S.; Singh, A.K.; A modest colorimetric chemosensor for investigation of CN- in semi-aqueous environment with high selectivity and sensitivity, Sens. Actuators B. 2016, 229: 483–491.

[9] Joshi, R.; Free Radical Induced Redox Reactions of 2, 4, 6-Triaminopyrimidine: A Pulse Radiolysis Study. *Radiation Physics and Chemistry*. (2018).

[10] Rawat, M.; & Rawat, D. S.; Copper oxide nanoparticle catalysed synthesis of imidazo [1, 2-a] pyrimidine derivatives, their optical properties and selective fluorescent sensor towards zinc ion. *Tetrahedron Letters*. 2018, *59*(24): 2341-2346.

[11] Offer, S. M.; C.Fossum, C.; Wegner, N. J.; Stufflesser, A. J.; Butterfield, G. L.; & Diasio, R. B.; Comparative functional analysis of DPYD variants of potential clinical relevance to dihydropyrimidine dehydrogenase activity. *Cancer research*, canres-2482. 2014.

[12] Yazdanbakhsh M.R.; Mohammadi A., Synthesis, substituent effects and solvatochromic properties of some disperse azo dyes derived from N-phenyl-2, 2′iminodiethanol, J. Mol. Liq., 2009, 148: 35-39.

Designing and synthesizing high-selective optical sensor for detecting and measuring low copper and cyanide ions

Zeynab Ghasemi[a], Asadollah Mohamadi[b]*

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran*

[b] *Department of Water Engineering and Environment, Caspian Sea Basin Research Center, University of Guilan, Rasht, Iran*

Abstract:

The purpose of this study was to design and synthesis a new pyrimidine-based colorimetric sensor for detection and evaluation of copper and cyanide ions in food, industrial, and water samples. Chemosensor showed distinct colorimetric responses towards CN^- (red to yellow) and Cu^{2+} (light yellow to dark red). Through titration experiment, the detection limit (LOD) of synthesized chemosensor for CN^- and Cu^{2+} ions sensing were found to be micro molar (μM) level. In addition, the main parameters on the sensor performance such as sensitivity, color stability as well as the detection limit were studied.

Keywords: Pyrimidine; Colorimetric sensor; Copper ion; Cyanide ion; Detection limit.

*Corresponding author: a _mohammadi@guilan.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

اثر یک باز شیف جدید به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط اسیدی

سمانه نباتی پور*[۱]، اسداله محمدی[۲]، سمیه محمدی[۳]

۱- دانشگاه گیلان، رشت خیابان نامجو دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان

چکیده

یک باز شیف جدید بر پایه کرومون سنتز شد و به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد کربنی در محیط HCL بررسی شد. برای این منظور، اندازه گیری کاهش وزن (WL) ، طیف سنجی مادون قرمز(FT-IR)، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی((EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد. داده های حاصل از FTIR گروه های عاملی بازدارنده سنتز شده را تایید می کند. نتایج نشان داد که این ترکیب واکنش خوردگی در محیط HCL را کاهش می دهد. نتایج حاصل از پلاریزاسیون نشان داد که باز شیف مورد مطالعه به عنوان بازدارنده نوع مختلط عمل می کند.

واژه های کلیدی: *بازدارنده/ شیف باز/خوردگی/فولاد کربنی/هیدروکلرید اسید*

مقدمه

یکی ازمشکلات عمده صنایع،خوردگی فلزات و هزینه های ناشی از آن است که این هزینه ها فقط جنبه مالی نداشته و گاهی اوقات خسارات جبران ناپذیری نیز به همراه دارد. آهن وآلیاژهای آن از پرکاربرد ترین مواد مصرفی در صنعت هستند. امروزه به منظور تمیز کاری و چربی زدایی سطح فلزات به طوروسیعی از محلول های اسیدی استفاده می شود. یکی از پرکاربردترین اسیدها در صنعت که در اسیدشویی و رسوب زدایی استفاده می شود، هیدروکلریک اسید است. اما استفاده از این اسید درکنار فلزاتی همچون آهن و آلیاژهای آن، مشکلات وسیعی را در حوزه خوردگی به وجود می آورد. بنابراین برای جلوگیری و محافظت فلزات در مقابل محیط های خورنده از بازدارنده های خوردگی استفاده می شود. بازدارنده ها موادی هستند که وقتی به مقادیر کم به یک محیط خورنده اضافه می شوند، سرعت خوردگی را کاهش می دهند[1-3]. چندین نوع بازدارنده برای جلوگیری ازانحلال فلز درمحیط اسیدی مورداستفاده قرارمی گیرد که بازدارنده های آلی یکی از رایج ترین واقتصادی ترین آنهاست. اکثر بازدارنده‌های خوردگی اسیدی ترکیبات آلی شامل اتم های الکترونگاتیو (N,O,S,P) و پیوندهای سیرنشده (پیوندهای دوگانه یا سه گانه) و حلقه های آروماتیک هستند[4,5]. بازدارنده های آلی از طریق جذب

* نویسنده مسئول: samaneh.nabatipur@gmail.com

روی سطح فلزی وتشکیل فیلم محافظتی عمل می کنند. بازهای شیف گروهی ازترکیبات آلی هستند که به عنوان بازدارنده های خوردگی کارآمد مورد توجه قرارگرفته اند و دارای گروه های عاملی C=N-R (آزومتین یا ایمین) می باشند. حضور این گروه های C=N در مولکول های بازشیف توانایی جذب وکارایی بازدارندگی آن ها را افزایش می دهد[6,7].

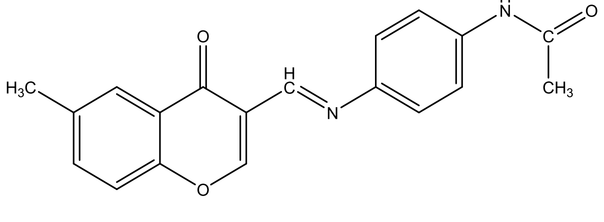
بخش تجربی

مواد و دستگاه ها

تمام مواد به کاررفته در این مطالعه از شرکت های شیمیایی مرک و سیگما تهیه شده و بدون هیچگونه خالص سازی مورد استفاده قرارگرفتند طیف زیرقرمز به وسیله دستگاه طیف سنج FT-IR ، Shimadzou8400 ثبت گردید. اندازه گیری های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتاسیواستات/گالوانواستات از شرکت Autolab انجام شده است.

سنتز باز شیف استفاده شده

ترکیب بازشیف بااستفاده از واکنش تراکمی بین آمین نوع اول (۴-متوکسی آنیلین) و آلدهید (۳-فرمیل-۶متیل کرومون) با نسبت مولی (۱:۱) در۱۵ccحلال اتانول و۲ قطره استیک اسید، دردمای ۸۰^{0C} وبه مدت ۶ساعت رفلاکس شد. اتمام واکنش با TLC (کروماتوگرافی لایه نازک تاییدشد. سپس رسوب آن باکاغذ صافی جمع آوری شد و یک پودر زرد رنگ به دست آمد. ساختار باز شیف سنتز شده با فرمول کلی $C_{۱۹}H_{۱۶}N_{۲}O_{۳}$ و جرم مولکولی ۳۲۰g/mol در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار مولکولی باز شیف سنتز شده

روش انجام آزمایش کاهش وزن

ابتدا قطعه های فولادی به ابعاد $۱/۵×۱/۵\ cm^2$ تهیه شد سپس هردوسطح فولاد با کاغذ سمباده شماره ۶۰۰ درتمام جهت ها صیقلی می گردد، آنگاه برای چربی زدایی سطح، نمونه فلزی با استون شست وشو داده می شود و درنهایت نمونه به طور کامل خشک می گردد. سپس نمونه های آماده شده با ترازوی دیجیتال به دقت وزن شد. بعد از آن نمونه ها در داخل ظروف مخصوص محتوی ۵۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید(شاهد) و محلول حاوی غلظت های مختلف بازدارنده در هیدروکلریک اسید منتقل وغوطه ور نگه داشته شد.این آزمایش ها پس از سپری شدن زمان ۱، ۳، ۷ و ۱۴ روز انجام شد. پس از سپری شدن زمان های موردنظر، سطح فلزی مجددا تمیز شد و سپس خشک شدند و دوباره توزین شدند. با استفاده از روابط زیر سرعت خوردگی و درصد بازدارندگی محاسبه شد.

$$\Delta W= m_1- m_2$$

$$IE\% = (\frac{W-W_0}{W})\times 100$$

$$\theta=\frac{W-W_0}{W}$$

که در آن m_1 و m_2 به ترتیب وزن قطعه های فولاد قبل و بعد از غوطه وری، ΔW کاهش وزن قطعه فولادی، W و W_0 به ترتیب کاهش وزن قطعه فولادی در غیاب و حضور بازدارنده و θ میزان پوشش سطح می باشد.

اندازه گیری های الکتروشیمیایی

شامل آزمون های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون می باشد. دراین روش یک سیستم سه الکترودی شامل الکترود فولاد با سطح آشکار $۱cm^2$ به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی، الکترود اشباع کالومل (SCE) به عنوان الکترود مرجع وجود دارد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانسی ۱۰۰kHz تا ۱۰ mHz با دامنه نوسان ۱۰mV در پتانسیل مدار باز انجام شد.در آزمون پلاریزاسیون پتانسیل در

محدوده mV ۲۵۰ –ازناحیه کاتدی با آهنگ ۱mV/S تا ۲۵۰mV/S+ در ناحیه آندی روبش شد.

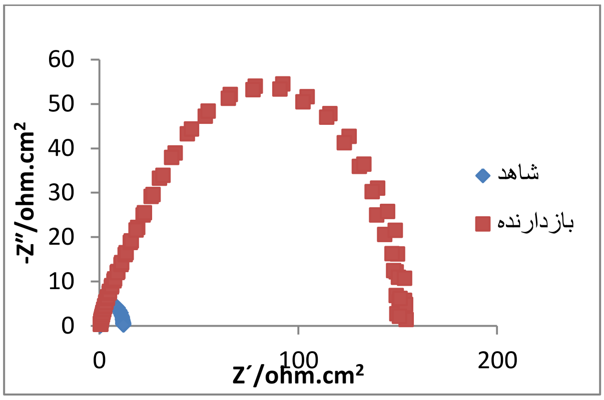
نتایج و بحث

اندازه گیری کاهش وزن

سرعت خوردگی فولاد در غیاب وحضور غلظت های مختلف از بازدارنده پس از ۱، ۳، ۷ و۱۴روز غوطه وری بااستفاده از کمیت کاهش وزن مورد مطالعه قرار گرفت. در جدول ۱ نتایج حاصل از کاهش وزن برای بازدارنده ارائه شده است. هماطنو که مشخص است درصدبازدارندگی با افزایش در غلظت بازدارنده از ۰/۵mM تا ۱mM ، افزایش می یابد. همین طور که مشخص است با افزایش زمان غوطه وری تا ۳روز تغییرات قابل توجهی مشاهده نشد. تغییرات قابل توجه بعد از گذشت زمان غوطه وری بسیار طولانی ۱۴ روز مشاهده شد. اما باز هم بعد از ۱۴ روز این بازدارنده درصد بازدارندگی قابل توجهی دارد.

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۲ نمودار نایکوئیست فولاد کربنی در محلول HCL ۱۵٪ با و بدون غلظت mM ۱از بازدارنده پس از ۲۴ ساعت غوطه وری را نشان می دهد. نتایج حاصل از داده های امپدانس در جدول ۲ و شکل ۲ نشان می دهد که پس از افزودن بازدارنده قطر نیم دایره ها و R_{ct} یا مقاومت انتقال بار افزایش و ظرفیت خازن لایه دوگانه الکتریکی کاهش می یابد. درواقع مولکول‌های بازدارنده با جذب سطحی موثر بر بستر فلز موجب تشکیل یک فیلم محافظ روی سطح آن می‌شوند.



شکل ۲-نمودار نایکویست برای فولاد در محلول HCL در حضور وغیاب غلظت 1mM از بازدارنده

جدول ۲- پارامترهای امپدانس و مقدار اثر بازدارندگی برای فولاد در محلول HCL شامل غلظت 1mM از بازدارنده سنتز شده

نمونه	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	C_{dl} (μF. Cm^{-2})	IE%
شاهد	۱۲/۲	۲۵۱۹	–
بازدارنده	۱۵۴	۱۵۰	۹۲

جدول ۱- داده های حاصل از کاهش وزن فولاد در محلول اسیدی در حضور غلظت های مختلف از بازدارنده

نمونه	غلظت	۱روز		۳روز		۷روز		۱۴روز	
	(mM)	θ	IE%	θ	IE%	θ	IE%	θ	IE%
بازدارنده	۰.۵	۰.۹۴	۹۴	۰.۹۳	۹۳	۰.۹۲	۹۲		۸۰
	۱	۰.۹۸	۹۸	۰.۹۷	۹۷	۰.۹۶	۹۶	۰.۹۱	۹۱
	۱.۵	۰.۹۸	۹۸	۰.۹۸	۹۸	۰.۹۶	۹۶	۰.۹۲	۹۲
	۲	۰.۹۸	۹۸	۰.۹۷	۹۷	۰.۹۶	۹۶	۰.۹۲	۹۲

جدول ۱-پارامترهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد در محلول اسیدی در غیاب و حضور غلظت ۱mM از بازدارنده

نمونه	(OCP)/V	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	سرعت خوردگی (mm/y)
شاهد	−۰/۴۲	۰/۲۳	۰/۲۲	۴/۵	۱۰/۶	۰/۱۲
بازدارنده	−۰/۴۶	۰/۲۱	۰/۲۰	۲۹/۳	۱/۵۲	۰/۰۱۷

پلاریزاسیون

شکل۳ منحنی پلاریزاسیون غوطه وری فولاد درمحلول HCL در دمای محیط در غیاب وحضور غلظت بهینه از بازدارنده (۱mM) را نشان می دهد. این آزمون عموما برای تشخیص نوع بازدارنده به کار می رود و به این صورت ارزیابی می شود.

اگرپتانسیل محلول شاهد (HCL) نسبت به محلول بازدارنده:

۱) بیشتراز mV ۸۵ باشد و به سمت مقادیر مثبت تر نسبت به محلول شاهد شیفت کرده باشد، بازدارنده از نوع آندی است.

۲) بیشتراز mV ۸۵ باشد و به سمت مقادیر منفی تر نسبت به محلول شاهد شیفت کرده باشد، بازدارنده از نوع کاتدی است.

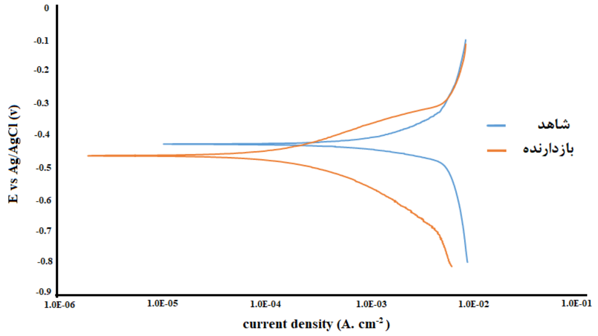
۳) اگرکمتر از mV ۴۰ باشد، بازدارنده از نوع مختلط است.

پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی مثل پتانسیل خوردگی(E_{corr})- جریان خوردگی(I_{corr})- شیب تافل کاتدی(β_c)- شیب آندی (β_a) و درصد بازدارندگی (IE%) از این آزمون به دست می آید و در جدول ۳ آورده شده است.

کارایی بازدارنده به روش پلاریزاسیون به طریق زیر به دست می آید:

$$IE\% = \left(\frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}}\right) x100$$

که در آن I_{corr} و $I_{corr(inh)}$ به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در غیاب و حضوربازدارنده است. همانطور که ازشکل ۳ وجدول ۳ دیده می شود، در حضور بازدارنده جریان خوردگی کاهش یافته است که این خود موجب افزایش درصد بازدارندگی گردیده است. با توجه به اینکه در حضور بازدارنده جریان خوردگی کاهش یافته است، مقدار مقاومت قطبی شدن R_p افزایش یافته است. همچنین مقدار پتانسیل خوردگی در محلول حاوی بازدارنده نسبت به محلول شاهد، کمتر از mV ۸۵ است بنابراین می توان نتیجه گرفت که که بازدارنده از نوع مختلط است.



شکل ۳-نمودار پلاریزاسیون برای فولاد در حضور و غیاب غلظت ۱mM از بازدارنده

نتیجه‌گیری

ترکیب سنتزشده شیف، بازدارنده مناسب خوردگی در محیط اسیدی در می باشد. اثر بازدارندگی بالای باز شیف به جذب پیوسته مولکول های بازدارنده روی سطح فلز مربوط است. بازدارنده جریان هردو بخش آندی و کاتدی تافل را کاهش می دهد بنابراین از نوع مختلط می باشد. مقاومت انتقال بار دحضور بازدارنده افزایش و خازن دولایه الکتریکی کاهش می یابد.

منابع

[1] A. Aouniti , H. Elmsellem , S. Tighadouini , M. Chetouani , B. Hammouti , A. Elazzouzi , S. Radi , Zarrouk , Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium, University for Science. Vol.10,No.5, Taibah Journal of (2016) Pp. 774-785

[2] S.A Soliman, M.S Metwally, S.R Selim, M.A Bedair, Mohamed A.Abbas, Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.20, No.6, 2014, Pp.4311-4320.

[3] R. Solmaz, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, Corrosion Science, Vol.52(2010) Pp. 3321–3330.

[4] Suraj B. Ade, M. N. Deshpande and D. G. Kolhatkar, Corrosion a universal environmental Problem: a role of Schiff base metal complexes as inhibitors, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research,Vol. 4, No.2, 2012, Pp. 1033-1035.

[5] P.Kumari P, S.A.Rao, P.Shetty, Corrosion Inhibition Of Mild Steel In 2M HCL by a Schiff Base Derivative, Procedia Materials Science, Vol. 5, (2014),Pp. 499-507.

[6] M.A. Hegazy , Ali M. Hasan ,M.M. Emara , Mostafa F. Bakr ,Ahmed H. Youssef , Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid, Corrosion Science,Vol. 65, (2012), Pp. 67–76.

[7] R. Solmaz, E. Altunbas¸ , G. Kardas¸ , Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3, 4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, Materials Chemistry and Physics, Vol.125, No.3, (2011),Pp. 796–801.

The effect of a new Schiff Bases as corrosion inhibitor in acidic environments

Samaneh Nabatipour[a], Asadollah Mohammadi[a], Somaye Mohammadi[a]

[a] Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract:

A new Schiff's Base namely (E)-N-(4-(((6-methyl-4-oxo-4H-chromen-3-yl)methylene)amino)phenyl)acetanilide were synthesized and investigated as corrosion inhibitors for carbon steel in HCL. For this aim, weight loss measurement (WL), Infrared Spectrometer (FTIR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodyanamic polarization were used. The FTIR spectra confirmed the expected functional groups in the synthesized Schiff base. The results revealed that this compound inhibited the corrosion reaction in HCl environment. Polarization curves indicated that the studied Schiff bases acted as mixed (cathodic/anodic) inhibitors.

Keywords: inhibitor; Schiff base; corrosion; carbon steel; acidic media

*Corresponding author:samaneh.nabatipur@gmail.com

شناسایی سویه هایی از Firmicutes در معدن مس (مطالعه موردی در معدن مس سرچشمه ایران)

مهدی صادقی پور مروی[۱]، احمد علی پوربابایی*[۲]، زهرا منافی[۳]

۱- دانش آموخته دکتری، بیولوژی و بیوتکنولوژی خاک، گروه مهندسی علوم خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.
۲- دانشیار، میکروبیولوژی، گروه مهندسی علوم خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.
۳- پژوهشگر بیولیچینگ، میکروبیولوژی، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران.

چکیده

گرچه جنس تیوباسیلوس در اکسایش گوگرد در محیط معدن بسیار مهم و شناخته شده است ولی سویه های دیگر موجود در محیط معدن در توانایی آنها تاثیرگذار می باشند. حضور Firmicutes در محیط های نامتعارف گزارش شده است. آنها برخلاف تیوباسیلوس ها گرم مثبت هستند و توانایی کمتری برای اکسایش گوگرد دارند. نتایج این پژوهش نشان داد سویه S. acidophilus155 که به Firmicutes تعلق داشت توانایی کمتری برای اکسایش گوگرد نسبت به سویه های تیوباسیلوس نشان داد. همچنین در محیط معدن، بیشترین فراوانی نسبی جمعیت‌های میکروبی به Gammaproteobacteria و Firmicutes (به ترتیب ۶۳ و ۱۷ ٪ کل جمعیت) تعلق داشت، ولی در محیط خاک اطراف معدن، بیشترین فراوانی نسبی جمعیت‌های میکروبی به Gammaproteobacteria، Firmicutes و Betaproteobacteria (به ترتیب ۱۸، ۱۶ و ۱۶٪ کل جمعیت) تعلق داشت. برای بهبود فرایند بیولیچینگ تنها شناسایی سویه هایی از جنس تیوباسیلوس کفایت نمی کند چرا که شناسایی سویه های همراه آنها که به حذف مواد جانبی تولید شده در حین فرایند اکسایش گوگرد کمک می نمایند نیز مهم و ضروری می باشد.

واژه‌های کلیدی: *Firmicutes*، *Sulfobacillus*، *جمعیت‌های میکروبی*.

مقدمه

وجود مینرال های سولفیدی و همچنین گازهای گوگردی ناشی از فعالیت های استخراج مس به خاک های اطراف معدن، نقش زیادی در فراوانی باکتری های اکسید کننده گوگردی در این مناطق دارد (۱)، لذا شناخت جمعیت باکتری های اکسید کننده گوگردی در خاک اطراف معدن، مهمترین مرحله برای بکارگیری این میکروارگانیسم‌ها در افزایش راندمان استحصال مس طی فرآیند بیولیچینگ می‌باشد (۵، ۶). چرا که وجود غنای میکروبی در حد مطلوب، موجب حداکثر کارایی استحصال مس خواهد شد. بر این مبنا، هدف این پژوهش، شناسایی جمعیت میکروبی که در کنار باکتری‌های اکسید کننده گوگرد در خاک معدن مس سرچشمه حضور دارند بود چرا که نقش سویه های همراه با تیوباسیلوس‌ها کمتر مورد توجه بوده است.

* نویسنده مسئول : pourbabaei@ut.ac.ir

مواد و روش تحقیق

برای انجام این پژوهش، ابتدا از مکان های مشخص در خاک سطحی معدن و اطراف معدن مس سرچشمه کرمان، نمونه برداری مرکب انجام گرفت. بعد از کشت در محیط های معدنی مختلف و جداسازی باکتری ها، نسبت به ارزیابی فعالیت اکسایش گوگرد وشناسایی فنوتیپیک و ژنوتیپیک آنها اقدام گردید (۲، ۳،۴). نمونه‌های مختلف از معدن مس سرچشمه جمع‌آوری گردید. سپس در محیط کشت جامد و مایع، نمونه‌ها مورد تست موفولوژی، فیزیولوژی و ژنومیک قرار گرفتند. بر این مبنا، سویه‌های مختلف را جداسازی کرده، سپس اقدام به خالص‌سازی آنها نموده و پس از انجام تست‌های تکمیلی مذکور، بر در پایان ارتباط تبارزایی جدایه ها با جدایه های قبلی با رسم درخت مشخص گردید. با اجرای این پروژه به شناسایی مولکولی سویه های بومی که همراه باکتری های اکسید کننده گوگرد در معدن مس سرچشمه دست یابیم که در مراحل بعدی پژوهش، در اصلاح جمعیت میکربی برای بهینه کردن فرآیند بیولیچینگ مس کاربرد خواهد داشت.

هدف از اجرای این پژوهش، تعیین تنوع فنوتیپیک و ژنوتیپیک باکتری‌های همراه با باکتری های اکسید کننده گوگردی در خاک های اطراف معدن مس سرچشمه و در نتیجه دستیابی به حداکثر کارایی باکتری های اکسید کننده گوگردی بود.

نتایج و بحث

نتایج پژوهش نشان داد در محیط معدن، بیشترین فراوانی نسبی جمعیت‌های میکروبی به Gammaproteobacteria و *Firmicutes* (به ترتیب ۶۳ و ۱۷ ٪ کل جمعیت) تعلق داشت، ولی در محیط خاک اطراف معدن، بیشترین فراوانی نسبی جمعیت‌های میکروبی به Gammaproteobacteria، *Firmicutes* و Betaproteobacteria (به ترتیب ۱۸، ۱۶ و ۱۶٪ کل جمعیت) تعلق داشت. در نمونه معدن، در دو گروه Gammaproteobacteria و *Firmicutes* قرار داشتند.ارزیابی توان اکسایش گوگرد نشان داد، بیشترین و کمترین توان اکسایش گوگرد در نمونه معدن به ترتیب مربوط به *Acidithiobacillus ferridurans 184* و *Sulfobacillusacidophilus 155* بود. سویه *Bacillus megaterium1.16* و *Bacillus megaterium1.16* غیر اکسید کننده گوگرد و سویه *S. acidophilus155* اکسید کننده گوگرد بودند.در خاک معدن Gammaproteobacteria و *Firmicutes* وجود داشت که از Gammaproteobacteria سویه‌های *At. thiooxidans 148* و *At. ferridurans 184* وجود داشت و از *Firmicutes* تنها سویه *S. acidophilus 155* وجود داشت.

نمونه	جمعیت‌های میکروبی	فراوانی (٪)
معدن	Gammaproteobacteria	۶۳
	Firmicutes	۱۷
اطراف معدن	Gammaproteobacteria	۱۸
	Firmicutes	۱۶
	Betaproteobacteria	۱۶

نتیجه‌گیری

Gammaproteobacteria جمعیت میکروبی غالب در محیط معدن مس سرچشمه بود در حالی که بیشتر تمرکز ففالیت های علمی پژوهشی بر روی بتاپروتئوباکتریا بوده است. بایستی در نظر داشت برای بهبود فرایند بیولیچینگ تنها شناسایی سویه هایی از جنس تیوباسیلوس کفایت نمی کند چرا که شناسایی سویه های همراه انها که به حذف مواد جانبی تولید شده در حین فرایند اکسایش گوگرد کمک می نمایند نیز مهم و ضروری می باشد.

تشکر و قدر دانی

این پژوهش با حمایت مالی امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه انجام گردید که بدینوسیله تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

[1] Yang C, Chen H, Zeng G, Yu G, Luo S (2010) Biomass accumulation and control strategies in gas biofiltration. Biotechnol Adv. 28(4): 531-540.
[2] Holt JG (1994) Bergey's Manual of Determinative Bacteriology. Williams & Wilkins, Baltimore. 9th Edition. p. 816.
[3] Garrity G, Boone DR, Castenholz RW (2001) Berge’s manual of systematic bacteriology. The archaea and the deeply branching and phototrophic bacteria. 1:601-617.
[4] Garrity G, Holt JG (2001) Bergey’s manual of systematic bacteriology, 2nd ed. Springer-Verlag. New York, NY. 1:1–721.
[5] Maestre JP, Rovira R, Álvarez-Hornos FJ, Fortuny M, Lafuente J, Gamisans X, Gabriel D (2010) Bacterial community analysis of a gas-phase biotrickling filter for biogas mimics de sulphurization through the rRNA approach. Chemosph. 80 (8): 872-880.
[6] Karavaiko, G. I., Turova, T. P., Kondrat’eva, T. F., Lysenko, A. M., Kolganova, T. V., Ageeva, S. N., Muntyan, L. N., Pivovarova, T. A. 2003. Phylogenetic heterogeneity of the species Acidithiobacillusferrooxidans International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 53: 113–119.

Identification of Strains from *Firmicutes* in Copper Mine (Case Study: Sarcheshmeh, Iran)

Mahdi Sadeghi Pour Marvi[1], Ahmad Ali Pourbabaee[*2], Zahra Manafi[3*]

a. *PhD Graduated from Department of soil sciences, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran. Karaj, Iran.*
b. *Department of soil sciences, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran. Karaj, Iran.*
c. *Corresponding Author; Research and development office, Sarcheshmeh Copper Complex, National Iranian Copper Industries Co. Rafsanjan, Iran*

Abstract:

Although Acidithiobacillus is important bacterial in the oxidation of sulfur in the mining environment, other strains in the environment of the mine are effective in their ability. The presence of Firmicutes has been reported in unusual environments. Unlike Acidithiobacillus, they are gram-positive and have less ability to oxidize sulfur. The results of this study showed that the S. acidophilus155 strain belonging to Firmicutes showed less ability to oxidize sulfur to Acidithiobacillus strains. In the mining environment, the highest relative frequency of microbial populations belonged to Gammaproteobacteria and Firmicutes (63% and 17% of the total population, respectively), but in the soil surrounding the mine, the most frequent percentage of microbial populations was Gammaproteobacteria, Firmicutes, and Betaproteobacteria (respectively 18, 16 and 16% of the total population). Only to identify the enhancement of the billing process
Strains of Acidithiobacillus are not sufficient because the identification of their strains that help remove the produced by-products during the sulfur oxidation process is also important.

Key words: *Firmicutes, Sulfobacillus, microbial poplation*

*Corresponding author: **pourbabaei@ut.ac.ir**

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

فرآیندهای صنعتی بیولوژیکی جهت استحصال مس(مقاله مروری)

وحید اصلانی[*۱]، مهدی قراباغی[۱]، زهرا منافی[۲]، شهرام ابراهیم‌پور[۱]

۱- ایران ،تهران ،دانشگاه تهران ، دانشکده مهندسی معدن ، پردیس دانشکده‌های فنی
۲- ایران ،تهران، شرکت ملی صنایع مس ایران ، امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه

چکیده

مس یکی از عناصری است که در طبیعت به صورت کانی‌های اکسیدی و سولفیدی متمرکز شده است و دارای کاربردهای زیادی در صنایع مختلف می‌باشد. بیش‌ترین تولیدات مس از کانی‌های سولفیدی که عمتدا توسط فرآیند فلوتاسیون پرعیار شده و کنسانتره‌ای با عیار ۲۶ - ۳۰ درصد مس تولید می‌کند. از فرآیند پیرومتالورژی بطور گسترده‌ای برای استخراج مس از کنسانتره‌ی سولفیدی استفاده می‌شود، که بسیار انرژی‌بر و آلاینده است، با این حال، با افزایش تولید مس در سراسر جهان، کانی‌های عیارپایین مس، افزایش می‌یابد و دی‌اکسید گوگرد(SO_2) به محیط‌زیست وارد می‌شود. اگرچه تاکنون روش‌های پیرومتالورژی غالب بوده‌اند، اما روش‌های جدید هیدرومتالورژی برای تولید فلزات از اواخر قرن نوزدهم توسعه یافته‌اند. استفاده از روش‌های بیوتکنولوژی در استحصال مس به خصوص تولید مس ازکانسنگ‌های کم عیار مس به جای روش‌های متداول و مرسوم، از جمله ذوب نه تنها باعث کاهش تبعات زیست‌محیطی تولید مس می‌شود، بلکه افزایش تولید، کاهش زمان تولید، کاهش هزینه عملیاتی و سرمایه‌گذاری در استحصال آن را نیز در پی خواهد داشت. در این مقاله روش‌های مختلف بیولوژیکی که به صورت صنعتی و نیمه صنعتی استفاده می‌شود، بررسی می‌شود.

مقدمه

مس، فلز سرخ، دارای اهمیت و کاربردهای فراوانی در عصر فناوری و ارتباطات امروزی می‌باشد. در گذشته با استخراج سنگ معدنی پر عیار مس و فرآوری و استحصال آن با روش‌های معمول آن زمان این فلز در دسترس بشر قرار می‌گرفته است. در جریان فرآیند استحصال فلزات از سنگ‌های معدنی پرعیار همواره مقادیر زیادی سنگ‌های معدنی با عیار پایین به وجود می‌آید[۱]. همچنین ذخایر جهانی کانه‌های با عیار بالا بتدریج رو به کاهش گذاشته و عیار سنگ‌های معدنی کاهش یافته است. یکی از مشکلات بازیابی مواد از کانه‌های کم عیار با تکنیک‌های معمول، گران قیمت بودن به دلیل مصرف انرژی بالا و نیاز به هزینه‌های سرمایه‌ای بالا می‌باشد. از مشکلات دیگر هزینه‌های محیطزیستی به سبب بالا بودن آلودگی با استفاده از این تکنولوژی‌هاست[2].

از آنجایی که به کارگیری روش‌های معمولی و سنتی برای استخراج فلزات در مورد کانسنگ‌های کم عیار، امروزه اقتصادی و مقرون به صرفه نیست استفاده از روش‌های جایگزین ضروری تلقی می‌گردد[۱]. بیوتکنولوژی یکی از امیدبخش‌ترین روش‌ها برای حل این مشکلات در مقایسه با پیرومتالورژی بوده و قرن حاضر قرن شکوفایی این نوع تکنولوژی‌ها است.

*نویسنده مسئول: aslani.vahid@ut.ac.ir

تکنولوژی‌هایی که هم جهت تامین امکانات رفاهی بکار می‌آیند و هم حفظ محیط‌زیست را مورد توجه قرار می‌دهند. فعالیت‌های انسانی خواسته یا ناخواسته منجر به تولید آلودگی محیطی می‌شود که آسیب‌های جبران ناپذیری به محیط‌زیست و خود انسان وارد می‌کند. کارخانه‌های صنعتی بیش‌ترین سهم را در این آلودگی دارند. استخراج فلزات هم بخش مهمی از این آلودگی‌ها را دامن می‌زنند[3, 4].

فروشویی میکروبی کانی‌های سولفیدی

در صنایع معدنی و متالورژی، نیاز روز افزون به مواد اولیه و توجه به بازیابی مواد معدنی و فلزات از ضایعات جانبی صنایع مختلف، کاهش آلودگی زیست‌محیطی، صرفه‌جویی در مصرف انرژی و غیره، دلیل رویکرد محققین به روش‌های بیولیچینگ و کاربرد میکروارگانیسم‌ها در استخراج فلزات می‌باشد. در این راستا تکنولوژی فروشویی میکروبی به عنوان تکنولوژی برتر در جهت تأمین اهداف این محققان که شامل سازگاری با محیط، کاهش هزینه‌ها، توانایی در استخراج فلزات از کانسنگ‌های سولفیدی کم‌عیار می‌باشد، انتخاب شد[۵]. اساس کار در این روش مشابه روش لیچینگ است اما تفاوت‌های عمده آن این است که امکان انحلال مستقیم کانه‌های سولفیدی مس به ویژه کالکوپیریت با اسید سولفوریک میسر نمی‌باشد، لذا در روش بیولیچینگ از باکتری‌هایی مانند تیوباسیلوس فرواکسیدانس، در مرحله لیچینگ استفاده می‌کنند تا امکان انحلال کالکوپیریت میسر شود، سپس با استخراج حلالی و الکترووینینگ مشابه روش معمولی لیچینگ، مس کاتدی تولید می‌شود[۶].

میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در بیولیچینگ

باکتری‌های مورد استفاده در فرآیند بیولیچینگ از جنبه‌های مختلف دسته بندی می‌گردند که می‌توان به تقسیم بندی بر اساس نوع جدار باکتری، بر اساس شکل باکتری، بر اساس محیط‌زیست باکتری و تقسیم‌بندی بر اساس خودکفایی غذائی باکتری اشاره کرد که متداول‌ترین آنها تقسیم‌بندی از نظر دمای محیط رشد است[۴].

تقسیم بندی باکتری‌ها بر اساس دما

باکتری‌ها را بسته به آستانه تحمل دمایی می‌توان به سه دسته زیر تقسیم کرد:

۱) باکتری‌های مزوفیل
۲) باکتری‌های ترموفیل معتدل
۳) باکتری‌های ترموفیل مطلق

فرآیندهای صنعتی بیولوژیکی جهت استحصال مس

از آغاز قرن حاضر، بیولیچینگ جایگاه ویژه‌ای در فناوری استخراج فلزات پیدا کرده و استفاده از آن در حال پیشرفت است. امروزه انحلال میکروبی فلزات یک فناوری نویدبخش جهت استفاده از کانسنگ‌های کم‌عیار و باطله‌های صنایع با حداقل انرژی می‌باشد، ضمن این که از نظر زیست‌محیطی دارای این مزیت است که جزء بهترین فناوری‌های شناخته شده می‌باشد[4].

روش‌های بیولیچینگ در طی ۶۵ سال گذشته توسعه یافته‌اند یا اصلاح شده‌اند. برخی از این روش‌ها شامل طرح‌های جدید در مقیاس آزمایشگاهی و در مقیاس نیمه صنعتی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند[۷]. استفاده از بیوتکنولوژی و بیولیچینگ در استحصال مس به خصوص تولید مس از کانسنگ‌های کم عیار مس به جای روش‌های متداول و مرسوم، از جمله ذوب نه تنها باعث کاهش تبعات زیست محیطی تولید مس می‌شود، بلکه افزایش تولید، کاهش زمان تولید، کاهش هزینه عملیاتی و سرمایه گذاری در استحصال آن را نیز در پی خواهد داشت[۶].

فرآیند Bio Cop

فرآیند Bio Cop که شاخه‌ای از فرآیند بیولیچینگ برای کنسانتره مس می‌باشد توسط شرکت BHP Biliton توسعه داده شد. در این فرآیند، مزوفیل‌ها(۴۵ -۴۲ درجه سانتی‌گراد) و ترموفیل‌ها(۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد) به ترتیب برای لیچینگ سولفیدهای ثانویه مس و لیچینگ کالکوپیریت استفاده می‌شوند. پیش‌لیچینگ[1] قبل از لیچینگ اکسایشی در بازیابی مس از سولفیدهای ثانویه می‌باشد، ولی بر روی لیچینگ کالکوپیریت تأثیر کمی دارد. در این فرآیند تمام گوگرد به سولفات، اکسید

[1] Pre-Leaching

می‌شوند. بنابراین در این فرآیند برای اکسیداسیون کامل سولفیدها مصرف اکسیژن، بالا می‌باشد[۸].

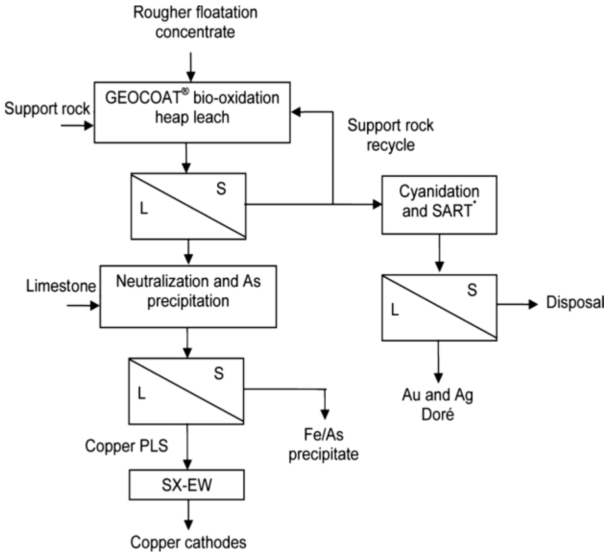
فرآیند بک‌تک مین‌تک[1]

بک‌تک مین‌تک نیز فرآیند بیولیچینگ موفقی را برای کنسانتره‌های مختلف مس توسعه داده‌است. این فرآیند شامل خردایش متوسط، لیچینگ دو مرحله‌ای با هوا و احیاء فریک با هوا می‌باشد. برای کنسانتره کالکوسیت از مزوفیل‌ها در دمای ۴۰-۳۶ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود و لیچینگ و اکسیداسیون بیولوژیکی یون فرو در تانک‌های یکسان انجام می‌گیرد. برای کنسانتره کالکوپیریت مزوفیل‌های معتدل و غیرمعتدل به ترتیب در دماهای ۵۰-۴۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شوند و اکسیداسیون بیولوژیکی یون فرو در تانک‌های جداگانه‌ای انجام می‌شود. سولفور به گوگرد عنصری و سولفات تبدیل می‌شود. سولفات به صورت ژیپس و آهن به صورت جاروسیت از بقیه محلول رسوب داده می‌شود. پیریت به صورت دست نخورده در محلول باقی می‌ماند. فلزات با ارزش از پسماند لیچینگ به روش سیانوراسیون بازیابی می‌شود[۹].

فرآیند ژئوکوت[2]

ژئوبیوتیک[3](LLC) دو فناوری اساسی ژئولیچ[4] و ژئوکوت رو توسعه داده و به ثبت رسانده است و از مفهوم کنترل هات‌هیپ[5] برای عملکردزیستی استفاده کرده است[۴]. تکنولوژی ژئوکت یک فرآیند نوین در استحصال مس از کنسانتره به صورت هیپ لیچینگ می‌باشد. با توجه به روند کاهش تدریجی عیار مس معادن و افزایش هزینه‌های فلوتاسیون جهت تولید کنسانتره‌های با عیار بالا(بیش از ۲۵ ٪)، فرآیند ژئوکت فرآیندی مناسب و اقتصادی برای فرآوری مس از کنسانتره‌های با عیار کمتر می‌باشد. فرآیند ژئوکوت توسط ژئوبایوتیک در لیک وود کلرادو توسعه داده شد. در این فرآیند، قطعات دانه بندی شده‌ای از سنگ‌های باطله یا کم عیار اکسیدی یا سولفیدی، با دوغابی از کنسانتره سولفیدی مس پوشش داده می‌شوند. سنگ پوشیده شده روی سطحی نفوذناپذیر برای بایواکسیداسیون ریخته می‌شود[۴]. میکروارگانیسم‌های ترموفیل دما بالا برای شتاب دهی به لیچینگ مس استفاده می‌شوند، اما رقیق کردن کنسانتره طی مخلوط کردن آن با سنگی شکسته لیچینگ توده‌ای منطقی به نظر نمی‌رسد. در این حالت لیچینگ هم زدنی کنسانتره مناسب‌تر است[۱۰].

در این روش، پوششی از کنسانتره روی سنگ نگهدارنده[6] ایجاد شده و انحلال به صورت هیپ لیچینگ در مقیاس صنعتی و به صورت ستونی در مقیاس آزمایشی قابل انجام است[۹]. نرخ انحلال مس قبل از افزودن باکتری های ترموفیل معتدل که ۷۰ درصد بود به ۹۰ درصد افزایش می‌یابد[۴]. بازیابی مس بعد از ۹۰ روز به ۹۴٪ می‌رسد. سرعت لیچینگ شیمیایی قابل مقایسه با سرعت بیولیچینگ کلکوپیریت است[۸].



شکل ۱ ـ فرآیند ژئوکوت برای فرآوری کنسانتره مس[۱۱].

روش بک‌فاکس[7]

[1] Bactech/Mintek

[2] Gcocoat

[3] GeoBiotics LLC

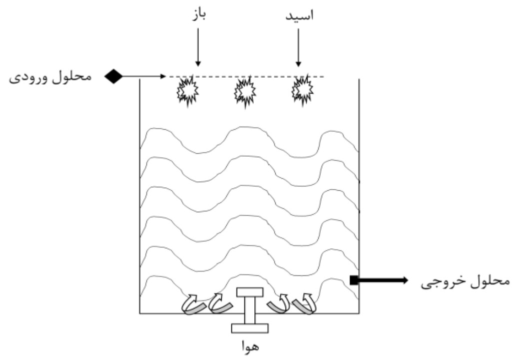
[4] Geoleach

[5] HotHeap

[6] Rock Support

[7] Bacfox

در این روش وظیفه اکسایش یون‌های فرو به فریک به عهده لایه نازکی از باکتری‌ها می‌باشد. که روی یک ماده بی اثر، ثابت[1] شده‌اند. همان گونه که از شکل ۴-۱۵ مشخص می‌شود، ورقه هایی از PVC موج دار که باکتری‌ها روی آن ثابت شده‌اند، در یک ستون روی هم چیده شده است، محلول ورودی از بالا و هوا از پایین به داخل ستون فرستاده می‌شود. در صورت لزوم اسید با باز نیز برای تنظیم pH محلول به صورت make up اضافه می‌گردد. ورقه‌های موج دار PVC سطح تماس بین هوا، محلول و باکتری را افزایش می‌دهند و لذا واکنش‌های اکسایش یون‌های فرو خیلی سریع صورت می‌پذیرد. در نهایت محلول حاوی یون‌های آهن اکسید شده از پایین ستون خارج می‌گردد. شکل ۴-۱۵ مراحل بیولیچینگ غیر مستقیم در یک عملیات بک‌فاکس به روش پیوسته را نشان می‌دهد که توسط ژان و آراگونس[2] ابداع شده است[12].

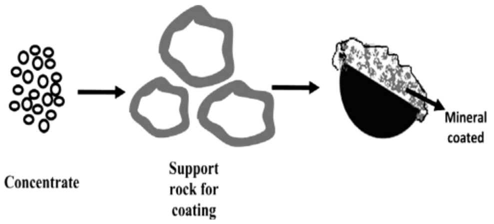


شکل ۲ ـ استفاده از روش BACFOX جهت تولید یون‌های فریک[12].

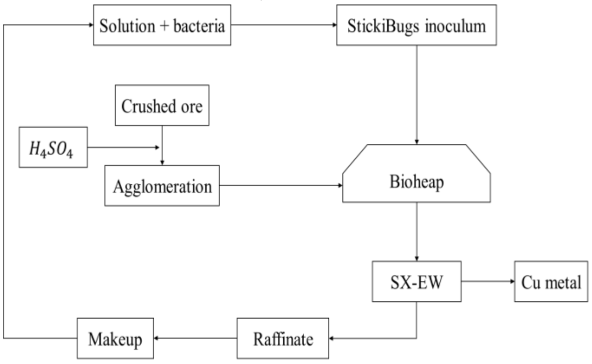
فرآیند استیک بوگس[3]

باکتری‌هایی با پلی ساکاریدهای محدود تهیه و برداشت شده و برای لیچینگ آماده می‌شوند، به طوری که چسبناک نیستند و می‌توان تلقیح باکتریایی را در سراسر هیپ انجام داد. وقتی که نفوذ(انحلال) خوب صورت گیرد می‌توان شرایط را طوری تغییر داد تا تولید پلی ساکارید دوباره شروع شود. این فرآیند قادر به تولید جمعیت کافی از باکتری‌های مطلوب است و اتصال آن‌ها به عمق درونی هیپ‌ها را تسهیل می‌کند. بعد از تلقیح موثر، می‌توان فعالیت باکتریایی را افزایش داد[۴].

این فرآیند اساسا از فعال شدن زیست توده باکتریایی در بالای هیپ جلوگیری می‌کند و باعث می‌شود نفوذ(انحلال) در مناطق داخلی هیپ اتفاق بیافتد. فلوشیت فرآیند استیک بوگس در شکل زیر نشان داده شده است. میزان استخراج مس از طریق فرآیند بالا افزایش می‌یابد[۴].



شکل ۳ ـ شماتیک پوشش کنسانتره معدنی سولفیدی بر روی یک سنگ حامی در هیپ[٤].



شکل٤ ـ فرآیند استیک بوگس[٤].

روش توده خارجی[4]

در این روش رافینیت قبل از پاشش به روی هیپ، ابتدا روی یک توده خارجی پاشیده می‌شود. در این توده واکنش‌های بیولوژیکی اکسایش یون‌های فرو اتفاق می‌افتد. لذا شرایط موردنیاز برای فعالیت باکتری‌ها باید فراهم شده باشد. جنس این توده می‌تواند از مواد بی‌اثر مانند ریجکت یا پرکن‌های پتروشیمی باشد که باکتری روی آنها ثابت شود. در مطالعاتی امکان ثابت کردن باکتری‌ها بر روی شن و همچنین الیاف نیکل نیز بررسی شده است. همچنین این توده می‌تواند یک توده پرعیار از کانی پیریت باشد که محیط بسیار مناسبی برای رشد و

---

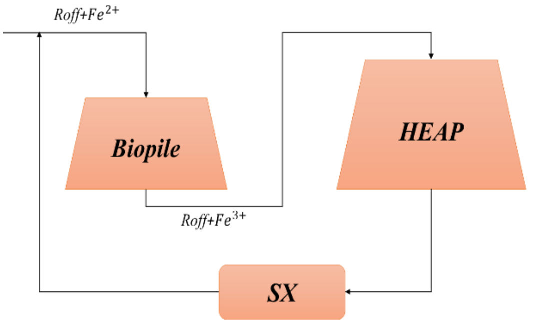
[1] Immobilised

[2] Juan L. B. Aragones

[3] Stidkbugs Process

[4] External Biopile

فعالیت باکتری‌ها می‌باشد. با توجه به حجم توده مورد پاشش و ابعاد توده، در صورت نیاز باید از تجهیزات هوادهی نیز استفاده شود[۴]. شکل ۲-۱۲ شمای کلی این فرآیند را نشان می‌دهد. همچنین این روش هزینه پایینی دارد[4].



شکل ۵ ـ استفاده از توده بیولوژیکی خارجی جهت تولید یون‌های فریک[4].

فرآیند بریسا[1]

فرآیند بریسا(بیولیچینگ سریع غیرمستقیم با قابلیت جداش عملیات) بر اساس مکانیزم بیولیچینگ غیرمستقیم است[۱۰, ۱۳, ۱۴]. بازیابی مس از کنسانتره‌های کلکوپیریت توسط بیولیچینگ در دو مرحله جداگانه انجام می‌شود:

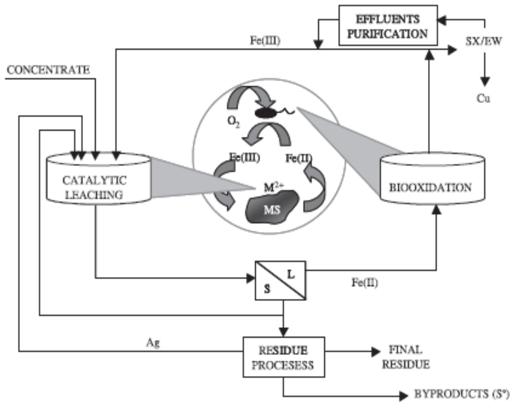
۱) مرحله شیمیایی

اکسیداسیون سولفید توسط یون فریک در راکتورهای همزنی با استفاده از یون‌های نقره به عنوان کاتالیزور.

۲) مرحله بیولوژیکی

احیاء یون فریک مصرف شده

میزان استخراج مس مواد معدنی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۹۵ درصد می‌شود[۱۰, ۱۳, ۱۴].



شکل ۵ـ فرآیند بریسا[۱۳, ۱۴].

نتایج و بحث

در صنایع معدنی و متالورژی، نیاز روز افزون به مواد اولیه و توجه به بازیابی مواد معدنی و فلزات از ضایعات جانبی صنایع مختلف، کاهش آلودگی زیست‌محیطی، صرفه‌جویی در مصرف انرژی و غیره، دلیل رویکرد محققین به روش‌های بیولیچینگ و کاربرد میکروارگانیسم‌ها در استخراج فلزات می‌باشد.

با وجود اینکه روش‌های بیوتکنولوژی سازگار با محیط‌زیست می‌باشد ولی بنا به دلایل زیر رغبت به روش‌های دیگر بیشتر شده و روش بیولیچنگ کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

- ذخیره گسترده کانی‌های سولفیدی در جهان
- امکان فرآوری ساده آنها با روش‌های کانه آرایی و ذوب
- بازیابی و سرعت بالای تولید
- افزایش رقابت در بازارهای جهانی

روش‌های هیدرومتالورژی عموماً برای ظرفیت های تولید سالانه کمتر از ۱۰۰هزار تن مس در سال در دنیا رواج دارد و چنانچه ظرفیت تولید سالانه به بیش از ۲۰۰ هزار تن افزایش یابد، فرآیندهای پیرومتالورژی گزینه ارجح خواهند بود.

روش‌های پیرو، سهم قابل توجهی از تولید مس دنیا را به خود اختصاص داده‌اند. بنا بر آمارهای جهانی، حدود ۸۰ درصد مس

[1] Brisa process

جهان از روش های پیرومتالورژی و از کانی‌های سولفیدی به‌دست می‌آید.

حدود ۲۰ درصد از تولید مس جهان، توسط فرآیندهای هیدرومتالورژی می باشد؛ که بخش عمده آن حاصل از تولید مس از کانسنگ‌های اکسیدی یا سولفیدی کم عیار می باشد که سهم روش بیولیچنگ در تولید مس بسیار کمتر می‌باشد. و به لحاظ فرآیندی و یا اقتصادی، تولید مس از این نوع کانسنگ ها به روش پیرومتالورژی در حال حاضر میسر نیست.

روش های بیولوژیکی هم میتواند به صورت صنعتی و هم نیمه صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. این روش‌ها علاوه بر این که دوست دار محیط زیست می باشد، برای کانسنگ های کم عیار و باطله های معدنی نیز مناسب می‌باشد.

منابع

[1]ح. ر. ک. ر. د. ح. ن. ل. ابراهیمی, "بیولیچینگ کانه کم عیار سولفیدی اکسیدی معدن مس میدوک با استفاده از باکتری های مزوفیل بومی ,"اولین کنفرانس بین المللی یافته های نوین در بیوتکنولوژی, ۱۳۹۶.

[2]ز. منافی, گزارش هیدرومتالورژی مس با نگرشی ویژه به استحصال مس از کنسانتره سولفیدی, مجمع مس سرچشمه, ۱۳۸۸.

[3] I. C. S. Group, "The world copper factbook 2018," http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/, 2018.

[4] K. Natarajan, Biotechnology of Metals: Principles, Recovery Methods and Environmental Concerns: Elsevier, 2018.

[5] M. Gericke, Govender, Y, Pinches, A, "Tank bioleaching of low-grade chalcopyrite concentrates using redox control," Hydrometallurgy, vol. 104, no. 3-4, pp. 414-419, 2010.

[6]ن. ا. ف. س. د. پ. ش. دشتگل, "بررسی و مقایسه روش های نوین و سازگار با محیط زیست استخراج مس از کانسنگ ,"اولین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست, ۱۳۸۵.

[7] W. Helen, "Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources," Minerals, vol. 5, no. 1, pp. 1-60, 2015.

[8] P. Kowalczuk, Chmielewski, Tomasz "Search for a new technology producing copper from chalcopyrite," Scientific Papers of the Institute of Mining, no. 122, pp. 94-100, 2008.

[9] A. A. Baba, Ayinla, Kuranga I, Adekola, Folahan A, Ghosh, Malay K, Ayanda, Olushola S, Bale, Rafiu B, Sheik, Abdul R, Pradhan, Sangita R, "A review on novel techniques for chalcopyrite ore processing," International Journal of Mining Engineering Mineral Processing, vol. 1, no. 1, pp. 1-16, 2012.

[10] ف. ح. ت. ع. ا. زرندی, متالورژی استخراجی مس, کرمان: نشر نون, ۱۳۹۵.

[11] M. S. Safarzadeh, M. S. Moats, and J. D. Miller, "Recent trends in the processing of enargite concentrates," *Mineral Processing* Extractive Metallurgy Review, vol. 35, no. 5, pp. 283-367, 2014.

[12] S. P. Panda, Nilotpala & Mohapatra, Umaballav & Sukla, Lala., "Application of improved BACFOX bioreactor technology for recovery of copper from low grade chalcopyrite through heap bioleaching," 2013.

[13] I. Palencia, R. Romero, A. Mazuelos, and F. Carranza, "Treatment of secondary copper sulphides (chalcocite and covellite) by the BRISA process," Hydrometallurgy, vol. 66, no. 1-3, pp. 85-93, 2002.

[14] R. Romero, A. Mazuelos, I. Palencia, and F. Carranza, "Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA process," Hydrometallurgy, vol. 70, no. 1-3, pp. 205-215, 2003.

Industrial biological processes for the extraction of copper(Review)

Vahid Aslani[a]*, **Mehdi Gharabaghi**[a], **Zahra Manafi**[a], **Shahram Ebrahimpour**[b]

[a] *College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran*

[b] *Sarcheshmeh Copper Complex, Research and Development Centre, Rafsanjan, Iran*

Abstract:

Copper is one of the elements in nature found as a mineral oxides and sulphides and it has many applications in various industries. Most of Production copper sulfide ores concentrate by froth flotation process which produce high-grade copper concentrate grade of 26 is 30 percent. The pyrometallurgy process is widely used to extract copper from a sulfide ores, which is very energetic and polluting, however, with increasing copper production all over the world, low grade copper mineral are increased and sulfur dioxide (SO_2) is introduced into the environment. Although pyrometallurgical methods have so far been prevalent, new hydrometallurgical methods have been developed for the production of metals since the late nineteenth century. The use of biotechnology in copper extraction, especially copper production from low-quality copper, rather than conventional methods, such as melting, not only reduces the environmental consequences of copper production, but also increases production, reduces production time, reduces operating costs, and invests in extraction.

Keywords: *Copper, New Methods, Hydrometallurgy, Biotechnology.*

*Corresponding author: aslani.vahid@ut.ac.ir

بررسی امکان کاهش اندازه ذرات قارچ‌کش مس (II) اکسی کلراید بدون استفاده از روشهای معمول مکانیکی

مسعود صفاری[۱]، زینب مرادی شوئیلی[*۱]، ناز چائی بخش لنگرودی[۱]

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

چکیده

تحقیقات پیشین نشان داده است که استفاده بیش از حد از قارچ‌کش‌های بر پایه مس باعث آسیب به برگ‌ها، و شسته شدن آنها از روی برگ‌ها باعث انباشته شدن مس در خاک می شود. اگرچه مقدار مجاز مس برای ارگانیزم‌های زنده ضروری است اما مقدار بیش از حد آن می‌تواند گونه های اکسیژن واکنش پذیر (ROS) را تولیدکند که باعث آسیب به پروتئینها ، چربیها ، کربوهیدراتها و DNA می شود. تاکنون روش‌های به کار رفته در صنعت برای کاهش اندازه ذرات این دسته از قارچ‌کش‌ها به ابعاد کمتر از ۵ میکرون، شامل روشهای مکانیکی بوده است که مستلزم صرف انرژی زیاد و استفاده از ماشین آلات متنوع می‌باشد. در این مطالعه تلاش شده است تا با تغییر شرایط آزمایشگاهی در حین سنتز، قطر ذرات قارچ کش مس (II) اکسی کلراید ($3Cu(OH)_2.CuCl_2$) کاهش داده شود. انتظار می رود کاهش اندازه ذرات منجر به کاهش میزان مصرف مس ودر عین حال افزایش اثر بخشی این قارچ کش شود. این پژوهش، یک روش آسان و ارزان برای تهیه ذراتی با ابعادی در حدود ۱۰۰ نانومتر را ارائه می دهد.

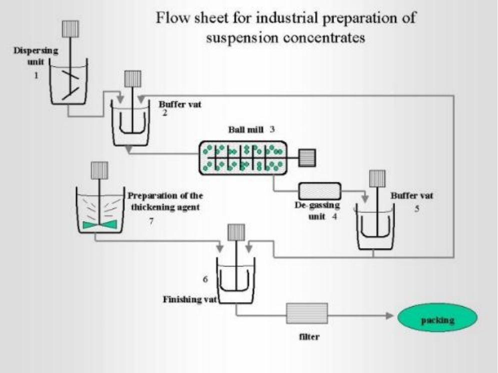
واژگان کلیدی: *مس (II) اکسی کلراید ، قارچ کش ، سنتز ، اندازه ذرات*

مقدمه

نخستین باری که از قارچ کشها استفاده شده نا معلوم است. اگر چه در متون قدیمی اشارات زیادی به زنگ زدگی، باد زدگی، کپک ، سیاهک و لک زدگی شده است، بنظر می رسد تلاشی برای کنترل آنها به عمل نیامده است. بنا براین وجود تصوراتی اعجاز گونه و مرموز درباره کنترل بیماری‌های مربوط به کشاورزی در زمان های قدیم، تعجب آور نیست. از زمان تمدن یونانی و رومی تا اواسط قرن دوازدهم اشارات زیادی به مصرف مواد طبیعی عجیب وغریب به منظور کنترل حشرات و آنچه که امروزه بعنوان بیماری‌های قارچی می‌شناسیم ، گردیده است. این داروهای خرافی واین طی طریق درابهام وتاریکی، روالی غیر منتظره نبوده است زیرا تا قبل از بررسی‌های کلاسیک در باره لک زدگی در ۱۱۸۶ نه قارچها بعنوان گروه مشخصی تلقی شده بودند ونه اصولا قارچ بعنوان یک عامل بیماری گیاهی شناخته شده بود [۱].کاربرد مواد فعال قارچ کش به صورت کم وبیش متداول در سده سیزدهم آغاز گردید. این کار حد اقل تا حدودی مدیون کارهای پشگامانه دباری (De Bary) پدر گیاه پزشکی وشناخت قارچ بعنوان مسبب بسیاری از بیماریهای

* نویسنده مسئول: zmoradi@guilan.ac.ir

گیاهی است. تا قبل از آن زمان شش ماده شیمیایی قارچ کش شناخته شده بودند، تنها دوتای آنها که عبارت بودند از سولفور مس و ،کلرید روی ، برای این منظور مصرف می‌شد . چهار قارچ کش دیگر که ابتدا بعنوان حشره کش پذیرفته شده بودند عبارت بودند از گوگرد ، آرسنیک ، جیوه ، وگلیسریدها به ویژه آمورگا (Amurga) که ته مانده روغن زیتون است [۱]. در عصر مدرن، سوالات مهمی در رابطه با مبارزه سبز ، تعامل با ارگانیزمهای زنده ، استفاده از موادی که کمترین باقی مانده را در ارگانیزم زنده داشته باشند، استفاده از فرمولاسیون‌های کم خطر.و در نهایت استفاده از مقادیر موثری که در گیاه و در خاک متابولیزه شوند وجود دارد [۲]. قارچ کش مس (II) اکسی کلراید امروزه به مقدار زیادی برای مبارزه با آفات سیب زمینی، انگور، مرکبات و صیفی‌جات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. بر اساس تحقیقات صورت گرفته مس برای فرآیندهای متابولیک برای تمام موجودات زنده ضروری است، اما قارچ کشهای بر پایه مس به دلیل شسته شدن وتجمع در خاک باعث مشکلاتی می شوند. استفاده از قارچ کش‌های بر پایه مس ضرورت دارد اما باید شرایطی را در نظر گرفت که از انباشته شدن آن در خاک و همچنین شسته شدن آن از شاخ و برگ جلوگیری شود. [۳]. کاهش اندازه ذرات در این قارچ کش دارای هدف مهم است: اول کاهش نمودار مصرف دوم اثر بخشی بیشتر. به علاوه رعایت موارد فوق باعث افزایش جذب فلز ضروری مس در فرآیند متابولیک گیاه و همچنین فرآیند متابولیک در موجودات زنده می شود. استفاده بیش از حد از مس می تواند گونه های اکسیژن واکنش پذیر (ROS) را به صورت رادیکال آنیون سوپر اکسید ، هیدروکسید و پر اکسید تولید کند. این ترکیبات باعث آسیب به پروتئینها ، چربیها ، کربوهیدراتها و DNA می شود ودر نهایت به استرس اکسیداتیو منجر می شود [۲].



شکل ۱ : مراحل تولید کاپراکسی کلراید SC به روش معمول مکانیکی بر گرفته از سایت شرکت OmniChem

به طور معمول فرمولاسیون مس (II) اکسی کلراید به صورت پودر قابل تعلیق در آب (WP) با قطر ذرات بین ۱۵ تا ۲۵ میکرون انجام می شود. این نوع فرمولاسیون در نتیجه بالابودن قطر ذرات نمودار مصرف بالایی دارند که در حال جایگزینی با فرمولاسیون سوسپانسیون غلیظ (SC)هستند. در این فرمولاسیون ۹۰٪ قطر ذرات زیر ۵ میکرون است . برای رسیدن به چنین پارتیکل سایزی نیاز به انجام عملیات مکانیکی بر اساس طرح شماتیک شکل ۱ می‌باشد[۴].

هدف از این مطالعه استفاده از یک روش آسان و ارزان برای کاهش قطر ذرات قارچ کش پر مصرف مس (II) اکسی کلراید به منظور کاهش میزان مصرف مس و در عین حال افزایش اثر بخشی این قارچ کش می باشد.

بخش تجربی

مواد ودستگاه ها

تمام مواد به کاررفته در این مطالعه از شرکت های شیمیایی مرک و سیگما تهیه شده و بدون هیچگونه خالص سازی مورداستفاده قرارگرفتند. طیف FT-IR نمونه ها در فرم قرص های KBr ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری با ولتاژشتابدهی KV ۸۰ انجام شد.

سنتز مس (II) اکسی کلراید

به ظرف واکنش ۴۵ گرم مس فلزی (۹۹٪)، ۲۵۰میلی لیتر آب، ۳۰ میلی لیتر اسید کلریدریک (۳۵٪)، ۱گرم نمک طعام و ۰/۱ گرم مس(II) اکسی کلراید به عنوان شروع کننده واکنش

اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد هوا دهی شد. تغییر رنگ مخلوط واکنش مطابق با آنچه در شکل ۲ نشان داده شده است می باشد.

نتایج و بحث

در روش به کار رفته در این مطالعه واکنش تهیه مس(II) اکسی کلراید در مدت پنج ساعت کامل شد در صورتی که این واکنش در صنعت بیشتر از ۱۸ ساعت به درازا خواهد کشید که این بخاطر این مسئله مهم است که شرائط هوادهی در آزمایشگاه بسیار خوب بود یعنی قطر حبابهای هوای تولید شده کوچک بود که باعث افزایش سرعت واکنش گردید.

