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

بررسی و مشخصه یابی مقاومت به خوردگی پوشش های داکرومت و گالوانیزه (گرم و سرد) تحت آزمون پاشش مه نمکی

یحیی جمال صادقی[۱*]، مهناز رنجبر[۲]

۱- ایران ، تبریز ، شرکت تراکتورسازی ایران، آزمایشگاه شیمی و مواد

۲- ایران ، تبریز ، دانشگاه پیام نور تبریز

چکیده

در این تحقیق به بررسی میزان مقاومت به خوردگی پوشش های داکرومت و گالوانیزه (گرم و سرد) تحت آزمون های مختلف از جمله پاشش مه نمکی ، سختی سنجی و ... پرداخته شده است. نتایج حاصل از آزمون های مختلف نشان می دهند که پوشش داکرومت نسبت به پوشش های دیگر از مقاومت خوردگی بالا یی برخوردار است ضمن این که تغییرات سختی مشاهده نشد. همچنین نتایج حاصله نشان داد که پوشش داکرومت می تواند در بسیاری از موارد جایگزین مناسبی برای پوششهای گالوانیزه باشد.

واژه های کلیدی: *پوشش، داکرومت، گالوانیزه، ، خوردگی، سالت اسپری.*

مقدمه

فرآیندآبکاری فلزات در حقیقت تأمین یک لایه پایدار و پوشنده برای جلوگیری از پدیده خوردگی به وسیله پوشش آندی و نیز جهت اهداف تزئینی می باشد. خوردگی در فلزات به عنوان فرایندی مخرّب باعث ایجاد خسارات اقتصادی قابل توجهی می شود. هزینه ی سالانه ناشی از پدیده خوردگی در جهان بالغ بر ۳۰۰ میلیارد دلار در سال تخمین زده می شود [۱] . در عمل با انجام فرایندهایی بر روی فلز یا محیط اطراف آن و یا هر دو خوردگی کنترل می شود. کنترل محیط ممکن است شامل کنترل ترکیب شیمیایی محیط اطراف فلز، کاهش رطوبت اتمسفر، هوازدایی الکترولیت، تغییر دادن PH به میزان مجاز، حذف باکتریها، کاهش دما و اضافه کردن مواد شیمیایی برای کاهش سرعت خوردگی یعنی بازدارنده ها باشد [۲] . همچنین در همه پوشش ها در صورت وجود چربی و یا پوسته و قشر اکسیدی، باعث کاهش فعل و انفعال آهن با پوشش می شود لذا لازم است ابتدا به روش های شیمیایی و یا مکانیکی سطح قطعه کاملا" تمیز شود.این عملیات اصلی ترین روشهای کاهش خوردگی اند [۳] . صنعت آبکاری فلزات طی سالیان دچار تحول شده و روش های نوینی جایگزین روش های سنتی گردیده است [۴] .از طرفی با به روز شدن استانداردهای مربوط به پوشش، می بایست به تدریج پوشش های جدید همچون داکرومت جایگزین پوششهای قدیمی گردد. مبنای عملیات داکرومت بر اساس پوشش دادن غوطه وری می باشد. نحوه تکنیک های انجام عملیات به شکل قطعه، اندازه، کیفیت و خواص تعریف شده بستگی دارد. این تحقیق با هدف بررسی و

* نویسنده مسئول: www.ysadegi@gmail.com

مشخصه یابی مقاومت به خوردگی پوششهای داکرومت و گالوانیزه انجام پذیرفته است.

بخش تجربی

۱- پوشش دهی

برای پوشش دهی گالوانیزه سرد، ابتدا نمونه مورد نظر در حمام چربگیر غوطه وری قلیایی با مشخصات ۵ درصد وزنی در مدت زمان پنج دقیقه و در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد چربگیری شد. چربگیر قلیایی دارای ترکیبات قلیایی و دترجنت ها می باشد که جزو پاک کننده های قوی محسوب شده و دارای PH مابین ۱۲ تا ۱۴ می باشد. پس از آبکشی، چربگیری دوباره قلیایی الکتریکی با مشخصات ۲ درصد وزنی در مدت زمان دو دقیقه و در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد انجام شد. بعد از عمل چربگیری و آبکشی دوباره، اکسید زدایی در حمام اسید کلریدریک ۳۰ درصد انجام پذیرفت. پس از آبکشی، در حمام روی گالوانیزه سرد اسیدی با مشخصات کلرید آمونیوم ۲۲۰ گرم در لیتر، کلرید روی ۳۵ گرم در لیتر و اسید بوریک ۲۰ گرم در لیتر عمل پوشش انجام پذیرفت. حمام پوشش دهی گالوانیزه سرد مطابق شکل۱ می باشد.



شکل۱- حمام گالوانیزه سرد

در مورد پوشش های داکرومت و گالوانیزه گرم، نمونه های از قبل آماده شده به ترتیب ازشرکت های Qijiang چین و تکنوآب تبریز تهیه گردید. شکل۲ نمونه های پوشش داده شده را نشان می دهد.



شکل۲- تصاویر نمونه های پوشش داده شده: الف)داکرومت ب)گالوانیزه گرم ج)گالوانیزه سرد

همچنین جنس نمونه های مورد نظر که پیچ ۱۰.۹ می باشد، توسط دستگاه اسپکتروتست اندازه گیری شد(شکل ۳). این پیچ ها دارای استاندارد ISO 898 می باشد.آنالیز کوانتومتری نمونه های مورد نظر که تحت استاندارد DIN 40050 اندازه گیری شده است، طبق جدول شماره۱ می باشد.

جدول۱- ترکیب شیمیایی نمونه های زیر لایه برحسب درصد وزنی

نام عنصر	کربن	سیلیس	منگنز	گوگرد	کروم	آهن
مقدار بر حسب درصد	0.38	0.23	0.65	0.01	0.86	97.60



شکل۳- تصویر دستگاه اسپکتروتست مورد استفاده برای کوانتومتری نمونه های زیر لایه

نتایج و بحث

۱– آزمون پاشش مه نمکی

نمونه های تهیه شده در دستگاه پاشش مه نمکی که در شکل۴ نشان داده شده است، قرار داده شدند. استاندارد آزمون پاشش مه نمکی مورد استفاده برای مقایسه میزان خوردگی نمونه های پوشش داده شده در این آزمون مطابق با استاندارد ASTMB117 می باشد.



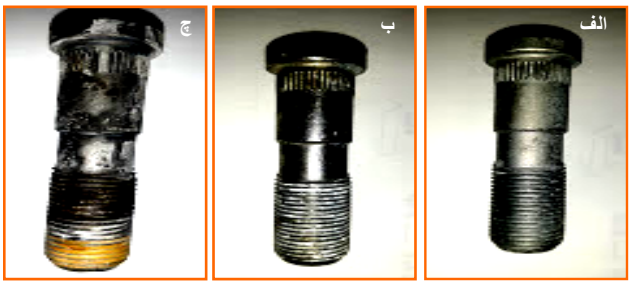
شکل٤- تصویر دستگاه سالت اسپری(Ascott 450 s ساخت کشور انگلستان) مورد استفاده برای آزمون خوردگی نمونه ها

درصد محلول نمکی مورد استفاده دارای ۵ درصد وزنی کلرید سدیم می باشد. نمک استفاده شده در حالت خشک نباید بیش از ۰.۲ درصد ناخالصی داشته باشد و آب مورد استفاده نیز باید آب مقطر باشد. هوا می بایست خالص بوده و با فشار ۰.۷ تا ۱.۴ بار اعمال شود.داخل محفظه پاشش باید رطوبت نسبی ۸۵-۹۰ درصد و دما ۳۵ درجه سانتی گراد باشد. نتایج حاصل از این آزمون مطابق با جدول شماره۲ می باشد.

جدول۲- نتایج آزمون سالت اسپری پوشش ها

نوع پوشش	زمان آزمون
داکرومت	شروع زنگ سفید پس از ۹۸۸ ساعت
گالوانیزه گرم	شروع زنگ سفید پس از ۴۹۰ ساعت
گالوانیزه سرد	شروع زنگ سفید پس از ۷۲ ساعت
	ساعت

نتایج جدول نشان می دهد که پوشش داکرومت دارای مقاومت خوردگی و زنگ زدگی بسیار بالایی نسبت به پوشش های دیگر می باشد. این نتایج در تایید نتایج قبلی محققان می باشد. لذا در محل هایی که نیاز به مقاومت خوردگی و زنگ زدگی بسیار بالایی باشد می توان به راحتی از پوشش داکرومت استفاده کرد. شکل نمونه ها پس از آنجام آزمون مطابق شکل۵ می باشد.