شکل ۲: تغییرات رنگ مشاهده شده در مراحل مختلف تولید کاپراکسی کلراید (الف) در ابتدای واکنش (ب) پس از گذشت ۲/۵ ساعت (ج) پس از گذشت ۵ ساعت

واکنش‌های انجام شده مطابق با معادلات (۱) تا (۳) پیشنهاد می‌شود[5]:

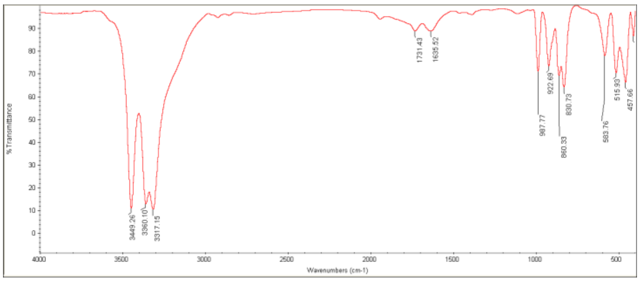
$CuCl_2.3Cu(OH)_2 + 6HCl \rightarrow 4CuCl_2 + 6H_2O$ (1)

$2NaCl + CuCl_2 + Cu \rightarrow 2NaCuCl_2$ (2)

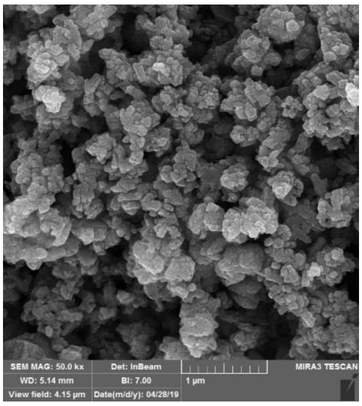
$6NaCuCl_2 + 3H_2O + 3/2O_2 \rightarrow CuCl_2.3Cu(OH)_2 + CuCl_2 + 2NaCl$ (3)

کنترل فرآیند از طریق اندازه گیری PH و اندازه گیری مس دو ظرفیتی در محلول واکنش انجام می شود. در نهایت میزان کمتر از ppm ۵ مس دوظرفیتی باقی مانده در مادر آب بیانگر خاتمه واکنش است. مشخصات فیزیکی وشیمیایی نمونه فرموله شده با مشخصات مرجع (جدول شمار ۱)از نظر اندازه ذرات مقایسه گردید. با توجه به نتایج بدست آمده از تست پایداری در رقت معلوم گردید که سنتز صورت گرفته در این شرائط به صورت قابل توجهی باعث کاهش اندازه ذرات شده است. افزون براین، نمونه سنتز شده مس(II) اکسی کلراید به روشهای مختلف طیف سنجی از جمله FT-IR، SEM و EDX شناسایی شد.

شکل ۳ طیف FT-IR مس(II) اکسی کلراید، $3Cu(OH)_2.CuCl_2$ را نشان می‌دهد. پیکهای قوی در حدود cm^{-1} ۳۳۰۰ تا cm^{-1} ۳۴۵۰ و cm^{-1} ۱۶۵۰ به ارتعاشات کششی گروههای O-H وارتعاشات خمشی هیدروکسیل های سطحی ومولکولهای جذب فیزیکی شده بر روی سطح مربوطه می باشد. طیف FT-IR کاپر اکسی کلراید پیکهای قوی در cm^{-1} ۴۵۷، cm^{-1} ۵۱۶ و cm^{-1} ۵۸۴ را نشان می‌دهد که با حالتهای ارتعاشی Cu-O مطابقت دارد .



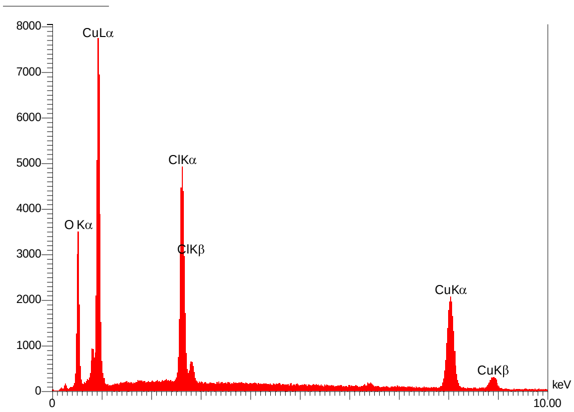
شکل۳: طیف FT-IR مس(II) اکسی کلراید سنتز شده



شکل ٤: تصویر SEM از نمونه سنتز شده در ۳۰درجه سانتی گراد

مورفولوژی سطح و اندازه ذرات مس(II) اکسی کلراید تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مطالعه شد. شکل ۴ نشان می‌دهد که نانو ذرات تهیه شده کروی شکل و با توزیع اندازه نسبتاً یکنواخت و در حدود کمتر از ۱ میکرون می-باشند.

همچنین، برای بدست آوردن اطلاعات بیشتر در مورد ترکیب عنصری مس (II) اکسی کلراید سنتز شده نمونه با تجزیه تحلیل پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مطالعه شد. شکل ۵ به وضوح خلوص ذرات تهیه شده وحضور عناصر Cu ، O و Cl را نشان می‌دهد.



شکل ٥: تصویر EDX مس(II) اکسی کلراید سنتز شده

مشخصات نمونه فرموله شده با مشخصات مرجع جدول ۱ از نظر پارتیکل سایز مقایسه گردید.با توجه به نتایج بدست آمده از تست پایداری در رقت معلوم گردید سنتز صورت گرفته در 30درجه سانتی گراد واستفاده از تکنیکال تولید شده در این شرائط به صورت قابل توجهی باعث بالا رفتن کیفیت محصول فرموله از نظر استانداردهای FAO شده است [6].

جدول ۱: مشخصات قابل قبول مس(II) اکسی کلراید از نظر FAO

آزمون انجام شده	حد مجاز FAO	روش اندازه گیری
درصد ماده موثره	18.75±10g/kg	CIPAC1A , 44.0/3/M/1.4,p.236
قابلیت تعلیق	Max 4%of the copper found	CIPAC1A , 44.0/3/M/1.7,p.236
کف مقاوم	Max 10ml	MT 47.2 ,CIPAC F ,P.152
پایداری در رقت	Max 0.1%	MT 53.3.1 ,CIPAC F,P.165
الک تر (۴۵μ)	Max 0.1%	MT 49.3 ,CIPAC F ,P.179
PH	6 - 9	MT 75.2 ,CIPAC F ,P.206

برای اثبات این مهم نتایج تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM برای نمونه سنتز شده در۳۰درجه سانتی گراد در شکل ۴آورده شده .با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که با کنترل درجه حرارت بدون استفاده از روشهای معمول مکانیکی به محصولی بسیار با کیفیت می توان رسید واین در حالی است که برای رسیدن به این پارتیکل سایز مطابق شکل ۱ امکانات زیاد وهمچنین انرژی زیادی را باید مصرف نمود.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که با کنترل درجه حرارت بدون استفاده از روشهای معمول مکانیکی به محصولی بسیار با کیفیت می توان رسید.اهمیت این نتیجه گیری آنجا معلوم می شود که در فرمولاسیون محصول مورد بحث ۱۲ساعت زمان وصرف انرژی بالایی نیاز است وهمینطور به دلیل بهبود فوق العاده کیفیت نمودار مصرف قارچ کش تولیدی با این روش کاهش پیدا می کند در نتیجه باعث تسهیل متابولیست قارچ کش مورد بحث در خاک ودر گیاه ودر بدن پستانداران

می شود با توجه به موارد قید شده ما به هدف شیمی سبز نزدیک می شویم.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان و گروه شیمی برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز می‌دارند.

منابع

[1] Matthews, G.A., A History of pestides, 2018.
[2] Ferreira, L.C.; Scavroni, J.; Silva J.R.V.; Cataneo, A.C.; Martins, D.; Boaro C.S.F.; Copper oxychloride fungicide and its effect on growth and oxidative stress of potato plants, *Pestic. Biochem. Physiology.*, **2014**, 112, 63-69
[3] Paradelo, M.; Letzner A.; Arias-Estevez M.; Garrido-Rodriguez B.; Lopez-Periago J.E.; Influence of soluble copper on the electrokinetic properties and transport of copper oxychloride-based fungicide particles, *J. contam. Hydrol.*, **2011**, 126, 37-44

[۴] https://www.ajinomoto-omnichem.com

[5] H.wayne Richardson., Handbook of copper compounds and applications , 1997

[6] مشخصات فیزیکی وشیمیایی کاپر اکسی کلراید SC ازسایت سازمان خواربار جهانی (FAO) http://www.fao.org

Investigating of the possibility of the reducing of copper (II) oxychloride fungicide particle size without using conventional mechanical methods

Massoud Saffari,[1] Zeinab Moradi-shoeili, [1*] Naz Chaibakhsh[1]
[1] Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract*:*

Previous studies have revealed that the excessive use of copper-based fungicides can cause damage for leaves, and the removal of copper from leaves results its accumulation in the soil. Although the permitted amount of copper is essential for metabolic processes in all organisms, excess copper can produce highly toxic and reactive oxygen species (ROS) which ultimately damages proteins, lipids, carbohydrates, and DNA. In industry, various methods have been developed to reduce the particle size of these fungicides to dimensions less than 5 microns, which involves high energy consumption and the use of various mechanical machines. In this study, we aimed to reduce the particle size of the copper oxychloride by changing experimental conditions during synthesis, in order to reduce the particle sizes in copper oxychloride ($3Cu(OH)_2.CuCl_2$) fungicide. It is expected that the reduction of particle size can reduce the amount of copper consumption and, at the same time, increase the effectiveness of this fungicide. This research offers an easy and inexpensive way to produce nanoparticles of about 100 nanometers in size.

Keyword: Copper oxychloride; Fungicide; Synthesis; Particle size

*Corresponding author: zmoradi@guilan.ac.ir

مروری بر تولید مس با روش سازگار با محیط زیست

شهرام ابراهیم‌پور*[۱]، هادی عبداللهی[۱]، وحید اصلانی[۱]، زهرا منافی[۲]

۱- ایران ،تهران ،دانشگاه تهران ،دانشکده مهندسی معدن ، پردیس دانشکده‌های فنی

۲- ایران ،شرکت ملی صنایع مس ایران، امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه

چکیده

امروزه تولید گازهای مضری که آلوده‌کننده محیط زیست در صنایع معدنی می‌باشد، موضوع مورد توجه است. درحالیکه عیار فلزات در سطح جهان روبه کاهش است، اما تقاضا برای استخراج از معادن برای رسیدن به یک زندگی با استانداردهای بالا روبه‌افزایش می‌باشد. لازمه کنار آمدن با این موضوع، نیازمند استخراج از منابع فلزات با عیارهای پایین می‌باشد. با توجه به اینکه کانسنگ‌های مس اکثرا بصورت ترکیبات سولفیدی می‌باشد، جهت استخراج مس، گوگرد همراه مس اکسید شده و به گاز SO_2 در می‌آید. روش مرسوم برای استخراج فلز مس، پیرومتالورژی یا ذوب می‌باشد که به‌دلیل شرایط این فرآیند، باعث تولید گازهای مضر SO_2 در محیط می‌شود. از طرفی با کاهش ذخایر عیار بالای مس، صنایع نیازمند روش‌های جایگزین برای روش‌های مرسوم می‌باشد که تا بتواند از انتشار گازهای آلوده‌کننده جلوگیری کند. روش بیوهیدرومتالورژی روشی سازگار با محیط‌زیست می‌باشد که از میکروارگانیسم‌ها جهت استخراج مس از کانسنگ‌های سولفیدی می‌باشد. باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد و آهن در شرایط دمایی پایین‌تر از روش‌های پیرومتالورژی قادر به استخراج مس می‌باشند که از تولید گازهای SO_2 جلوگیری می‌کنند. تولید سالانه ۴۰۰هزار تن SO_2 از فرآیندهای پیرومتالورژی مس، ضرورت بکارگیری روش‌های جایگزین را آشکار می‌کند. همچنین باتوجه به اینکه روش‌های پیرومتالورژی، جزء روش‌های پرمصرف و نیازمند هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی می‌باشد، روش بیوهیدرومتالورژی روشی کم‌هزینه و مقرون به‌صرفه است و از منابع طبیعی (باکتری) برای انحلال مس استفاده می‌شود. در تحقیق انجام شده، مروری بر هزینه‌های مربوط به دو روش پیرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی در تولید مس و مسایل محیط‌زیستی شده است که در نتیجه با مقایسه این دو روش، روش بیوهیدرومتالورژی روشی سازگار بامحیط‌زیست و اقتصادی می‌باشد.

واژه های کلیدی: *بیوهیدرومتالورژی، گاز SO_2، محیط‌زیست، باکتری*

مقدمه

مس یکی از عناصری می‌باشد که تمایل زیادی به برقراری پیوند با گوگرد دارد و در پوسته‌ی زمین به شکل کانی‌های سولفیدی پدید می‌آیند. بنابراین اکثر کانی‌های مس سولفیدی می‌باشند[۱]. کانی‌های غالب کانسارهای مس، سولفیدی است و نوع کانی‌های موجود در سنگ مس، تعیین کننده روش استحصال از معادن مس می‌باشد. درحال حاضر مس تولیدی در جهان ٪ ۸۰ به‌روش حرارتی (پیرومتالورژی) و ٪۲۰ با روش غیرحرارتی (هیدرومتالورژی) تولید می‌شود. استحصال مس از کنسانتره با استفاده از روش‌های رایج پیرومتالورژی، مصرف انرژی بالا و آلودگی زیاد محیط‌زیست توسط گاز SO_2 را به‌همراه دارد. تولید سالانه ۴۰۰هزار تن SO_2 در جریان فرایند استحصال مس به روش حرارتی و سهمی که SO_2 وارد شده به فضا در آلودگی محیط زیست ایفا می‌کند، ضرورت بکارگیری روش‌های سازگار با محیط‌زیست را بیشتر آشکار می‌کند[۲]. همچنین روش‌هایی که در رابطه با استخراج فلزات پیشنهاد می‌شود، با توجه به ترکیب کانسنگ و محل قرارگیری آن می‌باشد. روش‌های استخراجی هیدرومتالورژی، معمولا برای دخایر کم-

* نویسنده مسئول : shahram.ebrahimpour@ut.ac.ir

عیار شناخته شده است. بنابراین هیدرومتالورژی فرآیندی است که بسیاری از زمینه‌های استخراج فلزات را از جنبه‌های اقتصادی و انتخابی (به دلیل کاهش ذخایر) شامل می‌شود[۳]. در سال ۱۹۶۰، نقش میکروارگانیسم‌ها در ارتباط با روش‌های هیدرومتالورژی، شناسایی شد و بطور گسترده جهت استخراج مس و بعدها برای استخراج کانسنگ‌های کم‌عیار طلا و اورانیوم مورد استفاده قرار گرفت[۴].

بیولیچینگ روشی طبیعی است که از تاثیرات نامطلوب آن ایجاد زهاب‌های اسیدی در اثر تغییرات آب‌وهوایی آهسته‌ی کانی‌های سولفیدی ایجاد می‌شود و در معادن قابل مشاهده است. با این حال در معدن ریوتینهو اسپانیا، این پدیده بعنوان ذخیره‌ای برای بازیابی مس از محلول آبی می‌باشد[۵]

باکتری‌های بیولیچینگ انرژی خود را از اکسیداسیون یون-های آهن، اکسیداسیون گوگرد و تثبیت کربن‌دی‌اکسید بدست می‌آورند. انحلال میکروبی یک واکنش الکتروشیمیایی است. مکانیزم غالب انحلال شیمیایی است و باکتری‌ها نقش کاتالیزور را دارند.

میکروارگانیسم‌ها با مکانیزم اکسایش، ترکیبات فلزی کانی-ها را به سولفات‌های فلزی محلول تبدیل می‌کنند. این واکنش‌ها می‌تواند بصورت مستقیم و غیرمستقیم باشند. در انحلال مستقیم، کانی سولفیدی با تماس فیزیکی بین باکتری و کانی و همچنین وجود آنزیم‌ها یا بیوکاتالیست‌های حدواسط موجب انحلال می-شود که در واکنش(۱) نشان داده شده است. در فرایند اکسیداسیون غیرمستقیم باکتریایی، یون فرو (Fe^{+2}) به آهن فریک (Fe^{+3}) اکسید شده و یون‌های آهن فریک به عنوان عامل اکسیدکننده، موادمعدنی سولفیدی را اکسید می‌نماید. لذا در اکسیداسیون غیرمستقیم ابتدا عامل اکسیدکنندگی ماده-معدنی توسط باکتری تولید شده و سپس یون حاصله، ترکیب معدنی مورد نظر را اکسید می‌نماید. به طورکلی رابطه لیچینگ غیرمستقیم باکتریایی به صورت واکنش(۲) می‌باشد[۶].

$$MeS + 2O_2 \xrightarrow{Bacteria} MeSO_4 \qquad (۱)$$

$$MeS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow MeSO_4 + S + 2FeSO_4 \qquad (۲)$$

ساده‌ترین و ابتدایی‌ترین شکل موجودات زنده، باکتری می‌باشد که از نظر تعداد فراوان‌ترین موجودات زنده‌ای هستند که در تمام نقاط زمین یافت می‌شوند. رایج‌ترین تقسیم‌بندی در مورد باکتری‌های مورد استفاده در صنایع‌معدنی بر اساس مقاومت حرارتی باکتری است و بر این اساس به سه گروه مزوفیل، ترموفیل معتدل و ترموفیل مطلق تقسیم‌بندی می‌شوند. روش‌های عملیاتی در (بیو)هیدرمتالورژی شامل فرآیندهای، (بیو)هیپ‌لیچینگ و (بیو)لیچینگ همزنی می‌باشد و در استخراج مس استفاده می‌شود. نوع انتخاب روش عملیاتی بستگی به عیار مس موجود در کانسنگ دارد.[۷]

مسائل مربوط به هزینه‌ها و تاثیرات محیط‌زیستی دو روش بیوهیدرومتالورژی و پیرومتالورژی در این پژوهش مورد مقایسه قرار گرفته است.

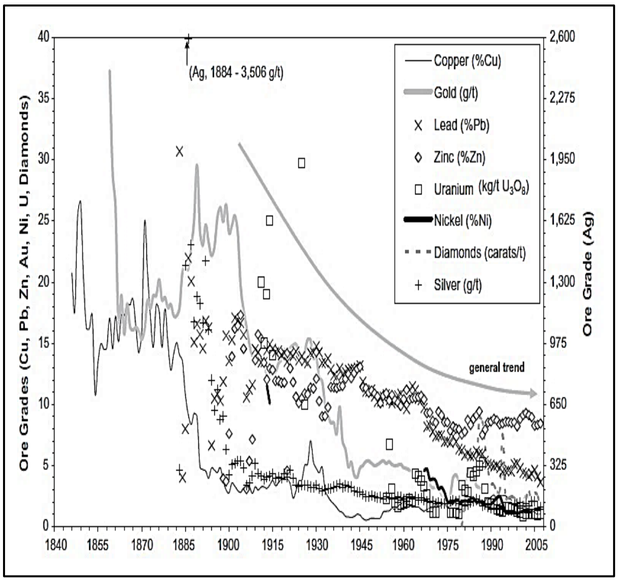
در عمل ذخائر فلزات بطور مداوم تغییر می‌کند که منعکس-کننده تغییر در قیمت جهانی فلزات است. با استفاده از تکنولوژی‌های توسعه یافته می‌توان تولید فلزات از منابع موجود را افزایش داد. اگر قیمت‌های جهانی فلزات افزایش یابد و یا تکنولوژی‌های جدید توسعه یابد، بطوریکه عیار اقتصادی برداشت از منابع (عیارحد) کاهش یابد، ذخائر جهانی فلزات از منابع موجود بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد. با این‌حال عیار کانی‌های فلزی درسطح جهان، در معادن مورد بهره‌برداری درحال نزول می‌باشد.

جدول۱، عیار اقتصادی (عیارحد) استخراج کانی‌های معدنی و ذخائر بعضی‌از فلزات رایج و مدت زمان (سال) باقیمانده ذخائر معادن برحسب نرخ‌مصرفی فعلی، براساس داده‌های گزارش‌شده توسط سازمان زمین‌شناسی ایالت متحده را نشان می‌دهد. نمودار شکل۱، نشان می‌دهد که بطورکلی عیار فلزات گران‌بها و پایه در استرالیا با گذشت زمان کاهش یافته‌است. علاوه براین بسیاری از این ذخائر جدید، نیاز به عملیات بهتر خردایش جهت رسیدن به درجه‌آزادی مناسب دارند. هردوی این مسائل چه باهم یا جدا ازهم، پیامدهای قابل‌توجهی برای تولید فلز اولیه

دربرخواهد داشت. بنابراین نیازمند انتخاب روشی مناسب برای استخراج فلزات است[۸]

فلز	عیار حد (٪)	منابع (میلیون برتن)	تولیدسال۲۰۰۶ (میلیون برتن)	عمر معدن (سال)
آهن/فولاد	۳۰-۶۰	۷۹۰۰۰	۸۵۸	۹۲
آلومینیوم	۲۷-۲۹	۴۶۷۵	۳۳	۱۴۲
مس	۰/۵-۲	۴۸۰	۱۵/۳	۳۱
سرب	۵-۱۰	۶۷	۳/۴	۲۰
روی	۱۰-۳۰	۲۲۰	۱۰	۲۲
نیکل	۱/۵-۳	۶۴	۱/۶	۴۰

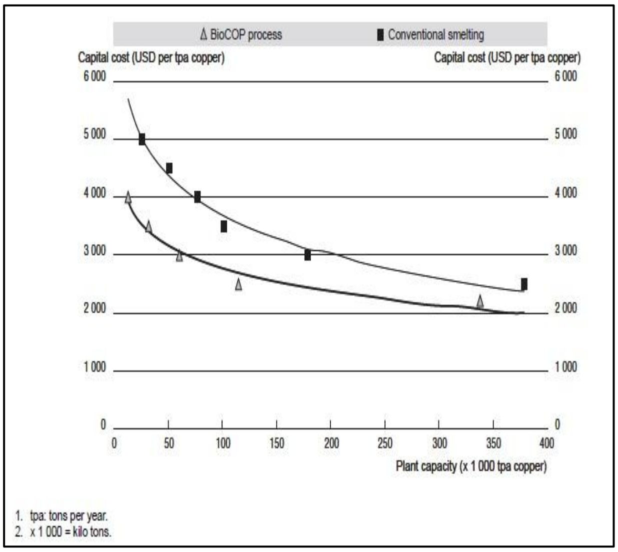
جدول۱-عیار اقتصادی، منابع، نرخ تولید و ذخایر فلزات[۸]



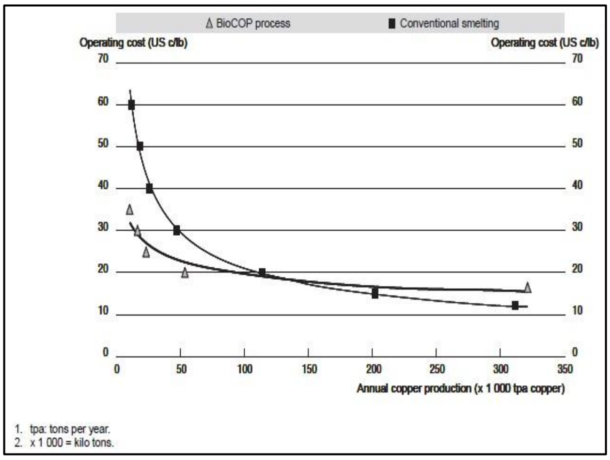
شکل۱- کاهش عیار کانی‌ها در طول تاریخ[۸]

باتوجه به‌اینکه هزینه هر سال تولید هر تن مس رقمی در حدود ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ دلار می‌باشد[۹]، هزینه‌های عملیاتی بایولیچینگ یا لیچینگ با اسید معمولی با روش هیپ، بین ۰/۳۴ تا ۶۰ دلار می‌باشد. برای مثال، معدن رادومیروتومیک در شیلی که توسط شرکت کودلکو اداره می‌شود، بزرگترین فعالیت‌های معدنی در دنیا با عملیات‌های هیپ‌لیچینگ بر روی کانی‌های اکسیدی انجام می‌دهد. این معدن در سال ۱۹۹۸ با هزینه ۶۴۱ میلیون دلار با ظرفیت سالانه ۱۵۰هزار تن مس شروع به‌کار کرده است. هزینه‌های سرمایه‌گذاری ۰/۰۸ دلار بر پوند مس و هزینه-های عملیاتی، ۰/۳۴ دلار بر پوند مس، تخمین زده شده بود[۵].

همانطور که گفته شده، روش بیولیچیتگ از لحاظ هزینه با روش ذوب کانی‌های سولفیدی قابل رقابت است. برای مثال استخراج مس از کنسانتره مس برای کارخانه‌ای با تولید سالانه کمتر از ۱۵۰ هزار تن، از لحاظ هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی، اقتصادی‌تر از روش ذوب می‌باشد. شکل‌های ۲و۳ هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی برای دو روش بیوهیدرومتالورژی و پیرومتالورژی در استخراج مس را نشان می‌دهد[۱۰].



شکل۲- مقایسه هزینه‌های سرمایه‌گذاری روش پیرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی[۱۰]



شکل۳- مقایسه هزینه‌های عملیاتی روش پیرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی[۱۰]

در رابطه با آلودگی حاصل از روش‌های مرسوم تولید، ذوب مس جزء صنایعی می‌باشد که سهم قابل توجهی در تولید گاز SO_2 دارا می‌باشد. جدول۲[۱۱].

جدول۲- سهم صنایع مختلف در تولید SO_2. [۱۱]

عوامل تولید گاز SO_2	SO_2 (%)
دیگ‌های بخار	۸
نیروگاه‌های تولید برق	۶۹
ذوب مس	۸
پالایش نفت	۵
حمل و نقل	۵
واحد های مسکونی، تجاری و سازمانی	۵

از آلودگی‌های حاصل از انتشار گاز SO_2، در روش پیرومتالوری، می‌توان به ترکیبات ثانویه‌ای که این گاز در اتمسفر تبدیل می‌شود اشاره کرد. سولفات آئروسل و سولفوریک اسید، ترکیبات ثانویه حاصل از واکنش این گاز با اتمسفر می‌باشد. سولفات آئروسل طول عمر بیشتری نسبت به SO_2 دارد و در محدوده گسترده‌ای (بیش‌از ۱۰۰ کیلومتر) در نزدیک‌ترین لایه جو (تروپوسفر) قرار می‌گیرد. این ماده تاثیرات قابل توجهی بر روی آب‌وهوا دارد و بطور مستقیم سیستم تعادلات انرژی سطح زمین و اتمسفر و همچنین ترکیب ابرها را دچار اختلال می‌کند. ترکیب دیگر نیز (اسید سولفوریک) در اتمسفر، بصورت باران‌های اسیدی می‌بارد. بارش باران اسیدی موجب آسیب رساندن به لایه بیوسفر (زیست کره) و محدوده‌ی گسترده‌ای از گیاهان و حیوانات را تحت تاثیر قرار می‌دهد[۱۲].

صنایع معدنی و متالورژی از لحاظ مصرف انرژی و محیط-زیستی با مشکلاتی مواجه می‌باشد که برخی از این مشکلات با استفاده از انحلال باکتری‌ها قابل حل می‌باشد. یکی از این مشکلات کاهش منابع غنی و افزایش تقاضا به‌دلیل افزایش جمعیت می‌باشد که موجب روی آوردن معدن‌کاران به منابع فقیر شده‌است. استخراج این منابع با روش‌های کنونی مقرون به-صرفه نیست. همچنین روش‌های مرسوم سهم قابل توجهی در آلودگی محیط‌زیست دارند و علاوه بر هزینه‌های سرمایه‌گذاری این روش‌ها، هزینه‌های جلوگیری از آلودگی را شامل می‌شوند. روش‌های پیرومتالورژی در دما و روش‌های بالا انجام می‌شود، درحالیکه روش‌های باکتریایی در دما و فشار محیط، روشی مناسب است و برای کشوهای درحال توسعه، به‌دلیل سادگی فرآیند، روش پرکاربرد می‌تواند باشد. باتوجه به‌اینکه بخش عمده انرژی مصرفی جوامع بشری از منابع زغالسنگ و نفت می-باشد و قوانین زیست‌محیطی در مورد کیفیت این سوخت‌ها، مقررات سختی را به اجرا می‌گذارند و حذف مقدار گوگرد این سوخت‌ها مورد اهمیت است، با استفاده از باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد، می‌توان در حذف این عنصر آلوده‌کننده و همچنین در حذف عناصر سنگین و سمی خاکها و پساب‌های صنعتی استفاده کرد[۱۳, ۱۴].

در رابطه با طرح‌های توسعه‌ای که برای روش‌های مختلف استخراج فلزات مطرح است، روش پیرومتالورژی به‌دلیل هزینه-های سرمایه‌گذاری بالا می‌باشد، بنابراین روش (بیو)هیدرومتالورژی از لحاظ اقتصادی، روشی مناسبی جهت برنامه‌های توسعه‌ای می‌باشد[۹].

اگرچه روش بیوهیدرومتالورژی در تولید مس، دارای مزایا می‌باشد ولی این روش با محدودیت‌هایی روبه است. به‌دلیل هزینه‌های بالای کسب مجوز برای راه‌اندازی تکنولوژی‌های جدید، ریسک مربوط به انتخاب تکنولوژی‌های جدید را بالا می‌باشد و روش بیوهیدرومتالورژی جزء روش‌های نو می‌باشد و به‌طور کلی آشنایی با این فناوری کم است و هنوز نکات مبهمی در خصوص این فرایند وجود دارد و در نتیجه صنعت هنوز به فرایندهای زیستی اعتماد کامل ندارد[۹]. باکتری‌های اکسیدکننده گوگرد باعث تولید اسیدسولفوریک که باعث اسیدی شدن آب‌های سطحی و خسارت به محیط می‌شود. ضمنا تجهیزات مورد استفاده باید نسبت به محیط اسیدی مقاوم باشند، پس باید طراحی به دقت انجام شود که هزینه‌های مربوط به فرآیند را افزایش می‌دهد[۱۵].

نتیجه‌گیری

با افزایش جمعیت، نیاز به تقاضا برای رفع نیازها زیاد شده است. این وضعیت درحالی است که منابعی که تامین کننده این نیازها می‌باشد با چالش کاهش منابع روبه‌رو است. فلز مس جز عناصری است که تامین کننده اصلی‌ترین و پایه‌ترین ملزومات در زندگی بشر می‌باشد. جهت تولید مس با خلوص بالا فعالین عرصه صنعت و معدن مجبور می‌باشند که از منابع معدنی با عیار پایین جهت تولید مس استفاده کنند که باتوجه به تکنولوژی‌های تولید این فلز با مشکل آلودگی مواجه می‌شوند. ذوب مس که اصلی‌ترین روش برای تولید این فلز می‌باشد با تولید زیادی از گاز SO_2 همراه است. این چالش معدنکاران بر آن داشته است که از روش سازگار با محیط‌زیست یعنی روش‌های بیوتکنولوژی و استفاده از باکتری جهت تولید استفاده کنند. اگر مقایسه‌ای برای این دو روش داشته باشیم، روش‌های بیوتکنولوژی، بسیار مناسب برای جلوگیری از تولید گاز SO_2 می‌باشد. با این روش می‌توان از وقوع آسب‌های زیان‌بار بر محیط‌زیست جلوگیری شود که اگر این اتفاق صورت نگیرد، جهت حذف آلاینده‌های ناشی از گاز SO_2 باید هزینه‌های بالایی جهت این کار پرداخت شود. در نتیجه با روش‌های بیوتکنولوژی نه تنها از تولید آلاینده‌ها جلوگیری می‌شود بلکه از پرداخت هزینه‌هایی که جهت حذف آلاینده انجام می‌شود، جلوگیری می‌شود. در کنار مسائل محیطزیستی، هزینه‌های راه-اندازی و تولید فلز مس جز فرآیندهایی می‌باشد که نیازمند هزینه‌های سرمایه‌گذاریی و عملیاتی می‌باشد. همانطور که می-دانیم مباحث اقتصادی اصلی‌ترین نقش در راه‌اندازی یک فرآیند را دارا می‌باشد. در رابطه با این موضوع، فعالین مربوط به این حوزه، نشان داده‌اند که استفاده از روش بیوتکنولوژی می-تواند هزینه‌های مربوط به تولید را پایین بیاورد.

بنابراین باتوجه به مطالعات موجود می‌توان روش بیوتکنولوژی جایگزینی برای روش‌های آلودکننده دانست.

منابع

[1] R. Souza, C. Queiroz, J. Brant, and E. J. M. E. Brocchi, "Pyrometallurgical processing of a low copper content concentrate based on a thermodynamic assessment," vol...۲۰۱۹ .130, pp. 156-164, .

[۲] اعتمادی فر، نرگس؛ دبیریان، سارا؛ شینی، دشتگل. بررسی و مقایسه روشهای نوین و سازگار با محیط زیست استخراج مس از کانسنگ، اولین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، ۱۳۸۵.

[3] N. Sabba and D. J. D. Akretche, "Use of membranes in copper hydrometallurgy," vol. . ۲۰۰۶193, no. 1-3, pp. 422-425, .

[4] F. J. H. Habashi, "A short history of hydrometallurgy," vol. . ۲۰۰۵ 79, no. 1-2, pp. 15-22.

[5] www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2004/05/producing_copper_natures_way_bioleaching.html.

[6] H. L. J. H. Ehrlich, "Past, present and future of biohydrometallurgy," vol. . ۲۰۰۱ .59, no. 2-3, pp. 127-134.

[۷] موسوی، سیدمحمد؛ یغمایی، سهیلا؛ حسینی، سید ابوالفضل. بیوهیدرومتالورژی: انتخابی برتر دراقتصاد و تکنولوژی، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۳.

[8] T. Norgate and S. J. M. E. Jahanshahi, "Low grade ores–smelt, leach or concentrate?," vol. ..۲۰۱۰ 23, no. 2, pp. 65-73,.

[9] D. J. H. Dreisinger, "Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and

chemical extraction of copper," vol..۲۰۰ .83, no. 1-4, pp. 10-20, 2006.
[10] C. A. Hansen, "The application of biotechnology to industrial sustainability," 2001.
[11] L. K. Wang, N. C. Pereira, Y.-T. Hung, and L. K. Wang, *Advanced air and noise pollution control*. Springer, 2005.
[12] H. Salmabadi and M. J. A. P. R. Saeedi, "Determination of the transport routes of and the areas potentially affected by SO2 emanating from Khatoonabad Copper Smelter (KCS), Kerman province, Iran using HYSPLIT," vol.۲۰۱۹ .10, no. 1, pp. 321-333,.
[13] N. Gupta, P. Roychoudhury, J. J. A. m. Deb, and biotechnology, "Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges," vol.۲۰۰۵ .66, no. 4, pp. 356-366.
[14] S. Roy and M. J. I. R. J. o. E. S. Roy, "Bioleaching of Heavy Metals by Sulfur Oxidizing Bacteria: A Review," vol.۲۰۱۵ .4, no. 9, pp. 75-79.
[۱۵] تورانی، شیوا؛ روغنیان، رسول؛ حسن شاهیان، مهدی؛ امتیازی، گیتی؛ ناصح، رضا. بررسی اثرات زیست محیطی زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه بر روی جمعیت باکتری های اکسیدکننده آهن و گوگرد، دومین کنفرانس بین‌المللی توسعه پایدار، راهکارها و چالش‌ها، ۱۳۹۳.

A review of the production of copper with an environmentally friendly method

Shahram Ebrahimpour[a]*, Hadi Abdollahi[a], Vahid Aslani[a], Zahra Manafi[b]

[a] *M.Sc stuudent of mineral processing, College of Engineering, University of Tehran*

[b] *Sarcheshmeh Copper Complex, National Iranian Copper Industry Company, Iran*

Abstract:

Today, the production of harmful gases that pollute the environment in the mining industry, is taken into consideration. While metal grades are declining globally, demand for mines to grow up to a higher standard is rising. To solve this problem, it is necessary to extract resources from low-grade metals. Due to the fact that copper ores are often sulfide compounds, to extract copper, sulfur with copper, oxidized into SO_2 gas. The conventional method for extraction of copper, pyrometallurgical or melting metals, due to the conditions of this process, is to produce SO_2 harmful emissions in the environment. On the other hand, with the reduction of high-grade copper reserves, industries need alternative methods for conventional methods that prevent pollutant emissions. Biohydrometallurgy is an environmentally friendly method used by microorganisms to extract copper from sulfide ores. Sulfur and iron oxidizing bacteria are able to extract copper in a lower temperature than pyrometallurgical methods, which prevents the production of SO_2 gas. The annual production of 400,000 metric tons of SO_2 from copper pyrometallurgy reveals the need for alternative methods. Also, considering that pyrometallurgy methods are one of the most expensive methods and require capital and operation costs, the biohydrometallurgy method is a cost-effective and cost-effective method and uses natural resources (bacteria) to dissolve copper. In the study, the costs of pyrometallurgy and biohydrometallurgy in the production of copper and environmental issues have been compared, which is the result of the biohydrometallurgy approach as an environmentally friendly and economical method.

Keywords: biohydrometallurgy; SO_2 gas; the environment; Bacteria.

*corresponding author : shahram.ebrahimpour@ut.ac.ir

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

یک روش آسان و کارآمد برای سنتز ایمیدازول های ۲و۴و۵-سه استخلافی به عنوان عوامل بالقوه دارویی

مهلا عبدالله زاده*، سمیه بهروز

ایران ،شیراز ،دانشگاه صنعتی شیراز ،دانشکده شیمی ، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دارویی

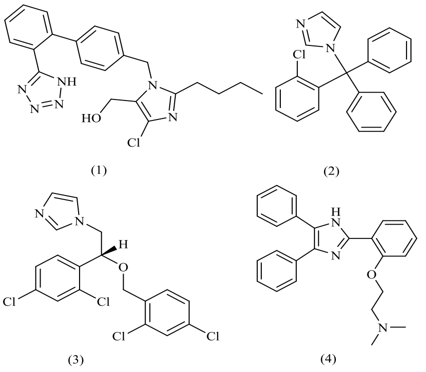
چکیده

با توجه به اهمیت ایمیدازول ها و مشتقات آن ها و کاربرد آنها در صنعت پزشکی و دارویی، همواره تلاش های بسیاری برای سنتز مشتقات جدید ایمیدازول و یا ارائه روش های بهبود یافته برای سنتز این دسته از ترکیبات هتروسیکلی مهم با حداقل معایب در حال انجام است. در این خصوص، با استفاده از واکنش های سه جزئی یک سری از مشتقات ۲و۴و۵-سه استخلافی ایمیدازول با استفاده از یک روش نوین سنتز شد. این واکنش سه جزئی شامل بنزیل، آلدهید، اوره، کاتالیزور تری فنیل فسفین در حلال اتیلن گلیکول می باشد. علاوه بر آن برای سنتز تعدادی از محصولات، از آلدهیدهای غیر تجاری استفاده شد. بنابراین یک سری از مشتقات سنتز شده با این روش نوین، محصولات جدید هستند و احتمالا دارای خواص بالقوه درمانی می باشند .

واژه های کلیدی: *مشتقات ۲و۴و۵-سه استخلافی ایمیدازول*، تری فنیل فسفین، واکنش‌های چند جزئی، تابش فراصوت.

مقدمه

ایمیدازول، یک حلقه هتروسیکل پنج عضوی شامل سه اتم کربن و دو اتم نیتروژن در موقعیت های ۱ و۳ است که در بسیاری از ترکیبات طبیعی و ترکیبات فعال بیولوژیکی یافت می شود[۱]. ایمیدازول در ساختار بسیاری از ترکیبات مهم بیولوژیکی بدن مانند هیستیدین، هیستامین و همچنین تعدادی از ترکیبات فعال دارویی یافت می شود[۲]. از جمله بعضی از داروهایی که دارای هسته ایمیدازولی می باشد، لوزارتان(**1**) دارای خاصیت ضد فشارخون،کلوتریمازول(**2**) و مایکونازول(**3**) دارای خاصیت ضد قارچ و تریفناگرل(**4**) دارای خاصیت ضد انعقاد خون می باشند[۳-۴](شکل ۱).



شکل ۱: ساختار تعدادی از داروهای ایمیدازولی

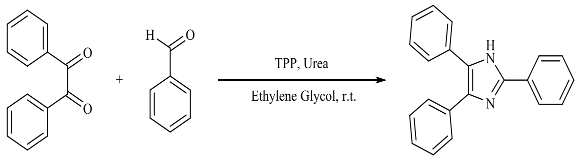
*نویسنده مسئول : Mahla.Abdollahzadeh@sutech.ac.ir

توسعه اخیر شیمی سبز، استفاده از ایمیدازول را به عنوان مایعات یونی گسترش می دهد و امروزه مایعات یونی متعددی بر پایه ایمیدازول سنتز و معرفی شده اند[۵]. حلقه ی ایمیدازول با برقراری پیوند هیدروژنی می تواند ساختار بسپاری تشکیل دهد که همین امر منجر به دمای جوش بسیار بالاتر آن نسبت به ترکیب هتروسیکل مشابه خود مانند پیرول می شود[۶]. ایمیدازول ها در ترکیبات پلیمری[۷]، مواد دارای خاصیت فلورسانس[۸]، لیگاندهای کوردینه شونده به فلزات[۹] و حتی حلال های یونی[۱۰] یافت می شوند

در میان مشتقات متفاوت ایمیدازول، ایمیدازول های ۲و۴و۵-سه استخلافی از اهمیت بالایی برخوردارند. این ترکیبات دارای فعالیت دارویی متنوعی از جمله ضدباکتری[۱۱]، ضد تومور[۱۲] ، ضدالتهاب[۱۳] و ... را دارا می باشند.

امروزه شیمیدانان در تلاشند که ساده ترین و کم هزینه ترین روش سنتزی را در تهیه ترکیبات بکار گیرند. یکی از این روش ها، واکنش های چند جزئی می باشد که با توجه به بهره وری بالا، سادگی و همگرایی شان به عنوان یکی از بهترین ابزارهای شیمی تلفیقی شناخته شده اند. واکنش های چندجزئی (MCRs) به آن دسته از تبدیلات شیمیایی اطلاق می شود که در آن به منظور تولید محصول نهایی، بیش از دو ماده ی آغازگر در ظرف وارد واکنش شده و تنها طی یک مرحله و بدون جداسازی و خالص سازی حدواسط، محصول نهایی تشکیل می شود[۱۴].

امواج فراصوت می تواند به عنوان یک منبع انرژی جایگزین برای واکنش های آلی که معمولا توسط حرارت انجام می شوند ،استفاده شود. این روش سرعت واکنش را در مقایسه با واکنش با شرایط معمولی افزایش می دهد استفاده از امواج اولتراسونیک به دلیل آسان، بی خطر و مقرون به صرفه بودن بسیار مورد توجه واقع شده است[۱۵]. در این روش امواج صوتی با فرکانس بالا در محلول حباب های ریز فراوانی را ایجاد میکنند که ترکیدن این حباب ها دما و فشار را بطور لحظه ای تا ۵۰۰۰درجه سانتیگراد و ۵۰۰ اتمسفر بالا میبرد. به وجود آمدن این شرایط در محیط مایع، توده ذرات معلق در محلول را به ذرات ریزتر تبدیل میکند و به این صورت باعث افزایش برخورد ذرات و افزایش قابل توجه سرعت واکنش می شود.



شکل۲: طرح کلی واکنش

بخش تجربی

روش کلی برای سنتز مشتقات ۲و۴و۵-سه استخلافی ایمیدازول: به یک بشر، مخلوطی از ۵میلی مول آلدهید، ۵ میلی مول بنزیل، ۱۵ میلی مول اوره، ۰/۵ میلی مول تری فنیل فسفین اضافه شد. ۱۵ میلی لیتر حلال اتیلن گلیکول به آن افزوده شد. مخلوط واکنش در دستگاه فراصوت با قدرت ۷۰ وات قرار داده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از دستگاه SILG/UV 254 و صفحات آغشته به سیلیکا ژل کنترل شد. پس از کامل شدن واکنش، حلال واکنش با استفاده از تقطیر در خلأ از محیط واکنش جدا شد. رسوب حاصل از واکنش طی دو مرحله تبلور مجدد ابتدا با استفاده ازنسبت های مشخصی از n-هگزان و اتیل استات و در مرحله بعد، با استفاده از اتانول خالص سازی شد. برای شناسایی محصول خالص شده از طیف مادون قرمز با استفاده از دستگاه Shimadzu FT-IR-8300 و طیف مغناطیسی هسته هیدروژن با استفاده از دستگاهBruker Avance-DPX- 250/400 و همچنین گرفتن نقطه ذوب ترکیب با استفاده از دستگاه Barnstead Electro thermal 9300 استفاده شد.

نتایج و بحث

به منظور بهینه سازی شرایط واکنش، عوامل مختلفی مورد بررسی قرار گرفت و واکنش بنزیل و بنزآلدهید، در حضور کاتالیزور کارآمد تری فنیل فسفین انتخاب شد. مخلوطی از نسبت های برابر بنزآلدهید و بنزیل در حضور کاتالیزور، جهت بهینه سازی شرایط واکنش مورد استفاده قرار گرفت .چندین

حلال مورد مقایسه قرار گرفت که بهترین بازده واکنش مربوط به حلال اتیلن گلیکول مشاهده شد. در ادامه بهینه سازی از بین چند منبع آمونیاک، اوره بهترین بازده را برای واکنش ایجاد کرد. پس از بررسی تأثیر عوامل مختلف، استفاده از حلال اتیلن گلیکول و اوره به عنوان منبع آمونیاک، تحت امواج فراصوت، به عنوان شرایط بهینه برگزیده شد.

در این پژوهش از امواج فراصوت استفاده شد. مزیت این روش، نسبت به شرایط بازروانی، حرارت و یا سایر شرایط معمول، افزایش چشم گیر سرعت واکنش و کاهش قابل توجه زمان آن، افزایش بازده واکنش، کاهش میزان واکنش های جانبی و انجام واکنش در دمای محیط می باشد. دستگاه تابش فراصوت با انتشار تابش های صوتی با فرکانس بالا منجر به ایجاد

جدول ۱ – بهینه سازی شرایط واکنش

ردیف	حلال	منبع آمونیاک	دما	زمان	بازده (٪)
۱	پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰	آمونیوم استات	بازروانی	۶ ساعت	۶۰
۲	پلی‌اتیلن گلیکول ۴۰۰	آمونیوم استات	تابش فراصوت	۴۵ دقیقه	۷۰
۳	اتیلن گلیکول	آمونیوم استات	بازروانی	۴ ساعت	۷۹
۴	اتیلن گلیکول	آمونیوم استات	تابش فراصوت	۱۵ دقیقه	۸۳
۵	اتانول	آمونیوم استات	تابش فراصوت	۴۵ دقیقه	۵۹
۶	پروپانول	آمونیوم استات	تابش فراصوت	۴۰ دقیقه	۶۶
۷	آب	آمونیوم استات	تابش فراصوت	۱ ساعت	۰
۸	بدون حلال	آمونیوم استات	۱۲۰°C	۳ ساعت	۰
۹	اتیلن گلیکول	آمونیوم کلرید	تابش فراصوت	۱ ساعت	۴۹
۱۰	اتیلن گلیکول	گوانیدین	تابش فراصوت	۱۰ دقیقه	۱۰
۱۱	اتیلن گلیکول	اوره	تابش فراصوت	۸ دقیقه	۹۵

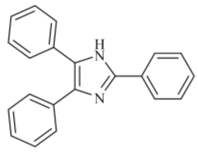
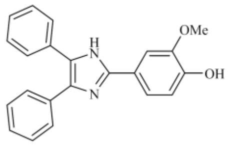
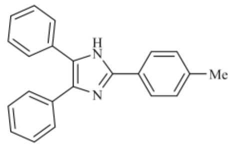
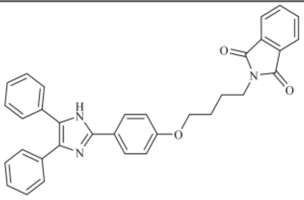
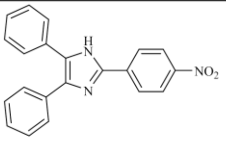
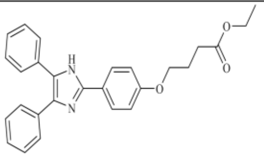
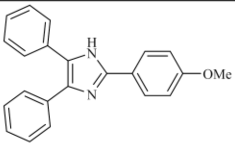
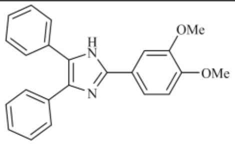
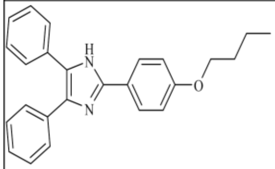
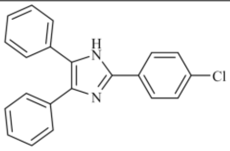
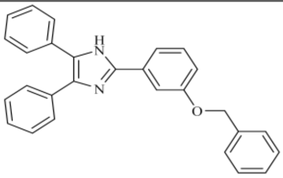
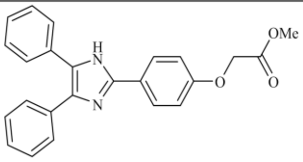
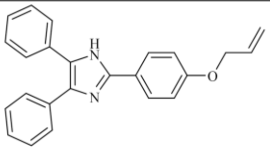
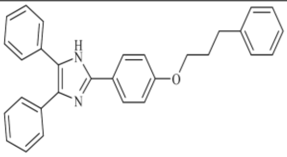
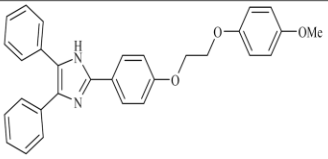
شرایط بهینه واکنش: حلال اتیلن گلیکول، اوره به عنوان منبع آمونیاک، استفاده از تابش‌های فراصوت

با استفاده از شرایط بهینه شده تعدادی مشتق ۲و۴و۵- سه استخلافی ایمیدازول سنتز شد که بازده آن ها در بازه ۸۰-۹۵ درصد به دست آمد (جدول۲). استفاده از کاتالیزور کارآمد و در دسترس تری فنیل فسفین باعث کاهش قابل توجه زمان واکنش شد. مشتقات مختلف پس از خالص سازی با استفاده از روش های IR و NMR شناسایی شد. این مشتقات دارای خواص بالقوه دارویی به خصوص خاصیت ضدقارچی می باشند.

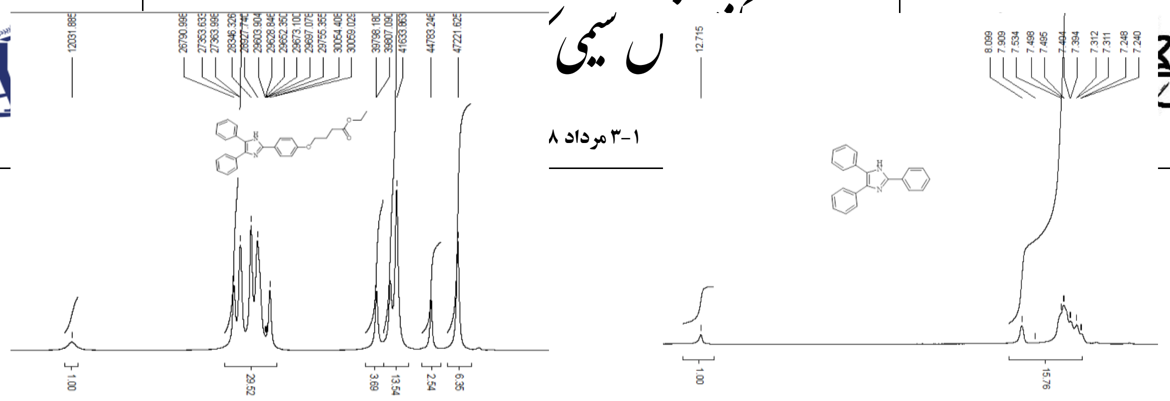
حباب هایی در ظرف واکنش می شود که ترکیدن این حباب ها باعث افزایش لحظه ای دما و فشاد تا حد زیادی می شود. این دما و فشار ایجاد شده باعث انجام هرچه سریع تر واکنش در زمان کوتاهی خواهد شد.

تری فنیل فسفین، کاتالیزور محبوب و در دسترسی است که در این واکنش ها در مقادیر کم وناچیز منجر به پیشرفت هرچه سریع تر واکنش هم در شرایط بازروانی و هم تحت تاثیر تابش های فراصوت شد.

جدول ۲ – مشتقات مختلف ۲و۴و۵-سه استخلافی ایمیدازول

 95%	 84%	 95%	 94%
 95%	 93%	 88%	 84%
 96%	 96%	 86%	 89%
	 82%	 92%	 95%

در ادامه دو نمونه از طیف مغناطیسی هسته هیدروژن (NMR) از ترکیبات جدول۲ ارائه شده است که پیک ها، شکافتگی و ثابت کوپلاژ آن ها آورده شده است. پیک هیدروژن متصل به نیتروژن حلقه ایمیدازول در ناحیه ۱۱-۱۲ ظاهر می شود. هیدروژن های مربوط به استخلاف های آروماتیک حلقه ایمیدازول در ناحیه ۷-۸ و هیدوژن های استخلاف های آلیفاتیک در ناحیه ۳-۴ ظاهر می شوند.



شکل۳: نمونه هایی از طیف NMR مشتقات ایمیدازول

نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک روش جدید و بسیار کارآمد برای سنتز یک سری از مشتقات ۲و۴و۵-سه استخلافی ایمیدازول از واکنش سه جزئی تراکم آلدهیدها، بنزیل و اوره به عنوان منبع آمونیاک در حضور حلال سازگار با محیط اتیلن گلیکول و کاتالیز شده از طریق کاتالیزور بسیار کارآمد و دردسترس تری فنیل فسفین تحت تاثیر امواج فراصوت استفاده شد. از مزیت های این روش می توان به بازده بالا، کاهش واکنش های جانبی، زمان کمتر نسبت به سایر شرایط و سهولت خالص سازی محصول واکنش اشاره کرد. تابش های فراصوت علاوه بر بهره وری و سادگی، یک روش بسیار سریع، سبز و کم هزینه برای سنتز این مشتقات فراهم می کند. علاوه بر آن برای سنتز تعدادی از محصولات، از آلدهیدهای غیر تجاری استفاده شد. بنابراین یک سری از مشتقات سنتز شده با این روش نوین، محصولات جدید هستند و احتمالا دارای خواص بالقوه درمانی می باشند .

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شیراز صمیمانه تشکر می نمایند.

منابع

[1] Zhou, C.H.; Liu, Z.C.; Xie, R.G.; Zhao, J., Novel bis-hydroxymethylation of imidazole and 2-methylimidazole, Chin. Chem. Lett. **1997**, 8: 21-24.

[2] Laufer, S.A.; Zimmermann, W.; Ruff, K.J., Tetrasubstituted Imidazole Inhibitors of Cytokine Release: Probing Substituents in the N-1 Position, J. Med. Chem. **2004**, 47: 6311-6325.

[3] Rahman, M.; Bagdi, A.K.; Kundu, D.; Majee, A.; Harja A., witterionic- Type Molten Salt- Catalyzed Multicomponent Reactions: One- Pot Synthesis of Substituted Imidazoles Under Solvent- Free Conditions. **2012**, 49: 1224-1228.

[4] Mason, J.L.; Murry, B.A.; Olcott, M.; Sheets, J.J.; Imidazole antimycotics: Inhibitors of steroid aromatase, Bio. Pharm. **1985**, 34: 1087-1092.

[5] Dupont, J.; Souza, R.F.; Suarez P., Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, Chem. Rev. **2002**, 102: 3667-3692.

[6] Hauck, M.; Imwinkelried, R.; Kohr, J.; Rotten, C.; Stucky, G., Novel Syntheses of 2-Butyl-5-chloro-3H-imidazole-4-carbaldehyde: A Key Intermediate for the Synthesis of the Angiotensin II Antagonist Losartan, J. Org. Chem. **1999**, 64, 8084-8089.

[7] Yamamoto, T.; Uemura, T.; Tanimoto, A.; Sasaki, S., Synthesis and Chemical Properties of π-Conjugated Poly(imidazole-2,5-diyl), Macromolecules. **2003**, 36: 1047-1053.

[8] Fang. Z.; Wang. S.; Zhao. L.; Ren. J.; Wang. X.; Yang. Q., A novel polymerizable imidazole derivative for blue light-emitting material, Mat. Lett. **2007**, 61: 4803-4806.

[9] Hahn, F. and Jahnke, C., Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry, Angew. Chem. **2008**, 47: 3122-3172.

[10] Xue, H.; Shreeve, J.M.; Eur, J., Ionic Liquids with Fluorine- Containing Cations, Inorg. Chem. **2005**, 2005: 2573-2580.

[11] Sajid Khan, M.; Siddiqui, S.A.; Siddiqui M.A.; Goswami, U.; Venkatraman Srinivasan, K.; Islam Khan, M., Antibacterial Activity of Synthesized 2,4,5- Trisubstituted Imidazole Derivatives, Chem. Biol. Drug. Des. **2008**, 72: 197-204.

[12] Dake, SA.; Kharat, K.R.; Yadav, A.R.; Kendrekar, P.S.; Pawar, R.P., In-vitro Antiproliferative Activity Study of 2, 4, 5-Triphenyl-1H-imidazole Derivatives J. Org. Inorg. Chem. **2017**, 3: 2,5.

[13] Nagalakshmi, G., Synthesis and Pharmacological Evaluation of 2-(4-Halosubstituted phenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazoles, J. Chem. **2008**, 5: 447-452.

[14] Domling, A.; Ugi, I., The Seven-component reaction. Angew, Chem. Int. Ed. **1993**, 32: 563-564.

[15] Sreedhar, B.; Reddy, P.S.; Prakash, B.V. and Ravindra, A., Ultrasound-assisted rapid and efficient synthesis of propargylamines. **2005**, 46: 7019-7022.

A Simple and Efficient Method for Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Imidazoles as Potential Chemotherapeutic Agents

Mahla Abdollahzadeh[a]*, **Somayeh Behrouz**[a]

[a] *Medicinal Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran*

Abstract:

Regarding to significance aspects of imidazoles in medical chemistry and pharmaceutical industries, there is always a great deal of effort to synthesize the new derivatives of imidazole. Thus extensive efforts have been made to establish the new methods for the synthesis of these important heterocyclic compounds with minimal disadvantages. In this regard, using three-component reactions (3CRs), a series of 2,4,5-trisubstituted imidazoles were synthesized using a novel method. 3CRs of benzil, aldehyde, urea and TPP ethylene diol under ultrasonic irradiation provides 2,4,5-trisubstituted imidazoles in good to excellent yields. In addition, synthetic aldehydes were used to synthesize a number of new products with potential therapeutic properties.

Keywords: 2,4,5-Trisubstituted Imidazoles, Tri Phenyl Phosphine, Multicomponent reaction, Ultrasonic irradiation.

*Corresponding author : Mahla.Abdollahzadeh@sutech.ac.ir

بررسی خوردگی لوله های انتقال آب کارخانه ی اسید مس سرچشمه و اعمال حفاظت کاتدیک

ایمان توکلی[۱]، مریم احتشام زاده[۱]، علیرضا افصحی[۲]

۱- گروه مهندسی مواد ، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
۲- مجتمع مس سرچشمه

چکیده

در صنایع پر کاربرد نظیر پتروشیمی ، نفت، گاز ، کارخانجات صنعتی و نیروگاهی تجهیزات و لوله های مدفون نقش مهمی در انتقال و توزیع آب و سوخت به مخازن ذخیره ، برج های خنک کننده ، کشتی ها، دکلهای انتقال نیرو و دیگر سازه های مدفون و یا غوطه ور در یک الکترولیت متناسب با شرایط موجود و باتوجه به ساختار متالورژیکی و مکانیکی خود، خورده شده و بعد از مدتی کار یک سیستم و یا خط تولید و پروسه فعال را مختل کرده و منجر به ضرر و زیان هایی غیر قابل پیش بینی و غیر قابل جبران میشنود. یکی از انواع خوردگی که نقش اساسی در تخریب لوله های فولادی مدفون در خاک دارد خوردگی میکروبی می باشد. باور بر این است که خوردگی میکروبی 20% از تخریب ناشی از کول خوردگی هوا را شامل می شود و مهمترین ریز جاندارهایی که در این نوع خوردگی نقش دارند باکتری احیا کننده ی سولفات مس (SRB) می باشند. حفاظت کاتدی برای جلوگیری از خوردگی فلزاتی از قبیل فولاد، مس و برنج مدفون در زمین (خاک) و محلول های مختلف آبی به کار برده میشود. به کمک حفاظت کاتدی میتوان از خوردگی موضعی (حفره ای) فلزات رویین از جمله فولاد های زنگ نزن جلوگیری کرد. در این تحقیق سعی شده با توجه به بررسی خوردگی اتفاق افتاده در خط لوله مدفون در محیط صنعتی کارخانه ی اسید مجتمع مس سرچشمه به اعمال حفاظت کاتدی خط لوله ی مدفون در ناحیه ی ۳۰۰ کارخانه ی اسید مجتمع مس سرچشمه پرداخت.

واژه های کلیدی: خوردگی، حفاظت کاتدی، خوردگی موضعی ، فولاد زنگ نزن ، خوردگی میکروبی

مقدمه

فلزات اکثرا در طبیعت بصورت ترکیباتی مثل اکسیدها ، سولفیدها ، کربنات ها وغیره یافت می شوند. لذا برای استفاده از آنها در ابعاد مختلف صنعتی می بایست عملیات مختلف متالورژی استخراجی را که متحمل هزینه های زیادی هم می باشد، را قبول کرد تا فلز را از سنگ معدن استخراج و قابل استفاده کرد. اما خوردگی بر همین اساس عمل کرده و بشریت بعنوان آفت تکنولوژی می باشد. خوردگی پدیده ای است که براساس آن فلزات، تحت تاثیر عوامل شیمیایی و جوی و محیط های خورنده بحالت اصل خود که از لحاظ ترمودینامیکی نسبت به محیط مورد نظر پایدارتر است در می آیند و خواص آنها

Imantavakoli2019@gmail.com

تغییر کرده و بی مصرف می شوند. براساس تعریف جامعه ی بین المللی مهندسان خوردگی (NACE)، خوردگی تعریف می شود از تخریب یک ماده توسط محیطی که در آن قرار دارد. همچنین خوردگی فلزات را بصورت ترکیب شیمیایی یک فلز با غیر فلزاتی نظیر اکسیژن ، گوگرد ، کلر و غیره... تعریف کرده اند. البته در مورد فلزات جامع ترین تعریف بصورت زیر ارائه شده است:

تخریب یک فلز بوسیله ی انجام واکنش های شیمیایی یا الکتروشیمیایی با محیطش را خوردگی می گویند. اصولا خوردگی مقوله ای پیچیده می باشد و لذا اساس فرآیند آن در زمینه های خوردگی شیمیایی و الکتروشیمیایی ، ترمودینامیک خوردگی ، جنبه های مکانیکی ، بیوشیمی خوردگی بررسی می شود. فرآیند نو با کاربرد مواد و مصالح گوناگون از جمله فلزات و آلیاژها ، پلاستیک ها ، سرامیک ها ، مواد مرکب ، چوب و غیره... همراه بوده و بویژه مستلزم تهیه و ساخت فلزات و دیگر موادی است که در برابر خوردگی مقاومت کافی را داشته باشند و نیز احتیاج به راهکارهایی دارد که بتوانند از خوردگی آنها جلوگیری کنند. توجه به مسائل خوردگی در کلیه زمینه های صنعتی و عملیات مهندسی تاثیر بسزائی در طول عمر سازه ها و دستگاهها دارد. در واقع بررسی ، ساخت و توسعه مواد قسمتی از هدف اصلی بوده و قسمت دیگر اعمال روشهای صحیح در نگهداری و حفاظت آنها در طول زمان استفاده می باشد. با اینکه مسائل مربوط به خوردگی غیرقابل اجتناب می باشد ولی با استفاده از روشهای حفاظتی و با صرف هزینه هایی می توان زیانهای آنرا تا حدود زیادی کاهش داد. بعنوان مثال حفاظت کاتدی یکی از روشهای معمول جهت حفاظت تاسیسات صنعتی ، لوله های مدفون و یا سازه های دریایی در مقابل خوردگی می باشد. حفاظت کاتدی از مهمترین و موثرترین روشهای جلوگیری و کنترل خوردگی است ، بطوریکه با اجرای این روش می توان فلزات را بدون اینکه دچار خوردگی شوند در معرض محیط و شرایط خورنده به مدت زمان طولانی نگهداری کرد. مکانیزم حفاظت کاتدی مربوط به جریان خارجی است که در نتیجه آن عناصر کاتدی پیل های موضعی به پتانسیل مدار بدون عبور جریان الکترونها (مدار باز) آندها پلاریزه می شوند، یعنی در این حالت تمام سطح فلز هم پتانسیل گشته (پتانسیل های آند و کاتد معادل هم می شوند) و جریان های خوردگی متوقف می گردند. همچنین می توان این گونه گفت که بعلت ایجاد یک شدت جریان خارجی شبکه ای از جریان مثبت در کلیه ی مناطق از سطح فلز وارد شده و به این صورت از ورود یون های فلز به محیط اطراف جلوگیری می کند. به زیر خاک بردن لوله های انتقال نفت ، گاز و آب می تواند مزایای متعددی داشته باشد. دفن لوله ها اجازه می دهد تا نزدیکترین مسیر انتخاب گردد، از تغییرات زیاد دمای محیط در امان بماند، از نیروهای باد مصون باشد، در صورت دفن در ارتفاع مناسب زیر خاک، از نیروهای سطحی حفظ شود و بطور کلی باعث اجتناب از بسیاری از محدودیت ها و صدمات احتمالی که برای لوله های روی زمین وجود دارد بشود، که با توجه به دلایل فوق، در بعضی از موارد، تنها انتخاب دفن لوله است. از طرف دیگر، یک لوله ی دفن شده بیشتر تحت تاثیر اثرات مخرب خوردگی قرار گرفته و در نتیجه لزوم استفاده از پوشش و حفاظت کاتدیک بوجود می آید[۴]. روش حفاظت کاتدی را میتوان برای جلوگیری از خوردگی فلزاتی از قبیل مس ، فولاد و سازه های مدفون شده در خاک و محلول های آبی استفاده کرد. به کمک حفاظت کاتدی می توان از خوردگی حفره ای فلزات روئین شونده از قبیل فولاد های زنگ نزن جلوگیری بعمل آورد.

در مورد حفاظت کاتدی لوله ها نکته ی حائز اهمیت این است که ، روش حفاظت کاتدی همیشه همراه با استفاده از پوشش ها جهت جلوگیری از خوردگی استفاده می شود. به این دلیل که جریان اعمالی برای جلوگیری از خوردگی لوله های بدون پوشش خیلی زیاد است که بکار بردن آن بدون پوشش صرفه ی اقتصادی ندارد ، لذا استفاده از پوشش ها همراه با اعمال جریان در یک سیستم حفاظت کاتدی الزامی است[۲]. در این تحقیق سعی شده با توجه به بررسی خوردگی اتفاق افتاده در خط لوله مدفون در محیط صنعتی کارخانه ی اسید مجتمع مس سرچشمه به اعمال حفاظت کاتدی خط لوله ی مدفون در ناحیه ی ۳۰۰ کارخانه ی اسید مجتمع مس سرچشمه پرداخت.

بخش تجربی

حفاظت کاتدی عبارت است از جلوگیری یا کاهش خوردگی فلزات به طوری که توسط اعمال یک جریان الکتریکی خارجی (یک سو) و یا تماس آن با یک آند فداشونده، فلز مورد بصورت کاتد درآید. به بیان دیگر حفاظت کاتدی فرآیندی است که با ایجاد میدان الکتریکی در سطح فلز، از واکنش خوردگی سطح آن جلوگیری می کند.گاهی حفاظت کاتدی را به دو دسته ی اعمال جریان مستقیم (الکترونی) و آند قربانی شونده (فداشونده یا گالوانی) تقسیم بندی می کنند. حفاظت کاتدی برای جلوگیری از خوردگی در قسمت هایی از مخازن و سازه های فولادی که در تماس با آب نیستند، راه موثری نخواهد بود. زیرا که جریان اعمال شده (جریان حفاظتی) نمی تواند در مناطقی که از فلز که در تماس با الکترولیت نیستند و همچنین در سطوح عایق بندی شده – مثل قسمت های داخلی لوله های خنک کننده آبی وارد شود[۱].

در خصوص پیشگیری از خوردگی لوله های مدفون ، کف مخازن روزمینی و مخازن زیر زمینی نتیجه تحقیقات و آزمایشات انجام شده دو روش عمده ی زیر می باشد:

۱) استفاده از انواع پوشش
۲) استفاده از سیستم حفاظت کاتدیک

از آنجائیکه پوشش های موجود هیچ یک راندمان صد درصد نمی باشند لذا داشتن یک سیستم مکمل جهت حفاظت از خوردگی سازه ها الزامی به نظر میرسد. روش تکمیلی یاد شده سیستم حفاظت کاتدیک می باشد که در این روش با کاتد کرده سازه در حال خورده شدن می توان از خوردگی آن جلوگیری کرد[۱].

اکثر فلزات در برابر خوردگی با اعمال جریان حفاظت می شوند، بطوریکه پتانسیل آنها در پتانسیل منفی تر از پتانسیل سازه نسبت به محیط قرار گیرد. جریان مستقیم از طریق آند های فداشونده (SACRIFICIAL ANODES) و یا سیستم اعمال جریان (IMPRESSED CURRENT) فراهم می شود. تعیین و اندازه گیری پتانسیل تحت حفاظت نسبت به محیط اطرافش می تواند نمایانگر درجه و میزان حفاظت آن سازه باشد. از استاندارد NACE-RP 0169-83 بعنوان معیار سیستم حفاظت کاتدی سازه های مدفون یا غوطه ور استفاده می شود[۱]. در خیلی از شرایط می توان خوردگی را در مقادیر کمتر نیز حفاظت کاتدی نمود. این معیار در استاندارد NACE-RP 0169-83 تحت عنوان کنترل خوردگی خارجی سیستم های خطوط لوله فلزی غوطه ور یا مدفون بیان شده است. پتانسیل 850 mv- برای اولین بار در سال 1933 بیان شده و جهت حفاظت کاتدی سازه های فولادی غوطه ور و یا مدفون پذیرفته شده است.

کاربردی ترین معیار، معیار 850 mv- می باشد. معیار پتانسیل حفاظت کاتدی عبارتست از اندازه گیری پتانسیل خط لوله – خاک که این اختلاف پتاسیل توسط الکترود مرجع مس – سولفات مس اندازه گیری می شود. در انتخاب معیار حفاظت کاتدی باید مسائل مربوط به هزینه های بالای تعمیرات و حفظ سرمایه های ملی در نظر گرفته شود که در نهایت به شرایط محیطی، پوشش سازه و در دسترس بودن نیروی برق بستگی دارد . یک محیط خورنده که سازه موجود در آن دارای پوشش ضعیفی باشد و یا نیروی برق در دسترس نباشد، دلالت بر استفاده

از معیار با ضریب احتیاط بالا می کند. عدم تغییر در اصل طراحی نیز اشاره بر این امر دارد که حفاظت کاتدی برای سازه های حفاظت شده ، به راحتی انجام شده است. به هر حال تکنیک های بازرسی و مونیتورینگ قادر به حل و فصل مطلوب هزینه های کنترل خوردگی بدون کاهش اثرات جلوگیری از خوردگی آنها می باشد.

نتایج و بحث

از آنجائی که خط لوله مدفون در خاک باید در ابتدا مورد بررسی قرار گیرد، باید یک سری پایش های مربوطه در مورد آن اعمال شود.

پایش حط لوله ای که تحت حفاظت کاتدی قرار ندارد:

۱-اندازه گیری مقاومت ویژه ی خاک اطراف خط لوله

۲-تعیین شرایط مناسب برای ایجاد و خوردگی توسط باکتری های بی هوازی

۳-تعیین اجزای شیمیایی خاک (کلرایدها، سولفات ها، سولفیدها)

۴-پایش های پتانسیل

۵-پایش جریان لوله (اندازه گیری جریان الکتریکی جاری در خط لوله)

۶-اندازه گیری مقاومت الکتریکی موثر هرگونه پوشش موجود بر روی خط لوله مورد مطالعه

۷-آزمون حفر گودال ناقوسی به منظور اثبات فعالیت خوردگی

۸-استفاده از تجهیزات ثبت کننده برای مطالعه شرایط ناپایدار (جریان سرگردان)

۹-اگر اعتقاد بر این باشد که استفاده از حفاظت کاتدی لازم است ارزیابی جریان مورد نیاز به منظور حفاظت کاتدی یکی از اطلاعات ضروری جهت طراحی سیستم حفاظت کاتدی دانستن مقاومت خاک بعنوان الکترولیت اصلی می باشد که خط لوله در آن قرار دارد.

خاک هایی که دارای ضریب مقاومت الکتریکی بالایی هستند از شدت جریان خوردگی پایینی برخوردارند و اما نقاطی که دارای پتانسیل بالایی هستند دارای مقاومت الکتریکی پایینی هستند چراکه در آنها شدت جریان خوردگی بالاست.

بررسی مقاومت الکتریکی خاک می تواند راهنمای خوبی جهت تعیین مکان کارگزاردن بسترهای آندی و عمق آند از سطح زمین باشد. جهت اندازه گیری مقاومت ویژه ی خاک از روش ۴ میله ی ونر استفاده می شود که در این روش ۴ میله بصورت عمودی در خاک قرار می گیرند، دو میله ۱ و ۲ با استفاده از یک منبع تغذیه، جریانی را به درون خاک می فرستند و دو میله ی دیگر ۳ و ۴ ولتاژ را اندازه گیری می کنند.

مقاومت ویژه خاک تابعی از رطوبت خاک و غلظت نمک های یونی محلول است و بعنوان جامع ترین شاخص برای قدرت خورندگی خاک درنظرگرفته می شود.

معمولا هرچه مقاومت ویژه کمتر باشد، قدرت خورندگی بیشتر خواهد بود.

با استفاده از رابطه ی زیر می توان مقاومت مخصوص (ویژه) محاسبه کرد:

$P=2\pi Ra$

P= مقاومت مخصوص خاک بر حسب اهم سانتی متر یا اهم متر

2π= عدد ثابت

R= عدد قرائت شده از دستگاه برحسب اهم

a= فاصله ی بین الکترودهای اندازه گیری از یکدیگر بر حسب سانتی متر یا متر

استاندارد BS7261 انجا این آزمایش را جهت روش شدن وضعیت خورنده بودن خاک را با توجه به معیار مندرج در جدول مشخص می شود.

جدول شماره ۱- درجه ی خورندگی خاک

درجه ی خورندگی	مقاومت ویژه ی خاک (اهم سانتی متر)
بسیار خورنده	۰-۵۰۰
خورنده	۵۰۰-۱۰۰۰
خوردگی متوسط	۱۰۰۰-۲۰۰۰
خورندگی ملایم	۲۰۰۰-۱۰۰۰۰
قابل چشم پوشی	بالای ۱۰۰۰۰

نتایج اندازه گیری مقاومت ویژه ی خاک با دستگاه چهار الکترود ونر در جدول زیر براساس فاصله ی بین الکترود ها دسته بندی شده اند:

جدول شماره ۲– نتایج اندازه گیری مقاومت ویژه خاک

	مقاومت (اهم)	فاصله بین الکترود ها (سانتی متر)	مقاومت ویژه (اهم سانتی متر)
نقطه اول	31	76	1479.56
نقطه دوم	27.5	152.4	1631.94
نقطه سوم	13.5	228.6	1932.98
نقطه چهارم	11	304.8	2100.32
نقطه پنجم	10	381	2392.68

جدول شماره ۳– نتایج پایش پتانسیل

نقاط مورد تست	پتانسیل (mv)
نقطه تست اول	- 466.3
نقطه تست دوم	- 488.1
نقطه تست سوم	- 481.4
نقطه تست چهارم	- 504.4
نقطه تست پنجم	- 417.4

جدول شماره ۴– آنالیز شیمیایی خاک

غلظت (ppm)	درجه خورندگی
کلراید‌ها	
>5000	شدید
1500 – 5000	قابل توجه
1500 -500	خورنده
<500	قابل چشم پوشی

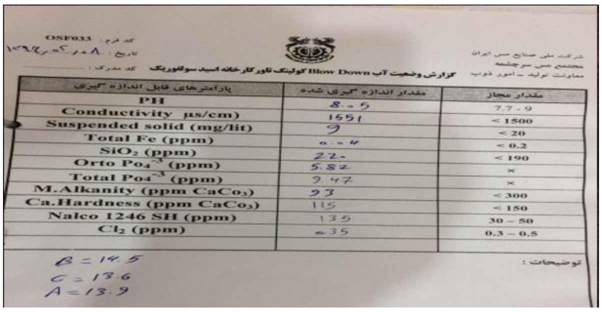
جدول شماره ۵– آنالیز شیمیایی خاک

غلظت (ppm)	درجه خورندگی
سولفات ها	
>10000	شدید
1500 - 10000	قابل توجه
1500 – 150	متوسط
0 – 150	قابل چشم پوشی

جدول شماره ۶– نتایج اندازه گیری شده از آنالیز شیمیایی خاک منطقه مورد بررسی

	نمونه اول (درصد)	نمونه دوم (درصد)	نمونه اول (ppm)	نمونه دوم (ppm)
کلراید‌ها	0.28	0.31	2800	3100
سولفات ها	0.21	0.08	2100	800

آنالیز آب:


شرکت ملی صنایع مس ایران
مجتمع مس سرچشمه
معاونت تولید – امور ذوب

کد فرم: OSF033
تاریخ: ۱۳۹۷/۰۸/...
کد مدرک: ....

گزارش وضعیت آب Blow Down کولینگ تاور کارخانه اسید سولفوریک

پارامترهای قابل اندازه گیری	مقدار اندازه گیری شده	مقدار مجاز
PH	8.05	7.7 - 9
Conductivity µs/cm)	1551	< 1500
Suspended solid (mg/lit)	9	< 20
Total Fe (ppm)	0.04	< 0.2
SiO_2 (ppm)	220	< 190
Orto Po_4^{-3} (ppm)	5.82	×
Total Po_4^{-3} (ppm)	9.47	×
M.Alkanity (ppm $CaCo_3$)	93	< 300
Ca.Hardness (ppm $CaCo_3$)	115	< 150
Nalco 1246 SH (ppm)	135	30 – 50
Cl_2 (ppm)	0.35	0.3 – 0.5

توضیحات:
B = 14.5
C = 13.6
A = 13.9

نتیجه‌گیری

تحلیل نتایج مربوط به پایش مقاومت ویژه ی خاک:

با توجه به نتایج بدست آمده از اندازه گیرهای انجام شده توسط دستگاه ونر طبق استاندارد حفاظت کاتدی (RP-0169-96) و جدول مقاومت ویژه ی خاک در برابر درجه ی خورندگی پی بادی محدوده ی اعداد اندازه گیری شده بین 2000-10000 می باشد که در این محدوده درجه ی خورندگی خاک، خوردگی ملایم می باشد.

وضعیت عایق لوله های مورد بررسی:

ارزیابی پوشش خطوط لوله در ابتدا روش غیر مستقیم شامل روش های زیر صورت می پذیرد:

ACVG - PCM - CSCAN - CIPS – DCVCG

و سپس بررسی مستقیم از طریق حفاری نقاط مشخص شده بر اساس معیارهای تعریف شده در استاندارد SP NACE 0502-2008 انجام می شود.

پس از اصلاح عایق و پوشش خط لوله مورد بررسی سیستم حفاظت کاتدی اعمال می شود.

پیشنهادات ارائه شده :

۱- با توجه به بررسی های انجام شده مشخص شد که در قسمت زانویی های لوله ها پوشش اعمال نشده اشت،

پس قبل از اعمال سیستم حفاظت کاتدیک باید در این قسمت ها پوشش مناسب و به درستی اعمال شود.

۲- بطور کلی اگر بدون توجه به یکسان بودن پوشش یا سالم بودن پوشش سازه ی مورد نظر مورد اعمال حفاظت قرار گیرد ممکن است در قسمت های حساس خوردگی موضعی (over Protection) صورت گیرد.

۳- انجام بازرسی های منظم و مستمر در زمان های مناسب توسط مهندس خوردگی می باشد.

۴- استفاده از متریال و پوشش مناسب برای حفاظت سازه و بهبود کارایی سیستم حفاظت کاتدی در محیط مورد نظر می باشد.

۵- بررسی هزینه های نگهداری و تعمیرات و بازرسی سیستم

۶- مقایسه هزینه بین اعمال حفاظت کاتدی و یا تعویض سیستم مورد نظر و انتخاب روشی که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

منابع

[1] خاکپور, علیرضا؛ مجتبی خطایی و کیوان پشاگاه بیرجندی، ۱۳۹۵، حذف پدیده خوردگی از سازه ها و لوله های مدفون با استفاده از حفاظت کاتدیک وروش اعمال جریانپ، دومین کنفرانس بین المللی مهندسی و علوم کاربردی.

[2] اشعری, روزبه؛ عبدالمجید اسلامی و مرتضی شمعانیان، ۱۳۹۵، بررسی خوردگی در فولاد خط لوله‌ی X-52 با در نظر گرفتن اثر پوشش بلند شده و اعمال حفاظت کاتدی، *دهمین همایش مشترک و پنجمین کنفرانس بین المللی انجمن مهندسی مواد و متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران*، شیراز، دانشگاه شیراز

[3] Qu, Z., et al., Study on the natural gas pipeline safety monitoring technique and the time-frequency signal analysis method. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2017. 47: p. 1-9

[4] Zakowski, K., et al., Electrolytic corrosion of water pipeline system in the remote distance from stray currents—Case study. Case Studies in Construction Materials, 2016. 4: p. 116-124.

[5] Petersen, R.B. and R.E. Melchers, Bi-modal trending for corrosion loss of steels buried in soils. Corrosion Science, 2018. 137: p. 194-203

[6] مرتضوی, سیدمحمدرضا و بهروز زعیم دار، ۱۳۹۵، بررسی انواع خوردگی و آسیب پذیری سازه های فولادی در محیط های خورنده، *دومین کنفرانس بین المللی یافته های نوین پژوهشی در علوم، مهندسی و فناوری*، استانبول-کشور ترکیه، موسسه فراز اندیشان دانش بین الملل.

[7] هاشمی مجد ، سید علی ، - - - - حفاظت کاتدیک لوله های مدفون ویرایش دوم مشهد سخن گستر ۱

[8] کتاب شناسایی و مقابله با خوردگی در خعوط لوله نفت و گاز نوشته بهزاد آهنگری انتشارات ناقوس۱۳

an investigating to corrosion of water transfer pipes to acid plant and, if necessary, applying an cathodic protection.

Iman Tavakoli[a], Maryam Ehteshamzadeh[a]*, Alireza Afsahi[b]

[a] *Sarcheshmeh Copper Complex*

[b] Material Engineering Department, Shahid Bahonar Kerman University, Kerman iran

Abstract:

Equipment's and buried pipes in intensive industries such as petrochemical, oil, gas industrial factories and generating plants, have a main role for water and fuel transmission and distribution to storage tanks, cooling towers, ships, transmission towers and other burief or floated structures. In an electrolyte according to available circumstance and to their metallurgical and mechanical structure, corrosion occurs and after a while it intrusts function of a system, product line or an active process and it causes incredible damages. One of corrosions that have a basic role in deterioration of buried steel pipes in soil, is microbial corrosion. Its believed that microbial corrosion includes 20 percent of deterioration Due to cool air corrosion. The most important microorganism that involve in this type of corrosion are copper sulphate (SRB) bacteria. Cathodic protection is used for preventing from corrosion of metals such as buried steel, copper and bronze under the ground and different aqueous solution.

Keywords: Corrosion; Cathodic protection; Localized Corrosion ; Stainless Steel ;Microbial Corrosion

*Corresponding author: imantavakoli1993@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

سنسوری جدید بر اساس نانو ذرات LDH قرار داده شده بر روی GCE برای تعیین جیبرلیک اسید در نمونه کود کشاورزی

زهرا علی احمدی[*,1]، علیرضا محدثی[1]، مهدی رنجبر[2]، امان الله جوانشاه[3]

۱- دانشگاه پیام نور، مرکز کرمان، ایران.
۲- دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کرمان، ایران.
۳- پژوهشکده پسته، رفسنجان، ایران.

چکیده

رفتار الکتروشیمیایی جیبرلیک اسید GA_3 روی الکترود گلاسی کربن GCE اصلاح شده با نانو ذرات هیدروکسید لا یه دوگانه LDH مورد ارزیابی قرار گرفت. این مواد به عنوان اصلاح گرهای سطح الکترود به خاطر بسیاری از مزایایشان از قبیل مساحت سطح بزرگ، سهولت آماده سازی، هزینه کم، ترکیب قابل تنظیم و خواص الکتروکاتالیز بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و بنابراین برای ساختن سنسورها و بیوسنسورهای الکتروشیمیایی به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته اند، بنابراین توانایی الکترود اصلاح شده برای تعیین مقادیر بسیار کم GA_3، با استفاده از دیفرانسیل پالس ولتامتری DPV به عنوان یک روش حساس مطالعه شد. LDH ها با استفاده از روش میکروویو سنتز شدند. LDH های مورد نظر با استفاده از روش الکتروشیمیایی روی GCE نشانده شده و برای تعیین جیبرلیک اسید در نمونه های کود کشاورزی بکار برده شدند. نتایج آزمایش ها نشان داد که سنسور الکتروشیمیایی LDH/GCE حساسیت خوبی نسبت به GA_3 در محدوده غلظتی ۰.۰۲۸ تا ۰.۲۹ mM ، با حد تشخیص 0.009mM نشان می دهد.

واژه های کلیدی: جیبرلیک اسید، ولتامتری پالس تفاضلی، LDH، سنسور جیبرلیک اسید، LDH/GCE، دیفرانسیل پالس ولتامتری، سنسور

مقدمه

هورمون های گیاهی، مولکول های مشخصه تولید شده در گیاهان هستند که در غلظت های بسیار کم عمل می کنند. هورمون های تنظیم کننده رشد در گیاهان شامل اکسین ها، جیبرلین ها، آبسزیک اسید و براسین استروئید می باشند[۱]. جیبرلیک اسید GA_3 یکی از هورمون های گیاهی است، که برای اولین بار از برنج در ۱۹۲۶ توسط دانشمند ژاپنی، ایچی کوراساوا[۲]، استخراج شد. این هورمون فرایند های مختلف رشد گیاهان را تحت تاثیر قرار می دهد، که شامل طویل شدن ساقه، جوانه زنی، گل دهی و بیان جنسیت وغیره می باشد[۳]. اولین بار جیبرلین در ۱۹۳۵ از گونه های قارچی توسط تیجیرو یابوتا جداسازی شد[۴]. جیبرلین ها GA_s یک نوع فیتوهورمون هستند که در بسیاری از فرایندهای رشد گیاه درگیر می باشند. این هورمون ها بطور وسیعی در کشاورزی استفاده می شوند. فعالیت های بیولوژیکی جیبرلین های مختلف، با هم فرق می کند و فعالیت GA_3 که بیشترین بررسی روی آن صورت گرفته

* نویسنده مسئول: Zahra.aliahmadi@yahoo.com

از بقیه GA_s بیشتر است[۵]. امروزه فعالیت های کشاورزی با توجه به آب و هوای محلی، ویژگی های خاک و کنترل رشد توسط سم ها، کودها و پیش برنده های رشد انجام می شود. GA_3 نیز به عنوان یک هورمون رشد اغلب استفاده می شود[۶]. مطالعات اخیر اغلب نشان داده است که تجمع GA_3 در بدن انسان می تواند سبب مسمومیت مزمن، سرطان و دیگر بیماری ها شود. لذا محدودیت های شدیدی، روی مانده های GA_3 در محصولات کشاورزی تنظیم شده است[۷و ۸]. تا کنون، GA_3 با روش های گوناگونی اندازه گیری و تعیین شده است که شامل کروماتوگرافی گازی – طیف سنج جرمی[۹]، الکتروفورز موئینه – طیف سنج جرمی[۱۰]، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا – طیف سنج جرمی[۱۱]، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا باآشکارسازاسپکتروفوتومتر[۱۲]، کروماتوگرافی لایه نازک با آشکارساز فلوریمتری[۱۳] و برخی روش های دیگر می باشد. روش های ذکر شده برای تعیین GA_3 برخی کاستی ها و معایبی دارد از قبیل تجهیزات گرانقیمت، مراحل وقت گیر و خسته کننده، کاربرد فراوان حلال های آلی. بناراین یک روش انتخابگر با حساسیت خوب، انتخابگری بالا، حد تشخیص پایین، ارزان و ساده با سرعت قابل قبول برای تشخیص مقادیر اندک GA_3 لازم می باشد. در مورد تعیین الکتروشیمیایی GA_3 کار چندانی صورت نگرفته است. در این کار با استفاده از مواد هیدروکسیدهای لایه ای دوگانه LDH و الکترود کربن شیشه GCE سنسور ارزان، راحت، با حساسیت خوب، انتخابگری بالا، حد تشخیص خیلی خوب بدست آمد. LDH ها نوع خاصی از ترکیبات می باشند که ساختمان بلوری آنها از کنار هم قرار گرفتن واحد های دو بعدی به وسیله نیروهای ضعیف ساخته شده است. گرافیت، هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی و فلزات واسطه مثال های ساده و شناخته شده ی این ترکیبات هستند.

کاربردها ی فوق العاده آن ها در زمینه های گوناگون مثل صنعت، پزشکی و داروسازی و موارد دیگر باعث اهمیت روزافزون آنها شده است. از جمله این کاربردها استفاده در زیست حسگرها، کاتالیزورها، واکنش های زیستی، کاربردهای الکتروشیمیایی می باشد[۱۴]. با تکنیک الکتروشیمیایی، هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه LDH، روی الکترود کربن شیشه نشانده شد، و سپس برای تعیین جیبرلیک اسید در نمونه های کود کشاورزی استفاده شد.

بخش تجربی

مواد

همه مواد شیمیایی و واکنشگرها از کمپانی مرک تهیه شدند. همه مواد در گرید تجزیه ای مورد استفاده قرار گرفتند. یک غلظت 1×10^{-4} مول بر لیتر از GA_3، به وسیله حل کردن GA_3 در بافر در محیط اسیدی، روزانه تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاهوری

دستگاه پلاروگراف مدل computrace VA ۷۵۷ ساخت شرکت متروهم کشور سوئیس مجهز به پردازنده کامپیوتری و نرم افزار کنترل کننده PC ۷۵۷ نسخه ی 2.0 نصب شده در سیستم عامل XP و دارای یک سل سه الکترودی شامل الکترود کار، الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود کمکی پلاتین به کار برده شد. PH متر دیجیتالی مدل ۷۱۳ ساخت کشور متروهم کشور سوئیس مجهز به الکترود ترکیبی کالومل- شیشه برای تنظیم PH مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین جرم مواد نیز از ترازوی دیجیتالی ساخت کارخانه متلر سوئیس، مدل AE-160 با دقت یک ده هزارم گرم بکار رفت. الکترود کربن شیشه ای GCE از آذر الکترود با قطر 2mm با دوغاب آلومینا و سپس با اتانول و آب دو بار تقطیر سونیکیت و شسته شد. دستگاه

اولتراسونیک مدل LBS2 ساخت کارخانه فالک ایتالیا استفاده شد.

آماده سازی الکترود

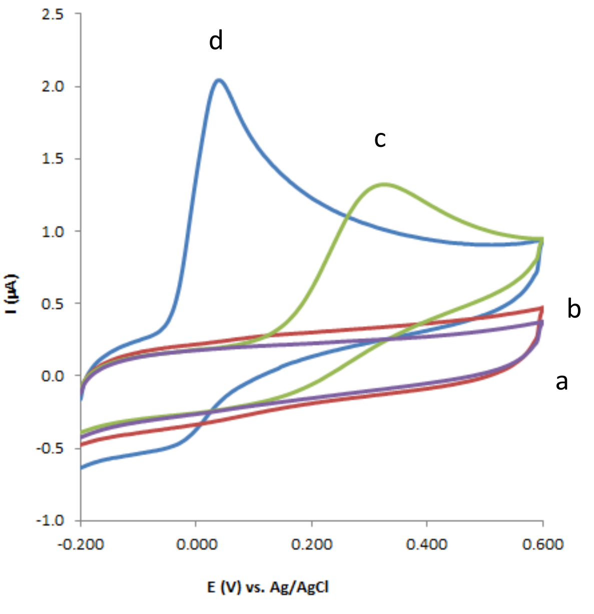
قبل از اصلاح الکترود، GCE با دوغاب آلومینا ۱.۰، ۰.۳ و ۰.۰۵ میکرومتر برای چند دقیقه پولیش داده شد. بعد از هر پولیش، الکترود در نیتریک اسید ۵۰%، اتانول و آب دوبار تقطیر تقریبا برای ۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. سپس الکترود درمحلول H_2SO_4 0.1M با استفاده تکنیک الکتروشیمیایی تمیز شد، سپس با آب دو بار تقطیرشسته شد و تحت اتمسفر نیتروژن برای استفاده خشک شد. LDH های آرایش یافته روی GCE، توسط فرو بردن GCE داخل محلول LDHبه طریق الکتروشیمیایی تهیه شدند. سپس LDH/GCE با آب دو بار تقطیر شسته شد و در دمای اتاق برای آزمایش های بعدی خشک شد. برای مقایسه GCE اصلاح نشده تهیه شد.

مرحله اندازه گیری

الکترود اصلاح شده توسط LDH در محیط اسیدی بافر برای اندازه گیری های ولتامتری چرخه ای CV و دیفرانسیل پالس ولتامتری DPV فرو برده شد. مرحله اندازه گیری به وسیله CV و DPV در محدوده پتانسیل 0.2- تا ۰.۶ ولت و سرعت اسکن 50 $mV.s^{-1}$ در محلول بافر اسیدی، شامل 0.1mM GA_3 انجام شد.

نتایج و بحث

شکل ۱. مقایسه بین پاسخ های ولتامتری چرخه ای برای تعیین GA_3 به وسیله الکترود اصلاح نشده GCE والکترود اصلاح شده کربن شیشه ای LDH/GCE را شرح می دهد. منحنی های a) و(c) در شکل (۱) خط زمینه را در(a) GCE و (c) LDH/CGH را نشان می دهد. اکسایش GA_3 در الکترود اصلاح نشده GCE در 253mV در برابر الکترود مرجع در برابر الکترود مرجع Ag/AgCl رخ می دهد(منحنی b). همچنین اکسایش GA3 درالکترود اصلاح شده LDH-GCE پیک آندی GA_3 را هنگامی که حدود 100 mV به سمت پتانسیل های منفی جا به جا و سطح زیر پیک را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد را به خوبی نشان می دهد (منحنی d). اندازه گیری ها در محدوده پتانسیل 0.2- تا ۰.۶ انجام شده است. این سنسور پاسخ قابل قبولی را نسبت به اندازه گیری GA_3 نشان می دهد.



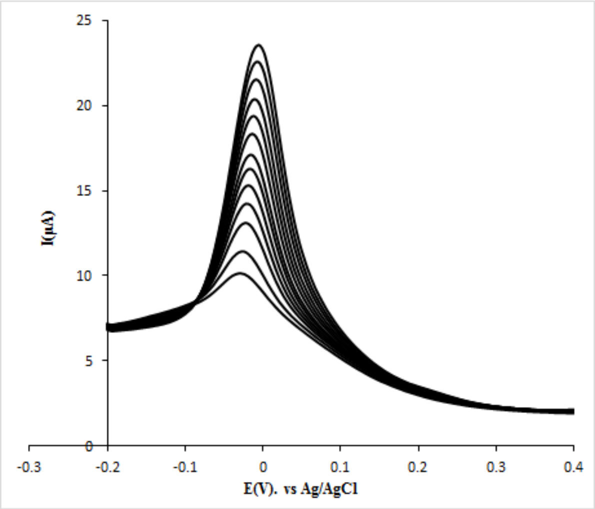
شکل ۱- پاسخ ولتامتری چرخه ای GCE منحنی های(a و b) و LDH/GCE منحنی های (c و d) در محلول بدون (a و c) و با (b و d) GA_3.
شرایط: محیط بافر اسیدی، $[GA_3] = 0.1mM$، سرعت اسکن mV/S ۵۰.

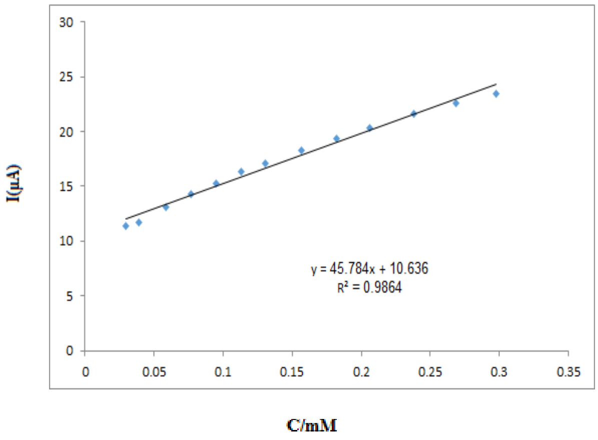
پاسخ های ولتامتری الکترود اصلاح شده برای تعیین GA_3 و منحنی کالیبراسیون مربوطه در شکل ۲ رسم شده است. جریان

پیک آندی با غلظت GA_3 در محدوده mM ۰.۲۹ – ۰.۰۲۸ خطی شد و حد تشخیص روش mM ۰.۰۰۹ بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای تعیین GA_3 با یک الکترود اصلاح شده LDH/GCE، 1.2% و برای ۵ الکترود اصلاح شده مختلف LDH/GCE، 1.7% بدست آمد.

توانایی الکترود اصلاح شده برای اکسایش GA_3 در نمونه های واقعی، برخی کودهای کشاورزی، توسط تکنیک DPVs انجام شد. برای این کار مقدار دقیقی از کود شیمیایی وزن شد و محلول هایی از کود در بافر اسیدی تهیه شد و با تزریق GA_3 1mM اندازه گیری صورت گرفت.

نتایج در جدول ۱. خلاصه شده است.





شکل.۲. DPVs ($50\ mV\ s^{-1}$) غلظت های متفاوت GA_3 در الکترود اصلاح شده PPy/GCE در بافر اسیدی. غلظت های GA_3 ازغلظت پایین تا غلظت بالا به ترتیب ۰.۰۲۸، ۰.۰۴۰، ۰.۰۶۰، ۰.۰۷۷، ۰.۰۹۵، ۰.۱۱۳، ۰.۱۳۰، ۰.۱۵۷، ۰.۱۸۲، ۰.۲۰٦، ۰.۲۳۷، ۰.۲٦۸، ۰.۲۹۸ mM.

توانایی الکترود اصلاح شده برای اکسایش GA_3 در نمونه های واقعی، برخی کودهای کشاورزی، توسط تکنیک DPVs انجام شد. برای این کار مقدار دقیقی از کود شیمیایی وزن شد و محلول هایی از کود در بافر اسیدی 0.1M، تهیه شد و با تزریق GA_3 1mM اندازه گیری صورت گرفت. نمونه واقعی با ریکاوری خوبی به سنسور جواب قابل قبولی داد. نتایج در جدول ۱ داده شده است.

جدول ۱
تعیین جیبرلیک اسید در نمونه کود

	مقدار افزوده شده(µM)	مقدار پیدا شده(µM)	درصد ریکاوری٪
نمونه کود	۳۰	۲۷.۴۲	۹۱.۴
	۶۰	۶۱.۸۰	۱۰۳.۰
	۹۰	۹۰.۰۹	۱۰۰.۱

نتیجه‌گیری

الکترود اصلاح شده با روش الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه ای پاسخ های خوبی برای تعیین جیبرلیک اسید داشت و با این سنسور جیبرلیک اسید در کود کشاورزی نیز تعیین شد. روش های الکتروشیمیایی بندرت در تعیین جیبرلیک اسید بررسی شده اند، در حالی که روش هایی هستند که دارای حساسیت خوب، حد تشخیص پایین، هزینه کم ساخت سنسور و تجهیزات ارزان قیمت می باشند و می توانند مناسب برای تعیین هورمون ها در کشاورزی مورد استفاده قرار گیرند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه پیام نور کرمان به عنوان یک پروژه تحقیقاتی در بخش شیمی و دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کرمان همچنین پژوهشکده پسته ایران در رفسنجان تقدیر و تشکر می نمایند.

منابع

[1] Schmelz, E. A.; Engelberth, J.; Alborn, H. T.; O'Donnell, P.; Sammons, M.; Toshima, H.; Tumlinson, J. H.; Simultaneous analysis of phytohormones, phytotoxins, and volatile organic compounds in plants, Proc. Natl. Acad Sci. U. S. A., **2003**, 100, 10552–10557.

[2] E. Kurosawa, Nat. Hist. Soc. Formosa, **1926**, 16, 213–217.

[3] Hedden, P.; Kamiya, Y.; GIBBERELLIN BIOSYNTHESIS: Enzymes, Genes and Their Regulation, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol*,**1997**, 48, 431–460.

[4] Yabuta, T., Biochemistry of the "bakanae" fungus of rice, *Agric. Hortic*., **1935**, 10, 17–22.

[5] Mander, L. N. Chem. Rev. (Washington, DC, U.S.) **1992**, 92, 573−612.

[6] Emília M. G. Santosa, Cristina M. C. M. Couto*,a,b , Alberto N. Araújoa, M. Conceição B. S. M. Montenegroa and Boaventura F. ReiscJ. Braz. Chem. Soc., Vol. 15, No. 5, 701-707, **2004**.

[7] Code of Federal Regulations, Title 40, Part 180.1098; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, **2012**.

[8] Food and Drug Administration (FDA) 21 CFR, Part 172.725; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, **2000**.

[9] Taylor, D.; Blake, P.; Crisp, C., Identification of gibberellins in leaf exudates of strawberry (Fragaria ×ananassaDuch.)*Plant Growth Regul.*, **2000**, 30(3): 221-223

[10] Ge, L.; Peh, C.Y.C.; Yong, J.W.H.; Tan, S.N., Hua, L.; Ong, E.S., Analyses of gibberellins by capillary electrophoresis-mass spectrometry combined with solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A*. 2007, 1159(1):242–249.

[11] Zhong D L, Ding M, Tang F B, Mo R H, Teng Y. *Chinese J. Anal. Chem*.**, 2013**, 41(11):۱۷۳۹-1743

[12] Rotunno, T.; Argenti, L.; Di-Caterina, R., Determination of gibberellic acid in tomatoes, processed tomato products and grapes, *Ital. J. Food Sci*. **1999**, *11*, 131.

[13] Kumar, P.K.R.; Lonsane, B.K.; *J. Chromatogr.* **1986**, *369*,222.

[14] Murayama N.; Maekawa I.; Ushiro H.; Miyoshi T., Synthesis of various layerd double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process, *International journal of Mineral processing* **2012**, 110,46.

A new sensor based on LDH nanoparticles placed on a glassy carbon electrode for determination of gibberellic acid in samples of fertilizer

Zahra Aliahmadi[a*], Alireza Mohadesi[a], Mehdi Ranjbar[b], Amanollah Javanshah[c]

[a] *Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran*

[b] *Pharmaceutics Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman,Iran* [c] *Iranian Pistachio Research Institute, Rafsanjān, Iran*

Abstract:

The electrochemical behavior of gibberellic acid (GA_3) was evaluated on a glassy carbon electrode (GCE) modified with double layer hydroxide (LDH) nanoparticles. These materials are highly regarded as electrode surface modifiers because of their many advantages such as high surface area, ease of preparation, low cost, adjustable composition and electrocatalysis properties, and therefore they are widely used to build electrochemical sensors and biosensors, so the modified electrode ability to determine GA_3 trace values was studied using DPV differential pulse voltammetry as a sensitive method. LDHs were synthesized using the microwave method. The LDHs were used on GCE using an electrochemical method to determine GA_3 in agricultural fertilizer samples. The results of the experiments showed that the LDH / GCE electrochemical sensor has a good sensitivity to GA_3 at a concentration range of 0.028 to 0.29 mM with a detection limit of 0.009 mM.

Keywords: Gibberellic acid, LDH / GCE, Differential pulse voltammetric, Sensor

*Corresponding author: Zahra.aliahmadi@yahoo.com

خالص سازی و شناسایی باکتری های ترموفیل جدا شده از معدن مس سرچشمه در محیط جامد و مایع

ریحانه تبریزی مصفی*[۱]، اشرف کریمی نیک[۱]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان گروه میکروبیولوژی

چکیده

هدف از این پژوهش جداسازی و شناسایی باکتری‌های ترموفیل معتدل موجود در نمونه‌های خاک و آب از معدن مس سرچشمه در دو فصل تابستان و پاییز سال۱۳۹۵ بوده است. پس از طراحی و ساخت محیط کشت‌های مایع اختصاصی ترموفیل‌های معتدل و تلقیح نمونه‌های آب‌وخاک ، رشد باکتری‌ها در محیط‌های ساخته شده متفاوت مقایسه شد و محیط‌هایی درنظر گرفته شد که حرارت بالا درپایداری محیط اختلالی ایجاد نکند.یافته‌ها نشان داد که باکتری‌های ترموفیل پس از انکوبه گذاری در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در محیط اختصاصی‌شان رشد خوب و سریعی در محیط جامد نشان دادند. بهترین این محیط ها دی اس ام ۶۶۵ بود که میزان آهن فرو بسیار زیادی دارد پس می توان گفت این باکتری ها نیاز اساسی به اکسیداسیون آهن فرو و سولفور دارند و در نهایت برای برای شناسایی باکتری ها از روش مولکولی پی سی آر استفاده شد. DNA هر باکتری با استفاده از کیت ستونی شرکت سیناژن استخراج و سپس با پرایمر عمومی 16srRNA تکثیر گردید. محصول پی سی آر توسط شرکت بیونیر کره جنوبی تعیین توالی گردید و سپس درخت فیلوژنی آن رسم شد. باکتری استنوتروفوموناس شناسایی شد و مشخص گردید که نیاز اصلی این گونه ترموفیل ها مقدار قابل توجهی آهن فرو و عصاره ی مخمر و تیوسولفات سدیم می باشد. با انجام این فرآیند و دسترسی به نیازهای ترموفیل‌های معتدل و خالص‌سازی آن‌ها، کمک هر چه بیشتری به آبشویی میکروبی و سلامت محیط‌زیست در استخراج فلزات با ارزش خواهد شد.

کلید واژه: *باکتری ترموفیل معتدل، معدن سرچشمه، محیط مایع، پی سی آر.*

مقدمه

استخراج فلزات از کانسنگ‌های کم‌عیار سولفیدی بر اساس فعالیت باکتری‌های کمولیتوتروف اکسیدکننده‌ی آهن و گوگرد، خصوصاً *اسیدی تیوباسیلوس کالدوس، سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس و اسیدی میکروبیوم فرواکسیدانس* استوار است که سولفیدهای نامحلول فلزی را به سولفیدهای فلزی موردنظر تبدیل می کننددر خصوص فرآیندهای موردنظر، در عملیات بیوهیدرومتالورژی برای آبشویی میکروبی فلزات (بیولیچینگ) باکتری‌های جنس *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس، اسیدی میکروبیوم فرواکسیدانس* و *سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس* از کارایی بالایی برخوردار هستند. باکتری‌های اسید دوست کمولیتوتروف اکسیدکننده‌ی آهن و گوگرد در محیط‌های مایع به‌خوبی رشد کرده و مشکل خاصی ندارد درحالی‌که مشکلات جداسازی

نویسنده مسئول: comet.20.2248@gmail.com

آن‌ها در محیط جامد مشهود است (Pishevska *et al.*,2002). به‌طوری‌که می‌توان گفت در محیط‌های جامد، این باکتری‌ها از رشد خوبی برخوردار نبوده و رشد آن‌ها بسیار کم است یا اصلاً رشد نمی‌کنند، که بسیاری از تلاش‌ها در خصوص رشد آن‌ها در محیط‌های جامد برای جداسازی و شمارش رضایت‌بخش نبوده است، که موفقیت‌های کم و نتایج غیرقابل تکرار می‌تواند به دلایل حضور بعضی از مواد ممانعت کننده باشد که در این خصوص می‌توان به عوامل ژل کننده اشاره کرد که در شرایط اسیدی پایین با تجزیه‌ی جزئی و ترکیب با برخی فاکتورها باعث تداخل در چرخه‌ی متابولیسم باکتری‌ها می‌شوند که در خصوص آگار هنگام گرمخانه گذاری در محیط‌های کشت به‌طور پیوسته به مونوساکاریدها و کربوهیدرات‌های محلول هیدرولیز می‌شود که مواد حاصل از هیدرولیز آگار،[1] بازدارنده‌ی رشد باکتری‌های کمولیتوتروف اجباری و آنزیم‌های اکسیدکننده‌ی آهن می‌باشند (She *et al.*, 2007).

روش تحقیق

در ابتدا از قسمت های مختلف معدن مس سرچشمه در دو فصل پاییز و تابستان نمونه ی خاک و آب جمع آوری شد.نمونه ها به آزمایشگاه بیوهیدرومتالورژی مس سرچشمه منتقل شدند و پس از تهیه دوغآب به ارلن های استریل انتقال داده شدند. در ابتدای کار برای تست نمونه‌ها چهارده محیط کشت ساخته شد (که یک به یک نام برده می‌شوند) و سپس ۲۰۰ میلی‌لیتر از محیط کشت و ۲۰ میلی‌لیتر از دوغآب به ارلن-های استریل اضافه شد و داخل انکوباتور شیکردار در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت دوازده روز قرار گرفتند و هر روز pH-Eh اندازه‌گیری شد تا مشخص شود باکتری‌های ترموفیل موجود در نمونه‌ها در کدام محیط‌ها و در حضور چه موادی رشد مطلوب‌تری خواهند داشت (اگرچه نام محیط کشت‌ها یکسان است اما مواد و تکنیک‌ها متفاوت است).

ساخت محیط کشت مایع اسیدی تیوباسیلوس کالدوس

آنها برابر با (۳-۱)pH نمک‌های پایه و عصاره‌ی مخمر جداگانه اتوکلاو شدند و تنظیم شد. مقدار بسیار اندکی آهن فریک و تیوسولفات سدیم فیلتر شده، بعد از اتوکلاو به محیط اضافه شد. از سولفور گرما دیده و یا پیریت نیز استفاده شد.

ساخت محیط کشت مایع *سولفوباسیلوس اسیدوفیلوس*

در این محیط کشت برای رشد اتوتروف‌ها از آهن فرو و همچنین عصاره‌ی مخمر برای رشد بهتر باکتری‌ها استفاده می‌شود و pH محیط توسط اسیدسولفوریک برابر با ۱/۷ تنظیم شده است.

ساخت محیط کشت مایع اسیدی تیوباسیلوس کالدوس

ساخت محیط کشت DSM۹۴۶۶ که در این محیط عصاره‌ی مخمر جداگانه اتوکلاو شد و به محیط اضافه شد. تنظیم pH برابر با ۱/۵.

محیط کشت ۹۴۶۶ شامل: ۲ گرم سولفات آمونیوم، ۰/۲۵ گرم سولفات منیزیم، ۰/۰۱ گرم دی هیدروژن پتاسیم فسفات و ۰/۰۱ گرم پتاسیم کلرید می‌باشد.

ساخت محیط کشت مایع سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس

ساخت سه مرحله‌ای محیط کشت DSM 665 و همچنین ساختن مجدد این محیط با اضافه کردن تیوسولفات سدیم.

ساخت محیط‌های کشت DSM

DSMهای ۸۷۴-۷۰۹ برای اتوتروف‌ها-۱۱۹۰

ساخت محیط کشت DSM 1190 که شامل: عصاره مخمر و نمک‌های پایه هتروتروف و (Na_2SO_4 و $(NH_4)_2SO_4$,KCL,$MgSO_4$.KH_2PO_4,$Ca(NO_3)_2$ و $FeSO_4$) و تنظیم pH برابر با ۱/۸.

ساخت محیط کشت DSM709 که شامل: ($MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$,K_2HPO_4,KCl,$FeSO_4$,Yeast extract).

تنظیم pH برابر با ۲.

ساخت محیط کشت مایع سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس

محیط مکینتاش + آهن فرو فیلتر شده + عصاره مخمر اتوکلاو شده و تنظیم pH برابر با ۲/۲۷.

ساخت محیط کشت مایع اسیدی تیوباسیلوس کالدوس

این محیط علاوه بر نمک‌ها شامل عناصر تریس، عصاره‌ی مخمر، سولفور و تیوسولفات سدیم است. در خصوص استفاده از گوگرد عنصری در محیط‌های کشت ترموفیل‌های معتدل، گوگرد عنصری قبل از اضافه شدن به محیط کشت توسط حرارت خشک (۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت سه دفعه‌ی ۱۵ دقیقه‌ای) استریل شده و اضافه می‌شود و به میزان لازم (معمولاً ۲ گرم) به محیط‌های کشت اضافه شود. پس‌ازآنکه مدت‌زمان ۱۲ روز که از غنی‌سازی محیط‌های مایع گذشت، محیط‌های کشت اختصاصی همان محیط‌ها توسط آگارز (جامد کننده‌ی محیط مایع) ساخته می‌شود.

جایگزینی مواد محیط کشت و ساخت محیط کشت‌های جدید

به‌منظور تست زدن محیط کشت‌هایی با ترکیبات جدید، در محیط کشت‌هایی که حاوی سولفور بودند به‌جای سولفور در ساخت محیط جامد از تیوسولفات سدیم استفاده شد.

استفاده از فروکتوز بجای گلوکز در محیط کشت‌های *اسیدی تیوباسیلوس کالدوس* که با نام اختصاری ستاره (برای تمایز از سایر محیط کشت‌های *اسیدی کالدوس*) نام‌گذاری شد.

استفاده از آهن فرو بجای میزان بسیار ناچیز آهن فریک، استفاده از فروکتوز بدون جایگزینی گلوکز (محیط گلوکز ندارد)، زیادتر کردن میزان عصاره‌ی مخمر (از ۰/۰۸ به ۰/۱ گرم) .

ساخت محیط کشت با دو روش فیلتر و اتوکلاو

ساخت محیط کشت‌های متفاوت با دو روش اتوکلاو کردن نمک‌ها و سپس ساخت همان محیط با استفاده از فیلتر غشایی و پس از جامدسازی محیط‌ها و کشت دادن باکتری روی آن‌ها و مقایسه‌ی نتیجه.

ساخت محیط اسیدی میکروبیوم (نام متمایزکننده: پروانه) با دو روش اتوکلاو و فیلتراسیون

در روش فیلتراسیون تمامی نمک‌ها فیلتر شدند و به میزان ۱۳ میلی مولار آهن فرو که جداگانه فیلتر شده (pH=۲) اضافه شدند. در روش اتوکلاو، تمامی نمک‌ها اتوکلاو شدند و آهن فرو فیلتر شده و پس از خنک شدن به یکدیگر اضافه شدند.

ساخت محیط سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس (نام متمایزکننده: صورتی) با دو روش اتوکلاو و فیلتراسیون

در روش اتوکلاو نمک‌ها و عصاره مخمر به‌صورت جداگانه اتوکلاو شدند و در روش فیلتراسیون تمامی نمک به‌جز عصاره مخمر فیلتر شده و به عصاره‌ی مخمر اضافه شدند و سپس محیط‌ها توسط آگارزها جامد شدند و کشت داده و انکوبه گذاری شدند. تنظیم pH برابر با ۱/۹۹.

و در نهایت محیط های شایسته را انتخاب کرده و کشت خالص از نمونه ها انجام شد و باکتری ترموفیل معتدل خالص سازی شده به روش مولکولی شناسایی و تعیین‌توالی گردید.

بحث اصلی

فناوری بیولیچینگ به دلیل سادگی و نیاز کمتر به سرمایه‌گذاری مالی، روش مناسبی جهت استخراج فلزات در کشورهای درحال‌توسعه تلقی می‌شود. توسعه این روش در دنیا به حدی بوده است که امروزه در آمریکا بیش از ۲۰٪ مس استخراج‌شده به روش میکروبی می‌باشد. در بسیاری از کشورها ازجمله شیلی، استرالیا، آفریقای جنوبی، کانادا، چین، پرو و دیگر مناطق از این فرآیند برای بازیابی فلزات اصلی و گرانبها استفاده می‌شود.در تحقیق حال حاضر در خصوص شناسایی و خالص‌سازی باکتری‌های ترموفیل معتدل در محیط مایع، محیط کشت های مختلف مایع با مواد اولیه متغیر ساخته شد که به علائق ترموفیل‌های معتدل برای رشد و ایجاد تک کلنی پی برده شود. در این خصوص از دو فصل مختلف (گرم و سرد) برای نمونه‌گیری استفاده شد که خود نتایج قابل‌توجهی را در خصوص رشد باکتری‌ها به همراه داشت.مانور این تحقیق بر

روی باکتری‌های (*سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس- اسیدی تیوباسیلوس کالدوس-اسیدی میکروبیوم فرواکسیدانس- اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس*) است.طراحی جدید محیط‌های مایع برای این باکتری‌ها، در هیچ‌یک از پروژه‌های قبل انجام نشده است. فیلتر کردن یک سری نمک‌ها در این پژوهش تست شد که در پروژه‌های قبل انجام نشده است.سیلورمن و همکاران در سال ۱۹۵۹ برای بهبود محیط کشت باکتری‌های اکسیدکننده آهن تغییراتی در محیط لتن ایجاد کرد و محیط 9K اصلاح شده را پیشنهاد دادند که تعداد سلول‌های *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* از ۱۰^۶*۷ به ۱۰^۸*۴-۲ رسید (Silverman and Lundgren,1959). ویکا و همکاران در سال ۱۹۸۹ برای رشد سویه‌های *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* (ATCC33020), (NCIB8455) به‌دست‌آمده از مجموعه آمریکا، مریلند و مجموعه ملی باکتری‌های صنعتی، آبردن، اسکاتلند سویه‌ها در محیط مایع 9K با تعداد تقریبی ۱۰^۶*۲ *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* در هر میلی‌لیتر و در انکوباتور ۳۰ درجه سانتی گراد گرمخانه گذاری شد (Visca, 1989). خالد و همکاران در سال ۱۹۹۲ برای کشت *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* سویه‌های ATCC No ۱۳۶۶۱ و *اسیدی تیوباسیلوس تیواکسیدانس* ATCC No ۸۰۸۵ از مجموعه کشت آمریکا از محیط کشت 9K اصلاح شده استفاده کردند (Khalid *et al.*,1993). کارخانه و همکاران در سال ۱۳۸۸ با نمونه‌گیری از محول زیر هیپ مس سرچشمه واقع در کرمان به‌منظور جداسازی باکتری *اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس* بومی ایران از محیط‌های مایع 9K و TK و محیط کشت تیوسولفات سدیم و محیط کشت سولفور استفاده کرد باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس در محیط کشت حاوی آهن به‌عنوان منبع انرژی به‌خوبی رشد می‌کند (Karkhaneh, 1388). در پژوهش حال حاضر محیط‌های مایع باکتری‌های نام برده به‌صورت اختصاصی برای باکتری‌های نام برده ساخته شد که بر اساس نیاز باکتری به مواد موردنیاز، رشد باکتری در این محیط‌ها متفاوت است. تقریباً تمامی محیط‌های کشت تست شده در پیشینه‌های قبل و محیط کشت‌های جدید طراحی‌شده رشد باکتری را به همراه داشتند اما تعداد معدودی باکتری را قادر به ایجاد تک کلنی کردند. در این پژوهش اثر فیلتر غشایی و اتوکلاو در ساخت چند محیط جدید نیز بررسی شد. هدف از طراحی محیط‌های مایع برای ترموفیل‌های معتدل پی بردن به نیازمندی‌های غذایی آن‌ها و بررسی رشد باکتری در شرایط مختلف بوده است.در پژوهش حال حاضر پس از غنی‌سازی محیط‌های مایع، توسط آگارز محیط‌های مایع اختصاصی را جامد کرده و کشت داده می‌شود.

نتیجه گیری

۱) ترموفیل‌های معتدل بررسی شده در این پژوهش (*سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس کالدوس، اسیدی میکروبیوم فرواکسیدانس، اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس*) در حضور آهن فرو و عصاره‌ی مخمر رشد بهتری را نشان دادند

۲) pH محیط‌های کشت مایع تا روز یازدهم به صورت نزولی پایین آمده و محیط‌ها اسیدی‌تر می‌شوند اما از روز دوازدهم pH محیط‌ها رو به بالا می‌رود و این نشان از رشد مطلوب باکتری‌ها نهایتاً تا روز یازدهم دارد. در این پژوهش DSM های ۷۰۹-۶۶۵ کمترین میزان pH را در آخرین روزها داشته‌اند.

۳) در محیط‌هایی که نیازمند سولفور گرمادیده بودند به‌راحتی در محیط کشت حل نمی‌شود و محیط‌های حاوی سولفور رشد مطلوبی از خود نشان ندادند و در این پژوهش به‌عنوان جایگزین از تیوسولفات سدیم استفاده شد که نتیجه‌ی مثبتی را به همراه داشت.

۴) محیط کشت مایع *سولفوباسیلوس اسیدوفیلوس* برای رشد و گرفتن تک کلنی محیط ضعیفی است.

۵) در محیط کشت مایع *اسیدی تیوباسیلوس کالدوس* طراحی‌شده که حاوی گلوکز و عصاره مخمر است دو نوع باکتری هوازی و بی‌هوازی قادر به رشد هستند که در محیط

کشت مشخص است. در این محیط کشت تک کلنی مشاهده نشد که می‌توان عدم استفاده از آهن فرو را دلیل آن دانست زیرا با بررسی‌های انجام شده باکتری‌های ترموفیل موجود در معدن مس سرچشمه بیشتر اتوتروف هستند که برای رشد نیازمند آهن فرو می‌باشند.

۶) محیط کشت مایع *اسیدی میکروبیوم فرواکسیدانس* برای رشد باکتری‌های ترموفیل مس موجود در معدن مس سرچشمه نتیجه‌ی مطلوبی را به همراه نداشت که می‌توان میزان آهن فرو، عصاره‌ی مخمر را بیشتر کرد و pH را اسیدی‌تر کرد.

۷) محیط کشت مایع *سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس* که از محیط پایه 9K و آهن فرو ساخته شد نیز محیط قوی نیست و دلیل آن می‌تواند نداشتن یک سری از نمک‌ها و عدم استفاده از عصاره مخمر و گلوکز باشد.

۲) محیط کشت (DSM ۹۴۶۶) *اسیدی تیوباسیلوس کالدوس* مایع رشد خوبی را به همراه نداشت که با توجه به مواد داخل محیط کشت و عدم رشد مناسب، این محیط کشت برای باکتری‌های هتروتروف مناسب‌تر است.

۳) محیط کشت (DSM 874) *سولفوپلاسما اسیدوفیلوم* مایع رشد معمولی (رشد نه‌چندان خوب) همراه با چند تک کلنی کوچک به وجود آورد که اگر بر اساس تجربیات در حین طراحی محیط کشت‌های مایه، اگر میزان عصاره‌ی مخمر بیشتر شود محیط بهتر جواب خواهد داد.

۴) محیط کشت (DSM 1190) فروسولفات عصاره مخمر مایع باعث رشد باکتری‌های متفاوت هوازی و بی‌هوازی و انواع مختلفی از باکتری‌ها را به همراه داشته است زیرا روی محیط کشت دو نوع رشد سطحی و عمقی و دو رنگ متفاوت زرد و سفید مشاهده شده است.

۵) محیط کشت مایع *سولفوباسیلوس ترموسولفیدواکسیدانس* که از محیط مکینتاش+سولفات فرو و عصاره مخمر ساخته شده است، رشد را به همراه داشته است اما اگر میزان آهن فرو و عصاره‌ی مخمر بیشتر شود محیط رشد بهتری خواهد داشت. استفاده از تیوسولفات سدیم و یا تتراتیونات پتاسیم در این محیط توصیه می‌شود.

۷) محیط کشت مایع (DSM 665) بهترین محیط کشت تست شده‌ی این پروژه است که به علت میزان زیاد آهن فرو اتوتروف‌ها بهتر رشد کرده و چون عصاره‌ی مخمر هم به میزان مناسب در آن وجود دارد و تمامی نمک‌های موجود برای رشد این باکتری‌ها را داراست، باکتری‌ها به‌خوبی در آن رشد دارند. پس از طراحی محیطی جدید از این محیط کشت و اضافه کردن تیوسولفات سدیم به این محیط، رشد باکتری‌ها بیش‌ازپیش بیشتر شده است.

۱۵) برای باکتری به‌دست‌آمده (استنوتروفوموناس مالتوفیلیا)استخراج DNA و پی سی آر انجام شد. محصول پی سی آر به شرکت تکاپوزیست و سپس شرکت بیونیر کره ارسال گردید که تعیین توالی شده و نتیجه بلاست و درخت فیلوژنتیکی آن در ذیل آمده است

تقدیر و تشکر

ضمن قدردانی از زحمات استاد راهنمای عزیزم

دکتر اشرف کریمی نیک ،و تمامی عوامل و مجتمع مس سرچشمه برای حمایت های بی دریغشان

منابع

[1] Acuna, LG., et al.,Architecture and Gene Repertoire of the Flexible Genome of the Extreme Acidophil *Acidithiobacillus caldus*.PLOS ONE.2013, 8(11):1-15.

[2] Anderson, I., et al.,Complet genome sequence of the moderately thermophilic mineral-sulfide-oxidizing firmicute *Sulfobacillus acidophilus* type strain(NAL).Standards in Genomic Sciences.2012, 6: 293-30.

[3] Bogvaniva,T.,et al., *Sulfobacillus thermotolerans* sp.nov.,a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology.2006,56:1039-1042.

[4] BOSECKER,K.,et al., Bioleaching:metal Solubilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews.1997, 20 (1997)597-604.

[5] Chen, L.,et al., *Acidithiobacillus caldus* Sulfur Oxidation Model Based on Transcriptome Analysis between the Wild Type and Sulfur Oxygenase Reductase Defective Mutant.PLOS ONE.2012, 7(9):1-13.
[6] Clark, D A., et al., *Acidimicrobium ferrooxidans* gen.nov.sp.nov: mixed-culture ferrous iron oxidation with Sulfobacillus species.microbiology.1996,142:785-790.
[7] Guo, X., et al., Comparative Genome Analysis Reveals Metabolic Versatility and Environmental Adaptation of *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* strain ST.2014,PLOS ONE9(6):1-10.

purification and Identification thermophilic bacteria isolated from Sarcheshmeh copper mine in liquid and solid culture media

Reyhaneh Tabrizi Mosafa[a*], Ashraf karimi Nik[a]
[a]Department of microbiology,kerman Branch,kerman,Iran

Abstract:

Bioleaching is one of the simplest and most effective technologies for extraction of metals from low grade ore minerals and concentrates. The purpose of this study was to isolate and identify moderate thermophilic bacteria in soil and water samples from Sarcheshmeh copper mine in summer and autumn. After preparing and constructing a dedicated liquid medium of thermophilic moderate and inoculation of water and soil samples in two season of Desember and September 2016 , growth of bacteria was compared in different synthetic media.The PCR method was used to identify bacteria using universal bacterial primer. The PCR products was sequenced and then the phylogenic tree was drawn. The results showed that thermophilic bacteria after incubation at 50 ˚C in their environment showed a good and rapid growth in solid media and the bacterial identified is *Stenotrophomonase*. This bacteria can be used in the bioavailability of metal from waste water, which is important.

Keywords: Moderate thermophilic bacteria, Sarcheshmeh mine, Liquid media, PCR

*Corresponding author: comet.20.2248@gmail.com

شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب با استفاده از فوتوالکترودامرالدین پلی‌آنیلین

میرقاسم حسینی[*،۱]، هانیه مشهدی[۱]، هاله رسولی[۱]

۱- ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، آزمایشگاه علوم و تکنولوژی الکتروشیمی.

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، امرالدین پلی‌آنیلین به عنوان یک فوتوالکترود مناسب برای شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب معرفی گردید. رفتار فوتوالکتروشیمیایی فوتوالکترود سنتزی با منحنی‌های ولتامتری روبش خطی، کرونوآمپرومتری، امپدانس الکتروشیمیایی و مات-شاکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از منحنی‌های ولتامتری روبش خطی نشان دادند که امرالدین پلی‌آنیلین با داشتن باندگپ مناسب و هدایت الکتریکی بالا، دانسیته جریان نوری $mA.cm^{-2}$ ۰/۶۹- و ۲۱/۱۸ را در ولتاژهای ۰ و ۱/۲۳ ولت نسبت به RHE، به ترتیب، برای تولید هیدروژن و اکسیژن دارد. میزان دانسیته جریان نوری این فوتوالکترود، برای تولید اکسیژن (در ولتاژ ۱/۲۳ ولت نسبت به RHE) درحدود ۳/۷ برابر بیشتر از نوع متناظر آن، در تاریکی است. نتایج حاصل از مات-شاتکی و امپدانس الکتروشیمیایی نیز پایداری عملکرد قابل ملاحظه این فوتوالکترود و میزان مقاومت انتقال بار پایین آن را در فصل مشترک فوتوالکترود/الکترولیت در حین واکنش تولید اکسیژن، به خوبی نشان دادند.

واژه های کلیدی: *امرالدین پلی‌آنیلین، شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب، فوتوالکترود بر پایه پلیمر هادی، مات-شاتکی.*

مقدمه

در سال‌های اخیر مفاهیمی نظیر ذخیره انرژی، آلودگی هوا، حفاظت از محیط زیست و سوخت‌های جایگزین با قابلیت تجدیدپذیری، مورد توجه همگان قرار گرفته است. تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به سوخت شیمیایی تمیز، یکی از چالش‌های علمی بسیار مهم در قرن ۲۱ می‌باشد [۱]. هیدروژن حامل انرژی پاک و پایدار است که می‌تواند به عنوان یکی از منابع مهم انرژی استفاده شود. یکی از راه‌های تولید هیدروژن، استخراج آن از طریق شکافت آب است[۲].

مفهوم شکافت آب، تجزیه آب به گاز اکسیژن و هیدروژن را دربرمی‌گیرد. روش‌های فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروشیمیایی، از عمده‌ترین روش‌های قابل استفاده برای شکافت آب می‌باشند که از میان آن‌ها، روش فوتوالکتروشیمیایی بسیار مورد توجه است. در روش فوتوالکتروشیمیایی، با تابش نورخوشید با طول موج مناسب، ابتدا یک زوج الکترون-حفره در ساختار فوتوالکترود بوجود می‌آید. الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت برانگیخته می‌شوند و این در حالی است که حفره‌ها در نوار ظرفیت باقی می‌مانند [۳].

*نویسنده مسئول: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

در ادامه، الکترون‌ها و حفره‌های ایجادی، به سطح فوتوالکترود برای شرکت در واکنش‌های تولید هیدروژن و اکسیژن انتقال می‌یابند. عوامل متعددی از جمله میزان سطح انرژی لایه‌های ظرفیت و هدایت، میزان بار حامل، سرعت انتقال بارهای حامل به سطح فوتوالکترود و پایداری الکتروشیمیایی، نقش مهمی را در میزان شکافت الکتریکی آب به هیدروژن و اکسیژن را ایفا می‌کنند [۴]. طبق نظریه‌ی ترمودینامیکی، برای انجام شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب لازم است که پتاسیل نوار ظرفیت نیمه‌رسانای بکاررفته در ساختار فوتوالکترود در مقادیری مثبت‌تر از پتانسیل اکسیداسیون آب قرار گیرد. این در حالی است که به منظور تولید هیدروژن نیز، پتانسیل نوار هدایت آن باید در مقادیر منفی‌تر از پتاسیل نوار هدایت آب باشد. بنابراین نیمه‌رساناهایی با باند گپ ۱/۵ الی ۳/۱ الکترون ولت به عنوان فوتواکترود برای شکافت آب مناسب می‌باشند [۵]. بیش از صد نوع نیمه‌رسانا برای تولید هیدروژن و اکسیژن جهت شکافت آب معرفی شده‌اند. پلیمرهای رسانا بعلت داشتن ویژگی‌های مطلوب، یکی از گزینه‌های منتخب برای کاربرد در ساختار فوتوالکترودها می‌باشند [۶]. پلی‌آنیلین [۷]، پلی‌پیرول [۸] و پلی‌اتیلن دی اکسی تیوفن [۹] از مشهورترین پلیمرهای هادی هستند. امروزه، پلی‌آنیلین به دلیل داشتن قیمت پایین، سنتز آسان، هدایت الکتریکی بالا و راندمان بالای پلیمریزاسیون، توجه تعداد کثیری از محققان را به خود جلب کرده است [۷].