شکل۵- تصاویر نمونه های پوشش داده شده پس از آزمون سالت اسپری: الف)داکرومت ب)گالوانیزه گرم ج)گالوانیزه سرد

۲–آزمون ضخامت سنجی

از آن جا که عمر پوشش و دوام آن به ضخامت بستگی دارد، تعیین ضخامت یکی از اساسی ترین آزمون های پوشش می باشد. ضخامت سنجی نمونه های تهیه شده توسط دستگاه الکومتر۴۵۶ ساخت کشور انگلستان و به روش مغناطیسی و مطابق با استاندارد ASTM B499 انجام پذیرفت. در این روش ضخامت پوشش غیر مغناطیسی روی قطعه مغناطیسی با استفاده از وسایلی که شامل یک آهن ربای دائمی است تعیین می شود.این دستگاه نیروی لازم برای غلبه بر جاذبه مغناطیسی بین آهن ربا و فلز را اندازه گیری می کند و این نیرو تحت تاثیر پوشش قرار می گیرد(شکل۶).



شکل٦- ضخامت سنجی نمونه های پوشش داده شده: الف)داکرومت ب)گالوانیزه گرم ج)گالوانیزه سرد

جدول۳- نتایج ضخامت سنجی پوشش ها

نوع پوشش	ضخامت بر حسب میکرون
داکرومت	9.1
گالوانیزه گرم	50.7
گالوانیزه سرد	16

نتایج جدول نشان می دهد که با وجود این که ضخامت در پوشش داکرومت در مقایسه با گالوانیزه سرد و به ویژه گرم پایین می باشد ولی با توجه به جدول شماره۲ مقاومت خوردگی، که یکی از اصلی ترین اهداف پوشش می باشد، بسیار بالایی دارد.از طرفی در نمونه های تهیه شده افزایش ضخامت به ویژه از محل رزوه ها به عنوان یک محدودیت بوده و مانع مونتاژ قطعات می شود.

۳-آزمون سختی سنجی

نمونه های تهیه شده توسط دستگاه سختی سنج راکول سی سختی سنجی شد. مقیاس سختی سنجی به روش راکول سی جهت کنترل قطعات با سختی ۲۰ الی ۷۰ قطعاتی که سخت کاری و برگشت داده شده اند به کار گرفته می شود. حداقل ضخامت قطعه جهت کنترل باید ۵ برابر عمق نفوذ الماسه باشد. نوع الماسه فرورونده به شکل مخروط با زاویه راس ۱۲۰ درجه و نیروی مورد نیاز ۱۵۰ کیلوگرم می باشد. زمان اعمال نیرو نیز ۵ ثانیه است. این دستگاه با مارک Rencherter ساخت کشور آلمان بوده و با استاندارد ISO 6508 کار می کند. شکل۷ دستگاه سختی راکول سی را نمایش می دهد.



شکل۷- سختی سنج راکول سی

نتایج بدست آمده پس از سختی سنجی مطابق جدول شماره۴ می باشد

جدول٤- نتایج سختی سنجی نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار

نوع پوشش	سختی بر حسب راکول سی
نمونه بدون پوشش	35.7
داکرومت	35.6
گالوانیزه گرم	31.7
گالوانیزه سرد	35.2

با توجه به نتایج جدول، مشاهده می شود که سختی در پوشش داکرومت و گالوانیزه سرد به طور جزئی کاهش می یابد. با توجه به این که دمای برگشت عملیات حرارتی نمونه های مورد نظر ۳۵۰ درجه سانتی گراد می باشد، در عملیات داکرومت که دمای پوشش دهی ۳۲۰ درجه سانتی گراد می باشد تغییرات محسوسی در سختی نمونه مشاهده نشد [۵].ولی به دلیل عملیات پوشش دهی گالوانیزه گرم در حدود ۴۶۰ درجه سانتی گراد کاهش سختی پس از پوشش دهی گالوانیزه گرم مشاهده شد. همچنین در گالوانیزه سرد نیز به دلیل دمای کمتر از دمای برگشت (دمای محیط)، تغییر خاصی در سختی نمونه دیده نشد.

۴-ساختار مورفولوژیکی نمونه ها قبل و بعد از آزمون خوردگی

ساختار مورفولوژیکی نمونه های تهیه شده قبل و بعد از آزمون خوردگی توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. میکروسکوپ نوری مورد استفاده در این تحقیق که دارای بزرگ نمایی ۵۰ تا ۱۰۰۰ برابرمی باشد با مارک Litze ساخت کشور آلمان بوده و با استاندارد ISO 4964 کار می کند که در این آزمون بزرگ نمایی ۱۰۰۰ برابر برای بررسی بهتر انتخاب شد. از میکروسکوب نوری جهت بررسی ریز ساختار قطعات استفاده می شود. مکانیزم شناسایی فازها بر اساس پستی و بلندی هاست به طوری که نقاط تیره و روشن از چشمی دستگاه قابل مشاهده می باشد. همچنین محل های خورده شده به طور کامل بعد از آزمون خوردگی قابل شناسایی می باشد(شکل های۸و۹).



شکل۸- بررسی میکروسکوپی نمونه های پوشش داده شده قبل از آزمون خوردگی: الف)داکرومت ب)گالوانیزه گرم ج)گالوانیزه سرد



شکل۹- بررسی میکروسکوپی نمونه های پوشش داده شده پس از آزمون خوردگی: الف)داکرومت ب)گالوانیزه گرم ج)گالوانیزه سرد

در مقایسه میکروسکوپی سطحی نمونه های قبل و بعد از آزمون سالت اسپری مشاهده گردید در پوشش داکرومت میزان زنگ سفید پس از آزمون، بسیار پایین و ناحیه ای می باشد. زنگ زدگی کاملا" سطحی و از نوع سفید بوده و ابری از نمک روی قطعه را پوشانده است. در گالوانیزه گرم مقدار زنگ زدگی سفید نسبت به داکرومت افزایش یافته ولی باز ناحیه ای بوده و مقداری از ابر نمکی سطح قطعه را پوشانده است. ولی در گالوانیزه سرد خوردگی و زنگ قرمز علاوه بر زنگ سفید، تمام سطح قطعه را فراگرفته و عمق خوردگی کاملا" به چشم می خورد.

نتیجه‌گیری

از کل مطالب ارائه شده می توان نتیجه گیری نمود علی رغم سرمایه گذاری بیشتر جهت خرید و راه اندازی خط داکرومت و نیز عملیات پوشش دهی گران قیمت،از لحاظ علمی، فنی و تجربی این پوشش با فاصله زیاد نسبت به سایر روش های پوشش کاری از جمله گالوانیزه گرم و سرد، خواسته های استاندارد را از لحاظ مقاومت در مقابل خوردگی، ثابت بودن سختی و ... تامین می نماید.

منابع

[1] Koh E., Kim N., Polyurethane Microcapsules for Self-Healing Paint Coatings, RSC Advances., 4, 16214- 16223, 2014.

[۲] قربانی، محمد؛ پوشش دادن فلزات(1) ، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف ، تهران ،۱۳۹۰

[۳] لاری،محمد؛ پوشش های متالورژیکی ؛ ۱۳۹۰ ،تهران، انتشارات دانش پویان جوان ، تهران ، ۱۳۹۰

[4] Brahimi , s Qualification of DACROMET for use with ASTM A490 high Strength Structural bolts.

[۵] گلعذار، محمد علی؛ اصول و کاربرد عملیات حرارتی فولادها و چدن ها، اصفهان، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان

Investigate and characterize corrosion resistance of dacromet and galvanized coatings (hot and cold) under salt spray

Yahya Jamal Sadeghi [a*], Mahnaz Ranjbar [b]

a.Iran Tractor Manufacturing Company, Chemistry and Materials Laboratory
b. Department of chemistry, Tabriz Payame Noor University

Abstract:

In this research, we investigated corrosion resistance of dacromet and galvanized coatings (hot and cold) under different tests such as salt spray, indentation hardness, and so on. The results of different tests show that dacromet coating has high corrosion resistance compared to other coatings, while hardness variations were not observed. Also, the results showed that in many cases, dacromet coating could be a suitable alternative for galvanized coatings.