در کار پژوهشی حاضر، از پلی‌آنیلین بعنوان فوتوالکترود برای شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب استفاده شد. بدین منظور پوششی از نوع امرالدین پلی‌آنیلین بر روی بستر اکسید قلع دوپه شده با فولورین (FTO[۱]) به روش الکتروشیمیایی سنتز شد.

فوتوالکترود سنتز شده، دانسیته جریان نوری $mA.cm^{-2}$ ۰/۶۳- و ۲۱/۱۸ را در ولتاژهای ۰ و ۱/۲۳ ولت نسبت به RHE از خود نشان داد. نتایج حاکی از این است که این فوتوالکترود عملکرد بهتری در تولید اکسیژن نسبت به تولید هیدروژن دارد. داده‌های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نیز مؤید این نتایج است. در این آنالیز هم، مقاومت انتقال بار پایین در فصل مشترک فوتوالکترود/ الکترولیت برای واکنش اکسیداسیون آب و تولید اکسیژن بدست آمد.

بخش تجربی

مواد لازم:

پوششی از اکسید قلع دوپه شده با فولورین بر روی بستر شیشه (FTO) بعنوان بستر در نظر گرفته شد. مونومر آنیلین دو بار تقطیر شده، سولفوریک اسید، سدیم سولفات، اتانول، استون، کلریدریک اسید، آب مقطر و صابون از جمله مواد مورد نیاز برای سنتز این فوتوالکترود می‌باشند.

تهیه پوشش پلی‌آنیلین از نوع امرالدین:

بستر FTO با ابعاد ۲ × ۲ برای سنتز الکتروشیمیایی پلی‌آنیلین، در این کار پژوهشی انتخاب گردید. بدین منظور، ابتدا سطح FTO در طی چهار مرحله پاکسازی شد. ابتدا در محلول آب و صابون، در مرحله بعد، در کلریدریک اسید ۰/۱ مولار و اتانول، در ادامه در استون و در نهایت اتانول خالص قرار گرفت. در طی هر چهار مرحله، عمل پاکسازی با قرار گرفتن محلول‌های حاوی نمونه در حمام اولتراسونیک به مدت ده دقیقه انجام شد. سپس FTO پاکسازی شده به عنوان الکترود کار در یک سل سه الکترودی برای سنتز الکتروشیمیایی پلی‌آنیلین قرار گرفت. الکترودهای کالومل اشباع و الکترود پلاتین نیز در این سل سه

[۱] Fluorine doped Tin Oxide

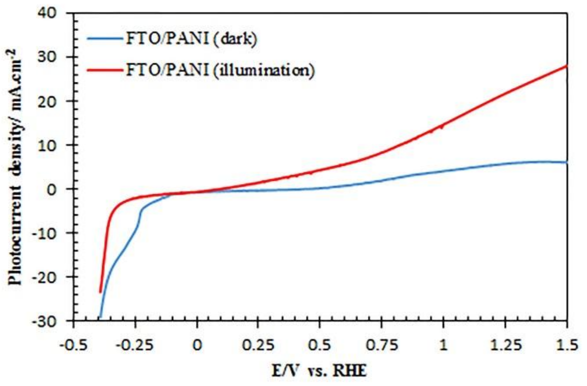
الکترودی، به ترتیب به عنوان الکترود شاهد و کمکی مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه، ۱۰۰ سی سی محلول الکترولیت حاوی کلریدریک اسید ۰/۵ مولار و آنیلین ۰/۱ مولار به داخل سل الکتروشیمیایی ریخته شده و تحت گاز نیتروژن در مدت زمان مشخص برای اکسیژن‌زدایی قرار گرفت. سنتز الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات اریگا (Origa Flex-OGF01A/potentiostat-galvanostat) به روش پتانسیل ثابت در ۰/۷۵ ولت به مدت ۳۲۰۰ ثانیه انجام گرفت. در پایان نمونه سنتز شده، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و نام FTO-PANI بدان اطلاق گردید.

بررسی رفتار فوتوالکتروشیمیایی فوتوالکترود:

رفتار فوتوالکتروشیمیایی فوتوالکترود سنتزی با منحنی‌های ولتامتری روبش خطی، کرونوآمپرومتری، مات-شاکی و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. تمام منحنی‌ها در سل سه الکترودی با همان ساختار قبلی ثبت شدند. با این تفاوت که الکترولیت بکار رفته در این سل، سدیم سولفات ۰/۱ مولار می‌باشد. دانسیته توان تابش در تمامی آنالیزها $mW.cm^{-2}$ ۲۰۰ بوده و تمامی پتانسیل‌های اندازه‌گیری شده نسبت به RHE کالیبره شده‌اند. منحنی‌های ولتامتری روبش خطی در محدوده پتانسیل ۱- تا ۱ ولت نسبت به الکترو کالومل اشباع با سرعت اسکن ۰/۱ میلی‌ولت بر ثانیه بدست آمده‌اند. منحنی‌های کرونوآمپرومتری نیز در پتانسیل ثابت ۰/۶ ولت در مدت زمان ۱۲۰۰ ثانیه طی تابش و تاریکی‌های مکرر ثبت شده‌اند. لازم به ذکر است که زمان تابش یا خاموشی برای هرسیکل ۲۴۰ ثانیه در نظر گرفته شده است. مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز و در ولتاژ ۶۰۰ میلی‌ولت انجام گرفته است. منحنی مات-شاتکی فوتوالکترود هم در فرکانس یک هرتز در محیط بدون تابش حاصل شده است.

نتایج و بحث

به منظور بررسی رفتار فوتوالکتروشیمیایی فوتوالکترود سنتز شده برای شکافت الکتریکی آب، منحنی ولتامتری روبش خطی از آن در محلول الکترولیت سدیم سولفات ۰/۱ مولار تحت تابش لامپ زنون با توان $mW.cm^{-2}$ ۲۰۰ اخذ گردید. منحنی‌های ولتامتری روبش خطی فوتوالکترود FTO-PANI در هنگام تابش و تاریکی در شکل ۱ نشان داده شده است.

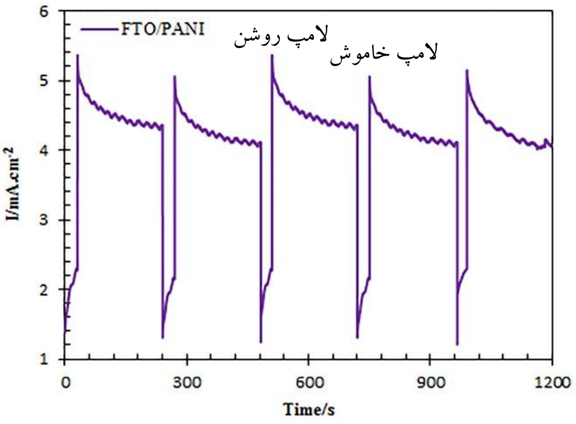


شکل ۱- منحنی‌های ولتامتری روبش خطی فوتوالکترود FTO-PANI در هنگام تابش و تاریکی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، دانسیته جریان حاصل از فوتوالکترود، تحت تابش نور بسیار بیشتر از نوع متناظر آن در تاریکی است. میزان دانسیته جریان نوری برای اکسیداسیون آب و تولید اکسیژن در ولتاژ ۱/۲۳ ولت نسبت به RHE، حدود ۳/۷ برابر بیشتر از مقدار متناظر آن در تاریکی و در همان ولتاژ است. این در حالی است که مقدار دانسیته جریان در ولتاژ صفر ولت نسبت به RHE، تحت تاریکی و روشنایی تغییر محسوسی برای تولید هیدروژن نکرده است. این نتایج نشان می‌دهند که پلی‌آنیلین یک نیمه‌رسانای حساس به نور بوده و دارای باند گپ

مناسب برای شکافت فوتوالکتروشیمیایی می‌باشد. همچنین میزان بازده تولید اکسیژن در این نوع از فوتوالکترود به موجب این شکافت، بیشتر از تولید هیدروژن است.

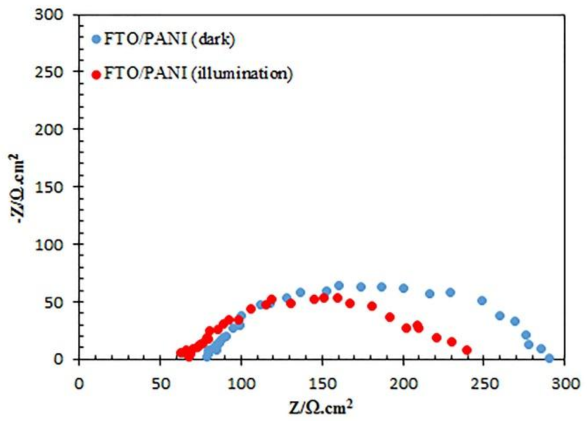
میزان پایداری فوتوالکترود سنتز شده، با استفاده از منحنی کرونوآمپرومتری (شکل ۲) در مدت زمان ۱۲۰۰ ثانیه طی تابش و تاریکی‌های مکرر فوتوالکترود مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲- منحنی کرونوآمپرومتری فوتوالکترود در مدت زمان ۱۲۰۰ ثانیه طی تابش و تاریکی‌های مکرر

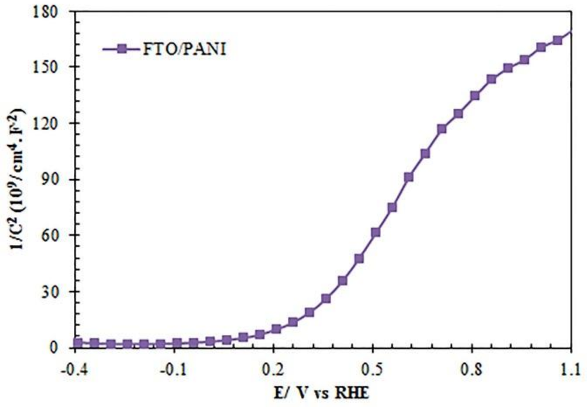
همان‌طور که در منحنی شکل ۲ مشاهده می‌شود، در سیکل‌های تابش و تاریکی متناوب، میزان دانسیته جریان، با یک نسبت ثابتی، بطور مرتب افزایش یا کاهش می‌یابد و هیچ‌گونه افت جریان محسوسی دیده نمی‌شود. این نتایج بیانگر پایداری عملکرد بالای فوتوالکترود سنتز شده در حین شکافت الکتریکی آب می‌باشد.

برای تایید بیشتر نتایج حاصل از منحنی‌های ولتامتری روبش خطی و نیز تعیین مقدار مقاومت انتقال بار در فصل مشترک فوتوالکترود/ الکترولیت در هنگام شکافت ا فوتوالکتروشیمیایی آب، منحنی‌های نایکوئیست از فوتوالکترود ضمن تابش و تاریکی در ولتاژ ۶۰۰ میل‌ولت ثبت گردید. این منحنی‌ها در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، هر دو منحنی تحت تابش و تاریکی، رفتار یکسانی از خود نشان داده و بصورت یک نیم‌دایره ظاهر شده‌اند. با این تفاوت که نیم‌دایره حاصل از روشنایی به سمت فرکانس‌های بالا کشیده شده و دارای قطر کمتری نسبت به نوع تاریکی آن می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که میزان مقاومت انتقال بار در فصل مشترک فوتوالکترود/ الکترولیت به هنگام روشنایی کمتر بوده و به تبع از آن واکنش اکسیداسیون باید به راحتی در سطح آن انجام گیرد. بنابراین این نتایج با نتایج حاصل از منحنی‌های ولتامتری روبش خطی هم‌خوانی خوبی دارند.



شکل ۳- منحنی‌های نایکوئیست فوتوالکترود ضمن تابش و تاریکی در ولتاژ ۶۰۰ میل‌ولت

برای بررسی نوع نیم‌رسانایی فوتوالکترود سنتز شده، منحنی مات-شاتکی آن مورد بررسی قرار گرفت. این منحنی در شکل ۴ نشان داده شده است. شیب مثبت حاصل از این منحنی نشان می‌دهد که فوتوالکترود سنتزی، نیمه‌رسانایی از نوع n می‌باشد. در این نوع از نیمه‌رساناها، الکترون‌ها به عنوان حامل‌های اصلی بار عمل می‌کنند.



شکل ٤- منحنی مات-شاتکی فوتوالکترود در فرکانس یک هرتز

نتیجه‌گیری

یک فوتوالکترود کارآمد از امرالدین پلی‌آنیلین بر روی بستر اکسید قلع دوپه شده با فولورین، با هدف کاربرد در شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب معرفی گردید. این پلیمر با داشتن باندگپ مناسب و هدایت الکتریکی بالا، دانسیته جریان نوری به مراتب بالاتری را (درحدود ۳/۷ برابر) برای اکسیداسیون آب و تولید اکسیژن در ولتاژ ۱/۲۳ ولت نسبت به RHE از خود نشان داد. نتایج حاصل از مات-شاتکی و امپدانس الکتروشیمیایی نیز پایداری عملکرد قابل ملاحظه این فوتوالکترود و میزان مقاومت انتقال بار پایین آن را در فصل مشترک فوتوالکترود/ الکترولیت در حین واکنش تولید اکسیژن، به خوبی نشان دادند. به نظر می‌رسد که با کامپوزیت پلی‌آنیلین با نیمه‌رسانا‌های دیگر یا مواد کربنی می‌توان به فوتوالکترودهایی با راندمان تولید بالای هیدروژن نیز دست یافت.

منابع

[۱] Kato, Y.; Yamamoto, M.; Ozawa, A.; Tanabe, T.; Yoshida, T., Preparation of visible-light-responsive photocatalyst by dehydronitrization of gallium oxide hydroxide for hydrogen evolution from water. Appl Catal B-Environ. 2019, 250: 112-116.

[۲] Mamaghani, A. H.; Haghighat, F.; Lee, C.-S., Photocatalytic oxidation of MEK over hierarchical TiO_2 catalysts: Effect of photocatalyst features and operating conditions. Appl Catal B-Environ. 2019, 251: 1-16.

[۳] Bashiri, R.; Mohamed, N. M.; Suhaimi, N. A.; Shahid, M. U.; Kait, C. F.; Sufian, S.; Khatani, M.; Mumtaz, A., Photoelectrochemical water splitting with tailored TiO_2/$SrTiO_3$@g-C_3N_4 heterostructure nanorod in photoelectrochemical cell. Diam. Relat. Mater. 2018, 85: 5-12.

[۴] Jiang, C.; Moniz, S. J. A.; Wang, A.; Zhang, T.; Tang, J., Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. Chem. Soc. Rev. 2017, 46 (15): 4645-4660.

[۵] Smith, W. A.; Sharp, I. D.; Strandwitz, N. C.; Bisquert, J., Interfacial band-edge energetics for solar fuels production. Energy Environ. Sci. 2015, 8 (10): 2851-2862.

[۶] Das, T. K.; Prusty, S., Review on Conducting Polymers and Their Applications. Polym-Plast Technol. 2012, 51 (14): 1487-1500.

[۷] Rabia, M.; Mohamed, H. S. H.; Shaban, M.; Taha, S., Preparation of polyaniline/PbS core-shell nano/microcomposite and its application for photocatalytic H_2 electrogeneration from H_2O. Sci. Rep. 2018, 8 (1), 1107.

[۸] Jeon, D.; Kim, N.; Bae, S.; Han, Y.; Ryu, J., WO_3/Conducting Polymer Heterojunction Photoanodes for Efficient and Stable Photoelectrochemical Water Splitting. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018, 10 (9): 8036-8044.

[۹] Kormanyos, A.; Hursán, D.; Janaky, C., Photoelectrochemical Behavior of PEDOT/Nanocarbon Electrodes: Fundamentals and Structure–Property Relationships. J. Phys. Chem. C. 2018, 122 (25): 13682-13690.

Photoelectrochemical water splitting with emeraldine polyaniline

Mir Ghasem Hosseni[a]*, Hanieh Mashhadi[a], Haleh Rasouli[a]

[a] *Electrochemistry Technology and Science Laboratory, Department of Physical Chemistry, Chemistry Faculty, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this work, emeraldine polyaniline was introduced as an adequate photoelectrode for photoelectrochemical water splitting. The photoelectrochemical characteristics of the prepared photoelectrode was evaluated using linear sweep voltammetry, chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky. The result of linear sweep voltammetry indicated that the emeraldine polyaniline with proper bond gap and high electrical conductivity has the photocurrent density of -0.69 and 21.18 $mA.cm^{-2}$ at 0 and 1.23 V vs. RHE for hydrogen and oxygen generation, respectively. The photocurrent density of this photoelectrode for oxygen generation (at 1.23 V vs. RHE) under irradiation was 3.7 times higher than that of considered under dark. Also, the results of electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky measurements revealed that the highest stability of this photoelectrode and the lowest charge transfer resistance at the photoelectrode/ electrolyte interface for oxygen generation.

Keywords: Emeraldine polyaniline; Photoelectrochemical water splitting; Conductive polymer- based photoelectrode; Mott-Schottky.

*Corresponding author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

بهبود تخمین اثر بیولوژیکی ترکیبات کرومنی ضد پلاسمودیوم فالسیپاروم با استفاده از روش الگوریتم ژنتیک

رویا آرین، فهیمه قاسمی*
ایران ، اصفهان ،دانشگاه علوم پزشکی اصفهان ، دانشکده فناوری های نوین ، گروه بیوانفورماتیک.

چکیده

کشف داروهای جدید با روش‌های آزمایشگاهی و مراحلی که از زمان کشف تا عرضه آنها به بازار دارویی طی می‌گردد، از جمله موضوعات هزینه بردار و زمانبر می‌باشد. بررسی رابطه بین ساختار مولکولی و میزان فعالیت آن و نیز پیش بینی رفتار یک مولکول جدید براساس رفتار مولکول‌های مشابه با آن که قبلاً مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در طراحی و کشف نمونه‌های جدید دارویی از اهمیت بسیار زیادی برخوردارمی باشد. یکی از رویکردهای مهم در طراحی محاسباتی دارو، به آنالیز عددی توصیفگرهای بدست آمده از ساختار ترکیبات برمیگردد و هدف آن بدست آوردن مدلی مناسب بر اساس لیگاندها میباشد. هدف از این مقاله به کار گیری سه روش استخراج توصیفگر از ساختارهای ملکولی، t-test، PCA و الگوریتم ژنتیک، و مقایسه این روشها با یکدیگر است. به منظور بررسی عملکرد روشهای پیشنهادی، از مدل رگرسیون خطی مینیم خطای جزئی به منظور تخمین میزان اثر بیولوژیکی ملکولها استفاده شد. ترکیباتی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته اند، ترکیبات مهارکنندگی رشد بیماری مالاریا در بدن انسان است. بیماری مالاریا، یکی از بیماریهای انگلی مرتبط با مناطق گرمسیر است که اهمیت آن به شیوع زیاد و مرگ میر گسترده در انسانها بر میگردد. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان داده است که روش الگوریتم ژنتیک با دقت بسیار خوبی، میزان همبستگی 0.92، عملکرد مناسبتری در مقایسه با سایر روشهای اعمالی داشته باشد.

واژه های کلیدی: *طراحی محاسباتی دارو، مدلسازی آماری، الگوریتم ژنتیک، مالاریا.*

مقدمه

کشف داروهای جدید در آزمایشگاه‌ها و به روش کلینیکالی بسیار پر هزینه و زمانبر می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که از روی شکل ظاهری ملکول ها و ترکیبات میتوان به اطلاعاتی دست یافت که با مقایسه این اطلاعات به ویژگی های هر ترکیب پی خواهیم برد. به همین جهت بررسی رابطه بین ساختار مولکولی ریزملکول‌ها(لیگاندها) و میزان فعالیت آن و نیز شناسایی ریزمولکول‌های تاثیرگذار بر پروتئین خاص براساس رفتار ریزمولکول‌های مشابه با آن که قبلاً مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در طراحی و کشف نمونه‌های جدید دارویی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار می‌باشد.

* نویسنده مسئول : f_ghasemi@amt.mui.ac.ir

طراحی کامپیوتری دارو با استفاده از روش های ریاضی و یا آماری برای هدف مشخص، رهیافتی نوین در طراحی و غربالگری داروهای جدید با منشاء شیمیایی یا گیاهی، جهت کاهش چشمگیر هزینه و وقت است. داده‌های بدست آمده در روش‌های کامپیوتری به منظور برپاکردن مدل‌هایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که قادر به پیش بینی قدرت اثر بیولوژیکی و یا دسته بندی ملکول‌ها از نظر فعالیت بیولوژکی هستند. هرچه مدل از قدرت بیشتری جهت طبقه بندی یا تخمین برخوردار باشد با دقت بهتری می‌تواند نمونه‌های دارویی جدید را پیش‌بینی و پیشنهاد کند. این روش مجازی تخمین اثر بیولوژیکی ترکیبات، که سریعتر و مقرون بصرفه تر از روشهای تجربی است، غربالگری لیگاند بنیان[1] نام دارد که مهمترین رویکرد در این حوزه بررسی ارتباط کمی ساختار – فعالیت (QSAR[2]) نام دارد. در روش‌های QSAR در ابتدا سعی می‌شود مدلی جهت ارتباط دادن توصیف‌گرهای ساختاری یک دسته ملکول و میزان فعالیت آن‌ها ارائه شود، سپس بهترین مولکول که با کمترین غلظت، بیشترین و اختصاصی ترین اثر را دارد انتخاب می شود. لذا هرچه مدل از قدرت بیشتری جهت پیشگویی برخوردار باشد با دقت بهتری می تواند نمونه‌های دارویی جدید را پیشنهاد کند.

یکی از مشکلات رایج و قابل تامل در مدلسازی QSAR، تعداد زیاد توصیفگرهای ملکولی در مقایسه با تعداد اندک ترکیبات پیشنهادی میباشد که این امر علاوه بر مشکلات متعددی از قبیل بیش برازش[3] که در مدل تخمینی بوجود می آورد، باعث سردرگمی طراحان دارو جهت تعیین موثرترین ویژگی ملکولی نیز میشود. از این رو، پیاده سازی روش کاهش ویژگی مناسب میتواند بسیار موثر و کارا باشد. برای این منظور روشهای مختلفی پیشنهاد شده اند که بطور عمده به دو دسته فیلتر و wrapper تقسیم میشود[۱].

در روش فیلتر بدون در نظر گرفتن اثربیولوژیکی ترکیبا ت سعی بر شناسایی موثرترین توصیفگرها دارد لذا مهمترین مزیت آنها سرعت بالای مدل است اما با توجه به اینکه اساسا بر پایه استخراج ویژگی، بدون اثر بیولوژیکی میباشند از دقت بالایی برخودار نیستند. ازجمله مهمترین این روشها روش t-test و PCA میباشد[۲]. در مقابل روشهای بر مبنای فیلتر، روشهای wrapper میباشند که عموما از دقت بالاتر و سرعت پایین تری برخوردارند. ار جمله مهمترین آنها، الگوریتم ژنتیک میباشد[۳].

لذا در این تحقیق برآنیم تا با استفاده از روشهای مطرح شده در بالا موثرترین ویژگیهای ترکیبات کرومنی مرتبط با مهارکننده پلاسمودیوم فالسیپاروم[4] را شناسایی کرده و با استفاده از مدل رگرسیون خطی PLS اثر بیولوژیکی آن‌ها تخمین زده شود. پلاسمودیوم فالسیپاروم یکی از کشنده ترین انگلهای خون خوراک عامل مالاریا و مهمترین علت مرگ و میر ناشی از مالاریا در جهان به شمار می آید. مالاریا یکی از مهمترین بیماریهای انگلی در مناطق گرمسیر میباشد که غالبا به صورت عفونت حاد ظاهر شده و باعث مرگ بیمار میشود[۴]. برای رسیدن به این هدف، ، ابتدا داده‌ها به دو دسته داده تست و آموزش به روش K-fold تقسیم شدند[۵]. سپس بهترین ویژگیها توسط روشهای پیشنهادی کاهش ویژگی از داده های آموزشی استخراج و در نهایت مدل رگرسیون خطی ساخته شد. در پایان مدل ساخته شده توسط نمونه های تست مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در این مطالعه حاکی از آن دارد که علیرغم سرعت بالای روشهای فیلتر، در بسیاری از موارد نتایج تفاوت قابل ملاحظه ایی از نظر دقت با روشهای wrapper دارد.

بخش تجربی

در این مقاله ریز ملکول‌های (لیگاندهای[5]) زیستی کاندیدای مهارکنندگی مالاریا مورد مطالعه قرار گرفتند. تعداد ۲۹ ریز ملکول، با میزان مهار کنندگی یا IC50[6] مشخص، به عنوان

[1] Ligand based virtual screening
[2] Quantitative Structure Activity Relationship
[3] Over-fitting

[4] Plasmodium falciparum
[5] Ligands
[6] Half maximal Inhibitory Concentration

ورودی مدل در نظر گرفته شد. تمامی ریزملکول‌ها در نرم افزار ChemDraw به صورت دوبعدی ترسیم و سپس شکل سه بعدی آن‌ها با استفاده از نرم افزار HyperChem Professional که شبیه سازی فضایی را انجام می‌دهد بهینه شد. سپس به منظور استخراج ویژگی، نرم افزار Dragon مورد استفاده قرار گرفت[6]. نرم‌افزار دراگون نخستین بار توسط گروه QSPR و کمومتریکس دانشگاه میلانو در سال ۱۹۹۴ طراحی شده است. این نرم‌افزار توانایی استخراج بیش از ۱۶۰۰ توصیفگر یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی را دارد که به ۲۰ دسته اصلی تقسیم می‌شوند. برای اطلاع کامل از این توصیفگرها میتوانید به مقاله Mauri و همکارانش مراجعه کنید[7].

در نهایت خروجی به فرم زیر بدست آمد که این ماتریس، همان ماتریس ورودی مدل است.

$$\text{Input Matrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix}$$

در اینجا m تعداد ریزملکول‌ها یعنی همان ۲۹ و n تعداد توصیفگرها می‌باشد که در این مطالعه ۷۴۰ توصیفگر از نرم افزار استخراج گشت. تعداد کل توصیفگرهای استخراج شده بسیار زیاد است که جهت بهبود عملکرد مدلها بایستی این تعداد با استفاده از روش‌های کاهش بعد مناسب تقلیل یابد. در آنالیزهای همبستگی میتوان توصیفگرهایی را که همبستگی زیادی با توصیفگر دیگر یا همبستگی پایینی با کلاس فعال دارد را حذف نمود. مستقل بودن و نداشتن همپوشانی با سایر توصیفگرها از جمله ویژگیهای مطلوبی است که توصیفگر باقی مانده باید دارا باشد. از میان دو توصیفگری که همبستگی بالایی با یکدیگر دارند، توصیفگری حذف میگردد که کمترین همبستگی با کلاس هدف دارد[8]. در این مقاله جهت کاهش ابعاد و جلوگیری از رخداد بیش برازش از سه روش الگوریتم ژنتیک[7]، PCA[8] و t-test استفاده شد و نتایج با هم مقایسه شدند.

الگوریتم ژنتیک نوعی الگوریتم تکاملی است و بر اساس تکنیک وراثت و جهش، عمل می‌کند و نخستین بار در سال ۱۶۶۷ توسط جان هالند، معرفی شد. در این الگوریتم مجموعه-های کوچک از ویژگی ها انتخاب می‌گردد و در هر تکرار تاثیر یکی از آن‌ها بر مدل مورد آزمایش قرار می‌گیرد. مجموعه‌هایی که مدل با آن‌ها عمکرد مناسبی دارد با هم ترکیب شده و به عنوان یک مجموعه جدید به کار برده میشوند. در واقع الگوریتم ژنتیک بر دو اصل استوار است. اول آنکه توصیفگرهای که قویتر و موثرتراند فرصت بیشتری برای باقی ماندن دارند و دوم آنکه از ترکیب دو توصیفگر (یا دو مجموعه توصیفگر)، ممکن است توصیفگر موثرتری، حاصل شود. الگوریتم چندین بار اجرا می‌شود و در نهایت بهترین‌ها، بعد از تمامی اجراها، کشف و انتخاب می‌شوند[9].

PCA روش استخراج ویژگی مبتنی برنگاشت یک فضای چند بعدی به یک فضای با ابعاد کمتر است.

در PCA محورهای مختصات جدیدی برای داده‌ها ایجاد میگردد و داده‌ها براساس محورهای جدید بیان می‌شوند. مهمترین محور در جهتی قرار می گیرد که واریانس داده‌ها ماکسیمم شود (جهتی که پراکندگی داده‌ها بیشتر است). دومین محور باید عمود بر محور اول به گونه‌ای قرار گیرد که واریانس داده‌ها ماکسیمم شود. به همین ترتیب محورهای بعدی عمود بر تمامی محورهای قبلی به گونه‌ای قرار می‌گیرند که داده‌ها در آن جهت دارای بیشترین پراکندگی باشند[۱۰].

الگوریتم:

مرحله ۱ -انتخاب داده

مرحله ۲ -کم کردن میانگین از داده‌ها

(مقدار غلظت دارو یا لیگاند(بر حسب مولار)، که برای مهار فعالیت یک پروتئین، آنزیم یا ...، و کاهش فعالیت آن به نصف میزان اولیه، نیاز است.)

[7]Genetic Algorithm
[8]Principal Component Analysis

مرحله ۳ -محاسبه‌ی ماتریس کواریانس

مرحله ۴ -محاسبه‌ی بردارهای ویژه و مقادیر ویژه ماتریس کواریانس

مرحله۵- انتخاب مؤلفه‌ها : بردارهای ویژه‌ای بدست آمده در مرحله‌ی قبل را بر اساس مقادیر ویژه‌ی آنها از بزرگ به کوچک مرتب می‌کنیم .بدین ترتیب مؤلفه‌های داده‌ها از پر اهمیت به کم اهمیت مرتب می‌شوند. حال جهت کاهش ابعاد داده، مؤلفه‌های کم اهمیت را حذف نماییم.

مرحله۶- بدست آوردن داده‌های جدید، ترانهاده‌ی ماتریس ویژگی ها که در مرحله‌ی قبل بدست آمد را در ترانهاده‌ی داده‌های نرمال شده ضرب نماییم.

آزمون t-test ، برای مقایسه کردن میانگین یک ویژگی ($\bar{X}$) با میانگین مجموعه داده‌ای با توزیع نرمال (μ) بکار گرفته می‌شود. در این آزمون از شاخص t استفاده می‌شود:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{S/\sqrt{n}}$$

مقدار ویژگی هایی که در دسترس است نقش مهمی ایفا می‌کنند. زمانی که تعداد نمونه‌ها کمتر از ۳۰ و واریانس جامعه (∂^2) نا معلوم باشد استفاده از شاخص t برجسته‌تر می‌شود. ویژگی اصلی توزیع t این است که در ویژگی‌های بیشتر از ۳۰عدد با توزیع نرمال مطابقت پیدا می‌کند.

بهتر است قبل از انتخاب ویژگی‌های بهینه، ابتدا آنها را نرمال کنیم تا تفارت محدوه داده ای بین آنها از بین برود. در این مقاله جهت دستیابی به این هدف از رابطه زیر استفاده شد.

Xnormji=(Xji-Mini)/(Maxi-Mini)

در اینجا، $Xnorm_{ji}$: توصیفگر نرمال شده (jام) از ستون (iام) ، X_{ji} توصیفگر(jام) از ستون (iام)، Max_i ماکزیمم داده ستون (iام) و Min_i مینیمم داده ستون (iام)، است.

در این مقاله به منظور تخمین دقیق اثر بیولوژیکی لیگاندها، از روش خطی مینیم خطای جزئی یا همان PLS[9] استفاده شد. به طور کلی برای برآورد پارامترهای یک مدل دو رویکرد از جمله رویکرد مبتنی بر کواریانس و رویکرد مبتنی بر واریانس یا PLS ، وجود دارد. در PLS متغیرهای پنهان به گونه ای برآورد خواهند شد که ترکیب خطی از مقادیر مطلوب خود باشند. در این روش وزن‌ها به گونه‌ای محاسبه می‌شوند که برای پیش‌بینی متغیرهای وابسته از روی متغیرهای مستقل، بیشترین واریانس را داشته باشد. روش حداقل مربعات جزئی سازگاری بسیاری با نمونه‌ها و مجموعه‌های کوچک دارد.

نتایج و بحث

در این مقاله که تمامی روش‌ها در نرم افزار متلب پیاده سازی شده‌است، ۲۹ داده به روش K-fold به داده‌های تست و آموزش تقسیم شدند که مقدار K در اینجا با توجه به تعدا داده ها، ۴ انتخاب شده است. هر بار یک فولد به عنوان داده تست و باقی فولدها به عنوان داده آموزش به مدل داده شده و در نهایت میانگین پارامترهای تمامی فولدها به عنوان مقادیر نهایی گزارش شده است.

پس از پیش پردازش داده‌ها و استخراج ویژگی‌ها، توصیفگرهای بهینه از طرق الگوریتم ژنتیک، PCA و t-test تعداد توصیفگرها به عدد ۳ رسید. سپس جهت تخمین میزان اثر بیولوژیکی هر ریزملکول، از مدل آماری PLS استفاده شد.

جهت ارزیابی مدل PLS از روش اعتبار سنجی RMSE که میزان میانگین مینیم خطای مربع را مشخص می‌کند، استفاده شده است. RMSETRAIN جهت بررسی خطای خروجی داده-های آموزش و RMSETEST جهت بررسی داده‌های تست بکار رفته است. نتایج RMSE به ازای مقادیر مختلف کامپوننت PLS در شکل-۱ آورده شده است.

---
9 Partial Least Square

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_k - y_k')^2}{n}}$$

در اینجا y_k خروجی مطلوب، y_k' خروجی مدل و n تعداد داده‌ها است.

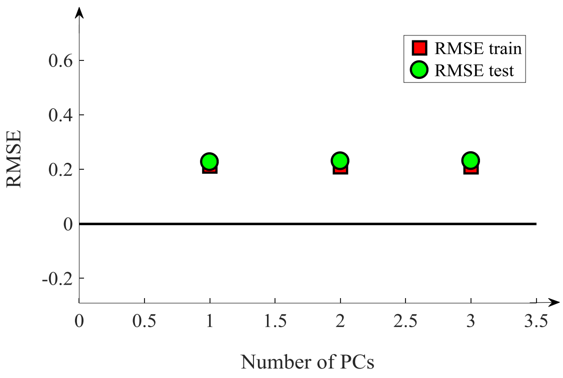
همچنین میزان همبستگی تخمین مدل و مقدار واقعی IC50ها نیز، از طریق رابطه زیر، محاسبه می‌گردد. مقادیر همبستگی به ازای سه الگوریتم کاهش بعد استفاده شده و مدل طراحی شده PLS در جدول-۱ آمده است.

$$corr(y_k, y_k') = \frac{cov(y_k, y_k')}{\sigma_{y_k}\sigma_{y_k'}}$$

که در آن corr همبستگی، cov کواریانس، y_k خروجی مطلوب، y_k' خروجی مدل و σ انحراف از معیار است.

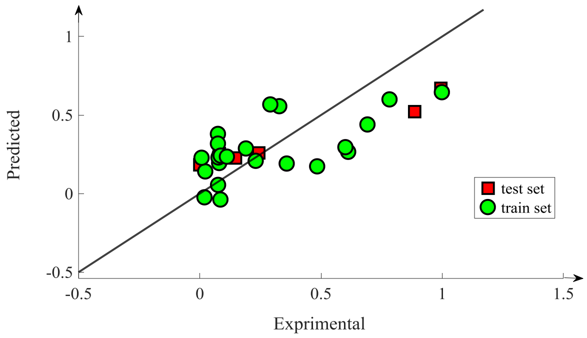
جدول-۱: تاثیر روش‌های مختلف کاهش بعد در میزان همبستگی مقادیر واقعی اثر بیولوژیکی و نتایج حاصل از مدل

تکرار / میزان همبستگی	۱	۲	۳	۴	میانگین
الگوریتم ژنتیک	0.92	0.87	0.91	0.97	0.92
PCA	0.9	0.72	0.85	0.92	0.85
t-test	0.74	0.55	0.72	0.8	0.71

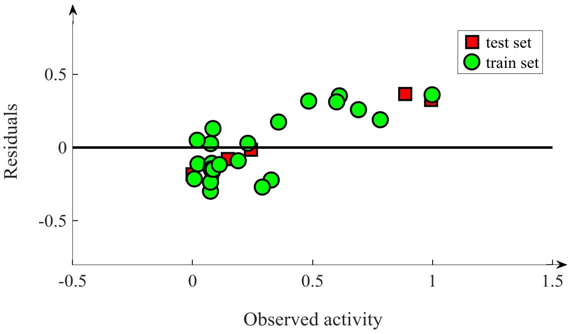


شکل -۱ : تغییرات میزان RMSE برای داده‌های تست و آموزش به نسبت تغییرات تعداد اجزای مدل PLS

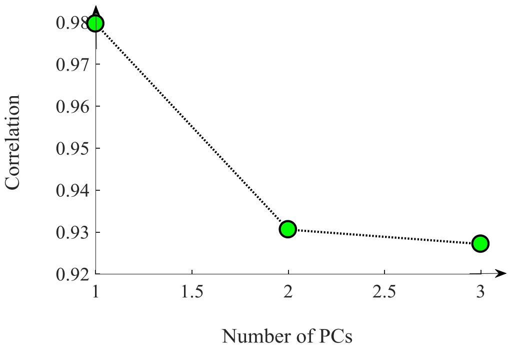
برای پیدا کردن تعداد اجزای بهینه، در مدل PLS، برای یک مجموعه داده، تعداد اجزا، بین صفر تا ۳ تغییر داده و مقادیر میزان همبستگی محاسبه شد که نتایج در شکل-۴ آورده شده است.



شکل-۲: مقایسه مقادیر مطلوب IC50 ریز ملکول‌ها و مقادیر بدست آمده توسط مدل PLS برای داده‌های تست و آموزش



شکل -۳ : میزان اختلاف بین مقادیر مطلوب IC50 ریز ملکول‌ها و مقادیر بدست آمده توسط مدل PLS برای داده‌های تست و آموزش



شکل -٤: تغییرات میزان همبستگی برای داده‌های تست و آموزش به نسبت تغییرات تعداد اجزای مدل PLS

نتیجه‌گیری

در این مقاله مدل رگرسیون خطی PLS جهت تخمین مقادیر اثر بیولوژیکی (IC50) هر ریز ملکول کاندید مهارکنندگی مالاریا، به کار گرفته شد. توصیفگرهای ملکولی که از نرم افزار دراگون استخراج میشوند، نقش بسیار مهمی در عملکرد مدل‌ها ایفا میکنند. به منظور کاهش ابعاد و جلوگیری از بیش برازش مدلها، در این مقاله از سه روش الگورتیم ژنتیک، PCA و t-test بهره گرفته شد. نتایج بدست آمده از اجرای مدل PLS حاکی از آن است که روش الگوریتم ژنتیک در عملکرد مدل نقش بسزایی ایفا میکند و توانسته است با میزان همبستگی 0.92 عملکرد مناسبی را نسبت به روشPCA و t-test به نمایش بگذارد. واضح است که مدل PLS بهترین عملکرد خود را در تعداد کامپوننت برابر با ۱ ، با بیشترین مقدار همبستگی با مقادیر مطلوب، ایفا خواهد کرد.

تقدیر و تشکر

این مطالعه تحت حمایت معاونت پژوهشی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان انجام شد.

منابع

[1] S. Liang, A. Ma, S. Yang, Y. Wang, and Q. Ma, “A Review of Matched-pairs Feature Selection Methods for Gene Expression Data Analysis,” *Comput. Struct. Biotechnol. J.*, vol. 2018. 16, pp. 88–97, Jan.

[2] R. Vendrame, R. S. Braga, Y. Takahata, and D. S. Galvão, “Structure−Activity Relationship Studies of Carcinogenic Activity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Calculated Molecular Descriptors with Principal Component Analysis and Neural Network Methods,” *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol1999.. 39, no. 6, pp. 1094–1104, Nov.

[3] J. Shen, Y. Cui, J. Gu, Y. Li, L. L.-C. chemistry & high, and undefined 2014, “A genetic algorithm-back propagation artificial neural network model to quantify the affinity of flavonoids toward P-glycoprotein,” *ingentaconnect.com*.

[4] D. Harel, D. Schepmann, H. Prinz, R. Brun, T. J. Schmidt, and B. Wünsch, “Natural Product Derived Antiprotozoal Agents: Synthesis, Biological Evaluation, and Structure–Activity Relationships of Novel Chromene and Chromane Derivatives,” *J. Med. Chem.*, vol. 2013 56, no. 18, pp. 7442–7448, Sep.

[5] A. Rácz, D. Bajusz, and K. Héberger, “Modelling methods and cross-validation variants in QSAR: a multi-level analysis $,” *SAR QSAR Environ. Res.*, vol. 2018. 29, no. 9, pp. 661–674, Sep.

[6] F. Ghasemi, A. Fassihi, H. Pérez-Sánchez, and A. Mehri Dehnavi, “The role of different sampling methods in improving biological activity prediction using deep belief network,” *J. Comput. Chem.*, vol. 2017.38, no. 4, pp. 195–203, Feb.

[7] A. Mauri, V. Consonni, M. Pavan, and R. Todeschini, “DRAGON SOFTWARE: AN EASY APPROACH TO MOLECULAR DESCRIPTOR CALCULATIONS.”

[8] J. Fang *et al.*, “Predictions of BuChE Inhibitors Using Support Vector Machine and Naive Bayesian Classification Techniques in Drug Discovery,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 2013. 53, no. 11, pp. 3009–3020, Nov.

[9] M. Barycki, A. Sosnowska, K. Jagiello, and T. Puzyn, “Multi-Objective Genetic Algorithm (MOGA) As a Feature Selecting Strategy in the Development of Ionic Liquids’ Quantitative Toxicity–Toxicity Relationship Models,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 2018. 58, no. 12, pp. 2467–2476, Dec.

[10] M. Kumari, N. Tiwari, S. Chandra, and N. Subbarao, “Comparative analysis of machine learning based QSAR models and molecular docking studies to screen potential anti-tubercular inhibitors against InhA of mycobacterium tuberculosis Nuclear exosome subunit Rrp6 View project Protein misfolding and aggregation View project,” *Artic. Int. J. Comput. Biol. Drug Des.*, 2018.

Improving Biological Activity Prediction of Chromene Inhibitors of Plasmadium Falciparum Using Genetic Algorithm

Roya Arian[a], Fahimeh Ghasemi[a]*
[a] *Department of Bioelectrics and Biomedical Engineering, School of Advanced Technologies in Medicine, Isfahan University of Medical Sciences Isfahan, Iran.*

Abstract*:*

Traditional drug discovery and bringing a pharmaceutical drug to the market is time consuming and costly process. Computer-aided drug discovery (CADD) tools can act as a virtual shortcut, assisting in the expedition of this long process and potentially reducing the cost of research and development. Quantitative structure activity relationship, statistical or mathematical model, is one of the main approaches in the CADD, relying on the structure of the biologically active molecules (ligands). In this study, it is attempted to compare three main feature reduction methods, t-test, principle component analysis and genetic algorithm, to improve biological activities prediction. To evaluate these models, partial least square methods was used to predict molecular activities of malaria inhibitors. Malaria is a mosquito-borne infectious disease causes typically fever, seizure and death. The results show that Genetic algorithm has a best correlation, 0.92, between experimental and predicted activities.

Keywords: Computational Drug Design, Statistical Modelling, Genetic Algorithm, Malaria

*Corresponding author: f_ghasemi@amt.mui.ac.ir

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

سنتز، شناسایی و بررسی خواص کاتالیزوری و سینتیکی نانو ذرات مولیبدن دی سولفید در اکسایش اورتوفنیلن دی آمین

زینب مرادی شوئیلی*[۱]، رضا انصاری[۱]، سوگند کامل سنگده[۱]

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

چکیده

امروزه استفاده از نانو مواد به عنوان آنزیم های مصنوعی به دلیل خواص منحصر به فردشان از قبیل سطح بزرگ، آماده سازی آسان، هزینه کم، و همینطور فعالیت آنزیم مانند در گستره وسیعی از pH و دما، یک زمینه در حال توسعه می باشد. در این تحقیق، نانو ذرات مولیبدن دی سولفید به عنوان مدل عملکردی آنزیم پراکسیداز، به وسیله روش هیدروترمال سنتز شد. کاتالیزور تهیه شده به وسیله روشهای مختلف طیف سنجی مانند پراکندگی اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) شناسایی شد. فعالیت کاتالیزوری نانوذره حاصل در اکسایش اورتوفنیلن دی آمین در حضور آب اکسیژنه در محلول آبی بررسی شد. داده های سینتیکی به دست آمده با مدل مایکل-منتن مطابقت دارد.

واژگان کلیدی: *نانوذره، مولیبدن دی سولفید ،خاصیت کاتالیزوری، سینتیک*

مقدمه

کاتالیزور گونه ای است که سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. هدف ، معمولا تولید کاتالیزور هایی با فعالیت و بازده بالا،گزینش پذیری کامل، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و عمر بالاست [1]. عملکرد کاتالیزور باکنترل متغیرهایی همچون اندازه، ساختار،توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی می‌تواند تعیین شود. بازده بالا، صرفه اقتصادی، هدر رفتن کم مواد شیمیایی، مصرف گرما و انرژی پایین ، ایمنی بالا و استفاده بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای نانوکاتالیزورهاست [1,2]. نانو مولیبدن دی سولفید عمدتا در صنعت روانکاری ماشین آلات و بهبود اصطکاک بعنوان مواد جامد روان کننده استفاده می‌شود. نانو مولیبدن دی سولفید خواص فوق العاده روانکاری را در شرایط خلأ، درجه حرارت بالا، دمای پایین، سرعت بالا نشان می‌دهد [3,4] . مواد نانو ساختار مبتنی بر مولیبدن دی سولفید می‌توانند مواد امیدوار کننده ای برای استفاده از فتوکاتالیزورهای نور مرئی به منظور تخریب آلاینده های آلی موجود در محیط آبی می باشند [5].

افزون بر این، نانوساختارهای مولیبدن دی سولفید با ساختار لایه ای با توجه به خصوصیات فیزیکی منحصر به فرد، مانند نسبت بالای سطح به حجم از ترکیبات بسیار کارآمد برای کاربردهای حسگری به شمار می‌روند [6]. از سوی دیگر، برهمکنش

* نویسنده مسئول: zmoradi@guilan.ac.ir

ضعیف در ساختار مولیبدن دی سولفید اجازه می‌دهد تا اتم‌ها یا الکترون‌ها به داخل مولیبدن دی سولفید نفوذ کرده و آزادانه حرکت کنند. به منظور افزایش کارایی مولیبدن دی سولفید با ساختار چند لایه ، تکنیک هایی برای بدست آوردن صفحات مولیبدن دی سولفید کریستالی با کیفیت بالا ضروری هستند. صفحات نازک حساسیت بالایی به اثرات محیطی و سوبسترا نشان می دهند [7].

مدل‌های آنزیمی عموماً جهت تقلید فعالیت کاتالیزوری و یا مرکز فعال آنزیم طبیعی ساخته می‌شوند و با توجه به اینکه مدل‌ها کوچکتر نیز هستند، به طور بالقوه می‌توانند با سهولت بیشتری، فعالیت مشابه نسبت به همتای طبیعی خود را انجام دهند [8]. امروزه، انواع زیادی از مدل‌های آنزیمی از درشت مولکول‌ها تا نانوذرات بررسی شده‌اند. چون مدل‌های آنزیمی سنتزی هستند، به آسانی و به طور مشخص می‌توان آنها را برای کاربردهای مختلف تغییر داد. یک مثال خوب برای استفاده از مدل‌های آنزیمی در سنتزهای بیوکاتالیزوری آلی است که در سنتزهای شیمیایی سازگار با محیط زیست در هر دو مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی منجر به تحولات قابل توجهی شده است. با پیشرفت‌های تحقیقاتی، مدل‌های آنزیمی برای استفاده در طیف وسیعی از کاربردها، از صنایع غذایی و شیمیایی گرفته تا تشخیص طبی و داروسازی، به عنوان رقیبی برای آنزیم‌های طبیعی محسوب می‌شوند [9].

در این مطالعه، نانو ذرات مولیبدن دی سولفید به عنوان مدل عملکردی آنزیم پراکسیداز، سنتز و به وسیله روشهای مختلف طیف سنجی شناسایی شد. فعالیت کاتالیزوری نانوذره حاصل در اکسایش اورتوفنیلن دی آمین و سینتیک واکنش مربوطه در حضور آب اکسیژنه بررسی شد.

بخش تجربی

مواد ودستگاه ها

تمام مواد به کاررفته در این مطالعه از شرکت های شیمیایی مرک وسیگما تهیه شده و بدون هیچگونه خالص سازی مورداستفاده قرارگرفتند.داده های XRD با دستگاه پراش سنج اشعه‌ی X -(Cu-Kα X-radiation, λ=1.54 Å) به دست آمد. طیف FT-IR نمونه ها در فرم قرص های KBr ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری با ولتاژشتابدهی KV ۸۰ انجام شد.جذب محصول در ناحیه‌ی nm ۴۱۵ بااستفاده از طیف سنج UV-Vis ثبت شد.

سنتز مولیبدن دی سولفید MoS_2

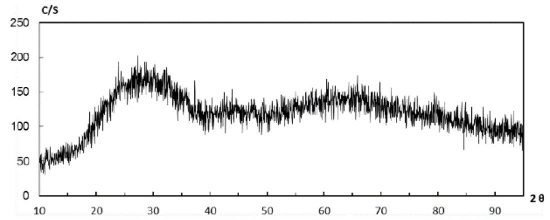
ابتدا ۳/۹۶گرم $Na_2S.9H_2O$ و ۱/۳۲ گرم آمونیوم هپتا مولیبدات به مدت ۳۰ دقیقه در دمای°C ۹۰ در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر هم می زده شد. سپس قطره قطره HCL ۳ مولار اضافه شد تا pH به ۶ برسد. سپس ۱/۰۵گرم هیدروکسیل آمین اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۳ ساعت در حرارت ۹۰°C هم زده شد. رسوب حاصل سانتریفوژ و با آب و اتانول شستشو داده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای C° ۶۰ در آون خشک شد.

اکسایش کاتالیزوری OPD به وسیله‌ی MoS_2

در این روش۰/۶ میلی گرم از نانو ذره مولیبدن سولفید در ۱۰ میلی لیتر از محلول OPD (بافر فسفات با غلظت۰/۱ مولار و pH=۷) باغلظت ۰/۰۱ مولار بعنوان سوبسترا واکنش ریخته شد، سپس ۸۰ میکرولیتراز آب اکسیژنه ۳۰٪ بعنوان اکسنده به این واکنش اضافه گردید.پیشرفت واکنش به وسیله ی طیف سنجیUV-Vis مشاهده شد. طیف جذبی بعنوان تابعی از زمان در محدوده‌ی ۸۰۰nm –۲۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق ثبت شد.

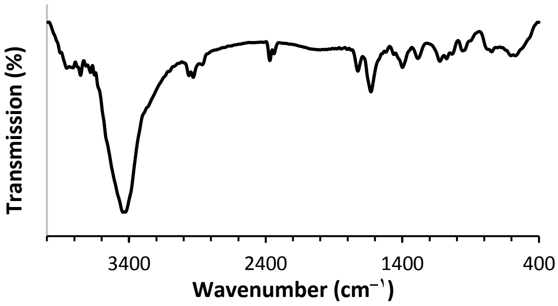
نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ساختار کریستالی نانوذرات MoS_2 را نشان می دهد. نتایج با داده هایی که پیش از این گزارش شده است مطابقت دارد [10].



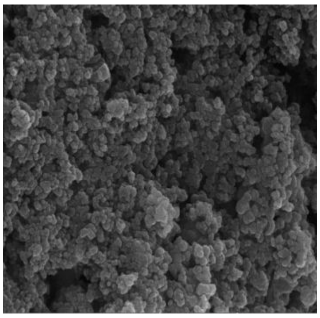
شکل1. الگوی پراش پرتو ایکس نانو کاتالیزور MoS_2

شکل ۲ طیف FT–IR نانو کاتالیزور سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است .نوار قوی در $۱۶۵۰ cm^{-1}$ و $۳۴۰۰ cm^{-1}$ مربوط به مدهای ارتعاشی مولکولهای آب جذب شده بر روی سطح می باشد. پیک ظاهر شده در حدود $۶۰۰ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند Mo-S می باشد.



شکل ۲ . تصویر FT-IR نانو کاتالیزور MoS_2

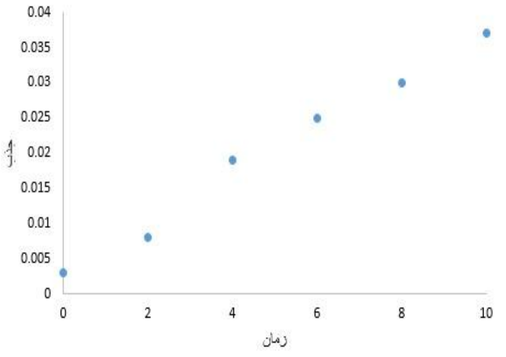
موفولوژی سطح و اندازه نانو ذرات MoS_2 تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مطالعه شد. شکل ۳ نشان می‌دهد که نانو ذرات تهیه شده کروی شکل و با توزیع اندازه یکنواخت در حدود ۴۰ nm می‌باشند.



شکل ۳ . تصویر SEM نانو کاتالیزور MoS_2

بررسی سینتیکی واکنش کاتالیزوری اکسایش اورتوفنیلن دی آمین در حضور نانو کاتالیزور MoS_2

سینتیک واکنش با اندازه گیری جذب محصول واکنش در ۴۳۰ nm در طی زمان مطالعه شد. به منظور تعیین رابطه سرعت با غلظت سابستریت، محلول‌هایی با مقادیر ثابت کاتالیزور و آب اکسیژنه (مقدار بهینه) و نیز با مقادیر مختلف از اورتوفنیلن دی آمین مخلوط شد. شکل ۴ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان را نشان می‌دهد.

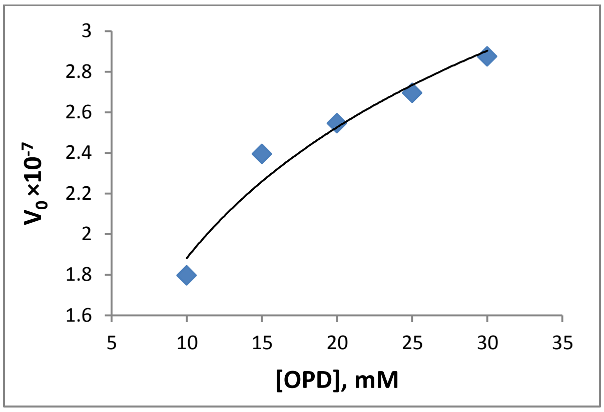


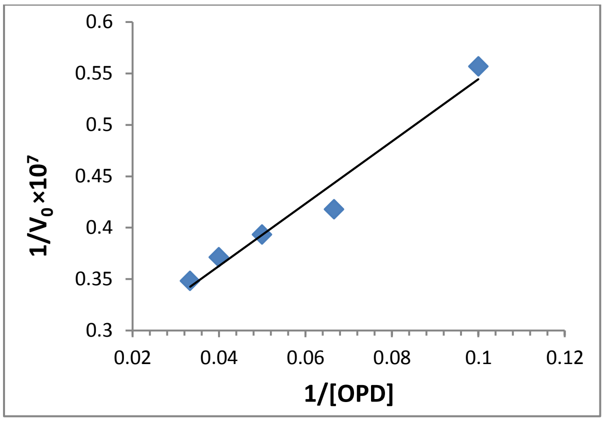
شکل ٤. تغییرات جذب محلول واکنش در حضور نانو کاتالیزور MoS_2

غلظت محصول تشکیل شده دی آمینوفنازین با استفاده از ضریب جذب مولی (ε = ۱/۶۷ × $۱۰^{۴}$ M^{-1} cm^{-1}) محاسبه شد. نتایج داده های سینتیکی نشان داد که تغییرات سرعت اولیه (v_0) برحسب غلظت اورتوفنیلن دی آمین از معادله مایکل منتن تبعیت می کند. با استفاده از معادله زیر:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{max}}\frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}}$$

مقادیر K_m به عنوان ثابت مایکل–منتن و V_{max} بیشینه سرعت واکنش محاسبه می شود. شکل ۵ وابستگی سرعت واکنش به غلظت اورتوفنیلن دی آمین و تعیین پارامترهای سینتیکی با استفاده از معادله مایکل –منتن را نشان می دهد.





شکل ۵ . وابستگی سرعت واکنش به غلظت اورتوفنیلن دی آمین

نتیجه گیری

در این مطالعه، نانو نانو ذرات MoS_2 سنتز و به کمک روشهای مختلف مانند پراکندگی اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT–IR) شناسایی شد. فعالیت پراکسیداز نانوذرات تهیه شده اند نشان داد که کاتالیزور تهیه شده فعالیت کاتالیزوری خوبی در اکسایش اورتوفنیلن دی آمین در حضور آب اکسیژنه دارد.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان و گروه شیمی برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز می‌دارند.

مراجع

[1] X. Zhou, T. Zhou, J. Hu, J. Li, Controlled strategy to synthesize SnO_2 decorated SnS_2 nanosheets with enhanced visible light photocatalytic activity, Cryst. Eng. Comm 14 (2012) 5627–5633

[2] Schwierz, F. Nanoelectronics: Flat Transistors Get Off the Ground. Nat. Nanotechnol. 2011, 6, 135–136.

[3] Cheng, Q.; Song, Z.; Ma, T.; Smith, B.B.; Tang, R.; Yu, H.; Jiang, H.; Chan, C.K. Folding paper-based lithium-ion batteries for higher areal energy densities. Nano Lett. 2013, 13, 4969–4974.

[4] Wang, Y.;Wang, Q.; Zhan, X.;Wang, F.; Safdar, M.; He, J. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: A review. Nanoscale 2013, 5, 8326–8339.

[۵] Cheng, Q.; Song, Z.; Ma, T.; Smith, B.B.; Tang, R.; Yu, H.; Jiang, H.; Chan, C.K. Folding paper-based lithium-ion batteries for higher areal energy densities. Nano Lett. 2013, 13, 4969–4974.

[6] S. M. Peng, D. S. Liaw, Inorg. Chim. Acta 1986, 113, L11.

[7] J. Sun, B. Wang, X. Zhao, Z. J. Li, X. Yang, Anal. Chem. 2016,*88*, 1355.

[8] P. Griess, J. Prakt. Chem. 1871, *3*, 143.

[9] Z. Moradi-Shoeili, React. Kinet. Mech. *Cat.* 2017, *120*, 323.

[10] S.Samakchi, N.Chaibakhsh, Z. Moradi-Shoeili, J. Photochem. Photobiol A: Chem 2018, 367, 420-428.

Synthesis, Characterization, catalytic properties and kinetic study of Molybdenum disulfide in oxidation of o-phenylenediamine

Zeinab Moradi-shoeili,* Reza Ansari,* Sogand Kamel

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract

Recently, the application of nano-materials as artificial enzymes has become a growing area due to their unique characteristics such as large surface area, easy preparation, low cost, high stability and also enzyme-like catalytic activity over a wide range of pH and temperatures. In this study, MoS_2 nanoparticles were synthesized by hydrothermal method as functional-model of peroxidase enzymes. The prepared catalyst was characterized by different spectroscopic methods including X–ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared (FT–IR) spectroscopy. The catalytic properties of synthesized nanoparticles were studied in oxidation of o-phenylenediamine in the presence of H_2O_2 in aqueous solution. The kinetic data were fitted to the Michaelis –Menten model.

Keyword: Nano-particles, Molybdenum disulfide, Catalytic Properties, Kinetic.

Corresponding author: zmoradi@guilan.ac.ir

بررسی تاثیر عامل پوششی پلی وینیل الکل بر اندازه و کیفیت ساختاری و اپتیکی نانو ذرات KTP $KTiOPO_4$ سنتز شده به روش هم رسوبی

الهه غریب شاهیان[۱]، مجید جعفر تفرشی[۲]

۱- دانشکده فنی دختران نرجس، دانشگاه فنی حرفه ای، سمنان، ایران
۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده

نانو ذرات پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$) به روش هم رسوبی و با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل سنتز گردیدند.به جهت بررسی تاثیر عامل پوششی پلی وینیل الکل بر اندازه و کیفیت ساختاری و اپتیکی نانو ذرات KTP نسبت های مولی مختلف از آن در سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز XRD تشکیل ساختار اورتورمبیک در نانو ذرات KTP را تایید نمود. بزرگترین و کوچکترین اندازه دانه به ترتیب با استفاده از نسبت مولی ۲:۱ و ۱:۱ از عامل پوششی سنتز شدند.کیفیت ساختاری و اپتیکی نانو ذرات سنتز شده به ترتیب با استفاده از آنالیز FTIR و UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین و کمترین جذب ناخالصی به ترتیب در نسبت های ۳:۱ و ۱:۳ مشاهده گردید و کاملترین ساختار اپتیکی متعلق به نسبت های مولی ۱:۱ و ۱:۲ بود.

واژه های کلیدی: *نانو ذرات، پتاسیم تیتانیل فسفات، روش هم رسوبی، پلی وینیل الکل، عامل پوششی.*

مقدمه

پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$ یا KTP) یک بلور اپتیکی غیر خطی عالی است. این بلور به طور عمده جهت دو برابر کردن بسامد لیزر Nd:YAG مورد استفاده قرار می گیرد و دارای خواص با ارزشی از جمله پایداری دمایی بالا، مشخصات مکانیکی خوب، عبوردهی در محدوده وسیعی از طول موجها، ضریب غیر خطی بزرگ، آستانه آسیب لیزری بالا و پذیرش زاویه ای وسیع می باشد که آن را ماده ای مناسب برای لیزرهای صنعتی و پزشکی و کاربردهای دیگر ساخته است [۱و۲] . مطالعه مواد در مقیاس نانو متری به سبب خواص جالبی که آنها را متمایز از حالت توده ای کرده است، بسیار مورد توجه می باشد. تلاش های بسیاری در در راستای مطالعات بنیادی اثر اندازه و اندازه کوانتومی بر خواص و کاربردهای مواد با مقیاس نانو متری صورت گرفته است [۳]. اگرچه در سالهای اخیر توجه دانشمندان برروی تولید

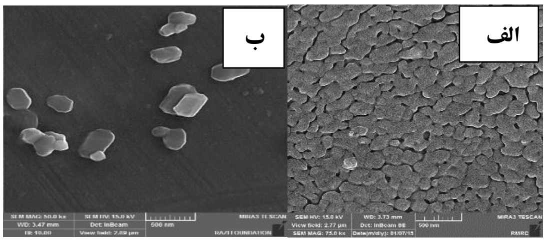
* نویسنده مسئول: egh4048@gmail.com

نانوساختارهای KTP به جهت تولید هارمونیک مرتبه دوم [۴]، همچنین بعنوان موادی مستعد برای غشاهای نانوفیلتری، متمرکز شده است [۵] اما متاسفانه گزارشات محدودی در ارتباط با تولید نانوذرات KTP موجود است. برای تولید نانوساختارهای KTP روش هایی نظیر پچینی [۱]، سل ژل[۶]، مکانیکی-شیمیایی [۷]، احتراقی[۸]و هم رسوبی[۱۰و۹] مورد استفاده قرار گرفته اند. در این روشها محدودیت هایی از قبیل زمان واکنش طولانی، حضور یون OH^- ،عدم توانایی در کنترل ریخت شناسی نانوذرات، گران بودن مواد اولیه و چندمرحله ای بودن واکنش ها وجود دارد. در مقایسه با سایر روش ها ، هم رسوبی روشی جذاب از نظر تولید تجاری و سهولت در بدست آوردن میزان بالای محصول شناخته شده است[۱۱]. هم رسوبی دارای مزایای متعددی از جمله سادگی و سرعت، کنترل آسان بر اندازه نانوذرات و امکان تغییر سطح و ریخت شناسی نانوذرات می باشد[۱۲]. از آنجاییکه اندازه نانو ذرات به شدت به شرایط و روش تهیه آنها بستگی دارد[13-15] در تهیه نانو بلورها از محلول با روش هم رسوبی، انتخاب عامل پوششی که جذب سطح نانو بلورها می شود از اهمیت بالایی برخوردار است چرا که نقش بسزایی در کنترل اندازه نانو ذرات و جلوگیری از آگلومره شدن آنها ایفا می کند. پلیمرها انتخاب خوبی به عنوان پایدار کننده هستند چرا که به راحتی می توانند با یون فلزی در ترکیب ماده وارد واکنش شوند. سنتز نانو ذرات معدنی در ماتریس های پلیمری بسیار جذاب و مورد توجه است چرا که راهی آسان برای تهیه مواد اصلاح شده با بهبود خواص اپتیکی و الکتروایتیکی آنها می باشد[16] . د ر این پژوهش از روش هم رسوبی برای سنتز نانو ذرات KTP استفاده گردید. نسبت های مولی مختلف از عامل پوششی پلی وینیل الکل برای کنترل اندازه نانو ذرات سنتز شده و جلوگیری از آگلومره شدن آنها مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) برای بررسی کیفیت ساختاری و آنالیز عبوردهی نوری UV-Vis برای بررسی کیفیت اپتیکی نانو ذرات سنتز شده بکارگرفته شد.