Keywords: coating, dacromet, galvanized, corrosion, salt spray

*Corresponding author: www.ysadegi@gmail.com

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

بررسی طیف های اپتیکی نانولوله کربنی $C_{81}H_{19}N$ با استفاده از تقریب‌های GGA و mBJ

رضا کارگر قریه صفا*،حسین‌اصغر رهنمای علی‌آباد

دانشکده فیزیک دانشگاه حکیم سبزواری ، سبزوار

چکیده

در این مقاله خواص اپتیکی ترکیب $C_{81}H_{19}N$ از جمله سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب شکست، ضریب خاموشی و تابع اتلاف انرژی مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافتهٔ خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی با تقریب GGA و mBJ و با استفاده از نرم افزار Wien2k صورت گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که خواص اپتیکی این ترکیب در راستاهای مختلف متفاوت بوده و خاصیت چند ضریب شکستی دارد.

واژه های کلیدی: *نانولوله ، خواص اپتیکی ، تابع دی الکتریک ، ضریب شکست، ضریب خاموشی ، نظریهٔ تابعی چگالی*

مقدمه

از میان انبوهی از مواد نانو متری که هر کدام توان بالایی به منظور استفاده در سیستم های میکرو-نانو دارند،نانولوله های کربنی از اهمیت و جایگاه ویژه ای برخوردارند. خواص جالب توجه نانولوله های کربنی از قبیل رسانندگی بالا،استحکام مکانیکی، چگالی کم و پایداری بالا سبب شده است که در سال های اخیر مورد توجه فراوان پژوهشگران قرار بگیرند. بسیاری از خواص نانولوله های کربنی به طبیعت پیوند های بین اتم های کربن مربوط است. این مواد دارای خواص الکتریکی، اپتیکی، مکانیکی و حرارتی جالب توجه و منحصر به فردی بوده و بدین جهت کاربرد گسترده ای در تمامی ابعاد زندگی پیدا کرده اند [۱و۲].

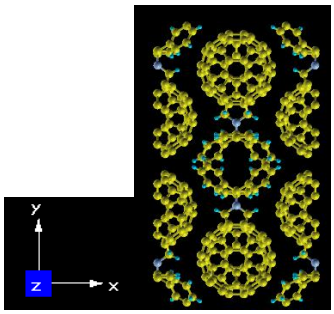
بخش تجربی

محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی (DFT)[۳] و روش امواج تخت بهبود یافتهٔ خطی با پتانسیل کامل(FP-LAPW) [۴] و با استفاده از کد محاسباتی Wien2k بررسی شده است [۵]. ثابت های شبکه پس از بهینه سازی بر حسب آنگستروم مقادیر a=15.4989 ، b=27.5680 و c=9.7850 و همچنین زوایای بین شبکه α=β=γ=90 در نظر گرفته شده است که نشان دهنده این است که این ترکیب در ساختار بلوری ارتورومبیک است شکل 1. $R_{MT}K_{max}$ که میزان ماتریس همگرایی را مشخص میکند برابر با 3 و تعداد نقاط فضای k برای انتگرال گیری در منطقهٔ اول بریلوئن ۴۰۰ نقطه در نظر گرفته شده است. انرژی جدایی ۶- ریدبرگ را برای

* نویسنده مسئول: Rezakggs@gmail.com

جداسازی حالتهای ظرفیت از حالتهای مغزه مبنا قرار دادیم. در این محاسبات با در نظرگرفتن فاصله نزدیکترین همسایه ها در ساختار بلور و به دست آوردن حداقل نشت بار از کره های مافین تین، شعاع کره مافین تین برای اتم های C ، H و N برحسب بور به ترتیب برابر با ۱.۱۴ ، ۰.۶۱ و ۱.۴ در نظر گرفته شده اند.

به دلیل اینکه پارامترهای شبکه در ساختار بلوری ارتورومبیک ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در راستاهای مختلف متفاوت است، بنابراین از نظر اپتیکی این ترکیب ناهمسانگرد بوده و خواص آن در سه راستای x , y , z در دو تقریب GGA و mBJ بررسی شده است.



شکل۱-نانولوله کربنی $C_{81}H_{19}N$ در ساختار بلوری ارتورومبیک

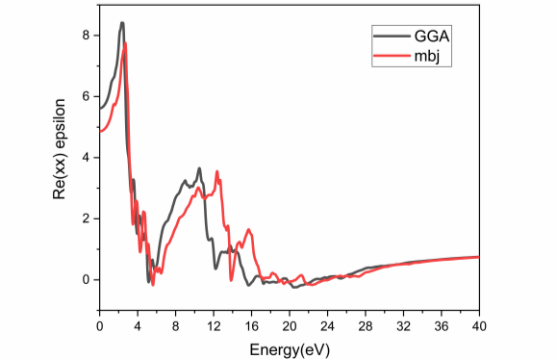
نتایج و بحث

تابع دی الکتریک

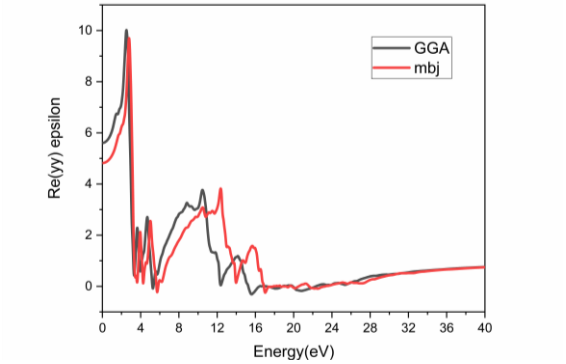
یکی از مهمترین کمیت های اپتیکی، تابع دی الکتریک مختلط است که توصیف گر خواص نوری یک ترکیب است و به صورت معادلهٔ زیر بیان میشود.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \qquad (1)$$

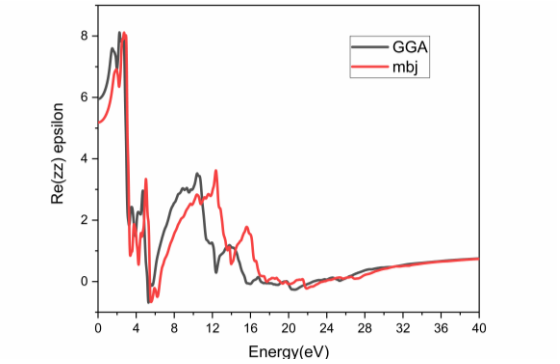
این تابع، دارای دو سهم گذار بین نواری و درون نواری میباشد. از گذارهای بین نواری غیرمستقیم که سهم کوچکی در خواص نوری مواد دارند و دربرگیرندهٔ پراکندگی های فونونی (جذب و گسیل) میباشد، صرف نظر میکنیم[۶و۷] و سهم موهومی تابع دی الکتریک را با در نظر گرفتن همهٔ گذارهای ممکن از حالت های اشغال شده به اشغال نشده در سهم درون نواری محاسبه میشود با داشتن تغییرات سهم موهومی، براساس تبدیلات کرامرزکرونیک[۸] میتوانیم تغییرات سهم حقیقی را - بدست آورد.



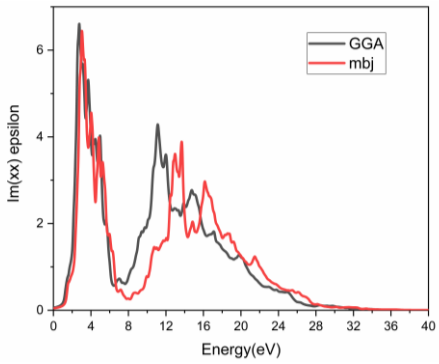
شکل۲الف-سهم حقیقی تابع دی الکتریک ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در جهت x



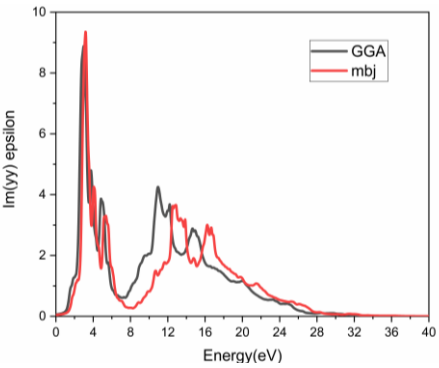
شکل۲ب-سهم حقیقی تابع دی الکتریک ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در جهت y



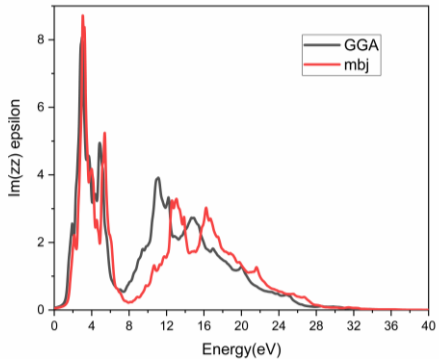
شکل۲ج-سهم حقیقی تابع دی الکتریک ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در جهت z



شکل۳الف-سهم موهومی تابع دی الکتریک ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در جهت x



شکل۳ب-سهم موهومی تابع دی الکتریک ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در جهت y



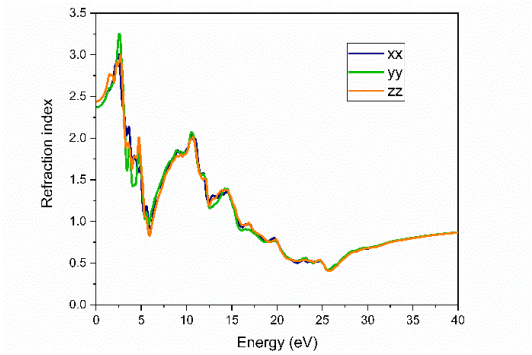
شکل۳ج-سهم موهومی تابع دی الکتریک ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در جهت z

از سهم حقیقی تابع دی الکتریک، مقدار دی الکتریک استاتیک که مقدار تابع دی الکتریک در انرژی صفر است، به دست میاید. با توجه به شکل های ۲ مشاهده میشود که ثابت دی الکتریک استاتیک در جهت x ، y ، z با اعمال تقریب GGA به ترتیب ۵.۶۱ ، ۵.۶۰ و ۵.۹۵ به دست آمده است. که این ثابت دی الکتریک با اعمال تقریب mBJ به ترتیب ۴.۱۹ ، ۴.۱۷ و ۴.۵۲ است. همانطور که در شکل های ۳ مشاهده می شود مقدار موهومی تابع دی الکتریک در جهت x ، y ، z با اعمال تقریب GGA به ترتیب تا مقادیر ۱.۱ ، ۱.۲ ، ۱.۱۵ الکترون ولت و با اعمال تقریب mBJ به ترتیب تا ۱.۳ ، ۱.۵ ، ۱.۴ به صورت آرام است بدان معناست که در این ناحیه صرفاً گذارهای درون نواری رخ دهد. اما بعد از این انرژی این سهم ناگهانی زیاد میشود که بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای بین نواری اتفاق میافتد.

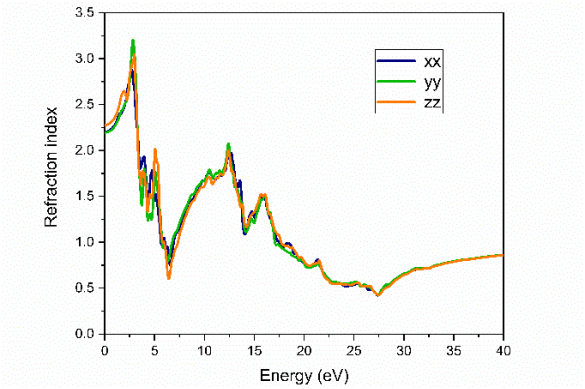
در قسمت موهومی تابع دی الکتریک چندین قله مشاهده میشود.این قله ها بیانگر گذارهای اپتیکی مجاز بین نوارهای اشغال شده ظرفیت و حالتهای خالی نوار رسانش اند که کاملا بر روی شکل نمایان هستند. از نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک میتوان گاف اپتیکی ماده را تشخیص داد که گاف اپتیکی با اعمال تقریب mBJ کمی بیشتر از تقریب GGA است.

ضریب شکست و ضریب خاموشی

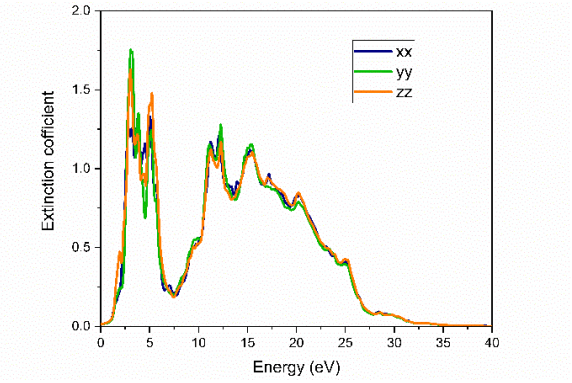
ضریب شکست کمیتی است بدون بعد که نشان دهنده ی آن است که سرعت نور در آن نسبت به خلا چه مقدار است، ضریب خاموشی برای یک ماده نیز سنجشی از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد موج الکترومغناطیس به آسانی از آن عبور میکند.



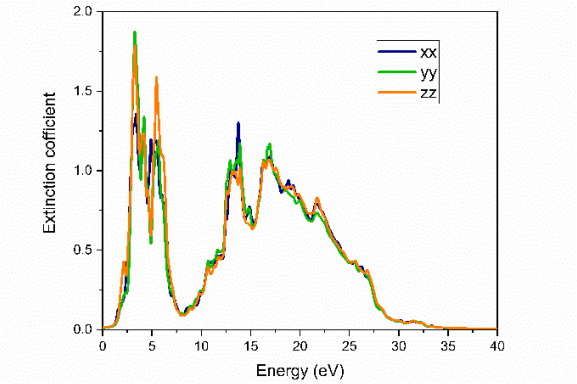
شکل ٤الف-ضریب شکست ترکیب $C_{81}H_{19}N$ با تقریب GGA در سه جهت



شکل ٤ب-ضریب شکست ترکیب $C_{81}H_{19}N$ با تقریب mBJ در سه جهت



شکل ۵الف-ضریب خاموشی ترکیب $C_{81}H_{19}N$ با تقریب GGA در جهت سه جهت



شکل ۵ب-ضریب خاموشی ترکیب $C_{81}H_{19}N$ با تقریب mBJ در جهت سه جهت

با نگاه به نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی میتوان به تشابه آنها با نتایج حاصل از تابع دی الکتریک پی برد. مشاهده میشود که ضریب شکست رفتاری مشابه با بخش حقیقی تابع دی الکتریک، و ضریب خاموشی رفتاری مشابه با بخش موهومی تابع دی الکتریک دارد.جذر سهم حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست میشود، با توجه به شکل های 2 در تقریب GGA محور عمودی به ترتیب در سه راستای نقاط ۵.۶۱ ، ۵.۶۰ و ۵.۹۵ قطع شده است که شکل ۴الف مربوط به ضریب شکست به ترتیب جذر این اعداد یعنی ۲.۳، ۲.۳۷ ، ۲.۴۴ را نشان میدهد و با توجه به شکل های ۲ب در تقریب mBJ محور عمودی به ترتیب در نقاط ۴.۱۹ ، ۴.۱۷ و ۴.۵۲ قطع شده است که شکل ۴ب مربوط به ضریب شکست به ترتیب جذر این اعداد یعنی 2.04، ۲.۰۴، ۲.۱۲ را نشان میدهد.

بیشترین مقدار ضریب شکست با توجه به شکل های ۴:

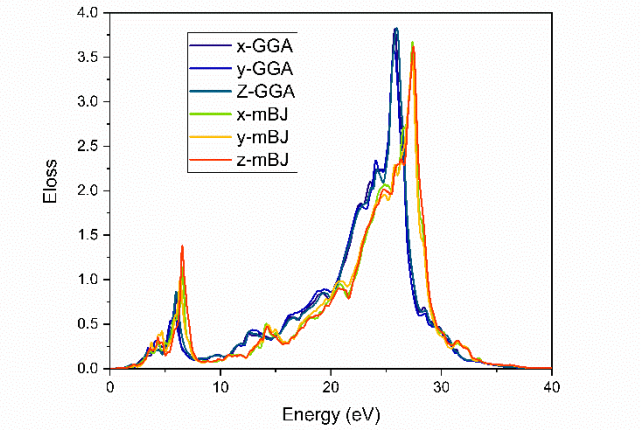
-----	x	y	Z
GGA	۲/۴۹	۲/۵۷	۲/۷
mbj	۲/۷۳	۲/۸۴	۲/۹۵

جدول ۱

هرچه مقدار ضریب خاموشی کمتر باشد، عبور امواج الکترومغناطیسی از بلور آسانتر پیشبینی میشود.با توجه به شکل های ۵ هرچه انرژی اوایل بیشتر میشود ضریب خاموشی هم بیشتر میشود. ضریب خاموشی در تقریب GGA و mBJ در رنج انرژی های پایین رفتاریی مشابه ای دارند. مطابق شکل ۵الف در تقریب GGA کمترین ضریب خاموشی در راستای x ، y ، z به ترتیب در انرژی های 7.68eV ، 7.46eV ، 7.46eV ومطابق شکل ۵ب در تقریب mbj کمترین ضریب خاموشی در راستای x ، y ، z به ترتیب در انرژی های 8.17eV ، 8.28eV و 8.28eV است و در ادامه در رنج های انرژی بالا نیز ضریب خاموشی روند نزولی پیدا میکند.