بخش تجربی

۱. سنتز نانو ذرات KTP

در ابتدا HCl (۶ N) به پودر سفید رنگ $Ti(OH)_4$ اضافه شد تا محلول شیری رنگ بدست آید. سپس محلول آبی پتاسیم دی هیدروژن فسفات به آرامی به این محلول اضافه گردید. نسبت مولی KH_2PO_4 به یون TiO^{2+} برابر واحد در نظر گرفته شد. به جهت کنترل اندازه، عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف ۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۲:۱ و ۳:۱ به محلول اضافه گردیده و محلول برای رسیدن به یکنواختی کامل با سرعت بالا هم زده شد. نهایتاً pH محلول با استفاده از HCl (۶ *N*) بر روی ۶-۵ تنظیم گردید و رسوب سفید رنگی بدست آمد که چندین مرتبه با آب دیونیزه به جهت از بین بردن یونهای ناخالصی کلراید شسته شد و در دمای ۱۰۰°C خشک گردید. پودر اولیه بدست آمده ساختار آمورف را نمودن این پودر در دمای ۷۰۰°C به مدت چندین ساعت، ساختارهای نانوبلوری KTP بدست آمدند. تصویری از نانو ذرات سنتز شده با عامل پوششی و بدون عامل پوششی در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱. نانو ذرات سنتز شده (الف) بدون عامل پوششی،(ب) با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت ۱:۱

۲. مشخصه یابی

نمونه های تولید شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس به وسیله دستگاه تفرق سنج پرتو ایکس مدل Bruker D8 ، با پرتو Cu Kα (λ=۱/۵۴A°) و با سرعت اسکن $0/065\ min^{-1}$ مطالعه گردید. اندازه ذرات و فاز ساختاری نانوذرات KTP تولید شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نمونه ها به روش قرص KBr ثبت گردید. این طیف در محـــــدوده cm^{-1} ۴۰۰ – ۴۰۰۰ و به وسیله دستگاه 8400 S-Shimadzu بدست آمد. ساختار نانوذرات بدست آمده با استفاده از این آنالیز تعیین گردید. آنالیز طیف سنجی UV-Vis یک روش مهم و مفید برای مطالعه خواص اپتیکی نانو ذرات از جمله عبوردهی نوری، کیفیت اپتیکی و گاف نواری انرژی می باشد. در تحقیق اخیر از طیف سنج UV-1601 Shimadzu برای ثبت طیف عبوردهی نوری نانو ذرات در محـــــــــدوده 200-800 nm استفاده گردید.

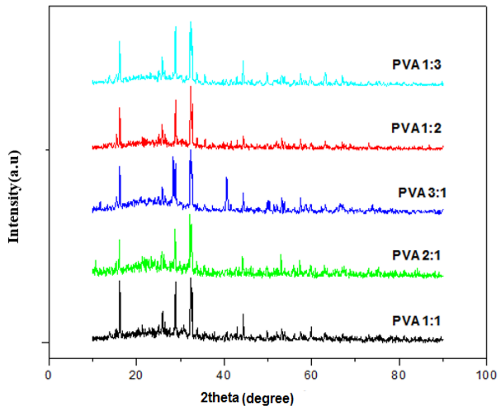
نتایج و بحث

-مطالعات پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات سنتز شده با نسبت های مولی مختلف از عامل پوششی پلی وینیل الکل در شکل ۲ آورده شده است. این طیف سنجی بعد از کلسینه مواد در°C۷۰۰ انجام گرفت. پهن شدگی باند در زوایای کوچکتر روش خوبی برای محاسبه اندازه ذرات است. بنابراین میانگین اندازه نانو ذرات با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس و با فرمول دبای شرر محاسبه گردید. (فرمول ۱).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۱)$$

در فرمول بالا D اندازه ذره، λ طول موج اشعه ایکس (۱.۵۴۰۵=λ Å)، β میزان پهن شدگی در نیمه شدت پیک برحسب رادیان است و θ زاویه براگ می باشد. پهن شدگی قله ها در الگوی پراش اشعه ایکس علاوه بر اندازه بلوردانه می تواند به سبب کرنش وارد شده بر بلوردانه باشد.



شکل۲. طیف های پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده KTP به روش هم رسوبی با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

بطور کلی همه طیف ها تشکیل نانو ذرات KTP با ساختار اورتورمبیک را تایید می کنند. اندازه دانه محاسبه شده با استفاده از فرمول دبای شرر در جدول ۱ آورده شده است.

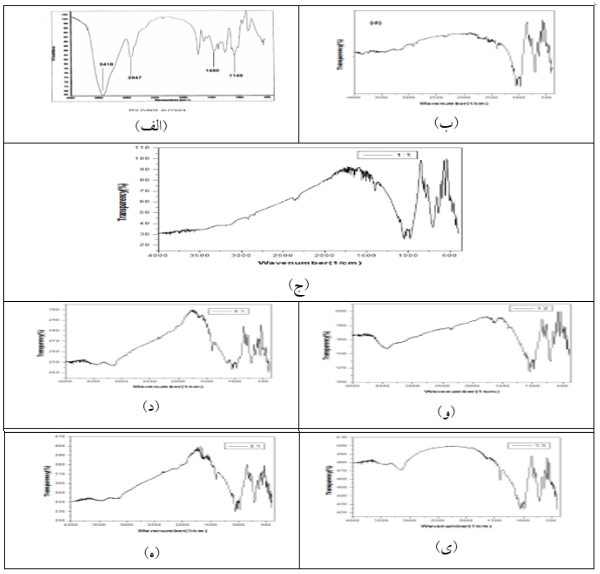
جدول ۱. اندازه دانه بدست آمده با استفاده از معادله دبای شرر برای نانو ذرات سنتز شده KTP با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

ردیف	نوع عامل پوششی	نسبت مولی عامل پوششی	کد نمونه	اندازه دانه(nm)
۱	بدون استفاده از عامل پوششی	-	S	۳۹/٤۹
۲	PVA	3:1	PVA3:1	٤۹/۷۹
۳	PVA	2:1	PVA2:1	۷۰/۵۸
٤	PVA	1:1	PVA1:1	۳۹/٤۲
٥	PVA	1:2	PVA1:2	٤۲/٥۰
٦	PVA	1:3	PVA1:3	٥٦/۳٦

بزرگترین اندازه دانه برای نسبت ۲:۱ و کوچکترین اندازه دانه برای نسبت ۱:۱ بدست آمد. پلی وینیل الکل زنجیره های پلیمری را شامل می شود که از سر OH می تواند به کاتیون های فلزی بچسبد و بدین ترتیب آنها را احاطه کرده و اندازه دانه را کاهش دهد. این عامل پوششی بیشتر به عنوان یک ماتریس نگهدارنده عمل می کند که از آگلومره شدن ذرات جلوگیری کرده و توزیع یکنواختی از انـــــدازه ذرات را می دهد[۱۷]. با کاهش عامل پوششی PVA از آنجایی که تعداد پیوندهای OH نسبت به یون TiO^{2+} کاهش می یابد احتمال محدود کردن رشد کاهش یافته و اندازه دانه بزرگتر می شود و برای نسبت های مولی بزرگتر از ۱:۱ تجمع زنجیره های PVA افزایش می یابد و واحدهای رشدی که در هر پیوند OH تشکیل شده اند این امکان را می یابند که به یکدیگر متصل شوند، بدین ترتیب افزایش اندازه دانه را با افزایش نسبت مولی خواهیم داشت. در نسبت ۱:۱ اندازه دانه تقریباً با مقدار اندازه گیری شده در حالت عدم استفاده از عامل پوششی برابر است و کاهش بسیار اندکی را دارد. اما یکنواختی توزیع اندازه ذرات در نمونه سنتز شده با استفاده از عامل پوششی که در واقع در نقش یک ماتریس نگهدارنده عمل می کند افزایش می یابد.

-مطالعات طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

آنالیز FT-IR بر روی نانوذرات KTP تولید شده بعد از کلسینه در دمای ۷۰۰ °C انجام گرفت. طیف FT-IR نانو ذرات سنتز شده با عامل پوششی پلی وینیل الکل، با نسبت های مولی مختلف در شکل ۳ آورده شده است.



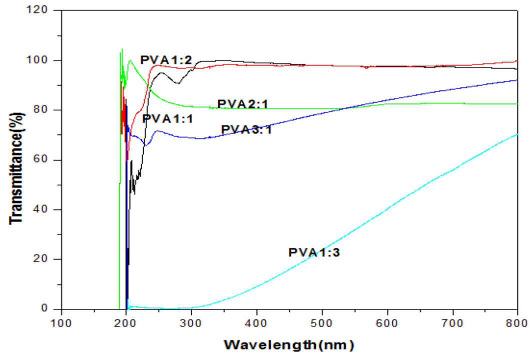
شکل۳. طیف های تبدیل فوریه فروسرخ الف) PVA خالص، ب) نانو ذرات KTP سنتز شده بدون استفاده ازعامل پوششی، (ج-ی) نمونه های سنتز شده به روش هم رسوبی با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

پیوندهای مشخصه KTP در محدوده $۱۲۰۰-۶۰۰ cm^{-1}$ همانطور که در ادامه توضیح داده خواهد شد،گزارش شده است[18, 19]. شش پیوند cm^{-1} ۹۷۴، ۹۹۵، ۱۰۲۷، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۲۶ متعلق به پیوندهای کششی غیر متقارن ϑ_3 از گروه PO_4 می باشند. سه پیوند در cm^{-1} ۷۱۲،۷۸۵ و ۸۲۰ متعلق به نوسانات Ti-O در ساختار اکتاهدرال تغییر شکل یافته TiO_6 می باشند و قله های باقیمانده در محدوده $۶۶۰-۳۵۰ cm^{-1}$ به شکاف مدهای تبهگـــن ϑ_2 و ϑ_4 در گروه PO_4 نسبت داده می شوند. پیوندهای مشخصه KTP در تمام طیف های ثبت شده مشاهده گردید. نسبت های ۲:۱ و ۳:۱ از عامل پوششی بیشترین جذب ناخالصی را نشان دادند. در این نسبت ها میزان زنجیره های پلیمری بیشتر بوده و احتمال به دام افتادن آنها ضمن رشد بیشتر است. کمترین میزان ورود ناخالصی در نسبت ۱:۳ مشاهده می گردد. قله های جذب مشاهده شده در $۳۴۶۲-۳۴۳۰ cm^{-1}$ بر جذب یون OH در ترکیب دلالت دارد. بانـد OH-OH در ترکیب PVA دارای قله جذب در ۳۳۵۰ cm^{-1} می باشد[۲۰] که هماهنگ شدن این پیوند با هسته اولیه، قله جذب در ناحیه cm^{-1}

۳۴۶۲-۳۴۳۰ را باعث می شود. قله جذب در ۱۴۰۰ cm^{-1} بر پیوند H-O-C-O-H در ترکیب PVA دلالت دارد. در نسبت های مولی ۳:۱، ۱:۳ و ۲:۱ قله ضعیفی در ناحیه ۱۳۹۰ cm^{-1}-۱۳۹۸مشاهده می گردد که حدس میزنیم مرتبط با پیوندهای جذب شده بر روی سطح است که بعد از کلسینه بطور کامل حذف نشده اند.

- مطالعات عبوردهی نوری UV-Vis

طیف عبوردهی نوری نانوذرات KTP سنتز شده با نسبت های مولی مختلف از عامل پوششی پلی وینیل الکل در شکل ۴ نشان داده شده است. گاف انرژی محاسبه شده با استفاده از طیف عبوردهی و درصد عبوردهی نوری برای هریک از نسبت ها در جدول ۲ آورده شده است. مشاهده می شود که ناقص ترین ساختار اپتیکی متعلق به نسبت ۱:۳ و بهترین کیفیت اپتیکی به ترتیب متعلق به نسبت های ۱:۲ و ۱:۱ می باشد.



شکل ٤. طیف های عبوردهی نوری برای نمونه های سنتز شده KTP با عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

در نسبت های بزرگتر از ۱:۱ احتمال به دام افتادن گروه OH در ساختار KTP افزایش می یابد. از آنجاییکه سرهای OH به راحتی می توا نند با یون های فلزی وارد واکنش شوند با افزایش نسبت مولی PVA شرایط ناپایداری در رشد بوجود می آیدکه منجر به تغییر زاویه پیوندهای Ti-O و PO_4 و در نتیجه افت ناگهانی عبوردهی خواهد شد. بنظر می رسد نسبت های مولی ۱:۱ و ۱:۲ به عنوان یک ماتریس نگهدارنده که شرایط رشد پایدار را فراهم می کند بهتر عمل می کنند. حدس میزنیم در نسبت ۱:۳ حضور سرهای OH که نسبت به یون های TiO^{2+} تعداد کمتری دارند، امکان شرایط رشد پایدار را تغییر کرده و کیفیت اپتیکی کاهش می یابد.

جدول ۲. مقدار طول موج لبه جذب، گاف انرژی و درصدعبوردهی نوری برای نانو ذرات سنتز شده با عامل پوششی پلی وینیل الکل

کد نمونه	طول موج لبه جذب (nm)	E_g (eV)	درصد عبوردهی نوری (%)
۱:۱PVA	۱۹۷/۱۲	۶/۲۹	۹۹-۹۶
۲:۱PVA	۳۰۰/۳۸	۴/۱۳	۸۰-۸۲
۳:۱PVA	۲۰۰/۶۶	۶/۱۸	۷۲-۹۱
۱:۲PVA	۲۰۴/۹۵	۶/۰۵	۹۸-۹۹
۱:۳PVA	۲۲۳/۹۴	۵/۵۴	۱۰-۷۰

نتیجه‌گیری

نانو ذرات KTP به روش هم رسوبی و با استفاده از عامل پوششی PVA با نسبت های مولی مختلف سنتز گردیده و مورد مطالعه ساختاری و اپتیکی قرار گرفتند. هرچند استفاده از عامل پوششی PVA در سنتز بسیاری از نانو ذرات فلزی منجر به کاهش اندازه دانه می گردد ولی در سنتز نانو ذرات KTP نه تنها کاهش در اندازه دانه دیده نشد، بلکه در برخی از نسبت های مولی مورد استفاده، منجر به افزایش اندازه دانه گردید. در استفاده از همه نسبت های مولی، عامل پوششی PVA به خوبی مانع از آگلومره شدن نانو ذرات گردیده و توزیع یکنواختی از اندازه دانه را تولید کرد. از آنجاییکه KTP یک ماده با ساختار اورتورمبیک بدون تقارن مرکزی است، هرگونه تغییر در پارامترهای رشد که منجر به ناپایداری شرایط رشد گردد منجر به تغییر زاویه پیوند، جذب ناخالصی و نهایتاً کاهش کیفیت اپتیکی و ساختاری خواهد شد. نسبت های مولی ۱:۱ و ۱:۲ از

عامل پوششی ، پایدارترین شرایط رشد را بوجود اوردند و نانو ذراتی با کیفیت اپتیکی بالاترتولید نمودند. نسبت ۱:۳ کم ترین جذب ناخالصی را نشان داد و نسبت ۱:۱ منجر به سنتز کوچکترین اندازه دانه گردید.

منابع

[1] Malekfar R.; Ahmadi G.; Cheraghi A.; Rohollahnejad J.; Sahraiyan F.; Khanzadeh M.; Micro-Raman scattering of KTP ($KTiOPO_4$) nanocrystallites synthesized by modified sol–gel Pechini method, Acta Physica Polonica A.2009,51: 308–312.

[2] Gharibshahian E.; Jafar Tafreshi M.; fazli M.; Growth of $KTiOPO_4$ cryctalls by flux technique and their characterization, Indian J. Pure & Ap. Phy.2009,47:356-361.

[3] Blessi S.; Maria Lumina Sonia M.; Vijayalakshmi S. and Pauline S.; Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles by hydrothermal method, International Journal of ChemTech Research, No.3, 2014, 16: 2153-2155

[4] Xuan L.L. ; Chauvat D.; Slablab A.; Roch J. R. ; $KTiOPO_4$ Single Nanocrystal for Second-Harmonic Generation Microscopy, "Nanocrystals", Yoshitake Masuda (Ed.), (2010), ISBN: 978-953-307-126-8

[5] Abrabri M.; Larbot A.; Persin M.; Sarrazin J.; Rafiq M.,Cot L.; Potassium titanyl phosphate membranes : Surface properties and application to ionic solution filtration, J Membr Sci Technol.1975, 39: 275-283

[6] Christophe J. B.;Mark A. H.; George W.S.; Sol-Gel synthesis of Potassium Titanyl Phosphate: Solution Chemistry and Gelation, J. Sol-Gel Sci. Technol.,1997,9: 183-199.

[7] Kanno Y.; Synthesis and sintering of $KTiOPO_4$ via mechanochemical mixing route, J ALLOY COMPD, 1994, 210: 45-50.

[8]Arul Dhas N.; Patil K.C.; Synthesis of $AIPO_4$, $LaPO_4$ and $KTiOPO_4$ by flash combustion, J ALLOY COMPD, 1993, 202: 137-141.

[9] Kanti Biswas S. ; Pathak A.; Pramanik P.; Synthesis of Nanocrystalline $KTiOPO_4$ Powder by Method, J Am Ceram Soc. ,2007,90:1071-1076.

[10] Gharibshahian, E.; Jafar Tafershi, M.; Fazli, M.; Effects of solution concentration and capping agents on the properties of potassium titanyl phosphate nanoparticles synthesized using a co-precipitation method; J. Phys. Chem. Solids,2018,116: 241-249

[11] Alaei M.; Rashidi A. M.;Bakhtiari I.; Preparation of High Surface Area ZrO_2 Nanoparticles, IJCCE ,No. 2,2014,33: 47-53

[12] Harish K.; Manisha and Poonam S.; Synthesis and Characterization of MnO_2 Nanoparticles using Co-Precipitation Technique, IJCCE, No. 3,2013, 3 : 155-160

[13] Liu ,B.; Xu, G. Q.; Gan L. M. and Chew,C. H; Photoluminescence and structural characteristics of CdS nanoclusters synthesized by hydrothermal microemulsion, J. Appl. Phys, **No. 2**, 2001,1959:1059-1063

[14] Devi ,R.; Purakayastha, P.; Kalita, P. K. and Sarma, B. K,; Bull. Mater. Sci., Synthesis of nanocrystalline CdS thin films in PVA matrix, No.2,2007, 30: 123-128

[15] Devi ,R.; Purakayastha, P.; Kalita, P. K. ; Sarma,R.; Das, HL and Sarma, B. K.; Indian J. Pure & Ap.Phy; Photoelectric properties of CdS thin film prepared by chemical bath deposition,No.7,2007,45:624-627

[16] Ayodhya, D.; Venkatesham, M.; Kumari,A.S ; Mangatayaru,K.G.; Veerabhadram,G.; IOSR Journal of Applied Chemistry; Synthesis, Characterization of ZnS nanoparticles by Co-precipitation method using various capping agents - Photocatalytic activity and Kinetic study,2013, 6:01-09

[17] Sadeghi, B.; Sadjadi, M. A. S. ; Pourahmad , A.; Effects of protective agents (PVA & PVP) on the formation of silver nanoparticles; international journal of nano science and nano technology; No.1, 2008,4:3-12

[18]J. C. Jacco; *Mater. Res. Bull.*, The Infrared Spectra of KTiOPO4 and A K2O–P2O5–TiO2. Glass,No.10,1986, 21 :1189–94.

[19] Moorthy,G; Ph.D.Thesis; *Anna University*;**1998**

[20] Molea, A. ; Popescu, V.; Rowson, N. A.; *15th conference on Environment and Mineral processing,* The obtaining of nanostructured nitrogen doped titanium dioxide powders in presence of triethanolamine, (**2011**):273-279

Investigation into the effect of polyvinyl alcohol as capping agent on the size and the structural and optical quality of $KTiOPO_4$(KTP)nanoparticles synthesized by co-precipitation method

Elaheh Gharibshahian[a], Majid Jafar Tafreshi[b]*

[a] *Narjes Vocational college, Technical and Vocational University, Semnan, Iran*

[b] *Faculty of Physics,Semnan University,Semnan,Iran*

Abstract:

$KTiOPO_4$ nano particles were synthesized by co-precipitation method with poly vinyle alcohol as capping agent. Different mole ratios of poly vinyl alcohol were used to study the size and the optical and structural quality of nanoparticles. XRD analysis confirmed the orthorhombic structure of synthesized nanoparticles. The smallest and biggest KTP nanoparticles were synthesized with 1:1 and 2:1 mole ratios of capping agent respectively. The structural and optical quality of synthesized nanoparticles were studied using FT-IR and UV-Vis analyses. The lowest and highest impurity absorption were observed at 3:1 and 1:3 mole ratios of PVA as capping agent respectively. Perfect optical structure belongs to 1:1 and 1:2 mole ratios.

Keywords: Nanoparticles; potassium titanyl phosphate; co-precipitation method; poly vinyl alcohol; capping agent

Corresponding author: egh4048@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

اکسایش تولوئن از فاز گازی بر روی نانو کاتالیزورهای اسپینلی

سپیده ناقل دانایی[*۱]، سید علی حسینی[۱]

۱- دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده

یکی از تکنیک های موثر در حذف ترکیبات آلی فرار اکسیداسیون کاتالیستی این ترکیبات می باشد. از مزایای اکسیداسیون کاتالیستی میتوان به صرف جویی در انرژی مصرفی، استفاده از کاتالیستهایی با انتخابگری بالا و راندمان بالا نسبت به سایر روش های حذف ترکیبات آلی فرار را دارا می باشد. مهم ترین جزء اکسیداسیون کاتالیستی مانند هر فرایند کاتالیستی دیگر، کاتالیست های مورد استفاده در این فرآیند است. در این پروژه، ابتدا نانو کاتالیست های هیدروکسیدهای دو لایه(Co-Ni(1:۲، Co-Ni(1:۳) به روش های هم رسوبی و هیدروترمال سنتز گردید. سپس ساختار نانو ذرات سنتزی با استفاده از تکنیک آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی(SEM)، اسپکتروسکوپی مادون قرمز فوریه (FT-IR)و پراکنش اشعه ایکس(XRD) شناسایی شد. از XRD ساختار هیدروکسیدهای دو لایه ای تائید شد. در ضمن به کمک طیف های XRD و با استفاده از رابطه شرر اندازه کریستالها پیش بینی گردید، نتایج SEM ساختار نانو ذره ای کاتالیست ها را تایید کرد. عملکرد کاتالیست ها در فرآیند اکسایش کاتالیستی تولوئن بعنوان مدل ترکیبات آروماتیک و پارامترهای موثر بر راندمان تبدیل کاتالیتیکی ترکیبات فوق نظیر اثر دما و پایداری مطالعه گردیدند. نتایج نشان داد که افزایش دما باعث افزایش میزان تبدیل می گردد. از بین دو کاتالیست (Co-Ni(1:۲ نسبت به کاتالیست(Co-Ni(1:۳ پایداری خوبی را نشان داد.

مقدمه

ترکیبات آلی فرار(VOCs) گروه بزرگی از مواد هستند که هوای محیط کار، محیط زیست و فضاهای بسته مسکونی را آلوده می کنند. این ترکیبات از فراوان ترین آلاینده های هوا هستند که در نتیجه فعالیت های صنعتی در صنایع تولید مواد شیمیایی، پتروشیمی و صنایع وابسته تولید می شوند .ترکیبات مزبور نه تنها برای محیط زیست، بلکه برای سلامت انسان حتی در غلظت های کم مخاطره آمیز هستند .این روزها، اهمیت تماس شغلی با ترکیبات آلی فرار نیز رو به افزایش است . مطالعات نشان داده است که تماس باVOC ها عوارض مختلفی مثل التهاب چشم ها، اثر بر روی سیستم عصبی، مسمومیت کبدی و سرطان ها را ایجاد می کند(۱-۵). متداول ترین ترکیبات آلی فرار در محیط های صنعتی تولوئن، بنزن، زایلن و اتیل بنزن هستند(۶) .

تولوئن، به عنوان نماینده ای ازVOC ها، در بسیاری از صنایع و محیط هایی که با رنگ و نقاشی سروکار دارند یافت می شود . حد آستانه بوی تولوئن در محدوده۳-۵ ppm می باشد که در این محدوده غلظت، به سختی توسط انسان قابل تشخیص است و احتمال خطر تماس طولانی مدت شغلی با آن و به دنبال آن

* نویسنده مسئول : ronas.nas55@gmail.com

اثرات بهداشتی جدی بر روی سیستم اعصاب مرکزی زیاد است(۷).

راه های مختلفی برای کنترل ترکیبات آلی فرار وجود دارد که از جمله آن ها می توان به جذب سطحی، اکسیداسیون حرارتی یا کاتالیتیک، اکسیداسیون فتوکاتالیتیک و پلاسما اشاره نمود .در این بین اکسیداسیون کاتالیتک یا حرارتی روشی است که برخی از محققین جهت حذف ترکیبات آلی فرار استفاده کرده اند(۸–۱۰) .

ترکیبات لایه دوگانه هیدروکسیدی (LDH)، از لایه های شبیه بروسیت $[Mg\ (OH)_2]$ ساخته می شوند(۱۱). در مقایسه با بروسیت در ساختار لایه ای LDH، تعدادی از کاتیون های ۲ ظرفیتی به وسیله کاتیونهای ۳ ظرفیتی جایگزین شده و در نتیجه لایه ها دارای بار مثبت هستند و این اضافی بار به وسیله آنیون های درون لایه ای بالانس می شوند(۱۲–۱۳). این ترکیب دارای فرمول کلی و عمومی زیر می باشد:

$[(M_x^{3+} M^{2+}_{1-x} (OH)_2) A^{n-}_y .mH_2O]$ و M^{3+} کاتیونهای فلزی هشتند و A هم تقریباً هر آنیونی می تواند باشد با این شرط که نتواند با کاتیونها کمپلکس پایداری تشکیل دهد. ویژگی های LDH بسته به آنیون های درون لایه ای متغییر است و اجازه می دهد که آنیونها تعویض شوند بدون اینکه ساختار لایه ها تخریب شوند. هم چنین مولکول های آب نیز درون لایه ها حضور دارند. اکسایش کاتالیستی ترکیبات آلی فرار (تولوئن) بر روی کاتالیستهای هیدورکسیدی دولایه مطالعه شده است. نتایج مطالعات کاتالیستی نشان داده است که وارد شدن کاتالیست های هیدروکسیدی در فاز گازی برای حذف تولوئن باعث افزایش فعالیت کاتالیستی کاتالیست جدید و افزایش انتخابگری کاتالیست نسبت به دی اکسید کربن شده است.

لذا ما در این کار پژوهشی از کاتالیست Ni-Al برای اکسایش تولوئن توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-MS) استفاده خواهیم نمود. و حذف بخار تولوئن از فاز گازی را مورد بررسی قرار می دهیم.(۱۴)

بخش تجربی

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه همچون تولوئن از شرکت مرک فراهم شد و نانو کاتالیست های هیدروکسیدی با توجه به مقالات مختلف مطالعه شده در آزمایشگاه تهیه گردید.

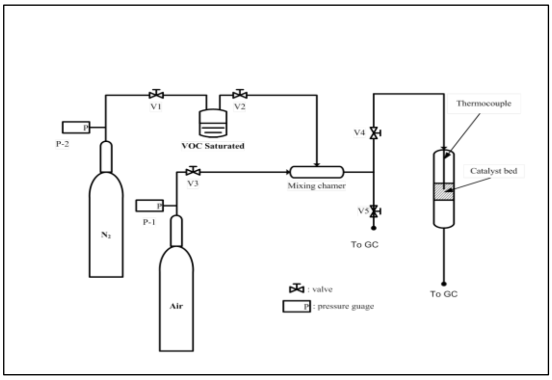
۲–۱: سنتز کاتالیست

در تهیه کاتالیست های مورد استفاده در این پژوهش از روش هم رسوبی استفاده شد. در این روش ابتدا نسبت مولی در $Ni\ (NO_3)_{2.}.6H_2O : CO(NO_3)_{2.}.6H_2O$ به نسبت (۱:۲) و (۱:۳) بوده، این مخلوط ها در آب دیونیزه شده به محلول ۵۰ میلی لیتر با یک غلظت 0/2 مولار $\{(CO^{2+}) + (Ni^{2+})\}$ به محلول اضافه کرده و سپس ۱۰ گرم پلی اتیلن گلیکول به محلول اضافه می‌گردد و محلول به مدت یک ساعت در دمای بالا مخلوط شده و محلول آبی (۲۵٪–۲۸٪) NH_3H_2O به صورت قطره قطره به محلول اضافه شده تا pH محلول به ۹ برسد و پس از ۱۲ ساعت، محصول با فیلتراسیون مکش جدا شد و چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۲–۲: مطالعات کاتالیستی

شکل ۱ شمای ساده ای از سامانه کاتالیستی مورد استفاده را نشان می دهد. همانطور که در شمای سامانه آزمایشی دیده می شود از یک گاز حامل برای وارد ساختن تولوئن به فاز گازی و یک منبع اکسیژن برای اکسایش در داخل راکتور استفاده شده است. گاز حامل هنگام عبور از مخزن ظرف حاوی آلاینده (تولوئن) از آن اشباع می گردد و سپس در مخلوط کن با هوا مخلوط می گردد و وارد راکتور حاوی کاتالیست می گردد. در دو قسمت شیر نمونه گیری تعبیه گردیده که شامل ورودی بعد از مخلوط کن (شیر V_5) و همچنین خروجی راکتور با استفاده از یک دستگاه کروماتوگرافی گازی از نوع Shimadzu 2010 مجهز به ستون CBP5 و دتکتور FID تشخیص داده شده و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردیده است.

که در رابطه فوق C_{in} غلظت آلاینده در ورودی به راکتور، C_{out} غلظت آلاینده در خروجی از راکتور می باشد.

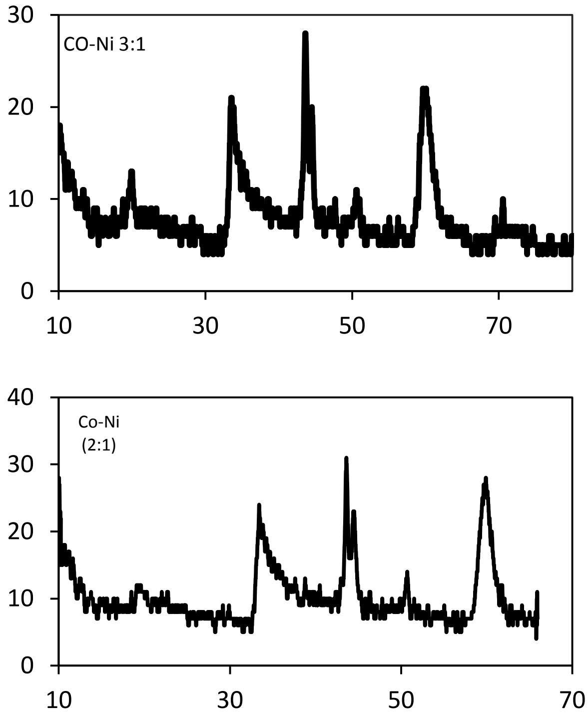


شمایی ساده از سامانه مورد استفاده برای بررسی اکسیداسیون ترکیبات آلی در فاز گازی

نتایج و بحث

۳-۱: آنالیز XRD کاتالیست CO:Ni LDH به نسبت های (۲:۱ و۳:۱)

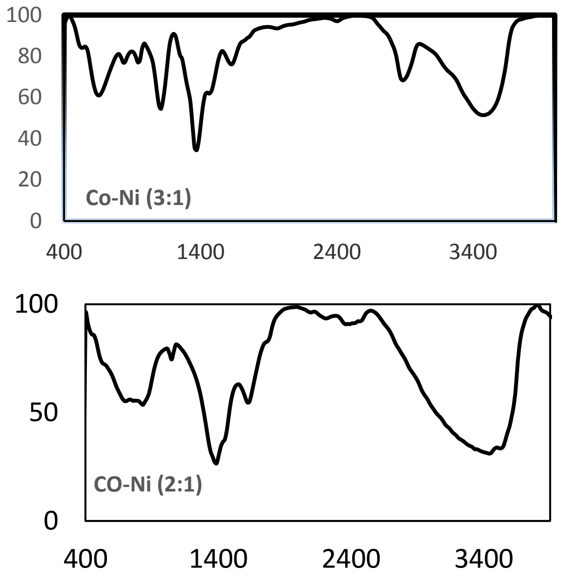
الگوی XRD برای نمونه های LDH با نسبت های مختلف CO-Ni را در شکل۱را نشان می‌دهد. وجود پیک های پهن و تعداد کم در طیف XRD مربوط به کبالت- نیکل LDH با ساختار لایه ای را نشان می‌دهد. پیک های اصلی مربوط به LDH مربوط به صفحات میلر (۰۰۳)، (۰۰۶)، (۱۰۱) و (۱۱۰)، می‌باشد. در مواد دو لایه ای پیک مشخصه در حوالی ۱۰، ۱۹ و ۳۳ درجه به عنوان پیک‌های مشخصه مواد لایه ای محسوب می شود. که در مورد LDH کبالت-نیکل این پیک ها مشاهده می شود. با افزایش مقدار(3:1) CO-Ni در مقایسه با (۲:۱) CO-Ni موقعیت پیک ها اندکی به سمت چپ جابه جا می‌شود. با استفاده از رابطه شرر و از روی پیک (~۲θ=۳۳/۴°) اندازه متوسط کریستالها زیر ۳۰ نانومتر تخمین زده شد.



شکل ۱- تصاویر XRD کاتالیست CO-Ni به نسبت های (۲:۱ و ۳:۱)

۳-۲: آنالیز FT-IR کاتالیست CO-Ni به نسبت های (۲:۱ و ۳:۱)

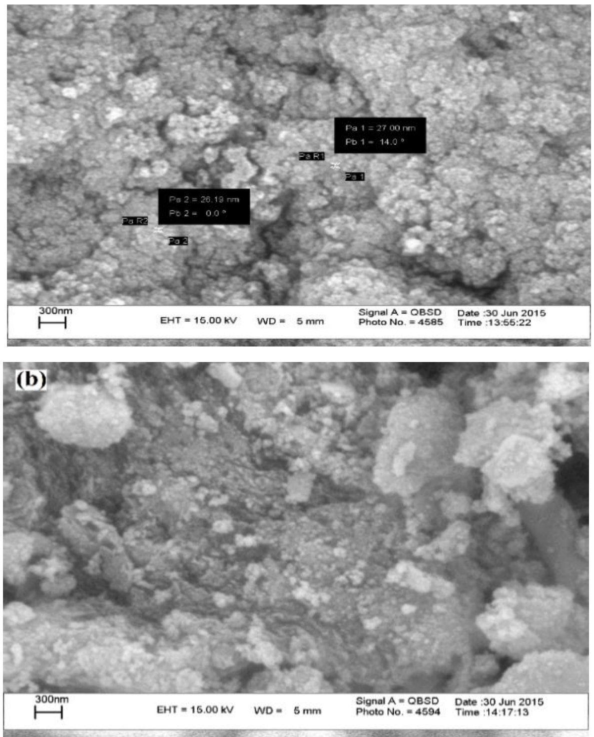
شکل ۲ طیف FT-IR نمونه در محدودهcm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ را نشان می‌دهد. که سه باند قوی را نشان می‌دهد. باند در حوالیcm^{-1}۱۰۰۰-۵۰۰ مربوط به ارتعاشات CO-O و Ni-O می باشد. پیک در حوالی cm^{-1}۱۳۵۰ تا۱۴۰۰ مربوط به گروه های کربناتی موجود در ساختار LDH می باشد. همچنین باند قوی در ناحیه cm^{-1}۳۵۰۰ مربوط به گروه های هیدروکسیل سطحی و بین لایه ای می‌باشد.



شکل۲- تصویر FT-IR کاتالیست CO-Ni به نسبت های (۲:۱ و ۳:۱)

۳-۳: آنالیز SEM

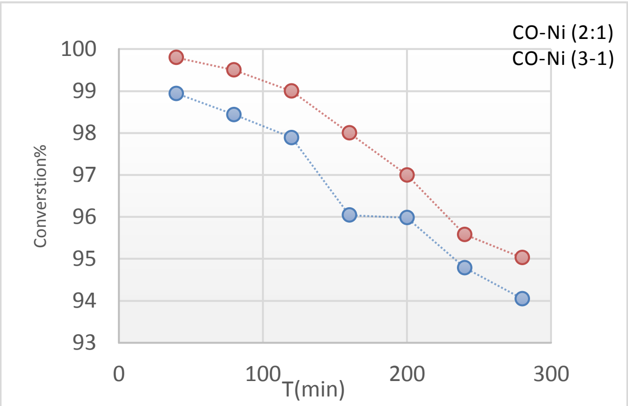
مورفولوژی و اندازه ذرات کاتالیزورها طبق شکل ۳ توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر حاصل از میکروسکوپ روبشی نشان از سنتز هیدروکسیدهای دو لایه در مقیاس ای خیلی ریز می باشد که موجب افزایش نسبت سطح به حجم گردیده و نهایتاَ میزان حذف آلاینده را در شرایط یکسان افزایش می دهد. همانطور که ملاحظه می شود اندازه این ذرات در محدوده زیر ۵۰۰-۱۰ nm می باشد.



شکل۳- نمونه (a) Co-Ni به نسبت (۲-۱)، نمونه (b) CO-Ni به نسبت (1:3)

۳-۴: بررسی زمان عملیات روی میزان تاثیر تبدیل تولوئن برروی کاتالیزور ها

اکسایش تولوئن برروی کاتالیزور های (CO/Ni) در زمانهای مختلفی از زمان عملیات اندازه گیری گردید، که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ملاحظه می گردد راندمان تبدیل در زمان های اولیه بالا می باشد. ولی با گذشت زمان راندمان تبدیل کاهش می یابد. زیرا در زمانهای اولیه سطح کاتالیزور عاری از هرگونه آلاینده بوده بنابراین سطح بیشتری از کاتالیزور برای انجام فرایند اکسایش در دسترس می باشد، ولی با گذشت زمان و تبدیل آلاینده روی کاتالیزور، حفرات کاتالیزور مسدود شده و مولکولهای آلاینده کمتر به حفرات نفوذ کرده و جذب سطحی کاتالیزور شده در نتیجه کاتالیزور با گذشت زمان غیر فعال می شود و سرعت تبدیل آلاینده بر روی کاتالیزور کاهش می یابد.

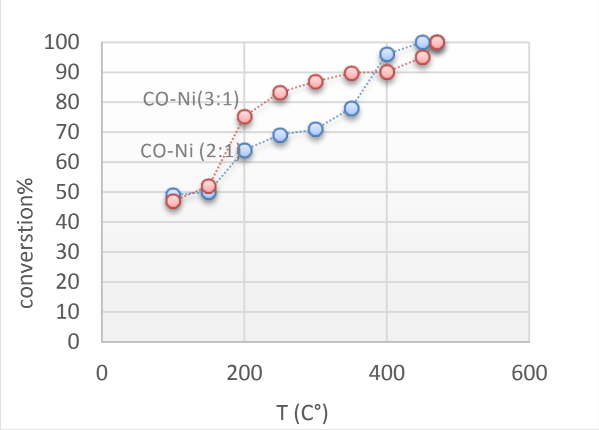


شکل ٤- مقایسه تبدیل کاتالیزوری تولوئن در دمای ثابت ۲۵۰C° برروی کاتالیزور های LDH در زمان های مختلف

۳-۵: مقایسه فعالیت کاتالیست های LDH در اکسایش تولوئن

اکسیداسیون تولوئن در دماهای مختلف برروی کاتالیست های LDH تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. محدوده دمایی مورد مطالعه بین دماهای ۲۰۰-۴۵۰ درجه سانتی گراد می‌باشد که نمونه گیری به ازای هر ۵۰ درجه سانتی گراد صورت گرفت.

نتایج این بررسی بصورت نمودار در شکل ۵ ارائه شده است. همانطور که در این منحنی ملاحظه می شود تبدیل کامل تولوئن برروی کاتالیست Co-Ni(۳:۱) در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد صورت می گیرد. که در مقایسه با کاتالیست CO-Ni (۲:۱) که در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد صورت می گیرد، فعالیت خوبی از خود نشان می دهد، که میزان تبدیل تولوئن برروی کاتالیست Co-Ni(۳:۱) اندکی بالاتر از نسبت به کاتالیست Co-Ni (۲:۱) می‌باشد که طبق نتایج بدست آمده راندمان تبدیل تولوئن در دماهای مختلف نسبت به اکسایش حرارتی در کاتالیست های LDH افزایش قابل ملاحظه ای یافته است. علت این امر را می توان به نقش کاتالیزورها نسبت داد که می توانند با تامین انرژی



فعالسازی در طی واکنش اکسایش، راندمان تبدیل تولوئن را در دماهای مختلف، افزایش می یابند.

شکل۵-مقایسه فعالیت کاتالیست های مختلف در اکسایش تولوئن

نتیجه گیری

نانوکاتالیستهای هیدروکسیدی دولایه به عنوان نانوکاتالیست در فرآیند حذف ترکیبات آلی فرار (تولوئن) مورد بررسی قرار گرفتند .تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نیز نانو بودن ذرات هیدروکسیدی دو لایه را تایید کرد، نانو ذرات LDH باعث بهبود در فعالیت کاتالیستی گردیده و راندمان حذف را افزایش می دهد. و نتایج حاصل از بررسی الگوی XRD نشان داد که با استفاده از رابطه شرر، حاکی از نانو بودن اندازه قطر کریستال‌ها داشت. و از بین کاتالیستهای مورد بررسی برای اکسایش کاتالیستی تولوئن، نانو هیدروکسید Co-Ni (۱:۲) دارای فعالیت کاتالیستی بیشتری نسبت به Co-Ni(۳:۱) می باشد. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که میزان تبدیل در یک دمای معین برروی این کاتالیست نسبت به سایر نانوذرات بیشتر است و علت آن مربوط به بالا بودن فعالیت کاتالیست می‌باشد. و نیز بررسی‌های انجام شده برروی تاثیر زمان عملیات در میزان فعالیت کاتالیزورها هیدروکسیدهای دو لایه در تبدیل تولوئن نشان داد که افزایش بیش از حد دما ممکن است موجب مسدود شدن منافذ داخلی شده که منجر به محدودیتهای انتقال جرم شود از طرفی افزایش دما باعث رشد اندازه ذرات فلز شده و منجر به کاهش سطح مقطع ویژه و کاهش فاز فعال فلز گردد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه ارومیه و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو بخاطر حمایت های تشویقی سپاسگذاری می کنند.

منابع

[1]. Brightman HS, Moss N. Sick building syndrome studies and the compilation of normative and comparative values. In: Indoor air quality handbook. Spengler J, Samet JM and McCarthy JF, Editors. New York: McGrawHill. 2000; 13.

[2]. Hunter P, Oyama ST. Control of volatile organic compound emissions: conventional and emerging technologies. New York: John Wiley & Sons; 2000.

[3]. US Environmental Protection Agency (USEPA). Sources of indoor air pollution organic gases (volatile organic compounds, VOCs). USEPA, 2013.

[4]. Uchiyama S, Hasegawa S. Investigation of a longterm sampling period for monitoring volatile

organic compounds in ambient air. Environ Sci Technol. 2000;34(21):465661.

[5]. Kjaergaard SK, Molhave L, Pedersen OF. Human reactions to a mixture of indoor air volatile organic compounds. Atmospheric Environment Part A General Topics. 1991;25(8):141726.
[6]. Chao CY, Chan GY. Quantification of indoor VOCs in twenty mechanically ventilated buildings in Hong Kong.Atmospheric Environment 2001;35(34):5895913.

[7]. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational safety and health guideline for toluene. OSHA, 1996.

[8]. AlvarezMerino MA, Ribeiro MF, Silva JM, CarrascoMarin F, MaldonadoHodar FJ. Activated carbon and tungsten oxide supported on activated carbon catalysts for toluene catalytic combustion. Environ Sci Technol 2004; 38:466470.

[9]. Everaert K, Baeyens J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. Journal of Hazardous Materials. 2004;109(1):11339.

[10] . O'Reilly A. A series reaction approach to VOC incineration. Process Safety and Environmental Protection. 1998 Nov;76(4):30212.

[11] . De Roy A, Forano C, El Malki K, Besse JP (1992*) Expanded clays and other microporous solids. Expanded clays and other microporous solids*. In: Occelli ML, Robson HE (eds) Van Nostrand Reinhold, New York, pp 108–169

[12]. F .Leroux , J .p .Besse, *Chem Mater* . 13 (2001)3507

[13]. N ,Iyi, K Kurashima , T.Fujita , *Chem mater* . 14 (2002)583

[14] Rajamathi M , Kamath PV , Seshadri R . Chemical synthesis of α-cobalt hydrox- ide. Mater Res Bull 20 0 0;

Oxidation of toluene from gas phase over Layered double hydroxide nano catalysts

[a] S. Danayi_ S.Ali Hosseini [b*]

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

Abstract:

Catalytic oxidation is of the efficient techniques to remove the volatile organic compounds. Saving the energy, usage of different catalysts high selectivity and yield is of the advantages of catalytic oxidation method. The catalyst plays the major role in the process. In this project, the Ni-Al, Mg-Al, Co-Ni (2:1), Co-Ni (3:1) and BiFe/rGo were synthesized by both Co-precipitation and hydrothermal methods. The samples were characterizd by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy, layered double hydroxides and SEM indicated the nanoparticle. The catalytic performance of the samples was evaluated in oxidation of toluene as a model of aromatic type VOC_s. and effect of reaction temperature on the activity and thermal stability were studied. The results showed that reaction temperature has a positive effect on activity. A mong catalysts BiFe/rGo and Ni-Al LDH showed the high activity. Furthermore, CO-Ni (2:1) exhibited the highest thermal stability.

Keywords: removal of volatile organic compounds, toluene, nano catalyst, layered double hydroxides, grapheme oxide.

.

Corresponding author: ronas.nas55@gmail.com

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

سنتز کربن فعال حاصل از پوست میوه بلوط به روش فعال سازی شیمیایی با KOH و بررسی ویژگی‌های آن

محمد قدیری*، خدیجه معتبریان، الهام جلیل‌نژاد، بهروز مجیدی
گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

چکیده

کربن فعال اهمیت ویژه‌ای در محیط زیست برای حذف آلاینده‌ها دارد و دارای کاربردهای زیادی است. روش‌های مختلفی برای سنتز کربن فعال وجود دارد که از جمله‌ی آنها می توان به روش‌های فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی اشاره کرد. نوع کربن فعال به ماده‌ی اولیه، فعال‌سازهای مختلف، تخلخل بالا، تعداد حفرات بالا و ابعاد حفرات کم (معمولا زیر ۲ نانومتر (میکروحفره)) بستگی دارد. در این مقاله حاصل بررسی‌های آزمایشگاهی انجام گرفته در زمینه ساخت کربن فعال ارایه شده است. به منظور توصیف ساختار منافذ کربن فعال‌های تولید شده آزمون‌های BET, XRD, FTIR مورد استفاده قرار گرفت. کربن‌های فعال تولید شده مساحت سطح بالا و ساختار میکروپور بسیار توسعه یافته را نشان دادند. بالاترین مقدار سطح ویژه $m^2\ g^{-1}$ ۲۵/۶۴۷، بیشترین حجم حفرات $cm^3\ g^{-1}$ ۰/۳۱۵۵، و کمترین متوسط قطر اندازه حفرات nm ۱/۵۹۵۶ تعیین گردیدند.

کلید واژه: *کربن فعال، فعال‌سازی شیمیایی، سطح ویژه، منافذ میکروپور، KOH*

مقدمه

کربن فعال دارای ساختار میکروکریستالی بوده، و کربنی با تخلخل و سطح ویژه بسیار بالا است. ساختار شیمیایی آن به گونه‌ای است که اجازه می‌دهد تا مواد آلی و دیگر ترکیبات غیرقطبی را از جریان‌های گازی یا مایع جذب کند[۲،۱].

کربن فعال یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین جاذب‌های مورد استفاده است که بواسطه ساختار شیمیایی آن می‌تواند مواد آلی و سایر ترکیبات غیرقطبی را از جریان گاز یا مایع جذب کند. به دلیل این ویژگی‌ها، چندین دهه است که از آن‌ها برای تصفیه گازها، جداسازی مخلوط گاز، تصفیه هوای آلوده، به ویژه بازیافت حلال‌ها، حذف فلزات سنگین، و تصفیه آب استفاده می‌شود. جاذب‌های کربنی بیشتر در حل مشکلات زیست‌محیطی مربوط به تصفیه آب و حذف آلاینده‌های هوا کاربرد دارند[۱،۳]. به طور کلی، کربن فعال در کاربردهای متداول باید ظرفیت جذب کافی، خلوص شیمیایی، استحکام مکانیکی لازم وهمچنین هزینه کم تولید را به همراه داشته باشد.

*نویسنده مسئول: sm.ghadiri@gmail.com

کربن آلی از یک فرآیند کنترل‌شده دهیدروژناسیون، کربونیزاسیون و اکسیداسیون مواد آلی به دست می‌آید[۱,۴].

در یک طبقه بندی مواد خام مورد نیاز برای تولید کربن فعال را می توان به سه گروه عمده زیر تقسیم کرد: مواد خام رزینی (چوب، خاک اره، هسته و پوسته برخی میوه ها مثل نارگیل، بادام، گردو، فندق، هسته زردآلو و..)، مواد خام کربنی (زغال سنگ، کک و زغال چوب)، مواد پلیمری شامل انواع پلاستیکهای ضایعاتی[۷-۵].

کربن‌های فعال محصولات پیچیده‌ای بوده که طبقه‌بندی آن‌ها براساس رفتار، ویژگی‌های سطحی و دیگر معیارهای اساسی دشوار است. با این حال، یک سری طبقه‌بندی کلی براساس مشخصات فیزیکی آنها انجام شده‌است: کربن فعال پودری(دارای اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ ناتومتر و میانگین قطری بین ۱۵ تا ۲۵ میکرومتر)، کربن فعال گرانولی(دارای اندازه ذرات بزرگتر از کربن فعال پودری می‌باشد)، کربن فعال اکسترود شده (کربن فعال اشباع)، کربن متخلخل پوشش دار، کربن فعال دانه‌ای، پارچه فیبری کربن فعال[۳].

فرایند ساخت کربن فعال شامل مرحله کربونیزه کردن ماده خام و اعمال فرایند فعال سازی به صورت همزمان (فعال سازی شیمیایی) یا پس از آن (فعال سازی فیزیکی) است.

کربونیزاسیون: کربونیزاسیون، به عنوان عملیات حرارتی یا تجزیه گرمایی یک پیش‌ماده ناهمگن مانند زغال‌سنگ یا چوب در غیاب اکسیژن در دمای کم‌تر از ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد (معمولا در گستره‌ی دمایی ۴۰۰ تا °C ۶۰۰) تعریف می‌شود. کربونیزاسیون فرآیندی است که گاهی قبل از فعال‌سازی استفاده می‌شود تا محتویات کربنی را در ماده بدست آمده غنی کند[۳،۹].

اکسیداسیون / فعال‌سازی:

فعالسازی، به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌گیرد:

فعالسازی فیزیکی شامل دو مرحله است: (الف) کربونیزاسیون: مواد دارای کربن در دماهای ۶۰۰ تا °C ۹۰۰ ، معمولا در محیط خنثی (در غیاب اکسیژن) با گازهایی بی‌اثر نظیر آرگون و نیتروژن احیا می‌شوند. (ب) عملیات حرارتی: در این مرحله، مواد اولیه یا کربونیزه‌شده در معرض یک اتمسفر اکسیدکننده قرار گرفته که شامل گازهایی مانند بخار، اکسیژن(هوا)، کربن دی‌اکسید و یا ترکیب آن‌ها در گستره دمایی وسیعی از ۵۰۰ تا °C ۱۰۰۰ است[۳،۵،۱۰].

فعالسازی شیمیایی: برای فعال‌سازی شیمیایی، ماده اولیه ابتدا با نسبت مشخصی با عامل فعالساز آب‌زدا و اکسید کننده قوی آغشته می‌شود. عوامل فعال‌ساز شیمیایی بطور عمده نمک‌های قلیایی (Na_2CO_3 و K_2CO_3, NaOH, KOH)، نمک‌های فلزی ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$) و برخی اسیدها (H_3PO_4, H_2SO_4)، آمونیوم، منیزیم، کلسیم و آلومینیم و ... هستند که تجزیه مواد کربنی را تسهیل کرده، مانع تشکیل تار شده و عملکرد مواد کربنی را افزایش می‌دهند[۳،۵،۹].

مواد و روش‌ها

جهت تولید کربن فعال پوست میوه بلوط پس از شست‌وشو به اندازه ذرات ریز (۴۰۰ تا ۸۰۰ میکرومتر) خرد شده و سپس در آون به دمای °C ۱۱۰ به مدت ۲۴ ساعت برای حذف رطوبت خشک گردید. فعال‌سازی شیمیایی در یک بشر به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر با مخلوط کردن وزن مشخصی از ماده خام خشک‌شده و نمک KOH و ۱۲۰ میلی‌لیتر انجام شد. نسبت فعال‌ساز شیمیایی به ماده خام ۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱ در نظر گرفته شد. سپس محلول حاضر روی هیتر استیپر به مدت ۲۴ ساعت مخلوط گردید. محلول پس از پایان مدت مشخص شده در دمای °C ۱۱۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و وزن می‌شود. سپس نمونه را در ظرف نمونه ریخته و در کوره-راکتور با قابلیت ایجاد اتمسفر خنثی نیتروژن با دبی جریان cm^3 /min (۲۰۰-۲۵۰) جهت کربونیزاسیون و فعالسازی حرارتی با برنامه دمایی مشخص قرار داده شد. دستگاه را روشن نموده تا به دمای °C ۶۰۰ برسد. پس از زمان ماند مشخص به مدت یک ساعت سیستم حرارتی

خاموش شده و تا رسیدن به دمای پایین تحت اتمسفر مورد نظر منتظر مانده و آن‌گاه نمونه از دستگاه خارج و وزن می‌شود.

نمونه فعال‌شده برای حذف مواد فعالساز به مرحله شست‌وشو منتقل می‌شود. ابتدا محلول ۰/۴ مولار از HCl به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر تهیه کرده و نمونه را به آن اضافه و روی هیتر استییر به مدت ۲۴ ساعت قرار می‌دهیم. سپس محلول را توسط قیف بوخنر صاف کرده و ابتدا توسط آب مقطر داغ به دمای ۸۰ °C و سپس آب مقطر سرد شست‌وشو می‌دهیم. نمونه شست‌وشو داده‌شده را به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ °C خشک می‌کنیم.

دستگاه‌ها

آنالیزهای FTIR, XRD و BET توسط آزمایشگاه بیم گستر تابان انجام شد که در جدول ۱، مشخصات دستگاه‌ها ذکر شده است.

جدول ۱- مشخصات دستگاه‌های آنالیزهای انجام شده

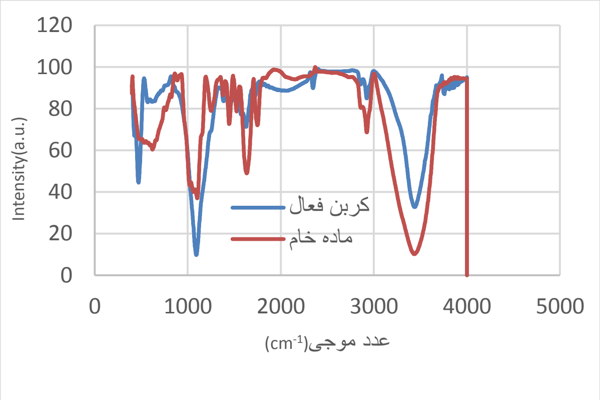
نام دستگاه	کمپانی سازنده	مدل دستگاه	کشور سازنده
FTIR	Thermo	AVATAR	آمریکا
XRD	PHILIPS	PW1730	هلند
BET	BELSORP MINI II	BEL PREP VAC II	ژاپن

نتایج و بحث

به منظور بررسی ویژگی‌های کربن فعال بدست آمده آزمون‌های زیر انجام گرفت:

۱- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز(FTIR)

شکل ۱، طیف‌های FTIR کربن‌های فعال تولید شده را نشان می‌دهد. نمونه های کربن‌های فعال‌شده چهار گروه جذب عمده در ۲۹۰۰ تا ۳۵۰۰ cm^{-1}، ۱۳۰۰–۱۷۳۰ cm^{-1}، ۱۰۰۰–۱۲۵۰ cm^{-1} و ۴۵۰–۷۰۰ cm^{-1} را نشان می‌دهند. طیف‌های FTIR نمونه‌های کربن فعال‌سازی شده با فعال‌ساز KOH تقریبا شبیه هم بودند و باندهای یکسانی را نشان دادند. پیک در اطراف (cm^{-1} ۴۸۰–۴۸۵) نشان‌دهنده ارتعاشات تغیر شکل حلقه آروماتیک در داخل و خارج آن است. باند وسیعی که در منطقه ۱۰۰۰ تا ۱۲۵۰ cm^{-1} مشاهده شد به دلیل جذب مشخص گروه هیدروکسیل (OH–) به دست آمد. طیف FTIR از کربن های فعال‌سازی شده در حدود زئ–۱ ۱۴۵۴ cm^{-1} باندهای جذب به دلیل تغییر شکل – CH– را نشان می دهد که حداکثر ارتفاع ۱۳۸۳ cm^{-1} به ارتعاشات گروه متیل ختم می شود. باند در حدود ۱۶۲۶ cm^{-1} به ارتعاش کششی C = O نسبت داده می شود که با توجه به اثر کاهنده KOH در مقایسه با نمونه خام کاهش یافته است. باند ضعیف در ۱۵۲۴ cm^{-1} سانتی متر برای نمونه های خام به طور کلی نشان می دهد که وجود پیوندهای C = C از ترکیبات معطر و پس از کربنیزاسیون برای نمونه های فعالسازی‌شده دیده نمی شود. پیک های جذب در ۲۸۵۰ تا ۲۹۲۵ cm^{-1} نشان می دهد که ارتعاش کشش CH و ارتعاش نامتقارن CH_2 وجود دارد. باند کششی وسیع در حدود ۳۴۰۰ cm^{-1} سانتیمتر عمدتا توسط ارتعاش گروه های هیدروکسیل مولکول های آب جذب شده بر روی سطوح نمونه خام و AC ها پس از کربنیزاسیون ایجاد می شود.



شکل ۱- طیف‌سنجی FTIR از نمونه خام و کربن‌های فعال شده با KOH

نسبت (ماده خام/ KOH)	S_{BET} (m2/g)	Vmic (m3/g)	Vtotal (m3/g)	Rp (nm)
۱:۱	۶۱۷/۵۹	۱۶۴/۸۷	۰/۲۸۶۳	۱/۵۹۵۶
۲:۱	۶۴۷/۲۵	۱۴۸/۷۱	۰/۳۱۵۵	۱/۹۴۹۵
۳:۱	۵۵۷/۱۱	۱۲۸	۰/۳۱۱۲	۱/۲۳۴۴

۲- آنالیزسطح ویژه (BET)

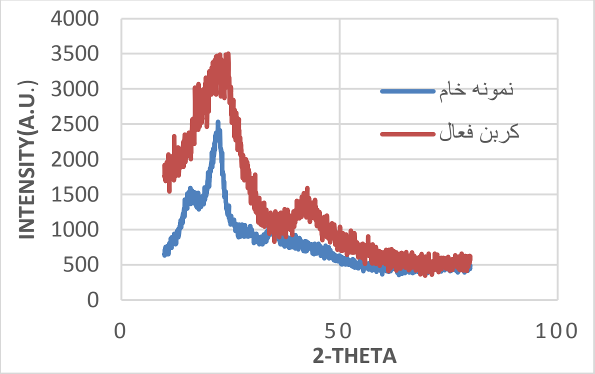
سطح ویژه (S_{BET}) ، حجم میکروحفره (V_{mic})، حجم کل حفره (V_{total}) و متوسط قطر حفره (R_p) کربن فعال‌های تولید شده در جدول ۲-۱، نشان داده شده است.

جدول۲- ویژگی‌های بافتی کربن‌های فعال‌سازی شده

با توجه به جدول بیشترین سطح ویژه برای نسبت ۲:۱ و کم ترین آن برای نسبت ۳:۱ حاصل شد. برای نسبت‌های ۱:۱ و ۲:۱ قطر منافذ کم‌تر از ۲ نانومتر می‌باشد. طبق تقسیم بندی آیوپاک منافذ کم تر از ۲ نانومتر مربوط به میکروپور بوده و برای جذب آلاینده ها استفاده می شود.

۳- آنالیز XRD (الگوی پراش اشعه ایکس)

شکل ۳، پراش اشعه ایکس نمونه‌های خام و کربن‌های فعال‌سازی شده را نشان می‌دهد. پیک‌های ناحیه $2\theta = 16-34$ درجه مربوط به نمونه خام است که در کربن فعال این پیک‌ها به پیک پهن در ناحیه ۲۸-۱۵ = 2θ درجه و پیک پهن و ضعیف در ناحیه $2\theta = 40-48$ درجه تغییر یافته است. این نشان می‌دهد که نمونه خام به کربن فعال تبدیل شده است.



شکل۳- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های خام و کربن های فعال‌سازی شده با KOH

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج FTIR تمام کربن فعال‌های حاصله طیف‌های مشابه و باندهای یکسانی را نشان دادند و گروه‌های عاملی نیز شکل گرفتند. نتایج BET نشان دادند که کربن فعال‌های تولید دارای حفرات در ناحیه میکروپور بوده و انتظار داریم که حذف آلاینده‌ها را با کیفیت بالایی انجام دهند. بطور کلی و با توجه به ین سطح ویژه و دارای حفرات در ناحیه میکروپور بوده، بنابراین انتظار می‌رود مناسب‌ترین کربن فعال برای حذف باشد.

منابع

[۱] مصطفی لو، نیره؛ سعید کاظمی نجفی و حبیب اله یونسی، ۱۳۹۷، بررسی ویژگی های کربن فعال حاصل از لیکور سیاه و لیگنین به روش فعال سازی شیمیایی با پتاسیم هیدروکسید، نهمین همایش سراسری کشاورزی و منابع طبیعی پایدار، تهران، موسسه آموزش عالی مهر اروند.

[2] N. U. Yağşi, "Production and characterization of activated carbon from apricot stones," *Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Master Of Science In The Department Of Chemical Engineering*, 2004.

[3] K. Othmer, "Encyclopedia of chemical technology, vol. 15," *Radiation Curing*, pp. 607-624, 1982.

[4] N. Hagemann, K. Spokas, H.-P. Schmidt, R. Kägi, M. Böhler, and T. Bucheli, "Activated carbon, biochar and charcoal: linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs," *Water*, vol. 10, no. 2, p. 182, 2018.

[5] M. Danish *et al.*, "Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye," *Surfaces and Interfaces*, vol. 11, pp. 1-13, 2018.

[6] M. El Gamal, H. A. Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, and S. Judd, "Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review," *Separation and Purification Technology*, 2018.
[7] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpää, "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 499-511, 2013

[8] N. Hagemann, K. Spokas, H.-P. Schmidt, R. Kägi, M. Böhler, and T. Bucheli, "Activated carbon, biochar and charcoal: linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs," *Water*, vol. 10, no. 2, p. 182, 2018.

[9] P. González-García, "Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 1393-1414, 2018.

[10] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 11, no. 9, pp. 1966-2005, 2007.

Synthesis of activated carbon from oak skin by chemical activation with potassium hydroxide and study its properties

Khadijeh motabarian[a], Mohamad ghadiri[b]*, elham jallilnejad, Behrouz majidi

[a] Urmia University of Technology

[b] Urmia University of Technology

Abstract:

Activated carbon plays an important role in the environment to remove pollutants and has many uses. There are various methods for activated carbon synthesis, such as physical and chemical activation methods. The type of activated carbon depends on the initial material, the various activators, high porosity, the high number of pores and the dimensions of the pores (low (usually less than 2 nanometers (micropore)). This paper presents the results of laboratory experiments on activated carbon production. In order to describe the structure of the pores of produced activated carbon, BET, XRD, and FTIR tests were used. Produced activated carbon illustrated high area surface and highly developed micropore structure. The highest measure of surface area m2 g-17/1833, the maximum pores volume cm3 g-1 294.221, and the minimum average diameter of pores 592.2 nm, were determined.

Keywords: activated carbon; chemical activation; surface area; Microporous pores; KOH

* Corresponding author: sm.ghadiri@gmail.com

سنتز و شناسایی نانو ساختارهای جدید بر پایه بور و بررسی کاربردهای غشایی آنها در تصفیه آب

شیرین دانش نیا[۱،*]، یعقوب منصورپناه[۲]، محسن عادلی[۳]

۱- دانشگاه لرستان، لرستان، ایران

چکیده

امروزه، به دلیل رشد نگرانی‌های محیطی برسر افزایش استفاده از رنگ‌ها درسنتز، چاپ، منسوجات و غذا، حل مشکلات محیطی ضروری است. سمیت، زیست تخریب پذیری پایین و حلالیت بالا در آب، مشکلات اصلی رنگ‌های کاتیونی هستند. بورونیترید ساختاری لا یه لا یه شبیه گرافن و نانو لوله های کربنی که پایدار در هوا و به کندی در آب هیدرولیز میشود. توسعه سنتز نانو ساختارهای بورونیترید برای مطالعات بنیادین ساختارهای یک و چند لا یه و نانو کامپوزیت هایی با خواص مکانیکی و فیزیکی در تصفیه آب قابل توجه میباشد. نانو ساختارهای جدید بر پایه بور به عنوان جاذب‌های قوی و مؤثری برای تصفیه آب هستند. در این رساله سنتز و شناسایی نانو ساختارهای جدید بر پایه بور وسپس بررسی خصوصیات حذف رنگ آنها از آب بررسی شد. برای بررسی مورفولوژی سطح و ساختارشیمیایی نانو ساختارهای بورونیترید از روش‌های FTIR، TGA، XPS، XRD، SEM و BET استفاده گردید. در این کارتحقیقاتی، نانوذره سیکلوپنتا دی انیل متصل شده به بورونیترید در غشا برای تصفیه آب بکار گرفته شد.

واژه های کلیدی: *بورونیترید، سیکلوپنتادی انیل، غشاهای لا یه نازک،* اسمز مستقیم

مقدمه

امروزه بدلیل استفاده بیش از حد از رنگها مخصوصا در صنعت چاپ، نساجی و غذا نگرانی هایی درباره مشکلات زیست محیطی در حال رشد است که باید آنرا حل کنیم. سمیت، زیست تخریب پذیری کم و حلالیت بالا در آب از مشکلات اساسی رنگهای سنتزی هستند. فرایند جذب سطحی بعنوان یک روش فیزیکی هنوز یکی از روشهای مؤثر برای حذف رنگها و یونهای فلزات سنگین از پسابها می باشد. بنابراین، محققان علاقه مند به طراحی و تولید نانومواد، هیدروژلها و نانوکامپوزیتهایی برای حذف موثر رنگ از پسابها شده اند. در طراحی یک سیستم دفع پساب، سرعت بالای جذب سطحی، هزینه کم و روش کار آسان از پارامترهای مهمی برای جذب سطحی مؤثر هستند. در سال‌های اخیر الگوی استفاده از نانومواد برای حذف رنگ در پژوهش ها به خوبی تاییدشده است. همچنین، نانو ذرات پلیمری زیست تخریب پذیر و زیست سازگار، کاربرد زیادی در سیستم‌های انتقال دارو دارند. اسمز یک پدیده فیزیکی است که با بودن انسان از آغاز خلقت بشر به کار برده شده است. تمدن های نخستین فهمیدند که نمک می تواند غذاها را برای

نگهداری طولانی مدت خشک کند. در محیط نمکی، بیشتر باکتری ها ، قارچ ها و میکروارگانیسم های پاتوژنیک دیگر به دلیل اسمز دهیدراته می شوند و می میرند یا موقتا غیر فعال می گردند.

ارزیابی عملکرد غشا در فرآیند FO

پارامترهای تعیین عملکرد غشا در سیستم FO از قبیل شار آب(J_W) و شار نمک(J_S) با استفاده از سیستم ارزیابی عملکرد غشاهای FO که در شکل نشان داده شده است، اندازه‌گیری شدند.سرعت جریان در هر دو طرف غشا برابر ۲۰ cm/s تثبیت شد. آب مقطر و یا محلول ۱۰mol نمک کلراید سدیم به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. همچنین غلظت‌های مختلفی از محلول کلرید سدیم (0.5 – 2 mol) به منظور تولید فشارهای اسمزی مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

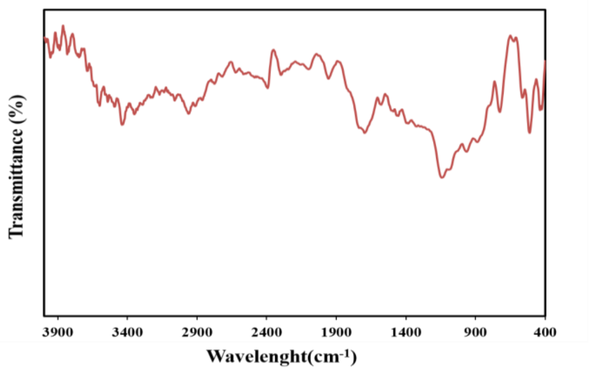
$$J_s = \frac{V_t \,.\, C_t - V_0 \,.\, C_0}{A_m \times \Delta t} \qquad (\mathrm{mol/m^2.h})$$

بخش تجربی

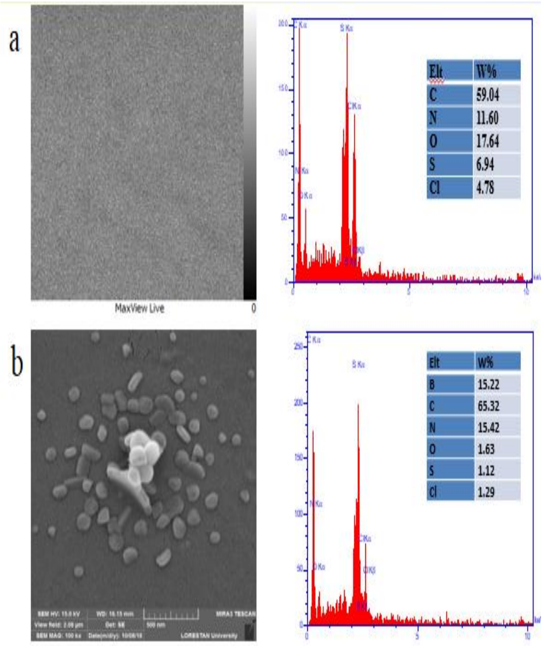
غشاهای لایه نازک پلی (پیپرازین آمید) از طریق فرآیند پلیمریزاسیون در فصل مشترک روی یک بستر پلی استر تهیه شده‌اند. یک صفحه صاف از پلی استر که حدالامکان خط و شکستگی نداشته باشد را به منظور تشکیل لایه نازک آماده می-کنیم. تهیه فازهای پلیمریزاسیون به این صورت است که فاز آبی، در واقع یک محلول شامل مونومر دی آمین همراه با یک پذیرنده اسید، عامل فعال سطحی و با یک کاتالیزور می‌باشد که در این کار از پیپرازین بعنوان مونومرآبی استفاده شده‌است. فاز آلی، در واقع یک محلول آلی شامل مونومر دی آمید کلراید در حلال آلی مانند n-هگزان است. سپس از تهیه فازها، فرآیند پلیمریزاسیون با ریخته شدن فاز آبی روی سطح بالایی پلی‌استر آغاز می‌شود. پس از مدت ۵ دقیقه محلول اضافه سرریز شده و از یک غلتک پلاستیکی به منظور حذف حباب‌های ریز احتمالی روی سطح استفاده شده است. سپس فاز آلی روی سطح اشباع از دی‌آمین ریخته می‌شود و به مدت ۵ دقیقه روی آن نگه داشته می‌شود، پس از گذشت این مدت، باقیمانده محلول سرریز شده و قاب محتوی غشا به منظور تکمیل فرآیند پلیمریزاسیون و برقراری اتصالات عرضی با بورونیترید به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد کوره نگه‌داری می‌شود. طی این مراحل یک تک لایه پلی(پیپرازین-آمید) روی سطح پلی‌استر شکل می‌گیرد. برای تشکیل لایه‌ی دوم این مراحل تکرار شده است.

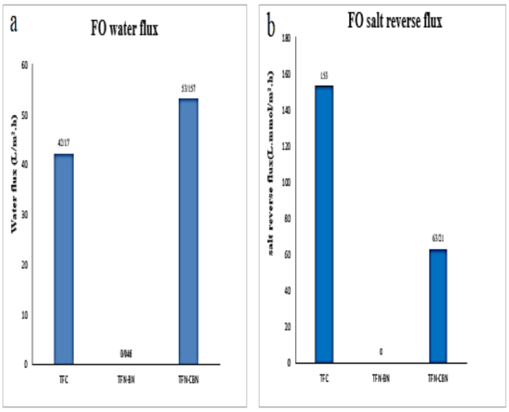
نتایج و بحث

تغییرات شیمیایی غشاهای لایه نازک با استفاده از یک طیف سنج FT-IR مجهز به یک دستگاه انعکاس دهنده (ATR) که دستگاه را قادر به بررسی سطوح غیر شفاف می کند، بررسی شد.



شکل ۱- طیف ATR-FTIR غشای پلی آمیدی-بورونیترید عاملدار شده





نمودار a – مقایسه شار آب غشاها قبل و بعد از اصلاح واکنش b مقایسه شار معکوس نمک غشاها قبل و بعدازاصلاح واکنش

نتیجه‌گیری

غشاهای چندلایه پلی‌آمیدی با بورونیترید اصلاح شده حاصل از اصلاح شرایط واکنش توانایی مناسبی برای غلبه بر ICP به واسطه ضخامت پایین و دارا نبودن لایه نگه دارنده چگال دارند. از سوی دیگر آبدوستی فوق العاده این غشاها پتانسیل بالایی برای به کار بردن این غشاها در مورد خوراک های حاوی رسوبات معدنی، آلی و حتی بیولوژیکی ودر صنعت تصفیه آب می‌بخشد.

منابع

[1] Zirehpour, A., Rahimpour, A., Arabi Shamsabadi, A., Sharifian Gh, M., & Soroush, M. (2017). Mitigation of thin-film composite membrane biofouling via immobilizing nano-sized biocidal reservoirs in the membrane active layer. Environmental Science & Technology, 51(10), 5511-5522.

[2] Holloway, R. W., Childress, A. E., Dennett, K. E., & Cath, T. Y. (2007). Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. Water research, 41(17), 4005-4014.

[3] Shire Laboratories Inc., EnSoTrol®, Electronic Source:http://www.shirelabs.com/techguide/ensotrol.html

[4] McCutcheon, J. R., & Elimelech, M. (2006). Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. Journal of membrane science, 284(1-2), 237-247.

[5] Dova, M. I., Petrotos, K. B., & Lazarides, H. N. (2007). On the direct osmotic concentration of liquid foods: Part II. Development of a generalized model. Journal of food engineering, 78(2), 431-437.

[6] K. Lee, R. Baker, H. Lonsdale, Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis, Journal of membrane science, **8** (1981) 141-171

Main Title; Time New Roman; size 14, centre and bold

<u>Full Name</u>[a], Full Name[b]*

(Time New Roman; size 11 and bold, please <u>underline</u> 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

حذف آرسنیک به عنوان یکی از فلزات سنگین موجود در منابع آبی و پساب توسط روش های متفاوت

مسعود دلسوزچهارده*[۱]، امین ملکی[۲]

۱- دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

آرسنیک یکی از فلزات سنگین موجود در منابع آبی و پساب است ، که اثرات زیان‌بار آن اثبات شده است. از جمله بیماری‌های ناشی از آرسنیک می توان به سرطان پوست در اثر تماس مداوم، سرطان کبد، کلیه و روده در اثر آشامیدن آبی که مقدار آرسنیک آن بیش از حد مجاز جهانی (۱۰ میکروگرم بر لیتر) بوده، اشاره کرد. همچنین به عنوان یکی از فلزات سنگین به محیط زیست آسیب جدی وارد می کند . مهمترین روش های حذف فلزات سنگین از آب شامل ترسیب شیمیایی، تکنولوژی غشاء، رزین های تعویض یونی و جذب سطحی می‌باشد. در بسیاری از شهرها و روستاهای کشور، مقدار آرسنیک موجود در منابع آب آشامیدنی بیش از حد مجاز تعیین شده ایران (۵۰ میکروگرم بر لیتر) گزارش شده است. بنابراین حذف این فلز سنگین محلول در آب از منابع آبی آشامیدنی کشور و همچنین پساب ، امری ضروری است . در این مقاله روش های متفاوت حذف فلزات سنگین مانند آرسنیک مورد بررسی قرار خواهند گرفت .

واژه های کلیدی: *آرسنیک ، روش های متفاوت حذف فلزات سنگین ، محیط زیست ، منابع آبی آشامیدنی و پساب*

مقدمه

آرسنیک عنصری است با عدد اتمی ۳۳ ، که به عنوان بیستمین عنصر فراوان در کره زمین، چهاردهمین در آب دریا و دوازدهمین در بدن انسان شناخته شده است . دارای چهار عدد اکسایش ۰ ، ۳ ، ۵ و ۳- و به فرم‌های رایج اکسایش ۳ و ۵ در آب های طبیعی موجود است[۱]. سمی‌ترین فرم اکسایش آن ۳ است . منابع حضور آرسنیک در آب،شامل عوامل طبیعی مانند انحلال سنگ‌های معدنی، فوران آتشفشان‌ها، فعالیت‌های بیولوژیکی و فعالیت‌های انسانی می‌باشد [۲].آلودگی آب آشامیدنی ناشی از آرسنیک در دنیا به عنوان یک خطر جدی و مشکل جهانی برای انسان تعریف شده است[۳]. حضور آرسنیک در آب‌های زیرزمینی و سطحی،بیماری‌های خطرناکی در پی داشته که از جمله آن‌هامی‌توان به انواع مختلف سرطان اشاره کرد[۴][۵]. با توسعه سریع صنایع معدن، کاغذ، باتری‌ها، صنعت کود، صنعت چرم سازی، سموم و غیره ، فلزات سنگین ناشی از پساب به طور مستقیم و غیرمستقیم وارد محیط زیست می‌شوند[۶].در بسیاری از مناطق کشور، مقدار آرسنیک بیش از حد مجاز تعیین شده گزارش شده است، بنابراین خطرات ناشی از این عنصر سمی، سلامتی جانداران این مناطق را تهدید می‌کند[۷][۸].روش‌های مختلفی برای حذف آرسنیک به عنوان

*ایمیل مسئول: masoud.delsouz@ut.ac.ir

یک فلز سنگین موجود در آب آشامیدنی و پساب موجود است. از جمله مهمترین این روش هاشامل رزین های تعویض یونی، فرایند غشا و اسمزمعکوس، ترسیب شیمیایی و جذب سطحی می‌باشند. ذکر این نکته ضروری است که جوشاندن آب باعث حذف آرسنیک و سایر فلزات سنگین از آب نمی‌شود[۴].

روش های حذف آرسنیک از آب و پساب

ترسیب شیمیایی

عمدتا برای حذف فلزات سنگین در صنعت این روش بکار گرفته شده است، زیرا عملیات مربوط به کنترل فرآیند آن ساده، محدوده دمایی وسیع و هزینه های عملیاتی پایینی را دربرمی‌گیرد. ترسیب کننده‌های معدنی رایج به منظور حذف فلزات سنگین شامل آهک $(Ca(OH)_2)$، سودا (Na_2CO_3)، سود سوزآور $((Na(OH))$، سدیم بی‌کربنات $(Na(HCO_3)_2)$، سدیم سولفید (Na_2S)و سدیم هیدروسولفید (NaHS) می باشند[۹].این روش برای حذف غلظت های بالای فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته و هنگامی که غلظت یون‌های آرسنیک در آب پایین باشد این روش بی‌اثر است. ترسیب شیمیایی به دلیل تولید حجم بالای رسوب و لجن، از لحاظ اقتصادی به صرفه نمی‌باشد، زیرا جداسازی رسوب و فیلتراسیون باعث افزایش هزینه‌ها می‌شود[۶].از طرفی تولید مواد ترسیب کننده شیمیایی مانند آهک، حجم زیادی از آلودگی های محیط زیستی همراه ، تولید می‌کند[۱۰].

تکنولوژی غشاء

این تکنولوژی به روش های مختلفی از قبیل میکروفیلتراسیون(MF)،اولترافیلتراسیون(UF)، نانوفیلتراسیون(NF)واسمزمعکوس(RO) و یا به صورت ترکیبی از موارد ذکر شده(به این صورت که در ابتدا فیلتر ها قرار می‌گیرند و سپس آب به سیستم اسمز معکوس وارد و جداسازی توسط غشاء اسمزی انجام می شود .) برای حذف فلزات سنگین بکارگرفته می‌شوند[۱۱]. از میان روش های ذکر شده، نانو فیلتراسیون و اسمز معکوس به تنهایی متداولترین روش‌های مورد استفاده به منظور حذف آرسنیک و فلزات سنگین هستند. غشاء‌های مختلفی برای فرآیند اسمز معکوس تا کنون بکارگرفته شده‌اند[۱۲].در بین روش‌های غشایی، اسمز معکوس پراستفاده ترین روش برای حذف فلزات سنگین می‌باشد.اسمز معکوس مصرف انرژی بالایی داشته که از لحاظ اقتصادی پرهزینه می‌باشد. با گذشت زمان، با گرفتگی نسبی غشاء مصرف انرژی به صورت مدام افزایش یافته و گاهی به علت گرفتگی شدید و ترسیب رسوب روی غشاء، غشاء باید تعوض گردد، که تعویض غشاء منجر به افزایش هزینه‌ها خواهد شد[۱۳].

رزین های تبادل یونی

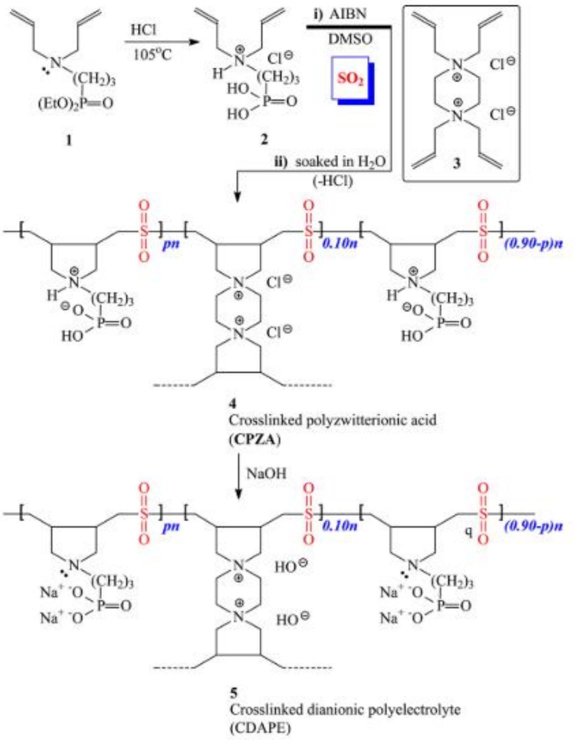
فرآیند تعویض یونی در تصفیه آب و پساب برای حذف فلزات سنگین به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. رزین‌های کاتیونی اسیدی قوی حاوی گروه سولفونیک اسید $(-SO_3H)$ ، توانایی حذف فلزات سنگین مانند آرسنیک را با بازده بالایی از آب دارند.از طرفی طبق معادله (۱)، کاتیون‌های سدیم، کلسیم و منیزیم نیز همراه با آرسنیک از آب حذف می‌شوند. در موارد مشابه، برای افزایش گزینش پذیری رزین‌ها می توان از تعویض کننده‌های کاتیونی اسیدی ضعیف حاوی گروه کربوکسیلیک اسید(COOH-) استفاده کرد و طبق معادله (۲) عمل می کنند .گروه‌های عاملی ویژه ای در حال توسعه و بررسی بوده تا تاثیر آن‌ها بر گزینش پذیری ماتریکس پلیمر یا رزین مشخص شود. در واقع گروه‌های عاملی متصل به شبکه اصلی رزین تعیین کننده جایگزینی کاتیون‌ها می‌باشند[۱۴].برخی رزین‌های مورد استفاده به منظور حذف آرسنیک، گزینش‌پذیری پایینی نسبت به آرسنیک دارند. تنوع زیادی از گروه‌های عاملی متصل به ماتریکس پلیمر وجود دارد. بعنوان مثال تعویض کننده‌های لیگاند پلیمری (PLE) رامی توان به‌عنوان یکی از جدیدترین رزین‌های گزینش پذیر برای حذف آرسنیک نام برد[۱۵].

$$nR-SO_3H + M^{n+} \rightarrow (R-SO_3^-)_n M^{n+} + nH^+ \qquad (1)$$

$$nR-COOH + M^{n+} \rightarrow (R-COO^-)_n M^{n+} + nH^+ \qquad (2)$$

شکل ۱ سنتز یکی از رزین های تبادل یونی جهت حذف فلزات سنگین را نشان می دهد[۱۶]. که البته مهمترین مسئله در سنتز

رزین ها قیمت بالای مواد اولیه می باشد . همان طور که مشاهده می کنید از موادی در سنتز این رزین استفاده شده است که از نظر اقتصادی می تواند به صرفه نباشد .



شکل ۱- یک سنتز جدید رزین تبادل یونی توسط پروتکل سیکلوپلیمریزاسیون برای حذف فلزات سنگین [16]

همچنین می توان به بازیافت فلزات سنگینی که جذب رزین تبادل یونی می شوند ، اشاره کرد و بازیافت فلزات را پس از جذب مورد بررسی قرار داد . از فلزات واجذب شده از رزین می توانیم در سنتز کاتالیزورهای ناهمگن صنعتی و ساخت آلیاژ ها استفاده کنیم[۱۷].

جذب سطحی

این روش به طرز وسیعی برای حذف فلزات سنگین و آرسنیک استفاده می‌شود. این روش از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه بوده و از نظر عملیاتی با مکانیسم بسیار ساده‌تری انجام می‌شود. هر چه سطح ویژه جاذب بیشتر باشد، مسلما ظرفیت جاذب بالاتر خواهد بود. یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر در حذف آرسنیک توسط جاذب، زمان تماس جاذب با آب است. مدل جذب لانگمویر طبق معادله (۳) و فروندلیچ طبق معادله (۴) از پر کاربرد ترین مدل های مورد استفاده دراین زمینه می‌باشند[۱۸].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m . k_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (3)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (4)$$

q_e: مقدار جذب شده در حالت تعادل($mg\ As.g^{-1}$)

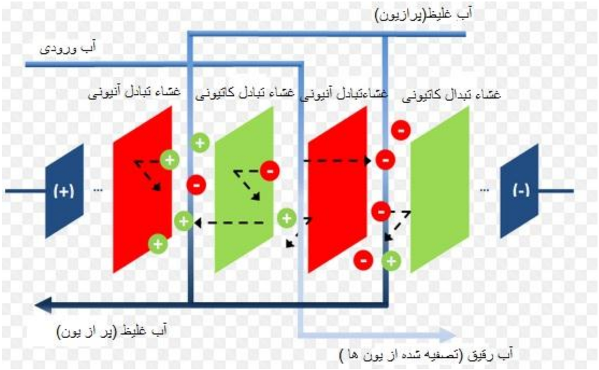
C_e: غلظت تعادلی جذب شونده در فاز محلول ($mg\ As.L^{-1}$)

q_m: حداکثر ظرفیت جذب ($mg\ As.g^{-1}$)

K_L: ثابت لانگمویر($L.mg^{-1}$) و n, K_F: ثابت های فروندلیچ($L.mg^{-1}$)

روش جذب سطحی با توجه به بازده بالا، روشی اقتصادی و سادگی آن به عنوان روشی کارا پیشنهاد می‌شود. اخیرا مواد نانوساختار به عنوان جاذب های موثر در این امر مورد استفاده قرار می گیرند. مواد نانوساختار به‌دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد مانند سطح ویژه بسیار بالا به‌طور وسیعی در حال توسعه و استفاده هستند. انواع مختلف نانو ساختارهای کربنی مانند کربن نانوتیوب(CNT)، نانوکلی (Clay)، گرافن و فیبرهای کربنی به دلیل خصوصیات جذبی بالایی در حال توسعه می باشند.[۱۹]

همچنین روش های الکتروشیمیایی مانند الکترودیالیز برای حذف فلزات سنگین ازآب مورد استفاده قرار می گیرند . در این روش از غشاء های تبادل یونی کاتیونی و آنیونی استفاده می‌شود و سیستم به این صورت عمل می کند که با اعمال یک پتانسیل بین کاتد و آند ، کاتیون ها و آنیون های محلول در آب هرکدام به سمت یک الکترود راهی می شوند و همچنین غشاء ها بازده عملکرد سیستم را بالا می برند [۲۰]. شکل ۲ شمایی ساده از نحوه عملکرد یک سیستم الکترودیالیز را نشان می دهد . همان طور که مشاهده می کنید آب وردی به دو قسمت نهایی آب غلیظ از یون ها و آب عاری از یون ها تبدیل می شود .



شکل۲- شمایی ساده از سیستم الکترودیالیز به همراه غشاء تبادل یونی

نتایج و بحث

اگر چه همه روش های ذکر شده توانایی حذف فلزات سنگین از آب را دارند اما هر یک دارای مزایا و معایبی هستند. ترسیب شیمیایی یکی از پر کاربردترین روش‌های حذف فلزات سنگین بوده که به‌دلیل سادگی فرایند و کنترل مناسب شرایط در طول عمل تصفیه ، مورد استفاده قرار می گیرد .از این روش فقط برای حذف غلظت‌های بالای فلزات سنگین می توان استفاده کرد و برای حذف غلظت‌های پایین آرسنیک و دیگر فلزات سنگین این روش مناسب نمی‌باشد. محدودیت اصلی روش رسوب گذاری ، مرحله آخر کار است که نیاز به فیلتراسیون جهت جمع آوری رسوب ها می‌باشد.حجم بالای لجن تشکیل شده مانع استفاده از این روش به دلیل اقتصادی نبودن آن می-شود.

رزین‌های تبادل یونی به‌طورگسترده‌ای جهت حذف فلزات سنگین استفاده می شوند اما بزرگترین محدودیت آن قیمت بالای رزین‌هاست و علاوه براین رزین‌ها در کشور تولید انبوهی ندارند که برای حذف فلزات سنگین استفاده شوند . استفاده بیش از حد رزین خود به عنوان منبع آلوده کننده آب از طریق انتقال ذرات کلوییدی به آب می تواند محسوب می‌شود، رزین ها باید پس از استفاده توسط اسیدها یا بازها احیاء شوند و احیاء آن‌ها بستگی به نوع رزین استفاده شده دارد.

حذف غلظت‌های پایین فلزات سنگین توسط جاذب روشی شناخته شده و مرسوم است. فرآیند جذب سطحی روشی با بازده بالا و قیمت مناسب می باشد. احیاء جاذب راحت‌تر از احیاء رزین‌ها می‌باشد. متداول‌ترین جاذب‌ها، جاذب‌های کربنی، نانوکلی‌ها، نانوتیوب‌ها و همین طور آلومیناهاهستند .

فرایندهای غشایی در حذف فلزات سنگین موثر بوده اماهزینه بالای فرآیند، گرفتگی غشاء و دشواری فرآیند ، کاربرد آن‌ها در حذف فلزات سنگین را با محدودیت روبه‌رو می کند. از روش های دیگر حذف فلزات سنگین از آب ، می توان روش های الکتروشیمیایی مانند الکترودیالیز و الکترودیالیز معکوس را نام برد. این روش نیاز به مواد شیمیایی کمتری داشته ورسوب کمتری نیز تشکیل می‌شود اما از سوی دیگر هزینه تامین انرژی مورد نیاز و قیمت بالای غشاء های تبادل یونی جهت انجام فرایند آن را با محدودیت مواجه کرده است .

جهت انتخاب فرآیند از میان روش‌های ذکر شده باید عوامل مختلف مانند غلظت آرسنیک، برآرود هزینه‌ها، آلودگی زیست محیطی ، تکرارپذیری و شرایط انجام فرآیند را در نظر گرفت .

نتیجه‌گیری

خطرات ناشی از حضور فلزات سنگین مانند آرسنیک در آب و پساب به عنوان یکی از مهم‌ترین مسئله های محیط زیستی در دنیا به‌شمار می‌آید. جهت رفع این آلودگی محیط زیستی، روش‌های مختلف ترسیب شیمیایی، رزین‌های تعویض یونی، تکنولوژی غشاء، جذب سطحی، روش الکتروشیمیایی، انعقاد و ته‌نشینی و شناورسازی استفاده می شوند. روش های تعویض یونی، روش های غشایی و جذب سطحی به عنوان پر کاربردترین روش‌های حذف فلزات سنگین از آب و پساب در سراسر دنیا استفاده می‌شوند. فرآیند تعویض یونی به طرز وسیعی برای حذف فلزات سنگین با توجه به مکانیسم پیشرفته و بازده بالایی که دارد، استفاده می شود. روش جذب سطحی از لحاظ اقتصادی به‌صرفه بوده و به عنوان یکی از موثرترین روش‌های حذف غلظت‌های پایین فلزات سنگین از آب و پساب می‌باشد. روش فیلتراسیون و غشاء می‌تواند به عنوان یک روش با بازده بالا برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب تعریف شود.

منابع

[1] D. Mohan و C. U. Pittman, “
Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents — A critical review,” ,٥٣–١ ,١٤٢ ٢٠٠٧.

[2] A. Jain و M. Agarwal, “
Kinetic equilibrium and thermodynamic study of arsenic removal from water using alumina supported iron nano particles,” *J. Water Process Eng.*

H. Hampton,[3] و B. A. Stanton, “
E ff ectiveness of table top water pitcher fi lters to remove arsenic from drinking water,” February,‹١٥٨ ٢٠١٧ ,٦١٥–٦١٠.

[4] M. I. Litter and Others “
Science of the Total Environment Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America,” *Sci. Total Environ.*, ٢٠١٢ ,١٢٢–١٠٧ ,٤٢٩.

[5] R. A. Streeter ،R. Anne,
“Arsenic in Eastern Maryland Ground Water and Incidence of Bladder/Lung Cancers,” October, 2006.

[6] F. Fu ، Q. Wang,
“Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review,” *J. Environ. Manage.*, ,٤١٨–٤٠٧ ,٣ ,٩٢ ٢٠١١.

[7] مسافری ،محمد؛ تقی پور،حسن؛حسنی،امیرحسام؛ برقعی،مهدی؛کمالی کرد آباد ،ذهره؛قدریرزاده،ایوب، بررسی میزان آرسنیک در آب شرب،مجله سلامت و محیط ،انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۱۳۸۷، ۱۹ تا ۲۸

[8] پیرصاحب ،مقداد؛خاموطیان، راضیه؛محمدی،حشمت اله،بررسی آرسنیک در منابع آب زیرزمینی در ایران،دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تبریز ،۱۳۹۲پوستر

[9] Q. Chen, Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, و Z. Huang, “Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates,” *J. Water Process Eng.*, October, ٢٠١٨ ,.

[10] M. Lee, I. Sung, I. Kim, H. Kang, و S. Lee, “Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate,” –٢٠٨ ,١٤٤ ٢٠٠٧ ,٢١٤.

[11] L. Hao, N. Wang, C. Wang, و G. Li, “Chemosphere Arsenic removal from water and river water by the combined adsorption - UF membrane process,” *Chemosphere*, ,٢٠٢ ٢٠١٨ ,٧٧٦–٧٦٨.

[12] A. Abejón, A. Garea, و A. Irabien, “Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis : Minimization of costs and energy consumption,” ٢٠١٥ ,٥٣–٤٦ ,١٤٤.

[13] M. Rastgar, A. Shakeri, A. Bozorg, H. Salehi, ، V. Saadattalab,
“Impact of nanoparticles surface characteristics on pore structure and performance of forward osmosis membranes,” *Desalination*, –١٧٩ ,٤٢١ ٢٠١٧ ,١٨٩.

[14] S. Kang, J. Lee, S. Moon, و K. Kim, “Competitive adsorption characteristics of Co 2 þ , Ni 2 þ , and Cr 3 þ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater,” ,٥٦ ٢٠٠٤ ,١٤٧–١٤١.

[15] B. An, T. R. Steinwinder, و D. Z. Ã, “Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger,” –٤٩٩٣ ,٣٩ ٢٠٠٥ ,٥٠٠٤.

[16] S. A. Ali, I. W. Kazi, و N. Ullah, “New Chelating Ion-Exchange Resin Synthesized via the Cyclopolymerization Protocol and Its Uptake Performance for Metal Ion Removal,” 2015.

[17] M. Vi, “Synthetic strong base anion exchange resins : synthesis,” ٢٠١٨ ,٧٤٦–٧٢٩.

[18] R. Boglione, C. Griffa, M. Cecilia, S. Keller, M. Celeste, و M. Asforno, “Environmental Technology & Innovation Arsenic adsorption by soil from Misiones province , Argentina,” *Environ. Technol. Innov.*, ٢٠١٩ ,٣٦–٣٠ ,١٣.

[19] V. B. Yadav, R. Gadi, و S. Kalra, “Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review,” *J. Environ. Manage.*, ,٢٣٢November 2018, ٢٠١٩ ,٨١٧–٨٠٣.

[20] S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, و T. M. Aminabhavi, “Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal *,” ٢٠٠٧ ,١٩٠–١٨١ ,٢١٧.

Arsenic removal from water and wastewater as a heavy metal with different methods

Masoud Delsouz Chahardeh[a]**,Amin Maleki**[a]

[a]*Tehran University*

Abstract*:*

Arsenic is one of heavy metals in water resources and wastewater in the world. It can be dangerous for people who drink without pay attention in arsenic presence in water and heavy metals like arsenic can damage the environment. Different kind of cancers were reported in areas that arsenic amount was higher than accepted amount from WHO (World Health Organisation) that is (10 $\mu g.L^{-1}$). Methods like Chemical precipitation, Ion-exchange resins, Membrane technology and Adsorption for heavy metals removal are more common than other methods and they are used in different mechanisms. In many areas in our country, researchers showed that arsenic amount is higher than accepted amount in Iran (50$\mu g.L^{-1}$). Because that, it can be necessary to remove arsenic from Iran water resources. In this article we compared different methods for removing arsenic as a heavy metal from drinking water resources and wastewater.

Keywords: Arsenic; Different methods to remove heavy metals; Environment; Drinking water resources and wastewater

*Masoud Delsouz Chahardeh: masoud.delsouz@ut.ac.ir

کاهش نیترات آب با استفاده از فوتوراکتور جریان پیوسته حاوی فوتوکاتالیست تثبیت‌شده

محمد هادی قاسمی[*،۱]، پرویز احمدی اول[۱]

۱- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دانشگاه تهران

چکیده

در این طرح، ابتدا فوتوکاتالیست مناسب سنتز و آنالیز می‌شود. سپس، مدل آب آلوده به نیترات ساخته شده و کاربرد فوتوکاتالیست در کاهش نیترات بر روی مدل انجام می‌گردد و با به‌دست‌آوردن شرایط بهینه، آزمایشات بر روی نمونه‌های واقعی صورت می‌گیرد. به منظور کاهش نیترات، یک راکتور شیشه‌ای دوجداره مجهز به تجهیزات جانبی در مقیاس آزمایشگاهی متناسب با انجام آزمایش‌ها تهیه می‌شود. نوع و میزان فوتوکاتالیست، نسبت حجمی/وزنی آب به کاتالیست، زمان و نحوه تابش‌دهی نور UV، طول موج و توان لامپ UV، متغیرهای مؤثر بر فرایند هستند که در این مرحله از پژوهش بررسی می‌گردند تا با استفاده از سینتیک واکنش، شرایط بهینه به دست آید. میزان آلاینده‌ها قبل و بعد از هر مرحله آزمایش، به کمک روش‌های دستگاهی و کلاسیک مطابق استانداردهای بین‌المللی اندازه‌گیری شده و میزان تغییرات آلاینده مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در مرحله بعدی، با طراحی و ساخت یک فوتوراکتور جریان پیوسته مجهز به تجهیزات کنترلی و تجهیزات جانبی، آزمایشات کاهش نیترات در فوتوراکتور انجام می‌گردد و نتایج آزمایشات مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد. سپس آزمایشات کاهش نیترات روی نمونه‌های حقیقی (چند نمونه آب چاه‌های منتخب تهران و آب کشاورزی) انجام می‌گردد. از آنجا که بیشترین آلودگی نیترات در اکثر نواحی ایران مربوط به مناطق کشاورزی می‌باشد (حداکثر ۵۰۰ ppm) و مناطق صنعتی و شهری به ترتیب در رتبه‌های بعدی قرار می‌گیرند، لذا حداکثر مقدار نیترات در آب ورودی به فوتوراکتور، ۵۰۰ ppm در نظر گرفته می‌شود. در پایان، پس از اخذ تاییدیه از سازمان غذا و دارو، نتایج فاز آزمایشگاهی و مطالعات امکان‌سنجی انجام این طرح در مقیاس‌های افزایش‌یافته به همراه مستندات در قالب گزارش نهایی تهیه می‌شود.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست تثبیت‌شده، فوتوراکتور، کاهش نیترات، تصفیه آب، نیتریت، محیط زیست.*

مقدمه

خواص نوری و کاتالیستی فوتوکاتالیست‌ها سبب گسترش مطالعات در حوزه تهیه و کاربردی کردن این مواد شده است. برای اولین بار در سال ۱۹۷۲ خواص فوتوکاتالیتیکی دی‌اکسیدتیتانیم توسط فوجی شیما و هوندا گزارش شد. از آن زمان تاکنون مطالعات گسترده‌ای بر روی ساخت و بهبود ویژگی‌های فوتوکاتالیست‌ها و بررسی کاربردهای آنها انجام گرفته و همچنان این فعالیت‌ها ادامه دارد [۱]. مقالات بسیار زیادی در این خصوص منتشر شده که بیانگر اهمیت بالای استفاده از فوتوکاتالیست‌ها در تصفیه آب است. با این حال، هنوز تحقیقات زیادی بر روی حذف فوتوکاتالیستی یون‌های نیترات از یک محلول آبی انجام نشده است، چرا که یافتن یک

* نویسنده مسئول: hadighasemi110@gmail.com

فوتوکاتالیست مناسب دارای بهره‌وری بالا و انتخابگری مناسب به دلیل پایداری بالای یون‌های نیترات در محلول آبی، مشکل است. علاوه بر آن، پیچیدگی نسبی در مکانیسم کاهش نیترات باعث گردیده تا در این زمینه، نتایج تحقیقاتی کمی موجود باشد [۲]. حذف نیترات از آب با بکارگیری فوتوکاتالیست ایده جدیدی است و بنابراین طبیعی است که فعالیت‌های مستند نسبتا کمتری مبنی بر جذب نیترات توسط فوتوکاتالیست‌ها گزارش شده باشد. با این حال به دلیل کارایی و کیفیت فوق‌العاده فوتوکاتالیست‌ها در حذف نیترات، طراحی و سنتز سیستم‌های فوتوکاتالیستی جدید در حال افزایش است.

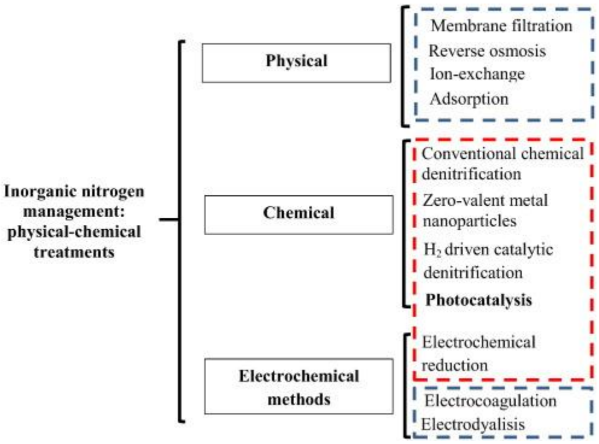
مدیریت چرخه نیتروژن در آب یکی از چالش‌های بزرگ برای جامعه قرن ۲۱ است که توسط آکادمی ملی مهندسان ایالات متحده شناسایی شده است [۳]. چرخه نیتروژن فرآیندی است که از طریق آن گونه‌های حاوی نیتروژن بین ارگانیسم‌ها و محیط زیست مبادله می‌شوند. به این ترتیب، گونه‌های نیتروژن به طور طبیعی در معرض واکنش شیمیایی و بیوشیمیایی مختلف هستند. نیتروژن در خاک و آب در سه شکل وجود دارد: نیتروژن آلی، آمونیوم کاتیونی معدنی (NH_4^+) و اکسی‌آنیون‌های نیتروژن به صورت نیتریت (NO_2^-) یا نیترات (NO_3^-). در واقع، نیترات بیشترین میزان آلودگی آب‌های زیرزمینی را در ایالات متحده دارد [۴].

نیترات به طور طبیعی در چندین سازه زمین‌شناسی و آب‌های زیرزمینی وجود دارد. با این حال، غلظت نیترات در منابع آبی در طول قرن گذشته به دلیل استفاده از کودهای کشاورزی در سراسر جهان به طور چشمگیری افزایش یافت [۵]. کودهای نیتروژن نقش مهمی در کشاورزی دارند، اما آنها منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمین می‌شوند [۶]. در حال حاضر میزان آلودگی نیتروژن به محیط زیست حدود Mg-N ۱۵۰ بر سال است که حدود Mg-N ۱۵ بر سال در منابع آب زیرزمینی نفوذ می‌کند. نیترات آب‌های زیرزمینی برای آمریکای شمالی Mg-N ۳ بر سال تخمین زده می‌شود. بنابراین، آمریکای شمالی دارای ۲۰٪ از نفوذ N در جهان است [۷].

نیتروژن در سیستم‌های آبی، باعث رشد بیولوژیکی و شکوفایی جلبک‌ها می‌شود که باعث تخریب آب‌ها می‌گردد. این فرایند باعث کاهش میزان اکسیژن آب و در نتیجه باعث کشتن حیوانات آبزی و غیر قابل برگشت شدن اکوسیستم‌های آبی می‌شود. علاوه بر این، اکسی‌آنیون‌های نیتروژن به شدت بر سلامت انسان تاثیر می‌گذارد. در روده انسان، نیترات به نیتریت کاهش می‌یابد و باعث متموگلوبینمی می‌شود [۸]. در متموگلوبینمی، آهن فروس در هموگلوبین به آهن فریک اکسید می‌شود که باعث کاهش انتقال اکسیژن می‌گردد و می‌تواند منجر به ضعف تنفس، خستگی، سیانوز، استوپر، کمبود اکسیژن مغزی و بالاخره مرگ شود. متموگلوبینمی در نوزادان و جنین‌ها که به ویژه به عوارض جانبی نیترات حساس هستند، به عنوان "سندرم نوزاد آبی" شناخته می‌شود. نیترات در آب آشامیدنی توسط آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (USEPA) به حداکثر سطح آلودگی (MCL) یعنی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر NO_3^- تعیین گردید، در حالی که مقادیر مشابه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر NO_3^- (حدود ۱۱ میلی‌گرم بر لیترN) توسط سازمان بهداشت جهانی توصیه می‌شود [۹]. به گفته بورو و همکاران، حدود ۲۴ میلیون نفر در ایالات متحده از یک منبع آب با نیترات بالاتر از USEPA MCL از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر NO_3^-به عنوان N استفاده می‌کنند [۱۰]. اگر چه نیترات پایدارترین شکل در آب است، حضور نیتریت و آمونیوم نیز باید مورد بررسی قرار گیرد. نیتریت به میزان ۱ میلی‌گرم در لیتر NO_2^-به عنوان N تنظیم می‌شود، زیرا به طور مستقیم باعث ایجاد متموگلوبینمی می‌شود و همچنین ممکن است به تشکیل نیتروس آمین‌های سرطان زا، مانندNDMA ، در بدن انسان کمک کند.

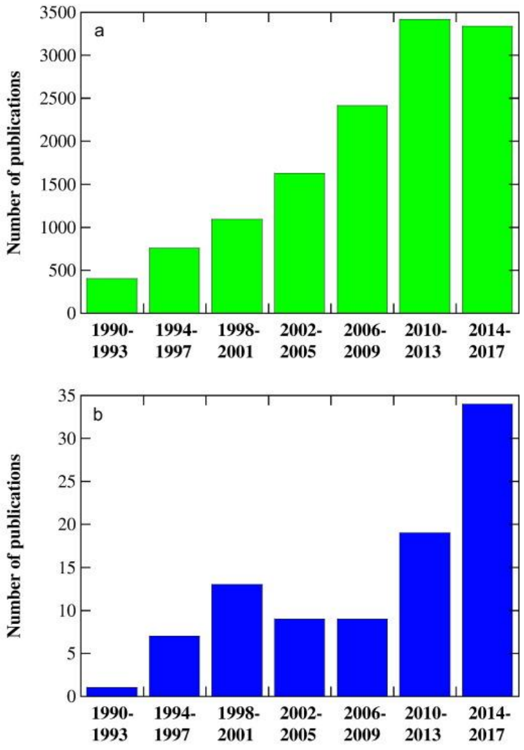
حذف نیترات از آب چالش بزرگی برای تامین منابع آب آشامیدنی با کیفیت مناسب است. در این زمینه، فن‌آوری‌های متعدد تصفیه آب به منظور بررسی نگرانی‌های محیط زیست و ملاحظات مربوط به سلامت آنیون نیترات مورد توجه قرار گرفته است. حذف نیترات عمدتا از طریق فرآیندهای شیمیایی فیزیکی

و شیمیایی رایج و نیترات‌زدایی بیولوژیکی [۱۱] بررسی شده است. در شکل ۱، خلاصه‌ای از تکنولوژی‌های موجود در بازار موجود آمده است [۱۲]. در حالی که فن آوری‌های مرسوم روش‌های در دسترس و مناسبی در مقیاس شهری هستند، برای جوامع کوچک به دلیل تاثیر آلاینده ها، نیروی کار با هزینه بالا، نیاز انرژی، و جریان‌های پس مانده NO_3^- ، NO_2^- و NH_3 دارای محدودیت هستند. از این رو، ابداع و توسعه فناوری‌های کوچک و غیرمتمرکز، برای نسل جدید سیستم هایی برای تامین آب آشامیدنی سالم مطلوب است [۱۳].



شکل ۱. روش‌های مورد استفاده برای مدیریت نیترات در آب. فرایندهای منطقه آبی رنگ به فرایند جداسازی فاز مربوط می‌شوند در حالی که رنگ قرمز با تکنولوژی‌های تبدیل شده مطابقت دارد.

همانطور که در شکل ۲a آمده است، تمرکز محققان بر روی فن‌آوری‌های تصفیه نیتروژن از آب است و سالانه هزاران مطالعه بر روی چالش زیست محیطی حیاتی مدیریت نیتروژن گزارش شده است. منابع علمی شامل صد مقاله مربوط به کاهش نیترات با استفاده از کاتالیزورها در حضور نور (شکل ۲b) است. با وجودی که هیچ فن‌آوری فوتوکاتالیستی در حال حاضر در دسترس نیست، روند افزایشی در نشریات پژوهشی نشان دهنده کاربرد بالقوه این فن آوری جایگزین در آینده‌ای نزدیک است.



شکل ۲. تعداد انتشارات از سال ۱۹۹۰ تا فوریه ۲۰۱۷ بر روی (a) فن آوری‌های حذف نیترات در تصفیه آب و (b) به طور خاص در کاهش فوتوکاتالیتی نیترات.

در این گزارش، بر کاهش فوتوکاتالیتی نیترات تمرکز دارد، زیرا این فرایند مبتنی بر فناوری نانو می‌تواند بدون افزودنی شیمیایی در مقیاس‌های کوچک عملیاتی شود. ما وضعیت فعلی تحقیقات مربوط به فن آوری‌های فوتوکاتالیستی برای کاهش نیترات (که نیتروژن معدنی را به گاز نیتروژن بی خطر N_2 کاهش می‌دهد) را به صورت انتقادی بررسی می‌کنیم. تولید نیتریت یا آمونیاک در آب آشامیدنی به عنوان محصولی از فن آوری‌های دیگر نامطلوب است، زیرا نیتریت تنظیم می‌شود و آمونیاک مستلزم افزایش میزان ضد عفونی کننده می‌شود و خطر تولید بیوفیلم‌های نیتره‌کننده را در لوله‌ها افزایش می‌دهد و می‌تواند بوی‌های نامطبوع در آب آشامیدنی ایجاد کند. در این گزارش دو روش بررسی شده است. اولا واکنش مستقیم فوتولیز نیترات و نیتریت برای تأیید اهمیت مسیرهای فوتولیز مستقیم در هنگام حذف نیترات در سیستم‌های فوتوکاتالیستی مورد بررسی

قرار می‌گیرد. دوم، مکانیسم‌های غیر مستقیم برای کاهش فوتوکاتالیستی نیترات با استفاده از نانوذرات، برای بررسی نقش کاتالیزورهای مختلف، منابع نور و مواد روی عملکرد این سیستم‌های فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است.

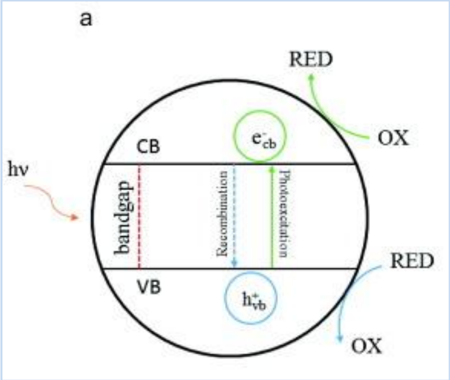
کاهش فوتوکاتالیستی نیترات

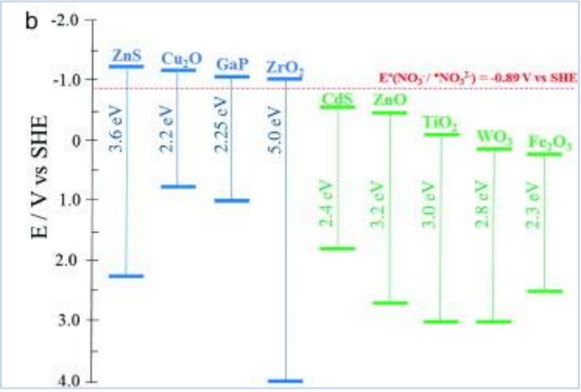
فوتوکاتالیز یک فرایند نوردهی است که فوتون‌ها را به یک کاتالیزور تبدیل می‌کند تا واکنش را روی سطح آن تسهیل کند. رفتار فوتوکاتالیستی مواد نیمه هادی برای اولین بار توسط فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ گزارش شده است [۱۴]. آنها پاسخ نور–جریان TiO_2 را پس از تابش اشعه ماوراء بنفش توصیف کردند. پس از این گزارش اولیه، بسیاری از محققان از تکنیک‌های تصفیه فوتوکاتالیستی با تلاش‌های عمده برای ارزیابی فرایندهای فوتو اکسیداسیون استفاده کرده اند. در این زمینه، کاهش فوتوکاتالیستی نیترات یکی از فن آوری‌های در حال ظهور است که در آن محصولات گازی بی خطر تولید می‌شود.

جذب فوتون‌های با انرژی کافی توسط یک کاتالیزور منجر به تحریک الکترون (e_{cb}^-) از باند ظرفیت (VB) ماده نیمه هادی به باند هدایت خالی (CB) می شود که باعث ایجاد حفره با بار مثبت (h_{vb}^+) یا جای خالی می‌شود که در شکل ۳ نشان داده شده است. هر دو گونه e_{cb}^- / h_{vb}^+ ذکر شده نیز به عنوان حامل‌های بار عمل می‌کنند. انرژی مورد نیاز نیمه هادی برای انتقال یک الکترون از VB به CB پس از جذب فوتون، انرژی شکاف باند است [۱۵]. فوتون‌ها باید این آستانه انرژی را برای فعال شدن فوتوکاتالیست داشته باشند تا زوج e_{cb}^- / h_{vb}^+ با استفاده از معادله کلی زیر تولید گردد. دیگر طول موجهای فوتونی ممکن است جذب شوند، اما احتمالا انرژی لازم را برای تشکیل زوج الکترون–حفره نداشته باشند.

معادله ۱:

$$\text{Semiconductor} + h\nu \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$$





شکل ۳. (الف) طرح تهییج فوتوکاتالیستی که منجر به جدایی از حامل‌های بار (e_{cb}^- / h_{vb}^+) و فرآیندهای احیا توسط هر گونه به پیش می‌رود. (ب) رابطه بین ساختار باند نیمه رسانا معمولی، پتانسیل‌های بازتولید نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد و فاصله‌های مشخصه باند.

بخش تجربی

در این طرح، محلول‌های آبی نیترات (NO_3^-) و نیتریت (NO_2^-) تهیه می‌شوند. به منظور بررسی پایداری کاتالیست و عدم نشت، محلول آبی نهایی با ICP-AES چک می‌شود. به منظور افزایش کارایی فوتوکاتالیست مورد استفاده، در صورت نیاز از کاتالیست‌های کمکی نیز استفاده خواهد شد.

در فوتوکاتالیز ناهمگن، استفاده از کاتالیست کمکی روی سطوح ذرات کاتالیست، به منظور افزایش کارایی فوتوکاتالیست انجام می‌گیرد. ذرات کاتالیست کمکی به عنوان جمع‌کننده الکترون یا حفره عمل می‌کند که باعث تسهیل جداسازی بارهای ایجاد شده در اثر نور می‌گردد و بنابراین باعث ایجاد چگالی بار بیشتری روی سایت‌های کاتالیتیک می‌شوند.

همچنین، در فرآیند احیای نیترات/نیتریت، جذب و واجذب یون‌ها روی سایت‌های کاتالیستی یک فرآیند تعادلی دینامیک است. ذرات کاتالیستی کمکی، همچنین باعث افزایش تعداد سایت‌های اتصال می‌گردند و باعث تاخیر در واجذب یون‌ها با کاهش پتانسیل می‌شوند. این امر منجر به افزایش سرعت تبدیل یون نیترات و افزایش انتخابگری N_2 می‌گردد.

شرایط واکنش

ابتدا از واکنش نمک کروم (III) و عامل تامین گوگرد در حضور اگزالیک اسید در یک ظرف تفلون در یک اتوکلاو استیل در دمای ۱۵۰-۲۰۰ $^{\circ}C$ به مدت ۴۸-۲۴ ساعت، پودر کامپوزیت کروم به دست می‌آید که به منظور حذف ناخالصی‌ها و مواد جانبی، شسته می‌شود. سپس محصول با نمک روی (II) به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰ $^{\circ}C$ در کوره حرارت می‌بینند تا نانوکامپوزیت کروم و روی به دست آید. سپس کاتالیست کمکی فلزی یا اکسید فلزی روی نانوکامپوزیت تثبیت می‌گردد. بدین منظور مقادیر مناسب از نانوکامپوزیت، عامل کاتالیست کمکی (مانند نمک‌های کلرید فلزات واسطه همچون پلاتین و نقره) در آب به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش امواج اولتراسونیک قرار می‌گیرد. سپس محلول آبی عامل کاهنده (مانند سدیم بوروهیدرید) به تدریج اضافه می‌شود. پودر به دست آمده با آب شسته شده و خشک می‌شود.

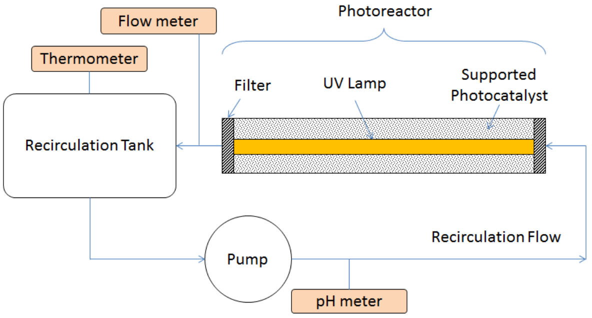
نتایج و بحث

کارآیی نانوکامپوزیت فوتوکاتالیستی سنتز شده در حذف نیترات مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور ابتدا محلول‌های استانداردی حاوی یون نیترات و نیتریت تهیه می‌شود. همچنین محلول بافر سدیم اگزالات به عنوان افزودنی به طور جداگانه تهیه می‌شود. در خلال انجام واکنش، مقدار ناچیزی از محلول به صورت متناوب از مخلوط واکنش جدا شده، بعد از جداسازی کاتالیست، غلظت NO_3^- و NO_2^- به کمک اسپکتوفوتومتر UV-Vis مطابق روش کالریمتریک تعیین می‌گردد. فعالیت فوتوکاتالیتیکی، قویا به شرایط آزمایشگاهی وابسته است. شرایطی مانند مقدار فوتوکاتالیست، شدت تابش، حجم و غلظت محلول آبی و ... . کارایی فوتوکاتالیست در این پروژه، به جهت تفاوت در مقدار نیترات قبل و بعد از انجام آزمایش سنجیده می‌شود (مقدار نیترات نیز بر حسب جرم نیتروژن در ساعت با واحد mg N/h محاسبه می‌شود). فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت تهیه شده در یک سیستم چرخشی شامل یک راکتور شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری در یک حمام سرد (حداکثر دما ۵ $^{\circ}C$) تحت خلاء بررسی می‌گردد.

نتیجه‌گیری

در این طرح، از فوتوراکتور با جریان پیوسته حاوی فوتوکاتالیست تثبیت‌شده جهت تولید آب آشامیدنی، مطابق شکل ۴ استفاده خواهد شد. همچنین برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه اسپکتوفوتومتر موجود در آزمایشگاه شیمی کاربردی استفاده خواهد شد.

با انجام موفقیت‌آمیز این پروژه، نتایج آن با افزایش مقیاس در فاز نیمه‌صنعتی برای کاهش نیترات برخی مناطق تهران و آب کشاورزی انجام خواهد شد.



شکل ٤. ست‌آپ آزمایشگاهی فرایند فوتوکاتالیستی با جریان پیوسته

تقدیر و تشکر

پژوهشگران از سازمان جهاد دانشگاهی تهران به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع

1.Schiavello, M. ed., Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments (Vol. 146). **2013**, Springer Science & Business Media.

2.Hirayama, J.; Kamiya, Y., Combining the photocatalyst Pt/TiO2 and the nonphotocatalyst SnPd/Al2O3 for effective photocatalytic purification of groundwater polluted with nitrate. *ACS Catalysis*, **2014**, 4:2207-2215.

3.Afzal, B.M., Drinking water and women’s health. Journal of midwifery & women's health, **2006**, 51:12-18.

4.Nolan, B.T.; Hitt, K.J.; Ruddy, B.C., Probability of nitrate contamination of recently recharged groundwaters in the conterminous United States. *Environmental science & technology*, **2002**, 36:2138-2145.

5.Burkart, M.R.; Stoner, J.D., Nitrate in aquifers beneath agricultural systems. *Water science and technology*, **2007**, 56:59-69.

6.Rupert, M.G., Decadal-scale changes of nitrate in ground water of the United States, 1988–2004. *Journal of Environmental Quality*, **2008**, 37(5_Supplement), S-240.

7.Schlesinger, W.H., On the fate of anthropogenic nitrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2009**, 106:203-208.

8.Sharma, S.K.; Sobti, R.C., Nitrate removal from ground water: a review. *Journal of Chemistry*, **2012**, 9:1667-1675.

9.National Research Council, Nitrate and nitrite in drinking water. *National Academies Press*. **1995.**

10.Burow, K.R.; Nolan, B.T.; Rupert, M.G.; Dubrovsky, N.M., Nitrate in groundwater of the United States, 1991− 2003. *Environmental Science & Technology*, **2010**, 44:4988-4997.

11.Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J., Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents–a review. *Journal of environmental management*, **2013**, 131:363-374.

12.Jensen, V.B.; Darby, J.L.; Seidel, C.; Gorman, C., Nitrate in potable water supplies: alternative management strategies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2014**, 44:2203-2286.

13.Kim, J.; Benjamin, M.M., Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water research*, **2004**, 38:2053-2062.

14.Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, **1972**, 238:37.

15.Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A., TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports*, **2008**, 63:515-582.

Nitrate reduction in water using continuous flow photoreactor containing immobilized photocatalyst

Mohammad Hadi Ghasemi[a]***, Parviz Ahmadi Avval**[a]

[a] *ACECR - Applied Chemistry Research Group, Faculty of Chemistry, Tehran University*

Abstract:

In this project, the convenient photocatalyst is synthesized and analysed. Then, the use of the synthesized photocatalyst in the nitrate reduction is performed on the water model contaminated with nitrate. Obtaining optimal conditions, experiments are carried out on real samples in an equipped glass reactor. The type and amount of photocatalyst, the volume/weight ratio of water to the catalyst, the time and mode of UV exposure, the wavelength and UV lamp power are the variables that affect the process, which is studied at this stage of the research. Obtaining the reaction kinetics, optimal conditions are performed in the continuous photoreactor. The amount of contaminants before and after each test is measured by analytical methods in accordance with international standards. In the next step, by designing and constructing a continuous flow photoreactor equipped with control equipment, nitrate reduction experiments are carried out and the results of the experiments are analysed. Then, nitrate reduction experiments are carried out on the actual samples (some water samples from selected wells in Tehran and some agricultural water). Since most nitrate pollution in most regions of Iran is related to agricultural areas, the maximum amount of nitrate in the model water is 500 ppm. In the end, obtaining approval from the Food and Drug Administration of The Islamic Republic of Iran, the experimental results and feasibility study are carried out on an industrial scale.

Keywords: Immobilized photocatalyst, Photoreactor, Nitrate Reduction, Water Purification, Nitrite, Environment.

*Corresponding author: hadighasemi110@gmail.com

بررسی مواد غشائی و غشاهای فرآیند تراوش تبخیری

حمیدرضا اردشیری لردجانی*، امیرحیدری

۱- ایران ،سمنان، دانشگاه سمنان ،گروه مهندسی

چکیده

جداسازی مخلوط‌های آلی یک فرآیند قابل توجه در صنایع شیمیایی است، اما در برخی موارد به چالش کشیده شده است. در مقایسه با فناوری‌های جداسازی متعارف، تراوش تبخیری از نظر اقتصادی، صرفه جویی در انرژی و مزایای سازگار با محیط زیست بسیار امیدوار کننده است. با این حال، این تکنیک در صنعت برای جداسازی بسیاری از مخلوط آلی هنوز استفاده نشده است. یکی از دلایل اصلی این است که عملکرد جداسازی غشاهای تراوش تبخیری موجود، نامطلوب است. مواد غشائی عامل مهمی است که عملکرد جداسازی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این بررسی یک مرور کلی در مورد پیشرفت در مطالعه مواد غشائی برای جداسازی در فرآیند تراوش تبخیری از ترکیبات آلی در دهه گذشته را فراهم می‌کند. ما پیش بینی می‌کنیم که این بررسی بتواند بعضی از راهنمایی‌ها را در توسعه مواد جدید برای جداسازی ترکیبات آلی ارائه دهد.

واژه های کلیدی: *غشاء، مواد غشائی، جداسازی، تراوش تبخیری*

مقدمه

جداسازی مخلوط‌های آلی، که از دهه ۱۹۶۰ مورد بررسی قرار گرفته است، در صنایع شیمیایی بسیار مهم است. به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مشابه برخی از آنها جداسازی ترکیبات آلی در بعضی موارد بسیار دشوار است. روش‌های مرسوم برای جداسازی مخلوط‌های آلی شامل تقطیر استخراجی، تقطیر آزئوتروپیک و استخراج مایع مایع است. در مقایسه با این روش، تکنیک تراوش تبخیری به عنوان یک روش جدید و کارآمد، دارای هزینه های کم اقتصادی، فضای مورد استفاده کم و جمع و جور و خطرات زیست محیطی بسیار ناچیز است. با این حال، توسعه غشاهای تراوش تبخیری مورد استفاده برای جداسازی مخلوط‌های آلی نسبتا کند است. عملکرد غشاهای تراوش تبخیری نمی‌تواند نیاز های صنعت را براورده کند. بنابراین، مهم‌ترین وظیفه در حال حاضر برای جداسازی بیشتر مخلوط‌های آلی، بهبود عملکرد جداسازی غشاء می‌باشد[۱]. به طور کلی که مکانیزم جداسازی تراوش تبخیری حلالیت –نفوذ

* نویسنده مسئول: Ardeshiri_Hamid@semnan.ac.ir

است. بر اساس این مکانیزم جداسازی، فرآیند تراوش تبخیری را می‌توان به سه مرحله متوالی تقسیم کرد: ۱) اجزاء در سمت خوراک حل و جذب می‌شوند؛ ۲) اجزاء از طریق غشاء پخش می‌شوند؛ ۳) اجزاء به سمت تراوش شده‌ی غشاء حرکت می‌کنند[۲]. در نتیجه، عملکرد جداسازی غشاء به طور عمده بر روی قابلیت‌های مختلف حلالیت–نفوذپذیری ترکیبات آلی در مواد غشائی بستگی دارد. به منظور دستیابی به عملکرد جداسازی مطلوب، معمولا مواد غشائی پیشنهاد می‌شود که نسبت به ترکیبات آلی سازگارتر از سایر ترکیبات دیگر باشند. برای جداسازی مخلوط‌های آلی، غشاهای معدنی مانند سیلکلیت[۳]، NaX[۴]، NaY[۵] و ZSM-5[۶] در مقالات پژوهشگران مختلف به طور گسترده‌ای گزارش شده است. بوئن و همکاران [۷] میزان نفوذ آب، متانول، اتانول، ۲–پروپانول و استون را از طریق یک غشاء زئولیت Ge-ZSM-5 با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری اندازه گیری کردند. برای اتانول و متانول، حضور اتانول بر میزان نفوذ متانول تاثیر گذاشته و متانول میزان نفوذ اتانول را افزایش داد. شار اتانول و متانول در محلول سازی مخلوط اتانول–متانول در ۳۱۳ کلوین با ۹۵ درصد وزنی اتانول در محلول‌های خوراک به ترتیب ۳/۸ و۰/۲ $(mol) / (m^2h)$ گزارش شد. جدول ۱ جداسازی ترکیبات آلی را با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری و انواع غشای زئولیت نشان می‌دهد. از میان تمام ترکیبات آلی که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته بودند، مخلوط متانول–متیل تری بوتیل اتر (MTBE) و متانول–بنزن با موفقیت از طریق غشای زئولیت جدا شداند. فلاکس و انتخاب‌پذیری برای جداسازی ترکیبات آلی به وضوح پایین‌تر از فلاکس و انتخاب‌پذیری برای آب زدایی از الکل است که در جدول ۲ نشان داده شده است[۸]. استفاده تجاری از پلیمرها در تراوش تبخیری به دلیل نفوذ و انتخاب پذیری ضعیف، کمتر مورد استفاده قرار می گیرد[۸-۱۰]. علاوه بر این، غشاهای پلیمری معمولا در طول فرآیند تراوش تبخیری بیش از حد متورم می‌شوند، که خود یک مشکل بزرگ است. به منظور حل این مشکلات، در سال های اخیر، پرکننده‌های انتقالی تسهیل کننده به پلیمرها متصل شداند تا غشاهای مخلوط ماتریسی (MMMs) را تشکیل دهند، که در آن پیوند بین ترکیبات آلی و مواد غشائی افزایش می‌یابد. چالش‌های جدید در غشاهای ترکیبی، چگونگی بهبود پراکنده ساختن، سازگاری و همچنین کنترل بارگذاری ذرات بر روی پلیمر، می‌باشد[۲].