تابع اتلاف

برای انرژی های متوسط اتلاف انرژی عمدتا مربوط به برانگیختگی های تک الکترونی و تحریک دسته جمعی الکترون ها میباشد. نوسان های دسته جمعی الکترون ها را پلاسما و کوانتوم نوسان پلاسما را پلاسمون میکویند. بنابر مکانیک کوانتومی نوسان پلاسما فقط با واحدهای کوانتیده انرژی اتفاق می افتد. در نتیجه پلاسمون ها را میتوان به صورت قله های متوالی در طیف اتلاف انرژی الکترون مشاهده کرد. با توجه به شکل ۵الف در تقریب GGA قله پلاسمونی برای نانولوله کربنی $C_{81}H_{19}N$ در راستای x و y در انرژی 25.7eV ودر راستای z در انرژی 26eV رخ داده است و در تقریب mBJ قله پلاسمونی در هر سه جهت x ، y ، z در انرژی 27.4eV رخ داده است که بیان کننده وجود یکی از فرکانس های تحریک پلاسمونی یا حرکت تجمعی الکترون ها از پایین تراز فرمی به بالای تراز فرمی در این انرژی و یا طول موج معادل آن است.



شکل۵:تابع اتلاف انرژی ترکیب $C_{81}H_{19}N$ در دو تقریب GGA و mBJ

نتیجه‌گیری

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافتهٔ خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی با تقریبهای GGA و mBJ و با استفاده از نرم افزار Wien2k صورت گرفته است. ثابت دی الکتریک استاتیک در جهت x ، y ، z با اعمال تقریب GGA به ترتیب ۵.۶۱ ، ۵.۶۰ و ۵.۹۵ به دست آمده است که این ثابت دی الکتریک با اعمال تقریب mBJ به ترتیب ۴.۱۹ ، ۴.۱۷ و ۴.۵۲ است. نتایج ضریب شکست و ضریب خاموشی به دست آمده با نتایج تابع دی الکتریک هم خوانی دارد.مقادیر انرژی پلاسمون این ترکیب در تقریب GGA در راستای x و y ، 25.7eV ودر راستای z ، 26eV همچنین در تقریب mBJ در هر سه جهت برابر با 27.4Ev است.

مـراجع

[1] I. V. Stankevich, M. V. Nnikerov, and D. A. Bochvar, Russ. Chem. Rev.,53,640,(1984).

[2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S.C.O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Nature,318, 162, (1985).

[3] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-Method: a step-by-step Introduction", Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium 2002.

[4] J. C. Slater, " Wave Function in periodic potential ", Phys.Rev. Vol. 57, pp.846, 1973.

[5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz," WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Karlheinz Schwarz, Techn. Universit€at Wien, Vienna, Austria, 2013.

[6] J. S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.

[7] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, "Electrodynamic in Continuous Media, Pergamon ", press, Oxford, 1960.

[۸] H. A. Kramers, Collected, "Science Papers", North Holland, Amsterdam,1956.

Investigation of optical spectra of carbon nanotube $C_{81}H_{19}N$ by using GGA and mBJ approximations

Reza Kargar gharihe safa*, Hossein Asghar Rahnamaye Aliabad

Department of Physics, University of Hakim Sabzevari, Sabzevar

Abstract*:*

In this paper optical properties in tetragonal phase of C81H19N such as real and imaginary part of dielectric function, refractive index, extinction index, electron energy loss Spectroscopy (EELS). were studied by using full potential–linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework density functional theory (DFT) with the different approximations such as GGA and mbj by Wien2k Package. The results show that the optical properties of this compound are different in all directions and has multi Refractive index properties.

Keywords: nanotube,Optical; properties,dielectric; function,refractive; index,extinction; index,density functional theory

*Corresponding author: Rezakggs@gmail.com

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

مطالعه خواص اپتیکی ۴– برمو– ۳ - کلروفنول و ۳ – کلرو - ۴ – یدوفنول با استفاده از نظریه تابع چگالی

رضا گلستانی[۱*]، بهنام مهدوی[۱]؛ علی‌اصغر رهنمای علی‌آباد[۲]

۱-ایران سبزوار شهرک توحید دانشگاه حکیم سبزواری دانشکده علوم گروه شیمی

۲-ایران سبزوار شهرک توحید دانشگاه حکیم سبزواری دانشکده علوم گروه فیزیک

چکیده

در این مقاله خواص اپتیکی دو ترکیب ۴- برمو- ۳ – کلروفنول C_6H_4ClBrO و ۳ - کلرو – ۴ – یدوفنول C_6H_4ClIO از جمله سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست، ضریب خاموشی، تابع اتلاف انرژی و ضریب بازتاب مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب GGA و با استفاده از نرم‌افزار Wien2k صورت گرفته است

واژه های کلیدی: *۴- برمو- ۳ – کلروفنول و ۴- کلرو – ۳- یدوفنول ، خواص نوری ، خواص الکترونی، تابع چگالی.*

مقدمه

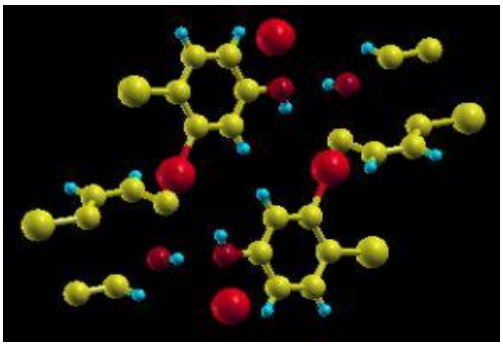
فنول ها و مشتقات هالوژنی شده آنها مانند کلروفنول ها و برموفنول ها و بروموکلروفنول ها (BCPs) استفاده فراوان در برنامه های کاربردی صنعتی و کشاورزی می شوند. BCPs به عنوان مواد اولیه و واسطه برای بسیاری از محصولات شیمیایی، به ویژه علف کش ها، قارچ ها، مواد نگهدارنده چوب عمل می کنند [۱-۳]در سال های اخیر، فنول و مشتقات آن، به دلیل اهمیت آنها در صنعت و محیط زیست مکرر موضوع کارهای تجربی و نظری بوده است[۴.]هدف ما در این پژوهش بررسی خواص دو مورد از مشتقات فنول در چارچوب نظریه تابع چگالی (DFT) و با استفاده از تقریب GGA می باشد. برای این منظور ابتدا توضیح مختصری از این نظریه بیان می کنیم: در سال های اخیر، نظریه تابع چگالی (DFT) و نسخه وابسته به زمان آن (TDDFT) که معمولا برای مطالعه حالت های برانگیخته الکترونیکی مورد استفاده قرار می گیرد، مسلما محبوب ترین و متداول ترین روش های شیمی محاسباتی برای مطالعه خواص حالت های پایه و برانگیخته سیستم های مولکولی نسبتا بزرگ که عملا غیر قابل دسترس هستند[۵].

روش انجام محاسبات

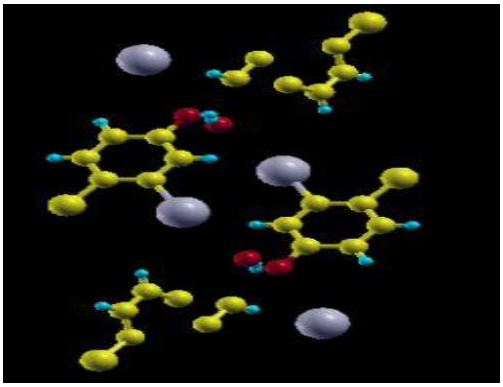
در مطالعات نظری حاضر خواص اپتیکی و الکترونیکی با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) و روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل(FP-LAPW) و با استفاده از کدهای محاسباتی Wien2k بررسی شده است.ثابت های شبکه را پس بهینه سازی بر حسب آنگستروم برای ترکیب C_6H_4ClBrO

*نویسنده مسئول : rezagolestani12762@gmail.com

مقادیر a= ۲۱/۶۵۰۵۹۲ و b=۷/۷۶۹۲۳۱ و c=۲۸/۷۸۶۱۹۸ و مقادیر زاویه‌ها نیز α=۹۰/۰۰ و β=۱۰۸/۹۰ و γ =۹۰/۰۰ برای ترکیب C_6H_4ClIO a= ۲۱/۲۰۶۵۰۷ و b=۸/۰۵۵۹۰۳ و c=۲۹/۸۷۶۵۷۰ ومقادیر زاویه‌ها نیز α =۹۰/۰۰ و β =۱۰۶/۹۳ و γ =۹۰/۰۰ در نظر گرفتیم که براساس مقادیر بالا در شکل (۱) ساختار دو ترکیب مورد بررسی نشان داده شده است. RKmax که میزان ماتریس همگرایی را مشخص می‌کند به دلیل وجود اتم هیدروژن در ترکیب ها برابر با ۳ و تعداد نقاط فضای k برای انتگرال‌گیری در منطقه اول بریلوئن ۱۰۰ نقطه در نظر گرفتیم. انرژی جدایی ۶-ریدبرگ را برای جداسازی حالت های ظرفیت از حالت‌های مغزه مبنا قرار دادیم. محاسبات را با تقریب GGA انجام دادیم. میزان U اعمال شده در محاسبات ۶ الکترون ولت بوده است. و در انتها با تعیین مبنای همگرایی ۰/۰۰۰۱ برای انرژی به انجام محاسبات خودسازگار پرداخته شد. به دلیل اینکه C_6H_4ClIO و C_6H_4ClBrO در راستاهای مختلف نسبت به خواص اپتیکی رفتار همسانگرد از خود نشان می‌دهد فقط راستای x بررسی شده است.



شکل ۱الف: ساختار ترکیب C_6H_4ClBrO



شکل ۱ب: ساختار ترکیب C_6H_4ClIO

نتایج و بحث

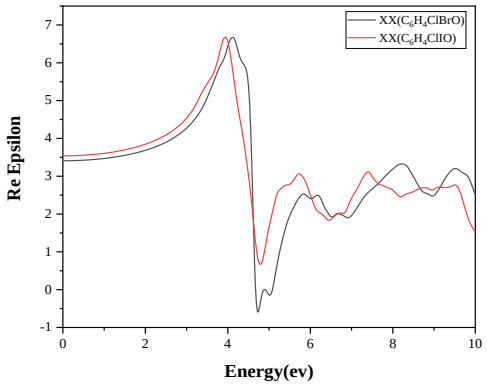
۳-۱-تابع دی الکتریک

طیف اپتیکی منبع وسیعی از اطلاعات را برای مطالعهٔ ساختار نواری، خواص الکترونی، برانگیختگی‌ها و نوسانات شبکه در اختیار ما قرار می‌دهد. یکی از مهمترین کمیت‌های اپتیکی، تابع دی‌الکتریک مختلط است که توصیف‌گر خواص نوری یک ترکیب است و به صورت معادلهٔ رو به رو بیان میشود. (۱)

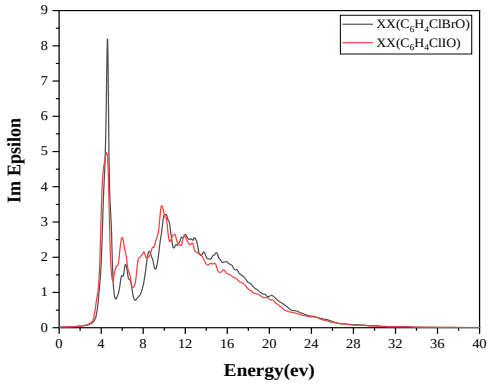
$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم درون نواری و بین نواری است، از گذارهای بین‌نواری غیر مستقیم که سهم کوچکی در خواص نوری مواد دارند و در برگیرندهٔ پراکندگی فونونی می-باشند صرف‌نظر می‌کنیم. سهم حقیقی و موهومی تابع دی-الکتریک برای دو ترکیب در شکل (۲) نشان داده شده است. از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک، مقدار دی‌الکتریک استاتیک که مقدار تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر است، به‌دست می-آید. در شکل (۱الف) مشاهده می‌شود که ثابت دی‌الکتریک برای ترکیب C_6H_4ClBrO برابر ۳/۴ و برای ترکیب C_6H_4ClIO برابر ۳/۶ است. تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم گذار بین نواری و درون نواری می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۲ ب) مشاهده می‌شود مقدار موهومی تابع دی‌الکتریک برای هر دو ترکیب تا مقادیر حدود ۳/۵ به صورت آرام است که این بدان معناست که در این

ناحیه صرفاً گذارهای درون‌نواری رخ داده است. اما بعد از این انرژی این سهم ناگهانی زیاد می‌شود که بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای بین نواری اتفاق می‌افتد که این تغییر ناگهانی در ترکیب C_6H_4ClBrO بسیار بیشتر از ترکیب C_6H_4ClIO است. از نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک میتوان گاف اپتیکی ماده را تشخیص داد که با توجه به شکل گاف اپتیکی برای دو ترکیب تقریباً یکسان است.



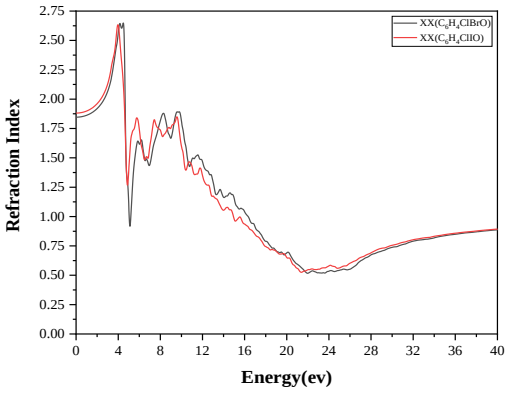
شکل۲ الف: سهم حقیقی تابع دی الکتریک C_6H_4ClBrO و C_6H_4ClIO



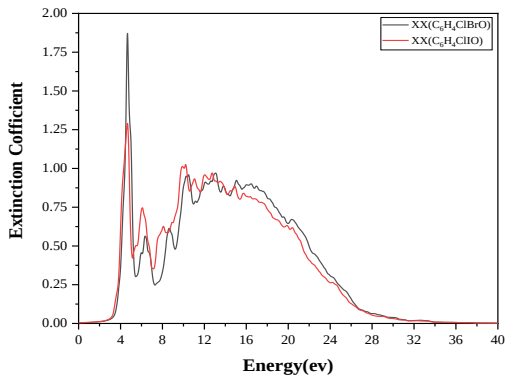
شکل۲ ب: سهم موهومی تابع دی الکتریک C_6H_4ClBrO و C_6H_4ClIO

۳-۲- ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست پارامتر فیزیکی مهمی است که وابسته به اثر متقابل میکروسکوپیک اتمی می‌باشد، ضریب خاموشی برای یک ماده نیز سنجشی از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد موج الکترومغناطیس به آسانی از آن عبور می‌کند. نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی برای دو ترکیب در شکل (۳) نشان داده شده است.



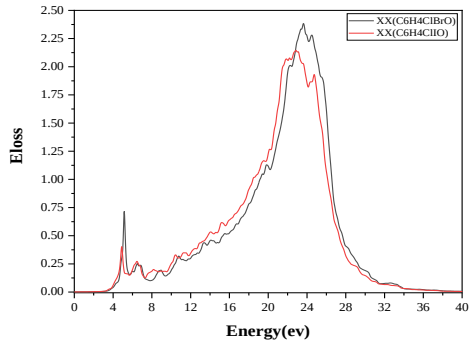
شکل۳ الف: ضریب شکست C_6H_4ClBrO و C_6H_4ClIO



شکل۳ ب: ضریب خاموشی C_6H_4ClBrO و C_6H_4ClIO

با نگاه به نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی می‌توان به تشابه آنها با نتایج حاصل از تابع دی‌الکتریک پی برد. مشاهده می‌شود که ضریب شکست رفتاری مشابه با بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک، و ضریب خاموشی رفتاری مشابه با

بخش موهومی تابع دی‌الکتریک دارد. جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست می‌شود، با توجه به شکل (۳الف) محور عمودی برای دو ترکیب تقریبا در نقطه ۱/۹ قطع شده است و جدر این عدد ضریب شکست را برای دو ترکیب نشان می‌دهد با توجه به شکل ضریب شکست برای ترکیب C_6H_4ClBrO در بازه ۰تا۴/۷ الکترون‌ولت و برای ترکیب C_6H_4ClIO در بازه ۰تا۴ الکترون‌ولت بیشترین مقدار ممکن می‌باشد. هرچه مقدار ضریب خاموشی کمتر باشد، عبور امواج الکترومغناطیسی از بلور آسان‌تر پیش‌بینی می‌شود. با توجه شکل (۳ب) می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب C_6H_4ClIO از ترکیب C_6H_4ClBrO ضریب خاموشی کمتری دارد.