۱– غشای پلیمری

غشاهای پلیمری به طور گسترده‌ای در فرآیند تراوش تبخیری برای آب زدایی از حلال‌های آلی (الکل ها، اسیدها، اترها و کتون‌ها) استفاده می‌شود، حذف ترکیبات آلی رقیق شده با آب (ترکیبات آلی فرار، آروماتیک‌ها و سوخت‌های زیستی که از تخمیر بوجود آمده) به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. در میان این فرآیندها، جداسازی مخلوط‌های هیدروکربنی آروماتیک و آلیفاتیک به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی آنها بسیار دشوار است. انتخاب مواد غشایی برای جداسازی با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری بستگی به ساختار مولکولی آنها دارد. گرچه هر دو ترکیب آروماتیک و آلیفاتیک دارای قطب ضعیف هستند، اما آروماتیک‌هایی که دارای الکترون π هستند، می‌توانند تحت القای گروه‌های قطبی قرار بگیرند، در حالی که ترکیبات آلیفاتیک تقریبا تحت تاثیر قرار نمی‌گیرند. از این رو، مواد غشایی حاوی گروه‌های قطبی به نفوذ ترجیحی آروماتیک‌ها منجر می‌شوند[۹].

۱–۱– پلی‌یمیدها

پلی‌یمیدها (PIs) به عنوان مواد عالی برای جداسازی مخلوط‌های آلی به ویژه آروماتیک‌ها و آلیفاتیک‌ها به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. آنها دارای مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا، مقاومت مکانیکی خوب و خواص غشائی مناسب هستند[۱]. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، پلی یمیدها معمولا

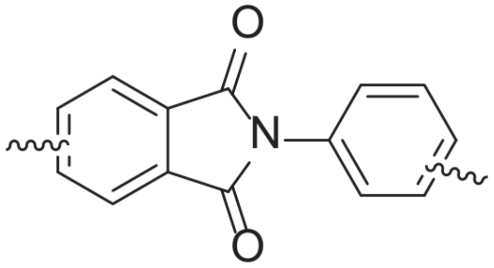
حاوی یک حلقه بنزن هستند که می‌توانند با ترکیبات آروماتیک با پیوند π-π فعل و انفعال داشته باشند.

کوپلیمرزاسیون مجدد اصلاح شود تا بتواند بیشترین نفوذ غشاء پلی-یمیدی را برای آروماتیک‌ها را حاصل کند. روبرتو و همکاران[۱۱] سنتز پلی سیلوکسان کو یمید و پلی اتر کو یمید را به عنوان مواد غشائی برای جداسازی مخلوط‌های تولوئن-ان-هپتان و بنزن-ان‌هپتان انجام دادند.

جدول ۱: بررسی جداسازی ترکیبات آلی با استفاده از غشاهای زئولیتی فرآیند تراوش تبخیری[۸]

غشا	پایه پشتیبان	مخلوط خوراک	غلظت (درصد)	دما(K)	کارایی غشاء: شار $kg/m^2\,h$	کارایی غشاء: فاکتور جداسازی α
NaY	سرامیکی	MeOH/MTBE	۱۰	۳۲۳	۱.۷۰	۵۳۰۰
		MeOH/benzene	۱۰	۳۲۳	۱.۰۲	۷۰۰۰
		MeOH/DMC	۵۰	۳۲۳	۱.۵۳	۴۸۰
		EtOH/benzene	۱۰	۳۳۳	۰.۲۲	۹۳۰
		EtOH/ETBE	۱۰	۳۲۳	۰.۲۱	۱۲۰۰
		EtOH/cyclohexane	۱۰	۳۳۳	۰.۲۷	۱۰۰۰
NaX	سرامیکی	MeOH/MTBE	۱۰	۳۲۳	۰.۴۶	۱۰۰۰۰
H-ZSM-5	ss $\alpha - Al_2O_3$	n-Hexane/2,2-DMB	۵۰	۳۰۰	۰.۳۷	۱۰
سیلیکا	$\gamma - Al_2O_3$	MeOH/MTBE	۹	۳۰۸	۰.۰۴	۱۹
زئولیت بتا	ss	2MP/2,2-DMB	۵۰	۳۰۳	۰.۰۳	۱.۵۳

علاوه بر این، یک رابطه قوی میان گروه‌های فعال پلی یمید و الکترون‌های π حلقه‌های آروماتیک ایجاد می‌شود. بنابراین، آروماتیک‌ها می‌توانند از طریق غشای پلی‌یمید نفوذ کنند، در حالی که ترکیبات آلیفاتیک عبور نمی‌کنند[۱۰].



شکل ۱: ساختار شیمیایی پلی یمید(PI)

ساختار زنجیره مولکولی در پلی‌یمیدها می‌توانند با

ترکیب سیلوکسان درکوپلیمر به میزان قابل توجه‌ی شدت نفوذ غشاء را بهبود می‌بخشد، در حالی که اتر به طور خاصی بر عملکرد فرآیند تراوش تبخیری اثر نمی‌گذارد. نتایج تحقیقات آنها همچنین نشان داد که ساختار شیمیایی پلی یمیدها می‌توانند ضریب نفوذ آروماتیک‌ها و ترکیبات آلیفاتیک در غشاء را تحت تأثیر قرار دهند، در حالی که فاکتور جداسازی ناشی از تفاوت در حلالیت آنها است. حلالیت ضعیف پلی یمیدها در حلال‌های آلی یکی از مسائل مهمی است که می‌تواند با معرفی گروه‌های فلورین در پلی یمیدها بهبود یابد. در حالی که حجم آزاد غشاء پلی یمید نیز افزایش می‌یابد. بنابراین، آنها در برنامه-های جداسازی گاز و تراوش تبخیری کاربرد بالقوه‌ای دارند.

(BDAF)[۳] غشاهای پلی یمید حاوی فلورین را تهیه کردند. غشاهای 6FDA-BDAF و6FDA-BAPP تهیه و برای جداسازی مخلوط تولوئن و ان‌هپتان استفاده شدند. عملکرد غشای 6FDA-BDAF برتر از غشای 6FDA-BAPP در فرآیند تراوش تبخیری بود که به دلیل سطح قطبی قوی غشاء 6FDA-BDAF بود.

جدول ۲: بررسی حذف آب از مخلوط آب و الکل با استفاده غشاهای زئولیت فرآیند تراوش تبخیری[۸]

نوع زئولیت	پایه پشتیبان	مخلوط خوراک	غلظت (درصد)	دما (K)	فشارتراوش شده (KPa)	کارایی غشاء	
						شار $kg/m^2 h$	فاکتور جداسازی α
NaA	TiO_2 tube	Ethanol	۱۰	۳۲۳	۰.۲	۱-۰.۸	۸۵۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Isopropanol	۵	۳۴۳	NA	۱.۶۷	۴۷۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Isopropanol	۵	۳۴۳	NA	۱.۶۷	>۱۰۰۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Ethanol	۵	۳۱۸	۰.۴	۰.۲۳	۸۳۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Ethanol	۹.۲	۳۶۶	۰.۵	۲.۵	۱۳۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Ethanol	۱۰	۳۴۸	۰.۷	۵.۶۰	>۵۰۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Ethanol	۱۰	۳۲۳	۰.۲	۰.۵۰	۱۶۰۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Isopropanol	۵	۳۴۳	NA	۱.۴۴	۱۰۰۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Ethanol	۱۰	۳۹۸	۰.۰۵	۳.۸۰	۳۶۰۰
NaA	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Ethanol	۱۰	۳۵۳	NA	۰.۵۴	>۱۰۰۰۰
		Isopropanol	۱۰	۳۵۳		۱.۱۶	>۱۰۰۰۰
سیلیکا	$\alpha-Al_2O_3$ disc	Ethanol	۱۰	۳۵۳	۰.۶-۰.۸	۱	۸۰۰
		Butanol	۵	۳۵۳		۱	۱۰۰۰
سیلیکا	$\gamma-Al_2O_3$ tube	Isopropanol	۵	۳۴۳	۰.۸	۲	NA
			۱۰	۳۴۳		۳.۲۰	NA
سیلیکا	ceramic hollow fibr	n-Butanol	۵	۳۵۳	۱	۲.۹	۱۲۰۰
سیلیکالیت	silics tube	Ethanol	۳	۳۳۳	NA	۰.۳۷	۷۰
موردنیت	$\alpha-Al_2O_3$ tube	Ethanol	۱۰	۴۲۳	۰.۵	۰.۱۶	۱۳۹
موردنیت	Al_2O_3 tube	Ethanol	۱۵	۳۶۳	۰.۲	۰.۰۶	۶۰

یو و همکاران[۱۲] با استفاده از (6FDA)[۱]،(BAPP)[۲]،

روشی دیگر برای بهبود عملکرد جداسازی غشا، تغییر ساختار مولکولی در پلی یمیدها است. به دلیل ساختار حفره‌ای، می‌توان

[۱] 2,2 bis (3,4, dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride

[۲] 2,2bis [4-(4 aminophenoxy) phenyl] propane

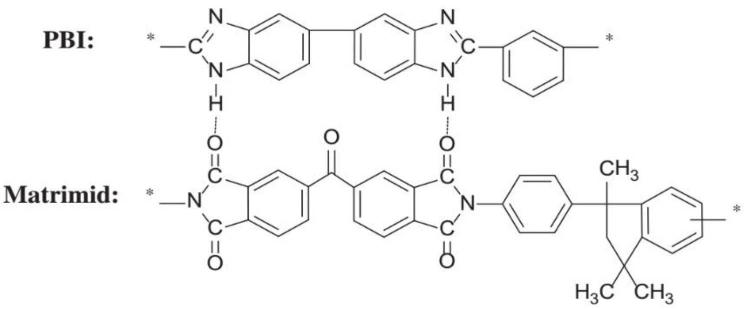
[۳] 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] hexafluoropropane

از پلی یمیدها استفاده کرد. بنابراین نفوذ غشاء پلی‌یمید بهبود یافته است.

یانگ و همکاران[۱۳] یک غشای پلی‌یمیدی -DSDA) DABC/DDBT) ساخته شده از (DSDA)[۴]، (DABC)[۵] و (DDBT)[۶] با استفاده از یک روش پلیمریزاسیون سه مرحله‌ای، که با یک عملیات حرارتی اضافی کامل می‌شد تهیه کردند. غشاء حاوی گروه‌های ترانس اتر در بخش‌های دی آمین است. از آنجایی که گروه اتر (DABC) نقش مشابه‌ی را برای تشخیص مولکولی برای بنزن ایفا می‌کند، غشای -DSDA DABC/DDBT عملکرد بهتری نسبت به غشای DSDA/DDBT به دست می‌آورد.

در طول فرآیند تراوش تبخیری، مواد غشای پلیمری به علت تمایل به حلال‌های آلی، در معرض تورم بیش از حد قرار دارند. این به کاهش عملکرد جداسازی منجر خواهد شد. برای بهبود ثبات غشای تراوش تبخیری، معمولا در طول فرآیند تهیه غشا، از اتصال متقابل استفاده می‌شود. پیوندهای بین مولکولی یا داخل مولکولی برای تسریع تحرک زنجیره‌ای پلیمر شکل می گیرد، که تعداد و حجم آزاد را مجددا توزیع می‌کنند. بل و همکاران[۱۴] دریافتند که مواد لاستیکی در جداسازی ترکیبات هیدروکربنی، آروماتیک‌ها و آلیفاتیک‌ها فاکتور جداسازی پایین‌تر دارند. با این حال، اتصال متقابل پلی یمیدها و غشای پرفلورو پلیمر انتخاب پذیری و پایداری بیشتری داشتند. پلی یمیدها و پرفلورپلیمر انرژی پیوستگی بالا داشتند که می‌تواند تورم غشاء را کاهش دهد. در ضمن، ترکیب پلی یمیدهای مختلف و یا کوپلیمریزاسیون کردن مونومرهای مختلف می‌تواند حجم آزاد زیادی را به دست آورد تا عملکرد غشائی تراوش تبخیری را بهبود بخشد.

کونگ و همکاران [۱۵] ترکیبات پلی بنزیمید ازول[۷] (PBI) وپلی یمید ماتریمید را برای جداسازی مخلوط تولوئن و ایزواکتان را گزارش دادند. شکل گیری پیوند هیدروژنی (شکل۲) بین PBI و ماتریمید می‌تواند سازگاری بین آنها را بهبود بخشد.

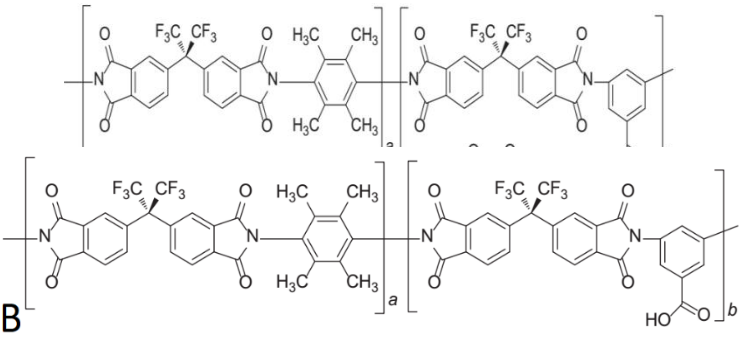


شکل۲: ساختارهای شیمیایی PBI و ماتریمید خط نقطه چین بین پلیمر نشان دهنده پیوند هیدروژن است[۱۵]

افزایش محتوای PBI فاکتور انتخاب پذیری برای انتقال تولوئن را بهبود داده است، در حالی که با کاهش شار نفوذی همراه بوده است. این عمدتا به دلیل قطبیت قوی، ساختار تنگ و سخت و همچنین ویژگی ضد تورم PBIها است.

استات و همکاران[۱۶] با استفاده از غشای کوپلیمرهای پلی یمیدی (6FDA-4MPD/DABA) (شکل ۳) آروماتیک‌ها از ترکیبات چند جزئی جدا کردند. سه نوع ترکیب چند جزی با ۵ تا ۹ جز به عنوان خوراک استفاده شد. عملکرد جداسازی غشاهای کوپلی یمید (6FDA) دارای اتصال متقاطع وغیر متقاطع مقایسه شدند. نتایج نشان داد که فاکتور جداسازی غشاء افزایش یافته و شار تراوش شده پس از اتصال متقابل کاهش می‌یابد، که به دلیل شبکه‌های سخت‌تر از غشاهای متقاطع است.

[۴] 3,3'4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride
[۵] trans-4,4′-diaminodibenzo-18- crown-6
[۶] 2,8(6) dimethyl-3,7-diaminobenzothiophene- 5,5-dioxane
[۷] (PBI) Matrimid and polybenzimidazole

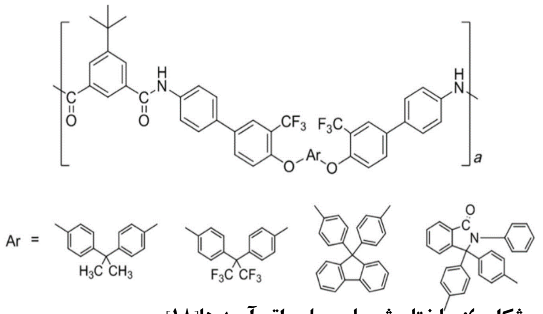


شکل ۳: ساختار شیمیایی از کو پلی یمیدهای 6FDA. A)متقاطع B)غیر متقاطع [۱۶]

علاوه بر این، دمای خوراک تأثیر قابل توجه‌ی بر عملکرد جداسازی غشاء دارد. شار تراوش شده‌ی غشاء پلی یمید با افزایش دمای خوراک افزایش می‌یابد. ثبات شیمیایی ساختاری و ویژگی ضد تورم غشاهای متقاطع نسبت به غشاهای غیر متقاطع بهتر بود. علاوه بر این، ریکوداوری و میترا [۱۷] مخلوطی از ان‌تترادیسان و فنانترین را به عنوان مدل برای مطالعه عملکرد جداسازی فرآیند تراوش تبخیری خود انتخاب کردند. غشاء پلی یمید آروماتیکی تراوش ترجیحی فنانترین را نشان داد. علاوه بر این، پایداری حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی خوب مواد پلی یمید آروماتیکی و روش آماده سازی ساده و کم هزینه باعث می‌شود که غشاها قابلیت کاربردهای صنعتی داشته باشند.

۲-۱- پلی اتر آمیدها

پلی اتر آمید (PEA) یکی دیگر از مواد غشایی است که برای جداسازی مخلوط‌های آلی استفاده می‌شود. با این حال پلی اتر آمیدها فاقد گیرنده الکترونی π هستند که معمولا با اصلاح کردن گروه‌های کاربردی، خواص جذب و نفوذ غشاء را تغییر می‌دهند. مجی و همکاران[۱۸] چهار ترکیب مختلف مخلوط شده با فلور (PEA I, PEA II, PEA III ,PEA IV) را از طریق واکنش پلیمریزاسیون ۵-ترا-بوتیل-ایزوفلویک اسید (TIPA) و چهار ترکیب مختلف مخلوط شده با فلور و آروماتیک اتر آمین را (شکل ۴) مهیا کردند.



شکل ٤: ساختار شیمیایی پلی اتر آمیدها[۱۸]

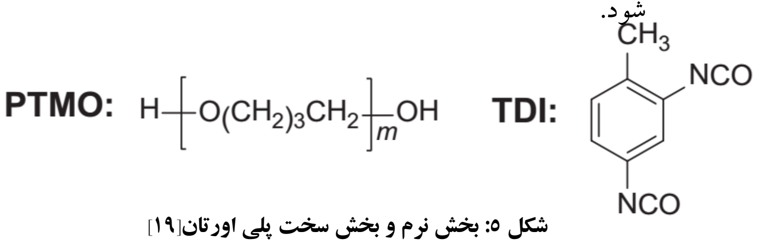
این غشاء برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان استفاده شد. اثر ساختارهای کوپلیمری بر اولویت انتخاب پذیری بنزن در دماهای مختلف خوراک مورد بررسی قرار گرفت. غشای PEA IV که حاوی واحد فنول فاتالین آنیلید در زنجیره اصلی بود، بیشترین میزان جداسازی حدود ۹/۵ را نشان داد. غشاء PEA III دارای بالاترین میزان نفوذ پذیری 748 $g / (m^2\ h)$ بود. دلیل این امر این است که اثر متقابل الکترون‌های π-π بین PEA IIIو مولکول‌های بنزن افزایش می‌یابد. شار نفوذی غشاء پلی اتر آمیدها به دلیل وابستگی به مواد معدنی نسبتا بالا است. با این حال، تورم بیش از حد منجر به پایداری ضعیف غشاها در طول فرآیند تراوش تبخیری می‌شود. برای تنظیم خواص پلی اتر آمیدها و ثبات این غشاها از توده‌های کوپلیمری استفاده شد .

توده‌های پلی اتر آمید (PEBA) حاوی بخش پلی آمید سفت و پلی اتر انعطاف پذیر به عنوان ماده غشائی، برای تولید غشای کامپوزیت استفاده می‌شوند. لایه جداساز توده‌های پلی اتر آمید بر روی لایه‌ی از سرامیک لوله‌ای با واکنش گرمایی متقابل پیوند داده شد. رفتارهای جذب و نفوذ تولوئن و ان‌هپتان در توده‌های پلی اتر آمید با روش کروماتوگرافی گاز معکوس، که برای تعیین ضریب فعالیت و ضریب نفوذ در رقیق بی‌نهایت، تولوئن و ان‌هپتان در توده‌های پلی اتر آمید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تولوئن دارای حلالیت و نفوذ بیشتری در توده‌های پلی اتر آمید نسبت به ان‌هپتان است. غشای کامپوزیت تهیه شده برای خوراک ۵۰ درصد وزنی مخلوط

تولوئن و ان‌هپتان دارای ضریب جداسازی برابر با ۴ و شار نفوذی $(m^2\ h) / g$ ۲۸۰ در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد بود. مهمتر از همه، غشاء کامپوزیت توده‌های پلی اتر آمید سرامیک یک عملکرد پایدار برای فرآیند تراوش تبخیری را در دمای خوراک نسبتا گسترده (۴۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد) و مدت زمان طولانی ۳۰ ساعت نشان داد. به منظور بررسی اثر سختی پلیمر بر عملکرد غشاهای توده‌ای پلی اتر آمید در فرآیند تراوش تبخیری انجام شد.

۳-۱- پلی اورتان

پلی اورتان‌های جداسازی شده (PUs) به عنوان کوپلیمرهای چند توده‌ی که حاوی دو بخش هستند، به طور گسترده‌ای در فرآیند تراوش تبخیری استفاده می‌شود. ولینسکا[۱۹] با استفاده از بخش سفت و سخت توده‌های کوپلیمری پلی اورتان، غشاهای تراوش تبخیری برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلو هگزان تولید کرد. بخش نرم پلی اورتان، اکسی ترا متیلن (PTMO) و بخش سخت آن۲،و۴-تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) (شکل ۵) است. دو مولکول پایین حاوی دو گروه هیدروکسیل شامل ۴و۴-بی(۲هیدروکسی اتوکسی)بی فنل(BHBP) و هیدروکینون و بی۲-هیدروکسلی اتیل اتر (HQE) برای گسترش زنجیره مولکولی از TDI استفاده می شود.

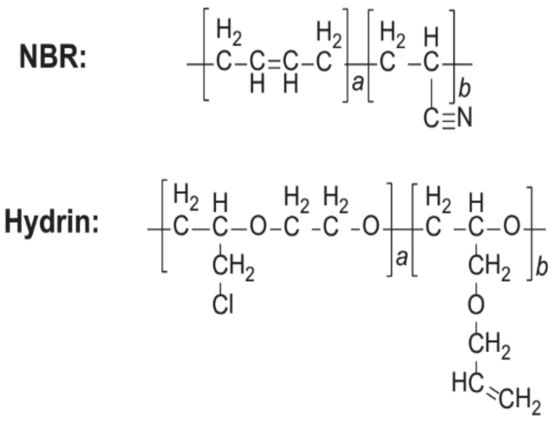


شکل ۵: بخش نرم و بخش سخت پلی اورتان[۱۹]

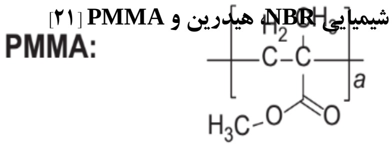
نتایج تراوش تبخیری نشان داد که غشاهای پلی اورتان طول عمر بیشتری در برابر بنزن داشتند. بخش‌های سخت در غشاهای پلی اورتان موجب تورم بیش از حد می‌شوند و بخش‌های نرم نفوذ پذیری غشاء را افزایش می‌دهند. یی و همکاران [۲۰] غشای اوره پلی اورتان (PUU) و پلی اورتان یمید (PUI) را تهیه کرد که حاوی یک قسمت نرم (پلی اتیلن آدیپات) هیدروکسیلی و قسمت‌های سخت مختلفی از جمله TDI-MDA در غشای اوره پلی اورتان و MDI–PMDA در پلی اورتان یمید است. نتایج نشان داد که برای محلول خوراک ۵۰ درصد وزنی بنزن و سیکلوهگزان، غشای اوره پلی اورتان فاکتور جداسازی ۶/۲۹ و شار نفوذ $(m^2\ h) / g$ ۲۶۴ را در اختیار داشت، در حالی که برای غشای پلی اورتان یمید فاکتور جداسازی ۸/۲۵ و شار نفوذی $(m^2\ h) / g$ ۱۲۱ را نشان داده است. غشای پلی اورتان یمید در مقایسه با غشاء اوره پلی اورتان به آسانی افزایش شار نفوذی و کاهش فاکتور جداسازی را نشان داده است. به همین دلیل بود که تراکم هیدروژن بین بخش‌های نرم و سخت می‌تواند در طول فرآیند تراوش تبخیری تضعیف شود، که بیشتر به بخش پلی اتیلن آدیپات مربوط می‌شود.

۴-۱- پلی متیل متاکریلات

پلی متیل متاکریلات (PMMA) به تازگی توجه زیادی به عنوان یک مخلوط آلی در آماده سازی غشاء با توجه به استحکام حرارتی و مکانیکی آن، مقاومت شیمیایی خوب و سازگاری آن با مواد غشائی دیگر به خود جلب کرده است. تهیه غشاهای پلی متیل متاکریلات، مخلوط با سایر مواد آلی یا معدنی به طور گسترده‌ای در سلول‌های سوختی الکترولیتی پلیمر (PEFC) و تراوش تبخیری استفاده می‌شود. اوکیوو و همکاران[۲۱] یک سری از غشاهای مخلوط نانو رزین بوتادین اکریلنیتریل (NBR)، هیدرین و پلی متیل متاکریلات را برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان گزارش کردند. غشاء توسط روش متقابل حرارتی تهیه شد. مواد غشائی مورد استفاده در پلی متیل متاکریلات، رزین بوتادین اکریلنیتریل و تریکوپلیمر اتیلن اکسید-اپیکلرو هیدرین- گلیکیدیل اتر (هیدرین) بودند. ساختار شیمیایی رزین بوتادین اکریلنیتریل ، هیدرین و پلی متیل متاکریلات در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ٦: ساختار شیمیایی NBR، هیدرین و PMMA [۲۱]



رزین بوتادین اکریلنیتریل و هیدرین مقاوم خوبی در برابر حرارت دارند. آنها معمولا برای کنترل نفوذپذیری استفاده می-شوند. در نتیجه، آنها می‌توانند از تورم زیاد غشاء را برای حفظ انتخاب‌پذیری جلوگیری کنند. استحکام و سختی پلی متیل متاکریلات باعث افزایش مقاومت مکانیکی غشاء می‌شود. افزون بر این، پارامتر حلالیت پلی متیل متاکریلات بیشتر شبیه بنزن است و در نتیجه باعث افزایش انتخاب‌پذیری غشاء می‌شود. با مخلوطی از خوراک۵۰ درصد وزنی بنزن و سیکلوهگزان مشخص شد که غشاء حاوی ۸۰ درصد رزین بوتادین اکریلنیتریل ، ۱۰درصد هیدرین و۱۰درصد پلی متیل متاکریلات دارای شار نفوذی $\mathrm{g} / (\mathrm{m}^2\ \mathrm{h})$ ۱۰۶ و فاکتور جداسازی۷/۳ می‌باشد. با کاهش مقدار رزین بوتادین اکریلنیتریل ، شار نفوذی غشاء افزایش یافت، در حالی که فاکتور جداسازی تغییر قابل توجه‌ی نداشت. غشای مخلوط می‌تواند تا ۴۸ ساعت ثابت باقی بماند.

متیل متاکریلات همچنین می‌تواند برای تهیه غشاهای تراوش تبخیری برای جداسازی مخلوط آروماتیک وآلیفاتیک استفاده شود[۲۲]. غشاهای کامپوزیتی توسط یک واکنش بین فازی با پلی الکترولیت‌های مختلف تهیه می‌شوند. نتایج فرآیند تراوش تبخیری نشان داد که بنزن نفوذپذیری بهتر را در جداسازی ترکیبات هیدروکربنی آروماتیک و آلیفاتیک دارد. با این حال، گروه‌های فعال مانند گروه‌های سولفوئیدی موجود در غشاء، هماهنگی قویتری با اوربیتال‌های π بنزن نسبت به تولوئن دارند. بنابراین، غشاهای تراوش تبخیری داری اتصال متقابل(-MMA co-MASPE) (شکل ۷)، در جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان نسبت به مخلوط تولوئن و ان‌هپتان دارای شار نفوذی بیشتری بودند.

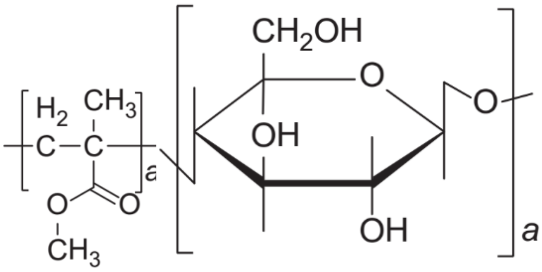
شکل ۷: ساختار شیمیایی پلی متیل متاکریلات متاکریلیک اسید –[۳ سولفور پروپیل استر] نمک پتاسیم [p- (MMA-co-MASPE)][۲۲]

۵-۱–پلی دی متیل سیلوکسان

غشاء پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) به طور گسترده‌ای در زمینه فرآیند جذب الکل استفاده می‌شود [۲]. اما برای جداسازی مخلوط‌های آلی و هیدروکربن‌ها، آروماتیک‌ها و آلیفاتیک‌ها به طور گسترده مورد بررسی قرار نگرفته است. چن و همکاران[۲۳] سنتز متقابل غشاء پلی متیل سیلوکسان و پلی اتریمید از ورق مسطح کامپوزیت برای جدا کردن مخلوط بنزن و سیکلوهگزان را انجام دادند. پلی اتر یمید به عنوان لایه پشتیبان میکرومتخلخل نامتقارن با استفاده از روش فاز معکوس تهیه شد. پلی متیل سیلوکسان به عنوان لایه جداسازی بر روی غشای پلی اتر یمید متصل شده است. پلی متیل سیلوکسان و پلی اتر یمید هر دو دارای باند اکسیژن هستند، بنابراین باند آنها می‌تواند از سمت دیگر سست شود. آنها دریافتند که اتصال متقابل برای ویژگی ضد تورم غشاء مهم است. هر دو عامل جداسازی و پایداری غشاء پس از اتصال به یکدیگر بهبود یافتند. میانگین فاکتور جداسازی غشای پلی متیل سیلوکسان و پلی اتر یمید ۱۳/۲ و شار نفوذی g/m^2h ۲۱۸ برای مخلوط بنزن و سیکلو هگزان بود. علاوه بر این، عملکرد غشاء تراوش تبخیری تا ۱۸۰ ساعت ثابت باقی ماند.

۶-۱– پلی آکریلات

با توجه به اثر تورم مخلوط آروماتیک‌ها و آلیفاتیک‌ها، ثبات غشای تراوش تبخیری باید بهبود یابد. توده‌ی کوپلیمرها معمولا برای افزایش ویژگی ضد تورم غشاء استفاده می‌شود. ان و همکاران[۲۴] غشاء پلی آکریلونیتریل توده‌ی متیل آکریلات



شکل ۸: ساختار شیمیایی سلولز

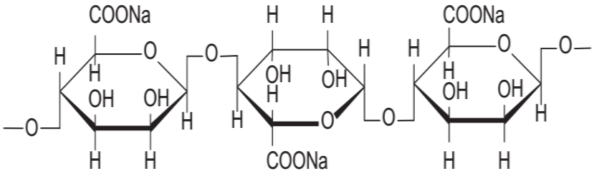
(P(AN-b-MA) برای جدا کردن مخلوط بنزن و سیکلوهگزان را آماده کردند. تاثیر محتوای پلی آکریلات در غشاء پلی آکریلونیتریل بر عملکرد جداسازی مورد بحث قرار گرفت. هنگامی که محتوای پلی آکریلات در غشاء افزایش یافت، شار نفوذی بنزن با افزایش فاکتور جداسازی افزایش یافت. با این حال، رابطه‌ی بین تورم و محتوای پلی آکریلات در غشاء، پدیده‌ی انقباض را نشان داد. هنگامی که محتوای مایع در غشاء بیش از ۴۰ درصد مولی است میزان تورم و شار بنزن به طرز چشمگیری افزایش یافت. همه‌ی این‌ها ممکن است با گذار از بخش پلی آکریلات از یک فاز پراکنده به یک فاز پیوسته با افزایش مقدار پلی آکریلات در غشای پلی آکریلونیتریل توده‌ی متیل آکریلات توضیح داده شود.

۷–۱– سلولز

سلولز شکل۸ دارای دوام خوبی برای حلال‌های آلی است، بنابراین می‌توان آن را برای کنترل تورم بیش از حد غشاها در طول فرآیند تراوش تبخیری استفاده کرد. با این حال، نفوذپذیری غشاهای سلولز به دلیل وابستگی آنها به ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک کم است. بنابراین، سلولز باید قبل از استفاده از غشاها، با گروه‌های کاربردی اصلاح شود تا ترکیبات آروماتیک را بهبود بخشد.

اوراگامی و همکاران[۲۵] یک سری از غشاهای آلکیل استر سلولز حاوی اتیل، بوتیل، پنتیل و هپتیل را تهیه کردند. این غشاء برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان استفاده شد. شار نفوذی غشاء آلکیل استر سلولز با گروه‌های جایگزینی مختلف نسبت به دیگر غشاهای سلولز بهبود یافته است. این امر می‌تواند به دلیل افزایش میزان تورم پس از ترکیب آلکیل استر باشد. علاوه بر این، آنها دریافتند که تعداد کربن در گروه‌های استری، تأثیر مهمی در شار نفوذی و فاکتور جداسازی دارد. هنگامی که تعداد کربن در گروه‌ها افزایش می‌یابد، تورم غشاء به طور چشمگیری افزایش می‌یابد و موجب افزایش شار نفوذ می‌شود. در عین حال برای تمام غشاهای آلکیل استر سلولز با تعداد مختلف کربن در گروه‌های آلکیل استر، نفوذ پذیری بیشتر از انتخاب پذیری بود، که نشان داد جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان از طریق غشاهای آلکیل استر سلولز بیشتر توسط فرآیند نفوذ بررسی می‌شود.

عملکرد جداسازی غشای سلولزی نیز می‌تواند با ترکیب مواد دیگر کنترل شود. بای و همکاران[۲۶] مخلوط غشاء پلی تری متیلین تری فتالات (PTET- 60) و سلولز استات (CA) را برای جدا کردن ترکیب بنزن و سیکلوهگزان آماده کردند. هنگامی که مقدار کسرجرمی پلی تری متیلین تری فتالات در -PTET 60/CA و مخلوط (WPTET-60) کمتر از ۰/۳۵ یا بیشتر از ۰/۵ بود، پلی تری متیلین تری فتالات سازگاری خوبی با سلولز استات داشت. هنگامی که درصد وزنی پلی تری متیلین تری فتالات از صفر به ۰/۳۵ افزایش می‌یابد، درجه تورم و جریان نفوذی غشاء ترکیبی افزایش می‌یابد. یک سری غشاهای مخلوط با ترکیبات مختلف از طریق ترکیب محلول آلژینات سدیم (شکل۹) و کربوکسی متیل سلولز سدیم (CMC) سنتز شد[۲۷].



شکل ۹: ساختار شیمیایی آلژینات سدیم (SA) [۲۷]

نتایج تراوش تبخیری نشان داد که با افزایش غلظت کربوکسی متیل سلولز سدیم شار نفوذی افزایش می‌یابد. با این حال، هنگامی که غلظت کربوکسی متیل سلولز سدیم به ۷۵ درصد وزنی افزایش یافت، تورم گسترده‌ای مشاهده شد، و عملکرد جداسازی کاهش یافت. برای مخلوط بنزن و سیکلوهگزان ۱۹/۶ درصد وزنی، غشای مخلوط حاوی ۲۵ درصد آلژینات سدیم و ۷۵ درصد کربوکسی متیل سلولز سدیم نشان دهنده‌ی شار و فاکتور جداسازی مطلوبی است. فاکتور جداسازی و شار نفوذی می‌تواند به ترتیب به ۵۷/۹۰ و g/m^2h ۲۲۳۳/۶۷ برسد.

۲- غشای ترکیبی

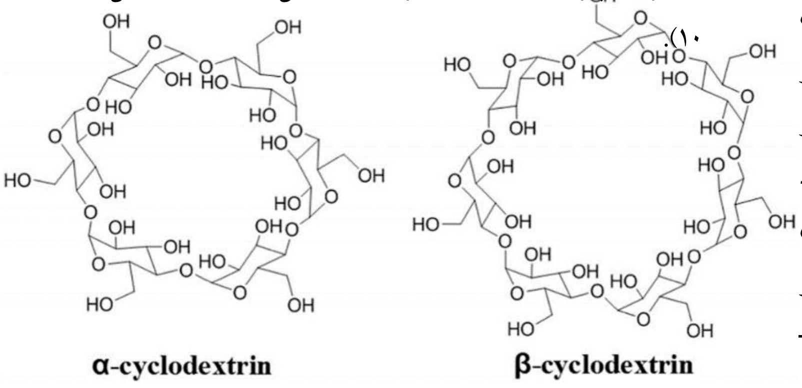
اگر چه پلیمرهای خالص را می‌توان برای تهیه غشاء برای جداسازی مخلوط‌های آلی و هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک استفاده کرد، به طور همزمان مشکل است که شار غشاء و فاکتور جداسازی بالا باشند. علاوه بر این، تورم بیش از حد غشاهای پلیمری در حلال‌های آلی منجر به تخریب عملکرد جداسازی در طی دراز مدت خواهد شد. در سال‌های اخیر، غشاهای ترکیبی با توجه به خصوصیات جذب و جداسازی و کاربردی فراوان، توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند. ترکیبی-های آلی-معدنی رایج ترین مواد هستند که توسط بسیاری از محققان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. مواد پلیمری آلی انعطاف پذیری و سختی دارند، در حالی که مواد معدنی می‌توانند املاح ضد تورم، مقاومت مکانیکی، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی غشاء را بهبود ببخشند. ذرات ترکیب شده با ترکیبات هیدروکربنی آروماتیکی که همبستگی قوی دارند می‌توانند متابولیسم مواد غشاء و هیدروکربن‌های آروماتیکی را افزایش دهند، بنابراین قابلیت افزایش انتخاب پذیری محلول در غشاء را دارد. ترکیب ذرات در پلیمر همچنین می‌تواند حجم آزاد غشاء و کانال انتقال جرم را افزایش دهد تا نفوذ پذیری غشاء بهبود یابد[۲۸].

۱-۲- ماکرومولکول‌های آلی به عنوان فاز پراکنده

ماکرومولکول‌های آلی به عنوان فاز پراکند برای تولید غشاهای ترکیبی از ویژگی‌های و خواص غشائی خوب و سازگاری با ماتریس پلیمری برخوردار هستند. آنها را به غشای پلیمری به منظور بهبود وابستگی به آروماتیک‌ها اضافه می‌کنند و انتقال جرم آروماتیک‌ها به منظور بهبود عملکرد جداسازی غشاء افزایش می‌یابد[۲۸].

۱-۱-۲- سیکلودکستران

سیکلودکستران‌ها مجموعه‌ای ازسیکلوالیگوساکاریدهای است که می‌تواند توسط هیدرولیز آمیلوزها تولید شوند. آلفا سیکلودکستران (α-CD) و بتا سیکلودکستران (β-CD) حاوی حفره‌های آبگریز، به طور کلی از شش یا هفت واحد گلوکز که توسط پیوند α-۱ و ۴گلیکوزیدها تشکیل شده است (شکل ۱۰).



شکل ۱۰: ساختار شیمیایی آلفا و بتا سیکلودکستران

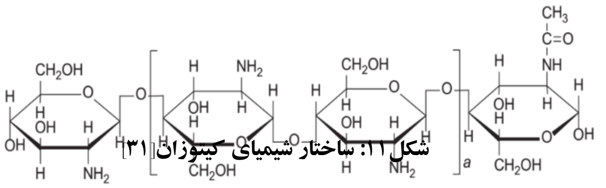
پنگ و همکاران[۲۹] پلی وینیل الکل (PVA) را با استفاده از بتا سیکلودکستران برای تهیه غشاهای ترکیبی بتا سیکلودکستران-پلی وینیل الکل (β-CD/PVA) برای جداسازی با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری مخلوط بنزن و سیکلوهگزان را تهیه کردند. گلوتار الدئید (GA) به عنوان پیوند دهنده‌ی

سیکلودکستران در ماتریس پلیمری استفاده شد. در مقایسه با غشاهای پلی وینیل الکل خالص، غلظت ترکیبی بتا سیکلودکستران-پلی وینیل الکل برای یک ترکیب ۵۰ درصد وزنی بنزن و سیکلوهگزان میزان نفوذ بنزن g/m^2h ۳۰/۹ و فاکتور جداسازی ۲۷ بود. این به دلیل این واقعیت است که تغلیظ بتا سیکلودکستران می‌تواند انتخاب پذیری، نفوذ غشاء را افزایش دهد. آنها همچنین مکانیسم جداسازی مولکول‌های بنزن و سیکلوهگزان را ارائه دادند: اولا مولکول‌های بنزن به غشاء ترکیبی بتا سیکلودکستران-پلی وینیل الکل جذب می‌شوند. سپس مولکول‌های بنزن با پرش از بتا سیکلودکستران به طرف دیگر غشاء منتقل می‌شوند. با این حال، مولکول‌های سیکلوهگزان به شدت بر روی بتا سیکلودکستران جذب می-شوند. بنابراین، مولکول‌های بنزن از طریق غشاهای هیبریدی بتا سیکلودکستران-پلی وینیل الکل نفوذ می‌کنند در حالی که مولکول‌های سیکلوهگزان عبور نمی‌کنند.

دوبی و همکاران[۳۰] عملکرد جداسازی غشاهای پلی وینیل استال (PVAC) را که با ماکرومولکول‌های مختلف مانند آلفا سیکلودکستران و بتا سیکلودکستران و بوتیل کالیکس آرن (کالیکس) ترکیب شده است را مقایسه کردند. قطر حفرات متفاوت و به ترتیب برابر است با: آلفا سیکلودکستران ۰/۵۷ نانومتر، بتا سیکلودکستران ۰/۷۸ نانومتر وکالیکس ۰/۲۰ نانومتر است. نتایج نشان داد که غشاهای حاوی آلفا سیکلودکستران یا کالیکس باعث کاهش ناگهانی شار نفوذی به دلیل حفره‌های کوچک می‌شوند. در حالی که غشاء حاوی بتا سیکلودکستران با حفره‌های بزرگ دارای شار نفوذ بالا بود. با این حال، تفاوت جدی در عامل جداسازی این غشاهای اصلاح شده وجود نداشت. این نشان داد که حفره‌های سیکلودکستران تأثیر قابل توجه‌ی بر شار نفوذ غشاء دارد.

۲-۱-۲- کیتوزان

کیتوزان (CS) شکل ۱۱ یک پلی ساکارید کاتیونی است که دارای خواص مطلوب نظیر آبدوستی بالا، مقاومت شیمیایی خوب، تجزیه پذیری زیستی و ویژگی غشائی خوب است. در عین حال، به عنوان یک پلیمر سخت، کیتوزان دارای حجم آزاد زیادی است و اجازه می‌دهد تا حرکت آسان در بخش شیشه‌ای داشته باشد، که منجر به نفوذ پذیری بالا است. مهمتر از همه، کیتوزان یک پلیمر طبیعی است که می‌تواند به راحتی توسط دیاسیدیل کردن قلیایی کیتین به دست آید. به این دلیل که، کیتین تبدیل به یکی از رایج ترین مواد غشائی می شود[۳۱].



شکل ۱۱: ساختار شیمیایی کیتوزان[۳۱]

لو و همکاران[۳۲] غشاهای ترکیبی پلی وینیل الکل-کیتوزان (PVA-CS) را گزارش کردند که توسط ترکیب پلی وینیل الکل و کیتوزان در نسبت‌های مختلف برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان تهیه شده است. در مقایسه با غشاهای خالص پلی وینیل الکل و کیتوزان، غشاهای ترکیبی پلی وینیل الکل- کیتوزان عملکرد بهتری داشتند. برای یک مخلوط بنزن و سیکلوهگزان ۵۰ درصدوزنی، غشای ترکیبی پلی وینیل الکل-کیتوزان با ۵۰ درصد وزنی کیتوزان حاوی شار نفوذیg/m^2h ۵۱/۴۱ و فاکتور جدایی ۴۹/۹ بود. پیوند هیدروژنی بین مولکول های پلی وینیل الکل و مولکول‌های کیتوزان، منجر به ایجاد دو زنجیره پلیمری سست در غشاهای مخلوط پلی وینیل الکل-کیتوزان شد. در نتیجه، نفوذ در غشاهای مخلوط پلی وینیل الکل-کیتوزان افزایش یافت. در ضمن، با وجود تعداد کافی گروه‌های آبدوست در غشاهای مخلوط، فاکتور جداسازی بسیار بهبود یافت.

۲-۲- ذرات معدنی به عنوان فاز پراکنده

غشاهای ترکیبی آلی دارای مزایای استفاده از مواد پلیمری و ذرات معدنی هستند که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ذرات معدنی می‌توانند مقاومت ضد تورم، مقاومت مکانیکی، مقاومت شیمیایی و پایداری حرارتی غشاء را بهبود ببخشند. امروزه ذرات معدنی به عنوان پرکننده برای جداسازی ترکیبات آلی و مواد هیدروکربنی آروماتیک و آلیفاتیک شامل یون‌های فلزی، مواد کربنی، غربال مولکولی زئولیت و دی اکسید سیلیکون هستند. با وجود اینکه افزودن مواد پرکننده معدنی در پلیمرها می‌تواند عملکرد جداسازی غشاء را بهبود بخشد، هنوز مشکلات متعددی وجود دارد که نیاز به تحقیق بیشتری دارد، مانند کنترل اندازه ذرات و پراکندگی، کاهش تراکم ذرات، بهبود سازگاری بین پلیمرها و ذرات معدنی، شکست ذرات در طول فرآیند تراوش تبخیری و افزایش بارگذاری ذرات معدنی در پلیمرها است. تمام این شرایط ممکن است تأثیر قابل توجه‌ی در توانایی جداسازی غشاها داشته باشد[۳۳].

۱-۲-۲- یون‌های فلزی

یون‌های فلزی می‌توانند با اتم‌های کربن پیوند δ را تشکیل دهند و اوربیتال‌های d در این یون‌های فلزی باعث ایجاد ترکیب متقابل d-π با هیدروکربن‌های غیر اشباع می‌شوند. به دلیل این خواص، یون‌های فلزی می‌توانند به عنوان پرکننده‌ها برای تولید غشاهای ترکیبی برای جداسازی مخلوط‌های آلی استفاده شوند. وو و همکاران[۳۴] غشاهای ترکیبی پلی متیل متاکریلات- کلرید نقره (AgCl/PMMA) را با پلیمریزاسیون داخلی تهیه کردند. اثر مواد فعال سطحی بر روی اندازه و مورفولوژی نانوذرات کلرید نقره، ساختار و عملکرد غشاهای ترکیبی در فرآیند تراوش تبخیری مورد بررسی قرار گرفت. آنها برخی از غشاهای ترکیبی حاوی مواد فعال سطحی مولکولی کوچک مانند سدیم دی اکتیل سوکسینات (AOT) و یک کوپلیمرپلی اتیلن-پلی اکسی پروپیلن-پلی اکسی اتیلن (F127) را تهیه کردند. سدیم دی اکتیل سوکسینات دارای مواد فعال سطحی با سازگاری ضعیف برای پلیمرها است که منجر به تشکیل دو فاز بین سدیم دی اکتیل سوکسینات و پلیمرها می-شود. بنابراین، ذرات بزرگ، به اندازه چند میکرو متر رسیده و در غشاء پس از پلیمریزاسیون به علت جمع شدن ذرات، ظاهر می‌شوند. هنگامی که مواد فعال سطحی توسط (F127) جایگزین شد، نانوذرات کلرید نقره در میکرو امولسیون شکل گرفتند، و بعد از پلیمریزاسیون به طور یکنواخت در غشای ترکیبی توزیع شدند. این به خاطر وابستگی مطلوب بین مواد فعال سطحی و پلی متیل متاکریلات بود. با این حال، چون محلول (F127) در محلول متیل متاکریلات ضعیف بود، مقدار نانوذرات کلرید نقره در میکروامولسیون محدود بود، که بیشتر باعث کاهش عملکرد جداسازی غشاهای ترکیبی شد. برای حل این مشکل، ۲-آکریل آمید-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) به عنوان یک مواد فعال سطحی به میکرو امولسیون برای تهیه غشاهای ترکیبی کوپلیمر AgCl/poly (GMA-co-MMA-co AMPS) اضافه شد.

به منظور کنترل اندازه و بارگذاری نانوذرات کلرید نقره ، وو و همکاران[۳۴] یک روش میکرو امولسیون مایع یونی برای تهیه غشاهای ترکیبی AgCl-poly (MMA-co-AM) و AgCl-poly (MMA-co-ST) را پیشنهاد کردند. در طی فرآیند آماده سازی، از یک مایع یونی ۱-دودیسیل-۳-متیل یمیدآزوم کلرید $(C_{12}mimCl)$ و مواد فعال سطحی، متیل متاکریلات آکریل آمید (MMA-co-AM) و متیل متاکریلات سدیم (MMA-co-ST) به عنوان فاز روغن استفاده کردند.

با افزایش غلظت$(C_{12}mimCl)$، شار نفوذی و فاکتور جداسازی افزایش یافت. هنگامی که غلظت $(C_{12}mimCl)$ بیشتر از mol/l ۵ بود، پس از حذف $(C_{12}mimCl)$، فاکتور جداسازی به دلیل ایجاد حفره در غشای ترکیبی کمی کاهش یافت. پیوند π بین مولکول‌های ST و مولکول بنزن می‌تواند میزان تورم غشاهای ترکیبی AgCl-poly (MMA-co-ST) را

بهبود بخشد، که موجب نفوذ مولکول‌های بنزن در ماتریس پلیمری می‌شود و بنابراین عملکرد جداسازی را افزایش می‌دهد.

۲-۲-۲- مواد برپایه‌ی کربن

۱-۲-۲-۲- گرافیت

گرافیت شامل تکرار حلقه کربن شش ضلعی است که مشابه ساختار مولکول بنزن است. پیوند σ و پیوند π بین مولکول‌های گرافیت و بنزن می‌تواند عملکرد غشاء تراوش تبخیری را برای جداسازی مخلوط‌های آلی و هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک بهبود بخشد. لو و همکاران[۳۵] غلظت پلی وینیل الکل و کیتوزان پر شده با گرافیت کربن (CG) برای تهیه غشای مخلوط ترکیبی گرافیت کربن- پلی وینیل الکل- کیتوزان (CG-PVA/CS) استفاده کردند. حجم آزاد غشاهای ترکیبی گرافیت کربن- پلی وینیل الکل- کیتوزان به طور قابل توجه‌ی با ترکیب گرافیت کربن افزایش می‌یابد. میزان تورم غشاهای مخلوط ترکیبی گرافیت کربن-پلی وینیل الکل- کیتوزان در مخلوط محلول بنزن و سیکلوهگزان با افزایش مقدار گرافیت کربن به علت پراکندگی زنجیره پلیمری و کاهش درجه کریستال شدن افزایش می‌یابد. علاوه بر این، مقدار گرافیت کربن و نسبت جرم پلی وینیل الکل به کیتوزان در غشاهای ترکیبی بر فاکتور جداسازی و شار نفوذی غشاهای ترکیبی گرافیت کربن- پلی وینیل الکل- کیتوزان تاثیر می‌گذارد. در مقایسه با غشاهای خالص پلی وینیل الکل که فاکتور جداسازی۱۶/۹ و شار نفوذی g/m^2h۲۳/۱داشتند، غشاهای ترکیبی گرافیتی پلی وینیل الکل فاکتور جداسازی را با ۶ برابر (۹۱/۶) وشار نفوذی را با ۴ برابر (g/m^2h ۹۱/۳) برای یک ترکیب ۵۰ درصد وزنی بنزن و سیکلوهگزان گزارش کردند. این ممکن است به دلیل این واقعیت باشد که گرافیت دارای انعطاف پذیری بسیار بالا در فصل مشترک گرافیت پلی وینیل الکل باشد که زنجیره‌ای پلی وینیل الکل را کاهش، و حجم آزاد غشاء را افزایش می‌دهد.

۲-۲-۲-۲- اکسید گرافین

به تازگی، اکسید گرافین (GO) به عنوان یک لایه نازک حاوی گروه‌های فعال غنی از اکسیژن، امکان تولید مواد نانو کامپوزیت را با پایداری شیمیایی بالا، خواص ضد انعقادی عالی و خواص آبدوستی قوی ارائه می‌دهد. وانگ و همکاران[۳۶] پلی ونیل الکل-اکسیدگرافن (PVA-GO) را بر روی یک غشاء اولترافیلتراسیون پلی اکریلونیتریل نامتقارن ساختند تا یک غشاء با منافذ زیاد را با استفاده از یک روش تحت فشار دینامیکی ایجاد کند. افزودن نانو ذرات اکسیدگرافین به مولکول‌های پلی وینیل الکل ، پذیرنده الکترون π را افزایش داد، بنابراین عملکرد جداسازی غشاهای ترکیبی را بهبود می-بخشد. در همین حال، ساختار منافذ غشای ترکیبی پلی ونیل الکل-اکسیدگرافن به مهار تورم بیش از حد غشاء کمک، و ثبات آن به طور موثری بهبود می‌یابد. آزمایشات تراوش تبخیری نشان داد که عملکرد جداسازی غشای ترکیبی حتی پس از غوطه ور کردن غشاء در مخلوط ۵۰ درصد وزنی تولوئن و ان-هپتان به مدت ۴۸۰ ساعت تغییری نکرد.

۳-۲-۲-۲- *غربال مولکولی کربن*

غربال مولکولی کربن (CMS) به عنوان یک گزینه‌ی مناسب نیز به مواد پلیمری برای تولید غشاهای ترکیبی اضافه شده است. غربال مولکولی کربن دارای اندازه منافذ مناسب، منحنی توزیع اندازه باریک و منافذ متصل است. در عین حال، غربال مولکولی کربن دارای انتخاب پذیری جذب بالا نسبت به ترکیبات آلی است، که باعث گسترش کاربرد آن در فرآیند جذب و جداسازی می‌شود. مهم است که غربال مولکولی کربن تحت تاثیر تورم قرار نگیرد و می‌تواند در دمای بالا و در محیط-های حلال‌های سخت قرار گیرد. بنابراین، غشاهای بر پایه‌ی غربال مولکولی کربن در برنامه جداسازی گاز، حذف ترکیبات آلی رقیق شده با آب، حذف آب از حلال‌های آلی، جداسازی مخلوط مایعات آلی و جداسازی سوخت زیستی مورد استفاده قرار گرفت. سان و همکاران[۳۷] غشاهای ترکیبی پلی وینیل

الکل- غربال مولکولی کربن را برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان تهیه کردند. پیوند هیدروژن در زنجیره پلیمری پلی وینیل الکل با پر شدن سیستم غربال مولکولی کربن کاهش می‌یابد تا زنجیره‌ها انعطاف پذیرتر شوند. به این ترتیب بلورینگی غشای پلی وینیل الکل کاهش و حجم آزاد در غشاء افزایش می‌یابد. غشای ترکیبی پلی وینیل الکل- غربال مولکولی کربن می‌تواند به طور موثر مقاومت انتقال جرم را کاهش داده و نفوذ مولکول‌های بنزن را بهبود ببخشد. با این حال، هنگامی که منافذ غربال مولکولی کربن بیش از حد پر شوند، غشاهای ترکیبی مانع از نفوذ مولکول‌های بنزن می‌شوند، چون غربال مولکولی کربن بیش از حد حجم آزاد را گرفته و مخلوطی از ذرات غربال مولکولی کربن مسدود شده در منافذ آن وجود دارد.

۴-۲-۲-۲- نانو لوله‌های کربنی

نانو لوله‌های کربنی (CNT) یکی دیگر از اعضای مهم در خانواده‌ی مواد کربن است، که دارای خواص برتر مانند انعطاف پذیری بالا، تراکم حجمی کم، سطح بالا خاص و پیوند π-π موثر با ترکیبات آروماتیکی است. بنابراین، نانو لوله‌های کربنی می‌تواند یک نامزد برای جدا کردن ترکیبات هیدروکربنی آروماتیک و آلیفاتیک باشد. پنگ و همکاران[۳۸] غشاهای ترکیبی پلی وینیل الکل- نانو لوله‌های کربنی (PVA/CNT) را برای جدا کردن ترکیب بنزن و سیکلوهگزان آماده کردند. نانو لوله‌های کربنی توسط بتا سیکلودکستران پراکنده شدند. در مقایسه با غشاهای پلی وینیل الکل خالص و غشاهای بتا سیکلودکستران- پلی وینیل الکل، ضریب یانگ، پایداری حرارتی غشاهای ترکیبی بتا سیکلودکستران- نانو لوله‌های کربنی- پلی وینیل الکل (β-CD-CNT/PVA) به طور قابل توجه‌ی بهبود داده است. کیتوزان یکی دیگر از گزینه‌ها برای توزیع نانو لوله‌های کربنی به علت ظرفیت امولسیون و رفتار منحصر به فرد کیتوزان است. در مقایسه با بتا سیکلودکستران- نانو لوله‌های کربنی، حلالیت و پراکنده شدن نانو لوله‌های کربنی در غشاء می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای از طریق پوشش جامدی کیتوزان بهبود یابد. بنابراین، پنگ و همکاران[۳۸] غشاهای ترکیبی با استفاده از پلی وینیل الکل و نانو لوله‌های کربنی با کیتوزان تهیه و برای جدا کردن مخلوط بنزن و سیکلوهگزان آزمایش کردند. حجم آزاد غشای نانو ترکیبی پلی وینیل الکل- نانو لوله‌های کربنی با شبیه سازی دینامیک مولکولی (MD) مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد غشائی پلی وینیل الکل- نانو لوله‌های کربنی(کیتوزان)(با غلظت ۲درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی) بسیار بهتر از غشای ترکیبی بتا سیکلودکستران- نانو لوله‌های کربنی- پلی وینیل الکل است. این ممکن است به خاطر اندازه منافذ (پلی وینیل الکل- نانو لوله‌های کربنی(کیتوزان) (۰.۲۶۹نانو متر) که بین اندازه مولکول بنزن(۰.۲۶۳ نانومتر) و مولکول‌های سیکلوها (۰.۳۰۳نانومتر) است، نسبت داده شود.

۵-۲-۲-۲- نانو لوله‌های کربنی چند لایه

در سال‌های اخیر نانولوله‌های کربنی چند لایه (MWCNT) نیز برای تهیه غشاء ترکیبی برای جداسازی مخلوط بنزن وسیکلو هگزان استفاده شدند. وانگ و همکاران[۳۹] دو روش شیمیایی برای تغییر سطح نانو لوله های کربنی چند لایه به منظور تغییر سطح و بهبود آن در پلی متیل متاکریلات استفاده کردند. غشاهای ترکیبی نانو لوله‌های کربنی چند لایه- پلی متیل متاکریلات (MWCNT-PMMA) شامل آمین‌ها ($MWCNT-NH_2$) و نانولوله های کربنی چند لایه دارای کربوکسیلیک (MWCNT-COOH) تهیه شد. بالاترین فاکتور جداسازی برای غشاهای ترکیبی حاوی ۱ درصد وزنی $MWCNT-NH_2$ حدود ۲۱ بود که حدود هفت برابر غشاء حاوی نانولوله‌های کربنی چند لایه خالص بود. ممکن است به دلیل پیوند قوی بین مولکول‌های بنزن و $MWCNT-NH_2$ باشد. نانولوله‌های کربنی چند لایه همچنین می‌توانند توسط یون‌های فلز مانند نقره Ag^+ اصلاح شوند. نانولوله‌های کربنی چند لایه فعال شده با Ag^+ در حلقه پیریدین توسط یک واکنش تکمیلی که به یک غشاء کیتوزان تزریق می‌شوند را برای تولید غشای

مخلوط ترکیبی نانولوله‌های کربنی چند لایه فعال شده با Ag^+-کیتوزان ($MWCNTs$-Ag^+/CS) برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان آماد شد. عملکرد غشاهای ترکیبی تراوش تبخیری نانولوله‌های کربنی چند لایه فعال شده با Ag^+-کیتوزان بالاتر از غشاهای ترکیبی نانولوله‌های کربنی چند لایه–کیتوزان و غشای کیتوزان بود.

۶–۲–۲– کربن فعال

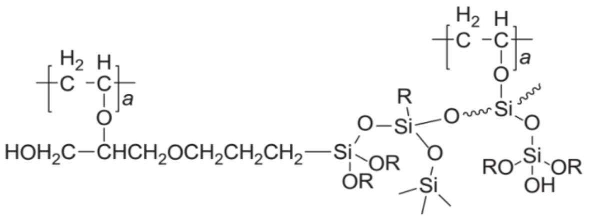
کربن فعال به طور گسترده‌ای در زمینه‌ی جذب یا جداسازی ترکیبات آلی، سولفوریزاسیون سوخت] و جذب یا جداسازی گاز به علت انتخاب پذیری جذب بالا، خواص مولیبدن و ظرفیت آن نسبت به اکثر ترکیبات آلی آبگریز استفاده می‌شود. اویونتی و همکاران[۴۰] کربن سوپر فعال (Maxsorb SPD30) به پلی‌وینیل کلراید (PVC) برای تولید غشاهای ترکیبی برای جداسازی مخلوط تولوئن و ان‌هپتان استفاده کردند. غشاهای ترکیبی همبستگی بالایی با مولکول‌های تولوئن داشتند. با افزایش مقدار(Maxdorb SPD30)، جریان نفوذ غشاهای ترکیبی به سرعت افزایش یافت. هنگامی که بارگیری (Maxsorb SPD30) تا ۴۰ درصد وزنی بود، بهترین عملکرد جداسازی بدست آمد.

۳–۲–۲– غربال مولکولی زئولیت

با یک سری از مزایا مانند مقاومت مکانیکی بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، غربال مولکولی زئولیت به عنوان یک نوع پرکننده برای تهیه غشاهای ترکیبی استفاده شده است. ژانگ و همکاران[۴۱] غشای زئولیت (Rh/H-β-zeolite) به عنوان یک ذرات معدنی که به پلی‌وینیل‌کلراید متصل شده‌اند برای تهیه غشاء ترکیبی برای جدا سازی مخلوط بنزن وسیکلوهگزان با فرآیند تراش تبخیری استفاده کردند. عملکرد غشاهای ترکیبی تراوش تبخیری Rh/H-β-zeolite بسیار بهتر از غشای پلی‌وینیل کلراید خالص بود که به دلیل پیوند قوی بین مولکول‌های بنزن و Rh/H-β-zeolite بود. با افزایش بار -Rh/H β-zeolite، فاکتور جداسازی غشاهای ترکیبی در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. غشاء حاوی ۷درصد وزنی -Rh/H-β zeolite دارای بیشترین ضریب جداسازی ۲۶/۴۴ برای یک مخلوط ۵۰ درصد وزنی بنزن و سیکلوهگزان بود. هنگامی که غلظت بنزن در خوراک افزایش می‌یابد، شار نفوذی افزایش پیدا می‌کند در حالی که فاکتور جداسازی به دلیل تورم غشاء کاهش می یابد.

۴–۲–۲– مواد بر پایه سیلیکون

پنگ و همکاران[۴۲] با استفاده از پلی‌وینیل‌الکل و گاما–گلیسیدوکسی‌پروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (GPTMS) برای تهیه غشاهای ترکیبی آلی–معدنی با استفاده از روش سل–ژل در محل برای جداسازی مخلوط بنزن و سیکلوهگزان نزدیک شدند. شکل ۱۲ ساختار پلی‌وینیل‌الکل–گاما گلیسیدوکسی-پروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (PVA-GPTMS) را نشان می دهد.



شکل ۱۲: ساختار شیمیایی PVA-GPTMS [۴۲]

در مقایسه با غشاهای پلی‌وینیل‌الکل خالص، غشاهای -PVA) (GPTMS دارای پایداری حرارتی بالاتری و عملکرد تراوش تبخیری بهتری بودند. هنگامی که محتوای ۲۸درصد وزنی GPTMS بود، برای یک مخلوط۵۰درصد وزنی بنزن و سیکلوهگزان، غشاء ترکیبی (PVA-GPTMS) دارای شار نفوذی ۱۳۷/۱ g/m^2h و فاکتور جداسازی ۴۶/۹ بود. علاوه بر این، آنها همچنین رابطه‌ی بین حجم آزاد و شار نفوذی غشاء را بررسی کردند. نتایج نشان داد که غشاهای ترکیبی -PVA) (GPTMS حاوی حفره‌های حجمی کوچک با شعاع متوسط حدود ۰/۲۶–۰/۳۶ نانومتر است که تنها به مولکولی بنزن اجازه

نفوذ می‌دهد و حفره‌های حجمی بزرگ با شعاع متوسط بین ۰/۳۹ تا ۰/۴۲ نانومتر، که به هر دو مولکول‌های بنزن و سیکلوهگزان اجازه‌ی نفوذ می‌دهد. بنابراین، عملکرد غشاهای ترکیبی تراوش تبخیری (PVA-GPTMS) به طور چشمگیری با ترکیب GPTMS افزایش یافته است.

رس، که عمدتا از سیلیکات تشکیل شده است، می‌تواند به عنوان مواد بر پایه سیلیکون برای تهیه غشای ترکیبی استفاده شود. اویونتی و همکاران [۴۳]ذرات ریز مغناطیسی H، H^+، وایومینگ[۸]، کائولن[۹] و نانوکور[۱۰] به عنوان پرکننده برای تولید غشاء ترکیبی پلی‌وینیل کلراید برای جداسازی مخلوط تولوئن و ان‌هپتان استفاده کردند. اضافه کردن وایومینگ و کائولن به پلی‌وینیل کلراید منجر به کاهش شار نفوذی به علت اثر ممانعت ذرات وایومینگ و کائولن بوده است. علاوه بر این، بنتونیت آلی دوست به عنوان یکی دیگر از پرکننده‌های سیلیکونی نیز می‌تواند به مواد پلیمری برای تولید غشاهای ترکیبی اضافه شود. کیلا و ری[۲۷] مخلوط بنتونیت آلی دوست را با ۲۵ درصد وزنی آلژینات سدیم و ۷۵ کربوکسی متیل سلولز سدیم (CMC) برای یک سری غشای مخلوط تهیه کردند. در مقایسه با غشاهای کربوکسی متیل سلولز سدیم - آلژینات سدیم خالص، فاکتور جداسازی غشاهای مخلوط پر شده با پرکننده بنتونیت آلی دوست تا ۲۱۲ افزایش یافته است، در حالی که شار نفوذی از ۱۵۴۰ g/m^2h تا ۷۱۳ g/m^2h کاهش یافته است.