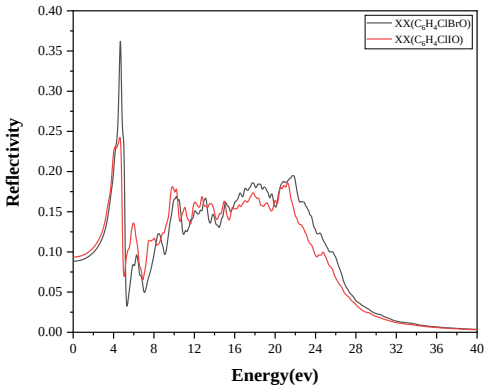
۳-۳- تابع اتلاف انرژی

اسپکتروسکوپی اتلاف انرژی الکترون روش قدرتمندی در تجزیه و تحلیل حالت‌های اشغال شده در بالای تراز فرمی یا تفکیک جزئی است .در این طیف در انرژی‌های متوسط اتلاف انرژی مربوط به برانگیختگی‌های تک الکترونی و تحریک دسته جمعی الکترون‌ها (پلاسمون‌ها) می‌باشد. با توجه به شکل(۴) اتلاف انرژی در دو ترکیب از حدود ۴ الکترون‌ولت شروع شده ودر حدود ۲۳/۲ الکترون‌ولت به بیشترین مقدار خود رسیده است. همچنین دو ترکیب در انرژی حدود ۵ الکترون‌ولت دارای اتلاف انرژی زیادی هستند. . اما همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود این اتلاف انرژی در ترکیب C_6H_4ClBrO بیشتر از ترکیب C_6H_4ClIO می‌باشد. شاخص‌ترین قله در تابع اتلاف انرژی الکترون به عنوان قلهٔ پلاسمونی شناخته می‌شود که بیان-گر برانگیختگی جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است. انرژی پلاسمون حجمی در این دو ترکیب ۲۳/۲ الکترون‌ولت است.

شکل٤ : تابع اتلاف انرژی C_6H_4ClBrO و C_6H_4ClIO

۳-۴- ضریب بازتاب

ضریب بازتاب مشخص کنندهٔ دامنه یا شدت موج بازتابیده نسبت به موج پیشامد است. با توجه به شکل (۵) ضریب بازتاب در انرژی ۴/۷ الکترون‌ولت برای هر دو ترکیب دارای بیشترین مقدار می باشد. اما همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود ضریب بازتاب در ترکیب C_6H_4ClBrO بیشتر از ترکیب C_6H_4ClIO می‌باشد.



شکل۵ : ضریب بازتاب C_6H_4ClBrO و C_6H_4ClIO

نتیجه‌گیری

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل(FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابع چگالی با تقریب GGA و با استفاده از نرم‌افزار Wien2k صورت گرفته است. ضریب دی الکتریک برای C_6H_4ClBrO ۳/۴ و برای C_6H_4ClIO ۳/۶ به دست آمده است. ضریب شکست برای ترکیب C_6H_4ClBrO در بازه ۰تا۴/۷ الکترون‌ولت و برای ترکیب C_6H_4ClIO در بازه ۰تا۴ الکترون‌ولت بیشترین مقدار ممکن بدست آمد. همچنین C_6H_4ClBrO دارای اتلاف انرژی و ضریب بازتاب بالاتری نسبت به C_6H_4ClIO می باشد.

منابع

[1] B alasundram, N.; Sundram, K.; Samman, S. Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chem*. 2006 ،**99**: 191–203.
[2] Felton, L. C.; McLaughlin, C. B. Some highly halogenated phenolic ethers as fungistatic compounds. *J. Org. Chem*., 1947، **12:** 298–302.
[3] Armenante, P. M. Anaerobic–aerobic treatment of halogenated phenolic compounds. *Water Res*.1999، **33:** 681–692.
[4] S. Jeyavijayan ,J. Senthil Kumar. Structural, vibrational spectroscopic studies and quantum chemical calculations of 4-fluoro-3-methylphenol. *Der Chemica Sinica* .2016 ،**7(2)**: 42-52.
[5] Zahariev, Federico, Sarom Sok Leang, and Mark S. Gordon. "Functional derivatives of meta-generalized gradient approximation (meta-GGA) type exchange-correlation density functionals." *The Journal of chemical physics*. 2013، 138, no. **24 :** 244108.

Density Functional Theory (DFT) Study on the Optical Properties of 4-bromo-3-chlorophenol and 4-chloro-3-idophenol

Reza Golestani[a*] ؛ Behnam Mahdavi[a]؛ Ali Asghar Rahnama Ali abad[b]

[a] *Department of Chemistry،Faculty of Sciences Hakim Sabzevari University, Towhid Town, Sabzevar*

[b] *Department of physics،Faculty of Sciences Hakim Sabzevari University, Towhid Town, Sabzevar*

Abstract*:*

In this paper optical properties of 4-bromo-3-chlorophenol and 4-chloro-3-idophenol such as real and imaginary part of dielectric function, refractive index, extinction index, electron energy loss Spectroscopy (EELS), reflectivity index. were studied by using full potential–linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework density functional theory (DFT) with the GGA approximation by Wien2k Package.

Keywords: 4-bromo-3-chlorophenol and 4-chloro-3-idophenol., Optical properties, Electronic properties, Density Functional

*corresponding author: rezagolestani12762@gmail.com

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

بررسی خواص پیزوالکتریک کامپوزیت کوپلیمر اتیلن–وینیل استات و PZT

محمدخلیل پوش[۱]، مسعود فرونچی[*۱]، سوسن دادبین[۲]

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران
۲- دانشیار، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم وفنون هسته‌ای، تهران

چکیده

امروزه مواد پیزوالکتریک بعنوان مواد هوشمند در محدوده وسیعی از کاربردها شامل پزشکی، طراحی مبدل‌ها، تولید انرژی سبز، طراحی محرک‌ها و سنسورها، نقش کلیدی را ایفا می‌کنند. با این حال با مشکلاتی همچون چگالی زیاد و دمای فرایندی بالا روبرو هستند. از این رو، در این پژوهش، با استفاده از روش ریخته گری محلولی کامپوزیت‌های PZT/EVA در کسرهای وزنی مختلف از PZT برای رفع این معایب، شکل داده شده‌اند. مشخصات نمونه‌ها با استفاده از SEM ، d_{33} متر و امپدانس آنالا یزر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به منظور پراکنده سازی ذرات PZT از همزن مافوق صوت استفاده شدکه در نهایت کامپوزیتی بدون ته نشینی ذرات سرامیک به دست آمد. تصاویر SEM کامپوزیت پراکندگی یکنواخت ذرات PZT در زمینه EVA نشان می‌دهند. اندازه گیری‌های ضریب بار پیزوالکتریک و همچنین ظرفیت خازنی کامپوزیت ساخته شده، نشان داد که افزایش درصد وزنی PZT، به ترتیب منجر به افزایش مقدار d_{33} و ثابت دی الکتریک نسبی کامپوزیت می‌شود. از طرفی، مقدار ضریب ولتاژ پیزوالکتریک (g_{33}) و مقدار ضریب شایستگی (FOM) در کسر وزنی های مختلف PZT بدست آمد.