نتیجه گیری

این مقاله خلاصه‌ی از توسعه اخیر غشاهای فرآیند تراوش تبخیری برای جداسازی مخلوط‌های آلی و هیدروکربن-های آروماتیک و آلیفاتیک از منظر مواد غشائی است. خصوصیات و عملکرد جداسازی مواد غشائی بررسی و مقایسه شده است. توسعه تکنیک‌های تراوش تبخیری برای جداسازی مخلوط‌های آلی هنوز آهسته است. تلاش‌های بیشتری این زمینه از جنبه های زیر ضروری است:

- در حال حاضر پلیمرها هنوز مواد اصلی جداسازی مخلوط‌های آلی هستند. انواع مختلف ذراتی که انتقال درون غشائی را تسهیل می‌کند می‌توانند سنتز شوند و به پلیمر برای بهبود عملکرد جداسازی غشاها، اضافه شوند. این مواد متخلخل ممکن است انتخاب پذیری و نفوذ غشاء را بهبود بخشند.
- روش آماده سازی موثر باید به منظور ساده سازی روش‌های ساخت و تنظیم ریزساختار غشاء ایجاد شود. از منظر کاربرد، فرآیند آماده سازی غشاء باید سبز، مقرون به صرفه و قابل حمل باشد، تا بتواند بازدهی بالا و هزینه کم را به دست آورد. در طول فرآیند جداسازی، غشاها بیش از حد متورم می‌شود، که منجر به کاهش پایداری غشاء در محیط عملیاتی می‌شود. تورم بیش از حد می‌تواند از طریق تنظیم ریزساختار غشاء کنترل شود.
- مطالعات مدلسازی و شبیه سازی بیشتر باید برای توضیح مکانیزم انتقال از غشاء و همچنین کاربرد آنها انجام شود. عملکرد مواد جدید برای جداسازی مخلوط‌های آلی می‌تواند برای نمایش مواد غشائی در محدوده وسیع شبیه سازی شود، که می‌تواند برای به دست آوردن مواد غشای موثر مفید باشد. علاوه بر این، مکانیسم جداسازی غشاء برای مخلوط‌های آلی باید بیشتر توضیح داده شود تا راهنمای طراحی و تهیه مواد غشائی کارآمد باشد.

منابع

[1] C. Ribeiro, B. Freeman, D. Kalika, S. Kalakkunnath, Aromatic polyimide and polybenzoxazole membranes for the fractionation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by pervaporation, J. Membr. Sci. 390-391 (2012) 182– 193.

---
۸ Wyoming
۹ Kaolin
۱۰ Nanocor

[14] C.M. Bell, I. Huang, M. Zhou, R. Baker, J. Wijmans, A vapor permeation processes for the separation of aromatic compounds from aliphatic compounds, Sep. Sci. Technol. 49 (2014) 2271–2279.

[15] G. Kung, L. Jiang, Y. Wang, T. Chung, Asymmetric hollow fibers by polyimide and polybenzimidazole blends for toluene/iso-octane separation, J. Membr. Sci. 360 (2010) 303–314.

[16] D. Katarzynski, C. Staudt, Temperature-dependent separation of naphthalene/ n-decane mixtures using 6FDA DABA-copolyimide membranes, J. Membr. Sci. 348 (2010) 84–90.

[17] S. Roychowdhury, D. Mitra, Fabrication of aromatic polyimide membrane to study the pervaporative separation of phenanthrene/n-tetradecane mixtures (model diesel) and process optimization using response surface methodology, Chem. Eng. Commun. 204 (2017) 64–78.

[18] S. Maji, S. Banerjee, N.C. Pradhan, Separation of benzene/cyclohexane mixture using semifluorinated aromatic poly (ether amide) membranes with and without cardo unit in the main chain, Sep. Purif. Technol. 70 (2009) 128–135.

[19] A. Wolińska-Grabczyk, Effect of the hard segment domains on the permeation and separation ability of the polyurethane based membranes in benzene/cyclohexane separation by pervaporation, J. Membr. Sci. 282 (2006) 225–236.

[20] H. Ye, J. Li, Y. Lin, J. Chen, C. Chen, Preparation and pervaporation performances of PEA-based polyurethaneurea and polyurethaneimide membranes to benzene/ cyclohexane mixture, J. Macromol. Sci. A 45 (2008) 563–571.

[21] O. Okeowo, S.Y. Nam, J.R. Dorgan, Nonequilibrium nanoblend membranes for the pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures, J. Appl. Polym. Sci. 108 (2008) 2917–2922.

[22] H.H. Schwarz, G. Malsch, Polyelectrolyte membranes for aromatic–aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation, J. Membr. Sci. 247 (2005) 143–152.

[23] J. Chen, J. Li, Y. Lin, C. Chen, Pervaporation performance of polydimethylsiloxane membranes for separation of benzene/cyclohexane mixtures, J. Appl. Polym. Sci. 112 (2009) 2425–2433.

[2] L. Jiang, Y. Wang, T. Chung, X. Qiao, J. Lai, Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation, Prog. Polym. Sci. 34 (2009) 1135–1160.

[3] T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, H. Yanagishita, J. Membr. Sci. 107 (1995) 193–196.

[4] H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, K. Okamoto, Sep. Purif. Technol. 25 (2001) 261–268.

[5] S. Li, V.A. Tuan, J.L. Falconer, R.D. Noble, Microporous Mesoporous Mater. 53 (2002) 59–70.

[6] T. Matsufuji, N. Nishiyama, M. Matsukata, K. Ueyama, J. Membr. Sci. 178 (2000) 25–34.

[7] T.C. Bowen, J.C. Wyss, R.D. Noble, J.L. Falconer, Microporous Mesoporous Mater. 71 (2004) 199–210.

[8] Shin-Ling Wee, Ching-Thian Tye, Subhash Bhatia, Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane, , Sep. Pur. Technol (2008) 500-516.

[9] P.D. Chapman, T. Oliveira, A.G. Livingston, K. Li, Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation, J. Membr. Sci. 318 (2008) 5–37.

[10] D. Katarzynski, F. Pithan, C. Staudt, Pervaporation of multi component aromatic/ aliphatic mixtures through copolyimide membranes, Sep. Sci. Technol. 43 (2008) 59–70.

[11] C.P. Ribeiro, B.D. Freeman, D.S. Kalika, S. Kalakkunnath, Pervaporative separation of aromatic/aliphatic mixtures with poly(siloxane-co-imide) and poly(ether-coimide) membranes, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 8906–8916.

[12] H. Ye, J. Li, Y. Lin, J. Chen, C. Chen, Synthesis of polyimides containing fluorine and their pervaporation performances to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures, J. Macromol. Sci. A 45 (2008) 172–178.

[13] L. Yang, Y. Kang, Y. Wang, L. Xu, H. Kita, K.-i. Okamoto, Synthesis of crown ethercontaining copolyimides and their pervaporation properties to benzene/ cyclohexane mixtures, J. Membr. Sci. 249 (2005) 33–39.

[34] L. Zhou, X. Dai, J. Du, T. Wang, L. Wu, Y. Tang, J. Shen, Fabrication of poly(MMA-coST) hybrid membranes containing AgCl nanoparticles by in situ ionic liquid microemulsion polymerization and enhancement of their separation performance, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 3326–3332.

[35] L. Lu, H. Sun, F. Peng, Z. Jiang, Novel graphite-filled PVA/CS hybrid membrane for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures, J. Membr. Sci. 281 (2006) 245–252.

[36] N. Wang, S. Ji, J. Li, R. Zhang, G. Zhang, Poly (vinyl alcohol)–graphene oxide nanohybrid "pore-filling" membrane for pervaporation of toluene/n-heptane mixtures, J. Membr. Sci. 455 (2014) 113–120.

[37] H. Sun, L. Lu, F. Peng, H. Wu, Z. Jiang, Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through CMS-filled poly (vinyl alcohol) membranes, Sep. Purif. Technol. 52 (2006) 203–208.

[38] F. Peng, C. Hu, Z. Jiang, Novel ploy (vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures, J. Membr. Sci. 297 (2007) 236–242.

[39] T. Wang, L. Zhao, Y. Chen, L. Ding, S. Feng, L. Wu, Y. Wang, Influence of modification of MWCNTs on the structure and performance of MWCNT-Poly(MMA-AM) hybrid membranes, Polym. Adv. Technol. 25 (2014) 288–293.

[40] L. Aouinti, D. Roizard, M. Belbachir, PVC–activated carbon based matrices: A promising combination for pervaporation membranes useful for aromatic–alkane separations, Sep. Purif. Technol. 147 (2015) 51–61.

[41] X. Zhang, L. Qian, H. Wang, W. Zhong, Q. Du, Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through rhodium-loaded β zeolite-filled polyvinyl chloride hybrid membranes, Sep. Purif. Technol. 63 (2008) 434–443.

[42] F. Peng, L. Lu, H. Sun, Y. Wang, J. Liu, Z. Jiang, Hybrid organic−inorganic membrane: Solving the tradeoff between permeability and selectivity, Chem. Mater. 17 (2005) 6790–6796.

[43] L. Aouinti, D. Roizard, G.H. Hu, F. Thomas, M. Belbachir, Investigation of pervaporation hybrid polyvinylchloride membranes for the separation of

[24] Q. An, J. Qian, Q. Zhao, C. Gao, Polyacrylonitrile-block poly (methyl acrylate) membranes 2: Swelling behavior and pervaporation performance for separating benzene/cyclohexane, J. Membr. Sci. 313 (2008) 60–67.

[25] T. Uragami, K. Tsukamoto, T. Miyata, Permeation and separation characteristics of a mixture of benzene/cyclohexane through cellulose alkyl ester membranes during pervaporation, Macromol. Chem. Phys. 206 (2005) 642–648.

[26] Y. Bai, J. Qian, Q. Zhao, Y. Xu, S. Ye, Compatibility of PTET 60/CA blends and separation performance of their membranes for benzene/cyclohexane mixture by pervaporation, J. Appl. Polym. Sci. 102 (2006) 2832–2838.

[27] S.B. Kuila, S.K. Ray, Separation of benzene–cyclohexane mixtures by filled blend membranes of carboxymethyl cellulose and sodium alginate, Sep. Purif. Technol. 123 (2014) 45–52.

[28] Hong-Xia Liu, Naixin Wang, Cui Zhao, Shulan Ji, Jian-Rong Li, Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures — A review. (2017)1–16

[29] F. Peng, Z. Jiang, C. Hu, Y. Wang, L. Lu, H. Wu, Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes with and without β- cyclodextrin, Desalination 193 (2006) 182–192.

[30] V. Dubey, L.K. Pandey, C. Saxena, Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through supramolecule containing poly (vinyl acetal) membranes, Sep. Purif. Technol. 50 (2006) 45–50.

[31] J.M. Yang, W.Y. Su, T.L. Leu, M.C. Yang, Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes, J. Membr. Sci. 236 (2004) 39–51.

[32] L. Lu, F. Peng, Z. Jiang, J. Wang, Poly (vinyl alcohol)/chitosan blend membranes for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures, J. Appl. Polym. Sci. 101 (2006) 167–173.

[33] W.R. Kang, A.S. Lee, S. Park, S.H. Park, K.Y. Baek, K.B. Lee, S.H. Lee, J.H. Lee, S.S. Hwang, J.S. Lee, Free-standing, polysilsesquioxane-based inorganic/organic hybrid membranes for gas separations, J. Membr. Sci. 475 (2015) 384–394.

toluene–n-heptane mixtures case of clays as filler, Desalination 241 (2009) 174–181.

Study of membrane materials and pervaporation process membranes

Hamid reza Ardeshiri Lordejani *, Amir Heidari

[a] *Department of Chemical Engineering Petroleum and Gas, University of Semnan, Iran*

Abstract*:*

The separation of organic mixtures is a significant process in chemical industry, but challenged in some cases. Compared with conventional separation technologies, pervaporation is quite promising in terms of its economical, energy-saving, and eco-friendly advantages. However, this technique has not been used in industry for separating many of organic mixtures yet. One of the main reasons is that the separation performance of existed pervaporation membranes is unsatisfactory. Membrane material is an important factor that affects the separation performance. This review provides an overview on the advances in studying membrane materials for the pervaporation separation of organic mixtures over the past decade. We anticipate that this review could provide some guidance in the development of new materials for the organic mixtures pervaporation separation.

Keywords: Membrane; Membrane materials; separation; pervaporation

*Corresponding author: Ardeshiri_Hamid@semnan.ac.ir

سنتز نانو ذرات مس با استفاده از روش پلیول

نرجس تنگکی *، بهنام خوش‌اندام
گروه دانشکده‌ی مهندسی شیمی ،نفت و گاز، دانشگاه سمنان

چکیده

در این مقاله به شرح چگونگی سنتز نانو ذرات مس با استفاده از روش پلیول می‌پردازیم. در این روش از پلی (وینیل پیرولیدون) به عنوان یک عامل حفاظتی به کار گرفته شده است. نانو ذراتی که با استفاده از این روش به دست آمده، دارای اندازه‌ی ۲۰.۰۴-۱۷.۳۴ نانومتر هستند. ذرات حاصل از مس با استفاده از پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) به عنوان مسی بلورین با ساختار فضای محوری مکعبی (Fcc) تایید شده است. ذرات مس بدون فاز ناخالصی مانند CuO، Cu_2O یا $Cu(OH)_2$ تعیین شدند اندازه‌ی ذرات و توزیع آن با تغییر پارامترهای سنتز مانند غلظت عامل کاهش دهنده، دمای واکنش و میزان تزریق پیش ماده کنترل می‌شود.

واژه های کلیدی: *نانو ذرات مس، سنتز، عامل کاهنده ، روش پلیول*

مقدمه

در طول دو دهه گذشته، تحقیقی قابل توجه در زمینه‌ی سنتز نانوذرات فلزی برای کشف خواص و کاربردهای بالقوه آن‌ها صورت گرفته است [۱-۴]. در میان ذرات فلزات مختلف، نانوذرات مس با توجه به خواص کاتالیزوری، اپتیکی و الکتریکی خود، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۵-۷]. نانوذرات فلزی برای استفاده در بردهای چاپی (PCBs) و وسایل الکترونیکی انعطاف پذیر بسیار کاربردی هستند. نانوپودرهای فلزی را می‌توان به عنوان یکی از اجزای اصلی برای تهیه‌ی جوهر رسانا مورد استفاده قرار داد، که می‌توان برای چاپ آنها از روش‌های چاپ سیلک اسکرین یا چاپ جوهر افشان استفاده کرد. نقطه ذوب (T_m) نانومواد می‌تواند به طور قابل توجه‌ی با کاهش اندازه ماده نسبت به همتایان بزرگ خود کاهش یابد[۸]. این قابلیت ذوب با دمای پایین، نانوپودرهای فلزی را به عنوان مواد بالقوه مناسب برای استفاده در صنایع الکترونیک چاپی معرفی می‌کند، از آنجایی که می‌توان آن‌ها را در دماهای پایین-تر به دست آورد ، برای تشکیل فیلم‌های رسانا با مقاومت کم مناسب هستند. در حال حاضر اغلب فلزات نجیب مانند طلا و نقره به علت

هزینه بالا، مورد بهره‌برداری قرار نمی‌گیرند. در این راستا، مس یک ماده جایگزین خوب است زیرا بسیار رسانا و ارزان تر از طلا و نقره است. روش‌های متعددی برای تهیه نانوذرات مس،

*نویسنده مسئول : narjes.tangaki73@gmail.com

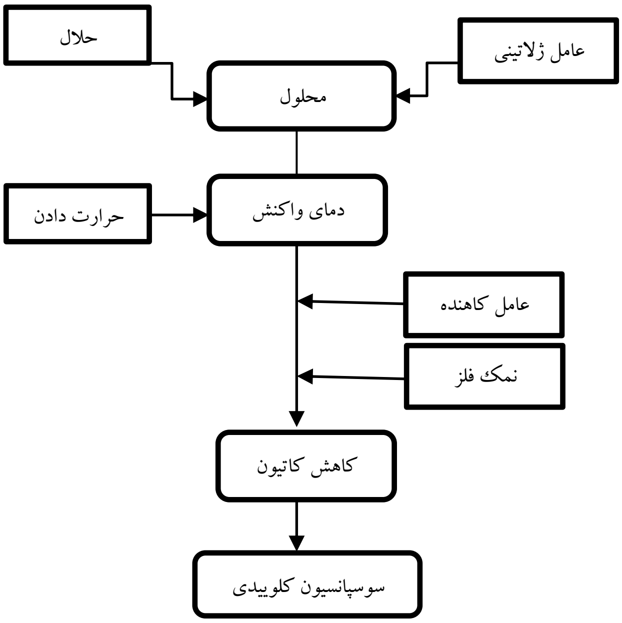
از جمله کاهش حرارت [۵]، کاهش سونو شیمیایی [۹و۵]، سنتز بخار فلز [۶]، روشهای پرتویی[۱۰]، تکنیک‌های میکرو امولسیون [۱۱-۱۴]، و لیزر خنثی[۱۵]وجود دارد. اکثر روش‌های فوق از یک محیط بدون اکسیژن برای تولید سدیم مس استفاده می-کنند. زیرا مس به راحتی اکسید می‌شود، که این مسأله باعث کاهش در رسانایی آن می‌باشد. بر خلاف تکنیک‌های دیگر، در مطالعه حاضر، از روش پلیول برای تهیه نانوذرات مس با شرایط کاملا" ایده‌آل ایجاد شده است. در این روش، نانو ذرات مس را با استفاده از یک لایه پلیمری پوشش می‌دهیم. استفاده از حلال غیر آبی به عنوان یک محیط واکنش به ما امکان می‌دهد اکسیداسیون سطح مس را به حداقل برسانیم. در واقع، پلی(وینیل‌پیرولایدن) اضافه شده به عنوان یک عامل پوشش-دهنده، به طور مؤثر از فرآیند اکسیداسیون جلوگیری می کند. مزیت کلیدی سنتز نانوذرات مبتنی بر فرآیند پلیول این است که سینتیک واکنش را می توان به راحتی کنترل کرد، همانطور که توسط فیوت و همکارانش نشان داده شده است[۱۶-۱۹].

اندازه توزیع ذرات با تغییر پارامترهای تجربی مانند مقدار عامل کاهنده، دمای واکنش و میزان تزریق پیش ماده کنترل می‌شوند. افزایش غلظت عامل کاهنده، موجب تولید هسته‌های بیشتر می‌شود که منجر به تشکیل ذرات کوچکتر مس می‌شود. واکنش در غلظت بالا باعث کاهش فاز ناخالص می‌شود. در روش پلیول ، یونهای فلزی حل شده به طور مستقیم به یک فلز تبدیل نمی‌شوند، اما تبدیل به فاز جامد متوسط شامل هیدروکسی اتیلن گلیکولات یا رادیکالهای آلکوکسی مربوطه قبل از مرحله هسته شدن می‌شود. سپس، یون فلز مجدد از فاز جامد متوسط در فرآیندهای هسته‌زایی و رشد قرار می‌گیرد. با کاهش دمای واکنش، اندازه ذرات حاصل شده کوچکتر و توزیع اندازه نیز کم‌تر می‌شود. با افزایش نرخ تزریق پیش ماده ذرات کوچکتر می‌شوند[۲۰]. با توجه به این مطالعات حالت ایده‌آل برای تولید مس در نظر گرفته شد.

بخش تجربی

تمام مواد استفاده شده در این تحقیق از شرکت مرک[۱] آلمان تهیه شده است. مواد استفاده شده شامل پلی‌وینیل پیرولیدون[۲] به عنوان عامل ژلاتینی و عامل پوشش‌دهنده، دی-اتیل‌گلیکول[۳] به عنوان حلال، اسکوربیک اسید[۴] به عنوان عامل کاهنده ومس (II) سولفات‌پنتاهیدرات[۵] می‌شوند.

آماده‌سازی نانوذرات مس به این شکل است که ابتدا عامل ژلاتینی(پلی‌وینیل‌پیرولیدون) رادر دی‌اتیلن‌گلیکول ترکیب و تا دمای واکنش گرم کرده و بعد از آن محلول تهیه شده از عامل کاهنده (اسکوربیک اسید، دی‌اتیل‌گلیکول) را اضافه کرده و بعد از مدت کوتاهی محلول تهیه شده از نمک فلزی(مس (II) سولفات‌پنتاهیدرات، دی‌اتیل‌گلیکول) را اضافه کرده و با استفاده از استریرر در دمای واکنش به مدت ۵۰ دقیقه به‌هم می‌زنیم.



شکل ۱- فلوچارت واکنش

۱ merk
۲ polyvinylpirrolidone
۳ diethyleglycol
۴ ascorbic acid
۵ copper(II) sulfate pentahydrate

جدول ۱ – مقدار مواد لازم برای تهیه ذرات مس

نوع محلول	ماده	مقدار
محلول ژلاتینی	دی‌اتیل گلیکول	۱۰۵ mL
	پلی‌وینیل‌پیرولیدون	۲ g
محلول کاهنده	دی‌اتیل گلیکول	۳۵ Ml
	اسکوربیک اسید	۰.۵ g
محلول نمک مس	دی‌اتیل گلیکول	۲۰ mL
	مس (II) سولفات‌پنتاهیدرات	۱۰ g

جدول ۲ – شرایط لازم جهت انجام سنتز

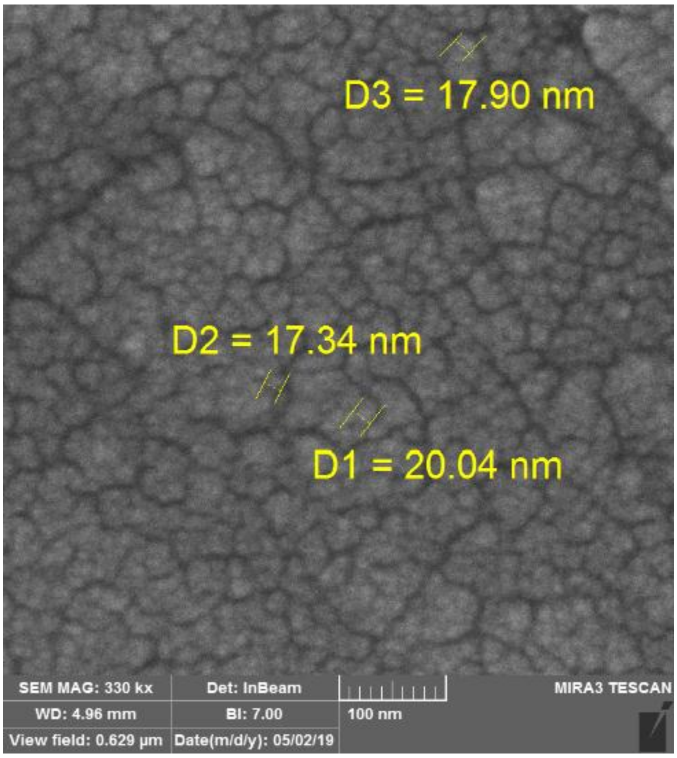
دمای واکنش	درجه سانتی‌گراد	۱۰۰
سرعت همزن	دور بر دقیقه	۳۰۰

در آخر محلولی تیره رنگ همراه با ذرات مس خواهیم داشت. بعد از این که به دمای محیط رسید با استفاده از سانترفیوژ ذرات مس را جدا می‌کنیم. ذرات مس را در آون در دمای ۷۰ درجه‌ی‌سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک می‌کنیم.

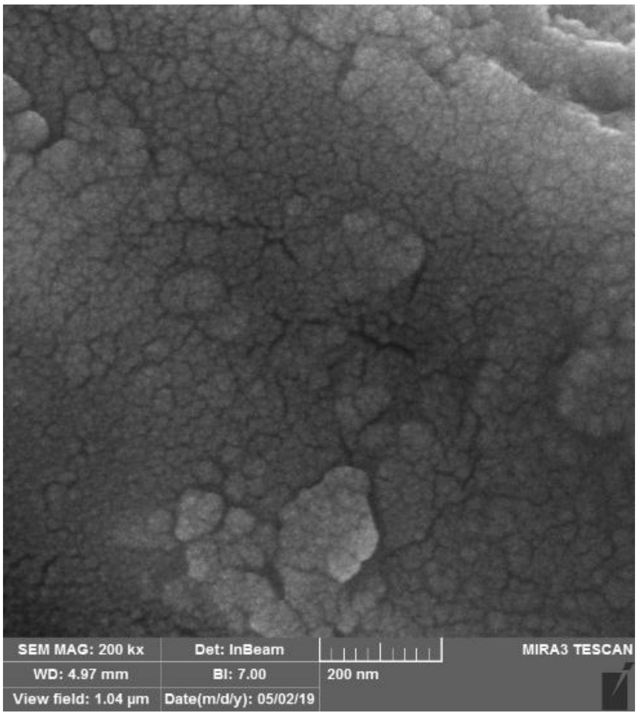
ترکیب فاز و بلورینگی ذرات سنتز مس با استفاده از پراش اشعه ایکس(XRD) بررسی می‌شود. مورفولوژی ذرات مس با استفاده از تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت و توزیع اندازه ذرات با استفاده از تحلیل تصویر بدست می‌آید.

نتایج و بحث

در یک فرآیند پلیول معمولی، یک مایع پلیول مانند دی-اتیلن‌گلیکول نه تنها به عنوان محیط واکنش بلکه به عنوان عامل کاهنده عمل می‌کند. با این حال، در مورد سنتز نانو ذرات مس، توانایی کاهندگی دی‌اتیلن‌گلیکول برای کاهش یون‌های مس کافی نیست زیرا مس به راحتی به CuO یا Cu_2O تبدیل می شود. ما اسکوربیک اسید را به عنوان عامل کاهنده معرفی می-کنیم. از اسکوربیک اسید به طور کلی در تهیه ذرات مس در کاهش شیمیایی آب استفاده می‌شود. در این مطالعه، با تنظیم مقدار عامل کاهنده، سینتیک واکنش سنتز را کنترل می‌کنیم.

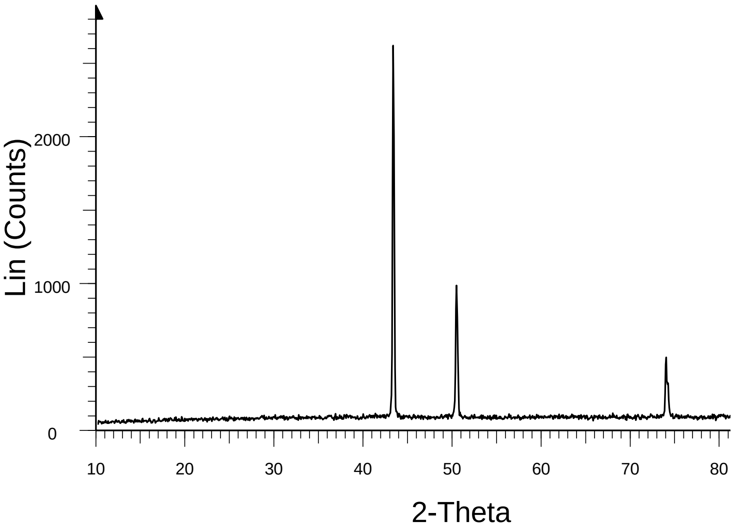


شکل (۲-الف) - تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی، از پودر مس به دست آمده از روش پلیول
با وضوح تصویر ۱۰۰ نانومتر و اندازه‌ی ذرات مس



شکل (۲- ب)- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی، از پودر مس به دست آمده از روش پلیول با وضوح تصویر ۲۰۰ نانو متر

شکل(۲- الف) تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) را نشان می‌دهد که از یک نمونه نانو مس با اندازه ذرات۲۰.۰۴ تا ۱۷.۳۴ نانومتر با وضوح ۱۰۰ نانومترتهیه شده که در دمای واکنش ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و با مقدار مواد و شرایطی که در جدول ۱و ۲ به آن اشاره شده تهیه شده است. در شکل (۲- ب) نیز تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) ذرات مس با وضوح ۲۰۰ نانومتر نشان داده شده است. استفاده از ذرات کوچک می‌تواند به ما اجازه دهد تا فیلم هایی بسیار رسانا را در دمای پایین تولید کنیم. با توجه به این دیدگاه، اندازه متوسط و توزیع ذرات فلزی در جوهر رسانا باید بهینه سازی شود، زیرا کوچک بودن بیش از اندازه‌ی آن‌ها نیز میتواند مشکل ساز باشد. شکل ۳ تجزیه و تحلیل XRD نمونه‌ی آماده شده از نانوپودر مس است،که سه پیک در مقادیر۴۳.۳۶ و۵۰.۵۰۱ و ۷۴.۱۳۴ درجه را نشان می‌دهد که در مقایسه با مقدار تجربی آن نتیجه‌ی خوبی را نشان داده است. با توجه به تجزیه و تحلیل‌هایی که انجام شد ، ذرات مس بدون فاز ناخالصی مانند CuO، Cu_2O یا $Cu(OH)_2$ تعیین شدند. ذرات حاصل از مس با استفاده از پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) به عنوان مسی بلورین



با ساختار فضای محوری مکعبی (Fcc) تایید شده است.

شکل ۳- تصور XRD نمونه‌ی بهینه‌ی نانو مس تهیه شده

نتیجه‌گیری

در این مقاله به شرح چگونگی سنتز نانو ذرات مس با استفاده از روش پلیول پرداختیم. در این روش از پلی (وینیل پریرولیدون) که به عنوان یک عامل حفاظتی است به کار گرفته شده است. ذرات مس حاصل شده به عنوان فاز خالص مس، کریستالیزه شده با ساختار فضای محوری مکعبی (Fcc) بر اساس تجزیه و تحلیل XRD تایید شده است. پارامترهای سنتز را برای کنترل اندازه و توزیع اندازه ذرات تنظیم شدند. اندازه ذرات با افزایش غلظت عامل کاهنده کاهش می‌یابد. سرعت تزریق پیش ماده Cuنقش مهمی در کنترل اندازه ذرات بازی می‌کند، در حالی که دمای واکنش توزیع اندازه ذرات را تعیین می‌کند. نانوذرات مسی با ابعاد ۲۰.۰۴ – ۱۷.۳۴ نانومتر در شرایط مطلوب به دست آمد. ذرات حاصل شده حتی برای مدت ۱ ماه در شرایط محیطی، بدون این که اکسید شوند باقی می‌مانند.

منابع

[1] G.G. Ferrier, A.R. Berzins, N.M. Davey, Platinum Metals Rev. 29 (1985) 175.

[2] J.H. Fendler, Chem. Rev. 87 (1987) 877.

[3] N. Toshima, T. Yonezawa, New J. Chem. 22 (1998) 1179.

[4] M. Brust, C.J. Kiely, Colloids Surf. A 202 (2002) 175.

[5] N.A. Dhas, C.P. Raj, A. Gedanken, Chem. Mater. 10 (1998) 1446.

[6] G. Vitulli, M. Bernini, S. Bertozzi, E. Pitzalis, P. Salvadori, S. Coluccia, G. Martra, Chem. Mater. 14 (2002) 1183.

[7] Z. Liu, Y. Bando, Adv. Mater. 15 (2003) 303.

[8] D. Kim, S. Jeong, J. Moon, Nanotechnology 17 (2006) 4019.

[9] D. Kim, S. Jeong, J. Moon, Nanotechnology 17 (2006) 4019.

[10] R.V. Kumar, Y. Mastai, Y. Diamant, A. Gedanken, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1209.

[11] I.G. Casella, T.R.I. Cataldi, A. Guerrieri, E. Desimoni, Anal. Chim. Acta 335 (1996) 217.

[12] I. Lisiecki, M.P. Pileni, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 3887.

[13] M.P. Pileni, B.W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki, A. Filankembo, Adv. Mater. 11 (1999) 1358.

[14] L. Qi, J. Ma, J. Shen, J. Colloid Interface Sci. 186 (1997) 498.

[15] M.S. Yeh, Y.S. Yang, Y.P. Lee, H.F. Lee, Y.H. Yeh, C.S. Yeh, J. Phys.Chem. B 103 (1999) 6851.

[16] G. Viau, F. Fievet-Vincent, F. Fievet, Solid State Ionics 84 (1996) 259.

[17] P.Y. Silvert, K. Tekaia-Elhsissen, Solid State Ionics 82 (1995) 53.

[18] F. Fitvet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, Solid State Ionics 32–33 (1989) 198.

[19] F. Fievet, F. Fievet-Vincent, J.P. Lagier, B. Dumont, M. Figlarz, J. Mater. Chem. 3 (1993) 627.

[20] B. K. Park, S.Jeong , D. Kim, J.Moon, S. Lim, J. S. Kim, Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method,(2007)

Synthesis of copper nanoparticles by using a polyol method

Narjes tangaki, behnam khoshandam*

Department of Chemical Engineering Petroleum and Gas, University of Semnan, Iran

Abstract*:*

In this study we describe about synthesis of metallic copper nanoparticle by polyol method, in this method we use poly(vinylpyrrolidone), as a protecting agent. The obtained copper particles were confirmed by XRD to be crystalline copper with a face-centered cubic (fcc) structure. We observed monodisperse spherical copper nanoparticles with a diameter range 17.34 -20.04 nm**.** reduce the copper ions because copper is easily oxidized to either CuO or Cu_2O in air atmosphere The particle size and its distribution are controlled by varying the synthesis parameters such as the reducing agent concentration, reaction temperature, and precursor injection rate. The precursor injection rate plays an important role in controlling the size of the copper nanoparticles.

Keywords: Copper nanoparticle; Synthesis; Reduction reactio; polyol method

* Corresponding author: narjes.tangaki73@gmail.com

بسته‌بندی فعال و هوشمند مواد غذایی با بکارگیری عوامل آنتی‌باکتریال و شناساگر با منشأ طبیعی

مهدی محمودیان[*۱]، سمیه محمودی اسکندرآبادی[۱]، کاوه رحمانی فرح[۲]،آرزو عبدالی[۱]، مهسا باقرلو[۱]

۱- پژوهشکده تحقیقات نانوفناوری، دانشگاه ارومیه

۲- پژوهشکده تحقیقات دریاچه ارومیه، دانشگاه ارومیه

چکیده

امروزه یکی از اهداف مهم در بسته بندی غذایی، حفاظت محتویات آن از آسیب‌های فیریکی، شیمیایی و میکروبی می‌باشد به طوری که منجر به افزایش طول مدت نگهداری ماده غذایی با همان کیفیت اولیه گردد. اخیرا برای پاسخ‌گویی به این نیاز بسته بندی-های فعال و هوشمند مورد توجه قرار گرفته اند. در این نوع بسته‌بندی‌ها، از مواد و نانوذرات مختلفی به منظور جلوگیری از فساد مواد غذایی و تشخیص آن استفاده می‌شود. در این مطالعه، اتیلن وینیل استات(EVA)، عصاره رزماری و نانوذرات اکسیدروی و آنتوسیانین به ترتیب به عنوان ماتریس پلیمری، عامل آنتی‌اکسیدان، آنتی‌باکتریال و شناساگر در بسته‌بندی‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. از آنالیزهای FESEM, XRD برای بررسی ساختار نانوذارت و فیلم‌های حاوی آنها بهره گرفته شد. همچنین بوسیله آزمایش‌های ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و هاله عدم رشد باکتری کارایی فیلم‌ها در جلوگیری از فساد ماده غذایی سنجیده شد. بیشترین اثر آنتی‌باکتریال و آنتی‌اکسیدانی مربوط به فیلم حاوی عصاره رزماری می‌باشد.

واژه های کلیدی: *بسته‌بندی فعال، نانوذرات آنتی باکتریال، بسته‌بندی هوشمند، شناساگر pH*

مقدمه

انتخاب یک روش بسته‌بندی متناسب با نوع ماده غذایی، امری کاملا مهم و اساسی در صنایع غذایی است که اگر به درستی انجام گیرد، باعث می‌شود که محصولات غذایی به ماندگاری بالاتری رسیده و مدت زمان بیشتری بدون افت کیفیت در فروشگاه و قفسه باقی بمانند و طی این مدت سلامت خود را حفظ کنند[1]. در حالت کلی، هدف از بسته‌بندی، محافظت ماده غذایی در برابر محیط و مقابله با آلودگی‌های فیزیکی از جمله باکتری و گرد و غبار و خرابی‌های شیمیایی است که ناشی از شرایط محیطی است و این شرایط شامل نور، اکسیژن، تبخیر آب و گرما می‌باشند[2]. در این زمینه مواد مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد که معمولا اساس و منشاء پلیمری دارند. این پلیمرها می‌توانند مانند نشاسته یا کیتوسان طبیعی باشند و یا اینکه دارای منشاء سنتزی باشند. گروه دوم نسبت به پلیمرهای زیستی دارای مزیت‌هایی هستند که شامل مقاومت بالا در برابر عوامل محیطی، رطوبت و گذردهی گاز می‌باشند. تاکنون، انواع مختلفی از پلیمرهای سنتزی در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته‌اند که شامل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و

*نویسنده مسئول: m.mahmoudian@urmia.ac.ir

پلی‌اتیلن‌ترفتالات می‌باشند. ازطرفی هم شرایط تهیه برخی از این پلیمرها نیز نامطلوب و سخت می‌باشد، لذا این امر موجب محدودیت کاربری آنها می‌گردد[3]. بسته بندی ضدمیکروبی و فعال یک فناوری نوظهور و نویدبخش در صنایع غذایی می‌باشد. افزایش ماندگاری ماده غذایی در چنین بسته بندی‌هایی اغلب به کمک افزایش خاصیت ضدباکتریایی و کاهش نرخ رشد میکروارگانیزم‌ها انجام می‌پذیرد. افزودن عوامل فعال و ضدمیکروبی با ویژگی‌های ضد اکسایش در مواد بسته‌بندی در سال‌های اخیر بطور چشمگیری ظهور یافته است. تولیدکنندگان مواد غذایی می‌توانند یک مهار و کنترل نسبی را برای فساد مواد غذایی فراهم کنند که در این زمینه روش‌های بسته‌بندی با قابلیت آزادسازی کنترل‌شده عوامل ضدمیکروبی می‌توانند مفید باشند[4]. با توسعه نانوفناوری و رویکردهای جدید در این حوضه، دانشمندان رشته صنایع غذایی نیز از نانومواد متنوع در تولید بسته‌بندی‌های هوشمند و فعال مواد غذایی استفاده نمودند. نانومواد و نانوذرات در علم و فناوری نانو به عنوان سنگ بنا و اجزای سازنده این علم می‌باشند و حائض اهمیت بالقوه هستند. افزودن نانومواد در بسته‌بندی‌ها به منظور بهبود ویژگی‌ها و عملکرد آنها مورد استفاده قرارمی‌گیرد. بنابراین، خواص ضدمیکروبی نانوذراتی از قبیل اکسیدروی، نقره و اکسید مس بطور گسترده در مقالات مورد مطالعه قرار گرفته است. این نانوذرات غالبا در یک ماتریس یا لایه پلیمری پراکنده می‌شوند[5].

در این تحقیق EVA بعنوان ماتریس پلیمری انتخاب گردید. رنگینه آنتوسیانین در این تحقیق از عصاره کلم قرمز استخراج گردید و به ماتریس پلیمری افزوده شد. آنتوسیانین یک رنگینه طبیعی و شناساگر بالقوه برای pH نیز به‌حساب می‌آید و این امر در این تحقیق به اثبات رسید. علاوه براین، در این تحقیق از عامل ضدمیکروبی نانوذرات اکسیدروی و عصاره رزماری در ماتریس پلیمر استفاده شد و هدف از این تحقیق، مطالعه و بررسی کارایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به عنوان بسته بندی هوشمند و فعال در صنایع غذایی است. عملکرد نانوکامپوزیت‌های پلیمری تهیه شده در این تحقیق از لحاظ فعالیت ضدباکتریایی و آنتی‌اکسیدانی نیز مورد آزمایش قرار گرفت است.

بخش تجربی

سنتز نانو ذرات اکسیدروی

برای تهیه نانوذرات اکسیدروی محلولهای ۰.۱ M از $Zn(NO_3).6H_2O$ و PVA تهیه گردیدند. پس از افزودن هر دو محلول به یکدیگر، محلول ۱ M KOH آرام آرام به آن افزوده می گردد تا pH به ۱۲ برسد و رسوب حاصل شود. رسوب حاصله صاف شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ °C خشک شد. سپس یک ساعت در دمای ۵۰۰ °C کلسینه گردید.

استخراج آنتوسیانین

به ۱۵۰ گرم کلم قرمز خرد و له شده، ۸۰ ml آب و اتانول(۷:۳) افزوده شد. pH محلول با ۱ M HCl به ۲ رسید. مخلوط حاضر به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵ °C به دور از نور آفتاب نگهداری شد. سپس محلول صاف شده و ماده استخراج شده به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۲۰۰۰ سانتریفیوژ شد. با افزودن محلول ۲/۵ M سود pH آن به ۷ رسید.

تهیه فیلم‌های فعال و هوشمند

پلیمر EVA به عنوان ماتریس مورد استفاده قرار گرفت. افزودنی‌های مختلف مطابق با جدول ۱ به پلیمر اضافه شده و فیلم‌های مورد آزمایش تهیه شدند.

جدول ۱- فیلم‌های حاوی ترکیبات مختلف

film	ZnO(%)	Anthocyanin(%)	Rosemary(%)
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0	1	0
4	0	0	1
5	1	1	1

شناسایی

برای شناسایی و بررسی ساختار فیلم‌های تهیه شده آنالیزهای XRD و FESEM مورد استفاده قرار گرفتند.

فعالیت آنتی‌اکسیدانی

دی‌فنیل‌پیکریل‌هیدازیل(DPPH) برای بررسی اثر فیلم‌ها در مهار رادیکال‌های آزاد استفاده شد. مطابق فرمول زیر درصد آنتی-اکسیدانی برای فیلم‌ها محاسبه گردید.

$$I\%=[(A_{blank}-A_{sample})/A_{blank}]\times100$$

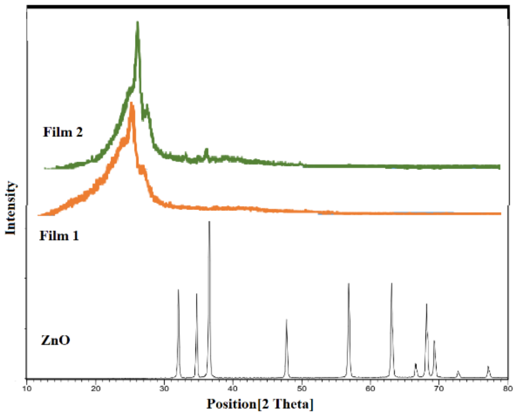
هاله عدم رشد باکتری

باکتری‌های اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس‌اورئوس برای انجام این آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند.

نتایج و بحث

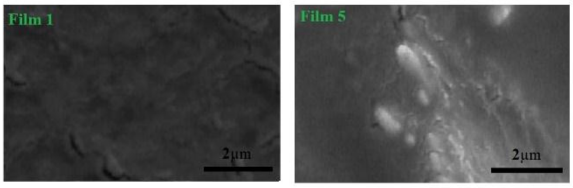
شناسایی

شکل ۱، الگوی XRD مربوط به نانوذرات ZnO ، پلیمر EVA و فیلم حاوی ZnO را نشان می‌دهد. پیک مشخص در $2\theta=21^{\circ}$ مربوط به EVA می‌باشد. پیک‌های مشخصه ZnO در ۳۲.۸ و ۳۵و ° ۳۸ دیده می شوند، این پیک‌ها در فیلم حاوی ZnO نیز قابل روئیت می باشد. با استفاده از رابطه شرر، اندازه نانو ذرات اکسیدروی ۳۸.۵ نانو متر محاسبه شد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات اکسیدروی و فیلم‌ها

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که در شکل قابل روئیت است، فیلم بدون افزودنی سطحی صاف داشته و یکنواخت است. اما در فیلم حاوی افزودنی‌ها ذرات و ناهمواری‌هایی مشاهده می‌شوند که مربوط به نانوذرات اکسیدروی و عصاره رزماری و آنتوسیانین می‌باشند.



شکل۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

فعالیت آنتی‌اکسیدانی

تاثیر مهار رادیکال آزاد DPPH بوسیله‌ی فیلم‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. مطابق جدول۲ ، بیشترین درصد مهار رادیکال آزاد DPPH، مربوط به فیلم‌های حاوی رزماری است. در فیلم های حاوی رزماری که نانوذرات نیز به آنها افزوده شده بود، درصد مهار رادیکال آزاد کاهش یافت. یعنی وجود نانو ذرات بر اثر آنتی اکسیدانی رزماری تاثیر منفی داشته است.

جدول۲- اثر آنتی‌اکسیدانی فیلم‌ها

film	I%
1	5.3
2	17.6
3	29.7
4	35.3
5	31.2

فعالیت آنتی‌باکتریالی

داده‌های حاصل از تست باکتریایی در جدول۳ آورده شده است. فیلم‌های بدون افزودنی و حاوی نانوذرات هاله عدم رشد باکتری نداشتند، و علت آن عدم انتشار نانوذرات به محیط بیرون می‌باشد. اما در مقابل فیلم حاوی رزماری بیشترین مقدار هاله

عدم رشد باکتری را داشته و این نشان دهنده‌ی اثر آنتی‌باکتریالی خوب آن است.

جدول ۳- هاله عدم رشد باکتری در فیلم‌های مختلف

film	E.Coli	S.aureus
1	0 mm	0 mm
2	0 mm	0 mm
3	6 mm	8 mm
4	12 mm	15 mm
5	12 mm	14 mm

شناساگر pH

آنتوسیانین ماده‌ای با قابلیت تغییر رنگ در pHهای مختلف است. از این قابلیت آن برای تشخیص فساد ماده غذایی به خصوص گوشت استفاده می‌گردد. چراکه فساد گوشت ترکیبات قلیایی آزاد می‌کند و این مواد با تغییر pH و در نتیجه‌ی آن تغییر رنگ موجب اطلاع از فساد می‌شوند. تغییر رنگ آنتوسیانین تحت شرایط اسیدی و بازی در شکل ۳ قابل مشاهده است.

شکل ۳- تغییر رنگ آنتوسیانین در pHهای مختلف

نتیجه‌گیری

بسته‌بندی فعال و هوشمند اخیرا کاربرد زیادی پیدا کرده است. در این تحقیق از عصاره‌های طبیعی و نانوذرات برای بهبود خواص فیلم‌ها استفاده شد. مطابق با نتایج، فیلم حاوی عصاره رزماری هم خاصیت آنتی‌اکسیدانی و هم آنتی‌باکتریالی بیشتری را داشت. همچنین شناساگر به کار رفته در برابر ترکیبات قلیایی از قرمز به سبز تغییر رنگ می‌دهد.

منابع

[1] C. Erdinc Tas, et al, Halloysite Nanotubes/Polyethylene Nanocomposites for Active Food Packaging Materials with Ethylene Scavenging and Gas Barrier Properties. *Food Bioprocess Technol*. **2017**

[2] Ozdemir, M. and J.D. Floros, Active Food Packaging Technologies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. **2014,** 44(3): 185-193

[3] Noorbakhsh-Soltani, S.M., M.M. Zerafat, and S . Sabbaghi, A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*. **2018**, 189: 48-55.

[4] Wattananawinrat, K., P. Threepopnatkul, and C. Kulsetthanchalee, Morphological and Thermal Properties of LDPE/EVA Blended Films and Development of Antimicrobial Activity in Food Packaging Film. *Energy Procedia*. **2014**, 56: 1-9.

[5] Braga, L.R., et al., Simple synthesis of active films based on PVC incorporated with silver nanoparticles: Evaluation of the thermal, structural and antimicrobial properties. *Food Packaging and Shelf Life*. **2018**, 15: 122-129.

Active and intelligent food packaging with the use of anti-bacterial and natural-identifier agents

Mehdi Mahmoudian[1]* - Somayeh Mahmoudi[1]-Kaveh Rahmanifarah[2], Arezoo Abdali[1], Mahsa Bagherloo[1]

[a] *Nanotechnology Research Institute, Urmia University, Urmia, Iran*

[b] *Pathology and Quality Control, Urmia Lake Research Institute, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

The main purpose of food packaging is to prevent it from being destroyed by physical, chemical and microbial contamination. A new strategy that has recently been considered for this aim is the use of smart-active food packaging. In this study, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) was used as an abundant, flexible, and non-toxic polymer for the preparation of packaging films. Anthocyanin extracted from red cabbage was stabilized on the montmorillonite and was added to the film as a time-temperature indicator. Furthermore, other materials such as ZnO and rosemary essential oil and modified montmorillonite were used in order to achieve antimicrobial, antioxidant and air barrier activity in the fabricated smart-active food packaging films. The nanoparticles and prepared films were characterized by XRD and FESEM analysis. The performance of the prepared films were investigated by antioxidant capacity test by DPPH, in vitro test, minimum bactericidal concentration (MBC), minimum inhibition concentration (MIC), antibacterial test and capacity of oxygen absorbance. Results showed that those film which contained additives such as rosemary, ZnO, and modified montmorillonite exhibited remarkable antibacterial and antioxidant activity compared to pristine EVA film.

Keywords: Active packaging; Antibacterial nanoparticles; Smart packaging; pH Indicator

*Corresponding author: m.mahmoudian@urmia.ac.ir

پوشش های آبگریز و خود تمیز شونده با بستر پلیمری و نانو ذره سیلیکا

مهدی محمودیان*، مهسا باقرلو، بهنام حسینقلی لو، سمیه محمودی، آرزو عبدالی
پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

در تحقیق حاضر، تاثیر نانوذرات SiO_2 بر خواص خود تمیزشوندگی و آبگریزی فیلم کوپلی متیل متا اکریلات/استایرن مورد بررسی قرار گرفت. بطوریکه با اضافه شدن نانوذرات SiO_2 به فیلم کوپلی متیل متا اکریلات/ استایرن رفتار آبگریزی و خاصیت خودتمیزشوندگی در فیلم حاصل شد. برای بررسی خاصیت آبگریزی و خودتمیزشوندگی فیلم سنتز شده بر روی اسلاید شیشه از تست میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مورفولوژی استفاده شد و تست پراش اشعه ایکس (XRD) جهت بررسی میزان نظم ساختار نانوکامپوزیت و نیز تایید وجود نانوذرات انجام گرفت و تست FTIR برای مطالعه گروه های عاملی موجود در فیلم و آزمون زاویه تماس (CA) برای بررسی رفتار آبگریزی فیلم خودتمیزشونده انجام گرفت . زاویه تماس آب در سطح فیلم از 78 درجه به 142.18 درجه افزایش یافت و بهبود قابل ملاحظه ای در ویژگی خودتمیزشوندگی حاصل شد.

واژه های کلیدی: *آبگریزی، خود تمیز شوندگی، سیلیکا، کوپلیمر*

مقدمه

پوشش های خود تمیز شونده ها به دو دسته آبگریز و آبدوست تقسیم بندی می شوند که با مکانیزم های متفاوت خاصیت خود تمیز شوندگی را از خود نشان می دهند. در پوشش های آبدوست ها با استفاده از یک اکسید یا سولفید فلزی مناسب می توان علاوه بر تمیز کردن سطح، با استفاده از یک محرک خارجی (نور خورشید) ساختار شیمیایی آلودگی ها را نیز تخریب نمود. به دلیل در دسترس بودن فناوری آبگریزی از آن بیشتر در صنعت به عنوان سطوح خود تمیز شونده بهره می برند. آب گریزی از جمله خواص فیزیکی سطحی یک ماده می باشد.برای دستیابی به آبگریزی سطحی لازم است که یک سطح آبگریز با کشش سحطی بسیار پایین همراه با میکرو ساختارهای مناسب ایجاد شود . در این روش می‌توان با تغییر در مورفولوژی سطح، سطوحی با انرژی سطحی پایین ایجاد کرد وبا ایجاد زبری مناسب یک سطح آبگریز ایجاد کرد. زبری سطح عامل مهم در پوشش های آبگریز است. مواد آبگریز به دلیل ناهمواری های

m.mahmoudian@urmia.ac.ir

سطحی میکرومتری و نانومتری خود اجازه پخش شدن یا جذب شدن آب روی سطح را نمی دهند و از این رو موجب قطره ای شدن آب و سرخوردن آن می شوند. پوشاک بیرونی ، لباس ورزشی ضد آب و یا شیشه های اتومبیل ضد مه از جمله محصولات روزانه ای هستند که می توانند از پوشش های آبگریز بهره مند شوند که قطرات آب بر روی سطح جاری می گردند. به عنوان یک پوشش برای بستر های شفاف مانند شیشه پلیمرهای شفاف لازم است استفاده از نانو ذرات به منظور افزایش زبری سطح و در نتیجه افزایش زاویه تماس است .امروزه یکی از روش های ایجاد سطوح خودتمیز شونده ی آبگریز بهره گیری از نانو کامپوزیت های پلیمری است. از جمله نانوذراتی که برای سطوح آبگریز استفاده می شود اکسید کبالت، سیلیکا، تیتانیا و اکسید روی می توان اشاره کرد[۱] از جمله پلیمر هایی که در این زمین به عنوان بستر استفاده می شود پلی متیل متا اکریلات (PMMA)، پلی استایرن (PS)، پلی اتیلن ترفتالات (PET) پلی‌سیکلوفین(polycycloolefin) ، پلی سولفون ، پلی اتر سولفون و پلی آمید یا کوپلیمرهایی از این پلیمرها می باشد[۱]. خود تمیز شوندگی هر سطح به زاویه تماس آن مربوط است. اگر زاویه ای که قطره با سطح برقرار می کند کمتر از ۹۰درجه باشد آن را آبدوست و اگر بیش از ۹۰ درجه باشد آن را آبگریز می نامند. خاصیت آبگریزی با اصلاح شیمیایی و هندسی سطح انجام می پذیرد. ایجاد ناهمواری ها در مقیاس میکرو و نانومتری با استفاده از یک پوشش یا تغییر سطح جسم سبب آبگریزی آن سطح می گردد، که باعث می شود آلودگی ها توسط قطره جمع شوندو از روس سطح لیز بخورد و جدا گردد تا سطح تمیز باقی بماند[۲].

در مطالعه حاضر از نانوذرات سیلیکا در بستری از کوپلیمر متیل متاکریلات/ استایرن برای تهیه پوشش آبگریز خودتمیز شونده استفاده شد. از درصدهای متفاوتی از نانوذرات در فرمولاسیون بهره گرفته شد. پوشش ها به صورت لایه ای نازک و شفاف بر روی شیشه کشیده شد و خواص فیلم ها با آنالیز هایی از قبیل SEM ،XRD و زاویه تماس آب مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده : نانو ذره سیلیکا، حلال کلرفرم، تولوئن، متانول، مونومر متیل متاآکریلات و مونومر استایرن و آغازگر (AIBN).

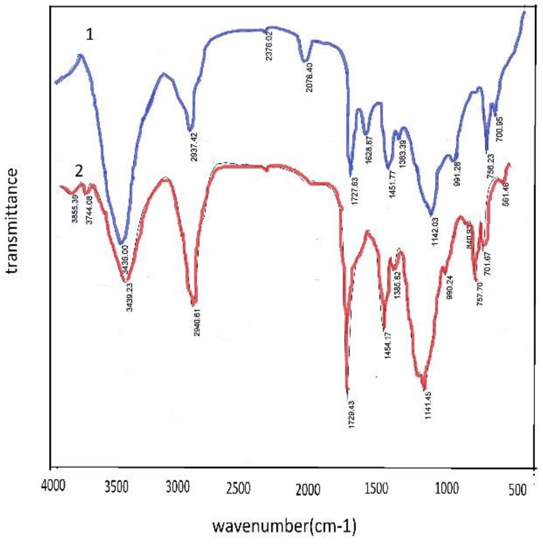
نانو ذره سیلیکا با کلرفرم توسط امواج التراسونیک دیسپرس شد. برای تهیه کوپلیمر به عنوان بستر،از روش پلیمریزاسیون رادیکالی استفاده شده است. بدین ترتیب که نسبت ۲به ۱از مونومر متیل متاآکریلات(۶ میلی لیتر) و مونومر استایرن(۳ میلی لیتر) برداشته شد و در بالن ریخته شد و سپس ۵ میلی لیترحلال تولوین به همراه ۰/۰۲ گرم آغازگر (AIBN) به آن اضافه شد و در رفلاکس حمام روغن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ساعت قرار گرفت. بعد از اتمام زمان رفلاکس جهت رسوب دادن محلول و جداسازی کوپلیمر از حلال متانول استفاده شد و محصول بعد از رسوب دادن به وسیله کاغذ صافی جداسازی شد. کوپلیمر با حلال کلرفرم روی همزن مغناطیسی جهت حل شدن قرار گرفت و سپس سیلیکای دیسپرس شده به محلول اضافه گردید و دوباره روی همزن قرار داده شد تا حلال از محلول خارج شود، سپس محصول باقی مانده در بشر به روی شیشه‌ای کاملا تمیز بصورت فیلم نازکی کشیده شد و بعد از خشک شدن در محیط آزمایشگاه از نمونه آماده شده تست‌های مختلفی از جمله زاویه تماس ، SEM, FTIR ،XRD به عمل آمد.

نتایج و بحث

نانو ذرات سیلیکا و فیلم های تهیه شده توسط آنالیز هایی از قبیل FTIR، SEM، XRD و زاویه تماس مورد شناسایی و ارزیابی قرار گرفتند.

بررسی نتایج حاصل از FTIR :

در شکل ۱نمودار شماره ۱مربوط به طیف FTIR پوشش کوپلیمری متیل متا اکریلات /استایرن می باشد.پیک های موجود در ناحیه $1400-1600 cm^{-1}$ بیانگر حضور حلقه آروماتیک پلی استایرن است و پیک های موجود در ناحیه ۱۷۳۰بیانگر گروه های استری پلی متیل متا اکریلات است. نمودار شماره ۲ مربوط به طیف FTIR نانوکامپوزیت کوپلیمر به همراه۱۰٪ نانو ذره سیلیکا می باشد. با توجه به نتایج FTIR در نمودار شماره ۲پیک های موجود در نواحی $990\text{-}840\ cm^{-1}$ و پیک های بالای $3500\ cm^{-1}$ تایید کننده حضور نانو ذره SiO_2 می باشد.

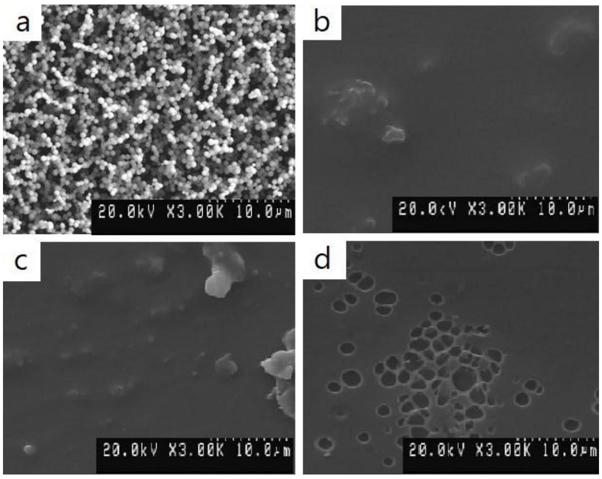


شکل ۱: نمودار شماره ۱، FTIR از کوپلیمر بدون نانو ذره سیلیکا . نمودار ۲، FTIR از کوپلیمر همراه با نانو ذره سیلیکا

بررسی نتایج SEM :

بررسی تصاویر SEM در شکل ۲بیانگر این است که حضور نانو ذرات سیلیکا در پوشش کوپلیمری باعث ایجاد خلل و فرج گردیده که باعث ایجاد زبری در ساختار سطحی پوشش پلیمری شده است و سبب افزایش آبگریزی سطح گردیده است.

در تصاویر SEM (شکل۲،تصویر a)نانو ذرات SiO_2 شکل کروی آن ها با اندازه متوسط مشخص است. تصویر سطحی از نمونه پوشش عاری از نانو ذرات (شکل۲،تصویر b) به صورت صاف و فاقد هرگونه برجستگی یا تخلخل است در صورتی که با اضافه کردن نانو ذرات خلل و فرج در سطح ایجاد شده (شکل۲ ،تصویر c)و با افزایش نانو ذرات این برجستگی ها بیشتر می شود(شکل۲، تصویرd). اضافه شدن نانو ذرات و تجمع آن ها در سطح به آبگریز شدن آن ها و پدید آمدن ویژگی خودتمیزشوندگی کمک می کند.

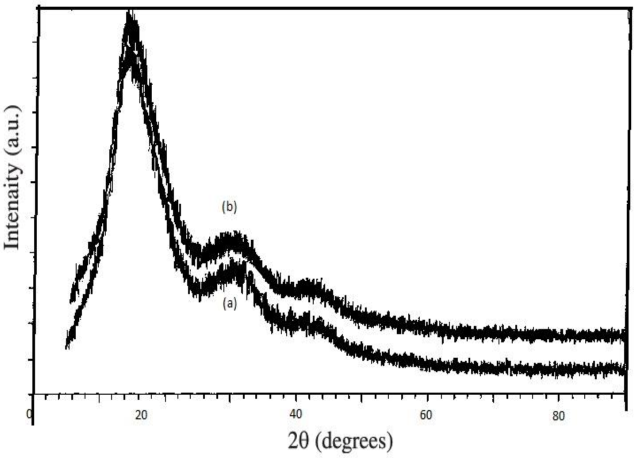


شکل۲ : تصویرa، SEM نانو ذره سیلیکا ، تصویر b، SEM از کوپلیمر بدون نانو ذره ، تصویر c، SEM کوپلیمر به همراه ٤٪ نانو ذره سیلیکا ، تصویرd، SEM از کوپلیمر همراه با ۱۰٪ نانو ذره سیلیکا

بررسی نتایج XRD :

در شکل ۳، طیف a الگوی XRD کوپلیمر فاقد نانوذرات را نشان می دهد.پیک های مشخص شده در سه قله گسترده در مقادیر ۲، ۱۲، ۳۰ و ۳۲ =2θ درجه دیده شده است و با منابع هم خوانی دارد[۳]. مشاهده می شود که کوپلیمر حاصل ساختاری آمورف بوده و با اضافه شدن نانو ذره سیلیکا به کوپلیمر الگوی XRD تغییر چندانی نداشته و فقط اندکی

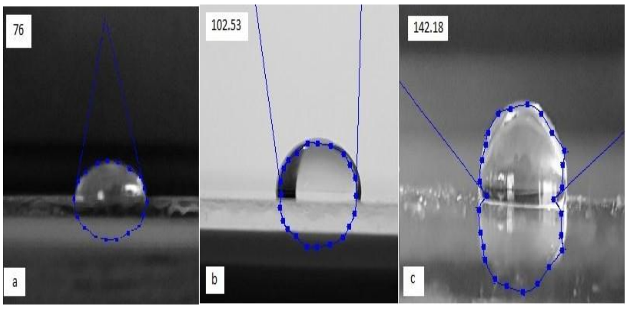
شدت پیک ها افزایش پیدا کرده است . این امر می تواند به دلیل مقدار اندک نانو ذرات در ترکیب کوپلیمر باشد.



شکل ۳ : نمودار a کوپلیمر ، نمودار b کوپلیمر به همراه نانو ذره سیلیکا

بررسی زاویه تماس :

آنالیز زاویه تماس یکی از روش های رایج برای بررسی کارایی پوشش های آبگریز است.مطابق نتایج بدست آمده ، زاویه تماس بزرگتر در پوشش ها نشانگر میزان آبگریزی بیشتر سطح می باشد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش داده شده با کوپلیمر فاقد نانو ذره ۷۸ درجه می باشد ولی با افزودن ۴٪ نانو ذره سیلیکا به پوشش کوپلیمری زاویه تماس افزایش یافته و به ۱۰۵/۵۳ درجه رسیده است وبا افزودن ۱۰٪ نانو ذره به پوشش کوپلیمری زاویه تماس به ۱۴۲/۱۸ می رسد .



شکل٤ : تصویر a زاویه تماس قطره 76 درجه روی سطح پوشش داده شده با کوپلیمر ، تصویر b زاویه تماس قطره 102.53 درجه سطح پوشش داده شده با کوپلیمر و نانو ذره سیلیکا 4%. تصویر c زاویه تماس قطره 142.18درجه سطح پوشش داده شده با کوپلیمر و نانو ذره سیلیکا 10%

نتیجه گیری :

در تحقیق فوق برای ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی در یک پوشش کوپلیمری پلی متیل متا اکریلات و پلی استایرن از نانو ذرات سیلیکا استفاده گردید وساختار نانو ذرات و پوشش های تهیه شده ، با آنالیز هایی از قبیل FTIR,SEM,XRD مورد شناسایی قرار گرفت و کارایی پوشش ها با آنالیز زاویه تماس بررسی گردید .زاویه تماس ۱۴۲/۱۸ درجه بر پوشش حاوی ۱۰٪ نانو ذره حاکی از آبگریزی قابل ملاحظه سطح بوده است و تاثیری بر قابلیت استفاده از این پوشش برای فرایند خودتمیزشوندگی است.

منابع

1. Yao, L. and J. He, *Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces.* Progress in Materials Science, 2014. **61**: p. 94-143.
2. Nishino T, M.M., Nakamae K, Matsushita M, Ueda Y, *The lowest surface free energy based on− CF3 alignment.* Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4321-3.
3. AHMAD, S., S. AHMAD, and S.A. AGNIHOTRY, *Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites.* National Physical Laboratory, 2007. **30**.

Hydrophobic and self-cleaning coatings with polymeric substrate and nanoparticles silica

Mehdi mahmoudian [*] ***, mahsa bagherloo , behnam hosseingolilou, somaye mahmoudi, arezoo abdali***

Nanotechnology Research Center, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract*:*

In this study, the effect of SiO_2 nanoparticles on self-cleaning and hydrophobicity properties of polymethyle methacrylate and polystyrene films was investigated. For this purpose, SiO2 nanoparticles were used, so that by adding SiO_2 nanoparticles to polyethylene methacrylate and polystyrene foam, hydrophobic behavior with self-healing properties, and the film's hydrophobic contact angle reached 142.18 degrees. In order to investigate the hydrophobicity and self-healing properties of a film synthesized on a glass slide using scanning electron microscopy (SEM) for surface morphology of polymer film, XRD test to study the crystalline composition of the compounds used in the film, FTIR test for the identification of compounds Organic and Factor Groups in the Video and Contact Angle Test (CA) for their hydrophobic behavior of self-healing film and their final properties were analyzed and studied**.**

Key words: Hydrophobic, self-cleaning, silica, copolymer

m.mahmoudian@urmia.ac.ir