واژه های کلیدی: *کامپوزیت پیزوالکتریک-پلیمر، پیزوالکتریک، PZT، EVA.*

مقدمه

مواد پیزوالکتریک تیتانات زیرکونات سرب (PZT) دارای ثوابت دی الکتریک و پیزوالکتریکی فوق العاده هستند و برای محرک‌ها، مبدل‌ها، استخراج انرژی (energy harvesting) و غیره استفاده می‌شوند. با این حال، آنها معمولا تحت فشار قوی و نیروی اعمال شده به راحتی می‌شکنند، که منجر به محدودیت-های متعددی برای کاربرد در محیط‌های انعطاف پذیر و تجهیزات الکترونیکی سازگار با محیط زیست می‌شود [۲و۱]. به منظور رفع این محدودیت‌ها، کامپوزیت‌های پلیمر-پیزوالکتریک (پلیمر به عنوان فاز ماتریکس و ذرات سرامیکی پیزوالکتریک به عنوان فاز پراکنده یا تقویت کننده) استفاده می-شوند. این فاز پلیمری منجر به افزایش قدرت مکانیکی و انعطاف پذیری و همچنین کاهش چگالی می‌شود[۴و۳].

نویسنده مسئول: frounchi@sharif.edu

اخیرا محققین به مطالعه پلیمرهای مختلف، جهت ساخت کامپوزیت‌های پلیمر-پیزوالکتریک پرداخته‌اند، که هر یک از آن‌ها ویژگی‌های منحصر به فرد خود را نشان می‌دهد. عمده این مطالعات، برروی ساخت کامپوزیتی از پلی ونیل دی فلوراید (PVDF) و PZT به روش‌های مختلف بوده است [۵-۹]. علاوه بر این، پلیمرهای دیگری نیز از جمله پلی ونیل کلراید(PVC)، کوپلیمر ونیل دی فلوراید- تری فلوئورو اتیلن(P(VDF-TrFE)، رزین اپوکسی، رزین پلی استر، پلی دی متیل سیلوکسان و پلی یورتان، بکار برده شده‌اند[۹-۱۳].

کوپلیمر اتیلن وینیل استات، پلیمری ذاتا رندوم و با نواحی آمورف و کریستالی است. در حقیقت این ماده از دو بخش تشکیل شده است. یکی ناحیه سخت و نیمه کریستالی پلی اتیلنی و دیگری ناحیه نرم، منعطف، قطبی و آمورف وینیل استات. دمای ذوب و دمای تخریب این ماده به ترتیب در حدود ۷۵ و ۲۳۰ درجه سانتی گراد می‌باشد. این ماده محصولات انعطاف پذیری را تولید کرده و با بسیاری از پلیمرها و افزودنی‌ها سازگار می‌باشد. چرا که دارای گروه‌های قطبی وینیلی و گروه غیر قطبی اتیلنی می‌باشد. همچنین فرایندپذیری آسانی داشته و جاذبه سطحی خوبی با سطوح مختلف (قطبی و غیر قطبی) برقرار می-کند[۱۶-۱۴]. هدف از انجام این پژوهش ریخته گری محلولی کامپوزیت‌های PZT - EVA28% و بررسی تأثیر پراکندگی دانه‌های PZT و بدست آوردن روند تغییرات خواص دی - الکتریکی و پیزوالکتریکی هنگام تغییر کسر وزنی PZT و بررسی تاثیر شبکه‌ای شدن کامپوزیت‌ها با اشعه گاما در بهبود خواص، است.

بخش تجربی

مواد اولیه بکاررفته در این پژوهش عبارتند از PZT5-A (ساخت شرکت merk آلمان) به عنوان فاز سرامیک، پلیمر EVA 28% (ساخت شرکت lotte chemical کره جنوبی) به عنوان فاز پلیمر و کلروفرم(ساخت شرکت merk آلمان) به عنوان مایعی جهت ساخت محلول و همچنین به عنوان حلال EVA، هستند. به منظور ساخت کامپوزیت سرامیک-پلیمر، پودر PZT پس از توزین، برای پراکنده سازی بوسیله همزن مافوق صوت با اعمال انرژی به مدت ۹۰ دقیقه در حلال کلروفرم (۱۰٪ وزنی پلیمر نسبت به پلیمر-حلال) پراکنده شد. در مرحله بعد گرانول‌های EVA28% به محلول اضافه شدند و در نهایت سوسپانسوین حاضر به مدت دو ساعت با سرعت 500 rpm در دمای محیط برروی همزن مغناطیسی قرار گرفت. دوغاب حاصل بر روی سطح شیشه‌ای برای ساخت فیلم پلیمری ریخته می‌شود و لایه‌ای به ضخامت ۱/۵-۱/۲ میلی متر به دست می‌آید. به منظور حذف حلال از ترکیب، نمونه به مدت ۸ ساعت درون خشک کن در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد قرار گرفت. کامپوزیت‌های نهایی با کسر وزنی‌های مختلف سرامیک (۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰) تهیه شدند. در مرحله بعد نمونه‌ها را از طریق اشعه گاما شبکه‌ای کرده تا تاثیر آن در بهبود خواص را بررسی کرد.

تمامی فیلم‌های کامپوزیتی بدست آمده با استفاده از دستگاه پلاریزاسیون کرونا تحت میدان ۳۰ kV با فاصله سوزن تا فیلم ۱cm پلاریزه شدند(ضخامت تمامی نمونه‌های ساخته شده به یکدیگر نزدیک بوده و در نتیجه میدان اعمالی برای آن‌ها ثابت در نظر گرفته شده‌است). پراکندگی پودر PZT درون کامپوزیت توسط میکروسکوپ الکترون روبشی بررسی شد. ضریب بار پیزوالکتریک نمونه‌ها با استفاده از دستگاه d_{33} متر اندازه‌گیری شده است. ظرفیت خازنی کامپوزیت‌ها با استفاده از

دستگاه امپدانس آنالایزر در فرکانس ۱kHz اندازه گیری شد. با داشتن ظرفیت خازنی(C)، مساحت سطح الکترودگذاری شده (A)و فاصله بین الکترودها (t) می‌توان به وسیله معادله ۱ مقدار ثابت دی الکتریک نسبی (ε_r) را به دست آورد.

$$\varepsilon_r = \frac{Ct}{\varepsilon_0 A} \quad \text{که} (\varepsilon_0) \qquad (1)$$

گذردهی خلاء ($8/85 * 10^{-12}$ F/M) است. در نهایت با استفاده از معادله (۲) ضریب ولتاژ پیزوالکتریک به دست می‌آید.

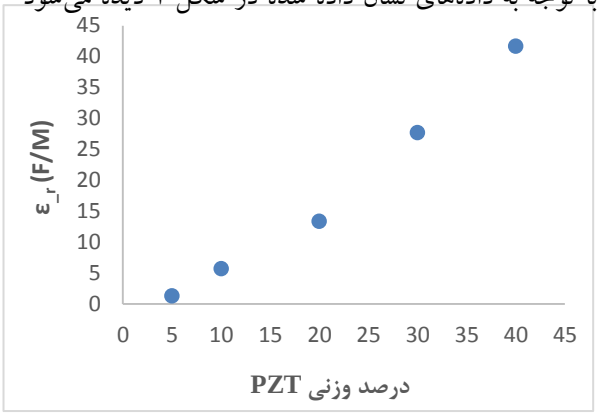
$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \qquad (2)$$

همانطور که در معادله (۳) آمده است، ضریب شایستگی در امتداد جهت پلاریزاسیون (FOM_{33}) با استفاد از ضریب بار پیزوالکتریک و ضریب ولتاژ پیزوالکتریک محاسبه می‌شود.

$$FOM_{33} = d_{33} * g_{33} \qquad (3)$$

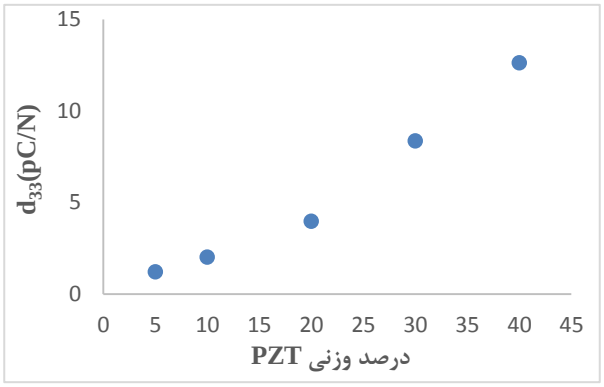
نتایج و بحث

با توجه به داده‌های نشان داده شده در شکل ۱ دیده می‌شود



که ثابت دی الکتریک نسبی با افزایش درصد وزنی PZT افزایش یافته است. PZT به مراتب ثابت دی الکتریک بیشتری نسبت به EVA دارد لذا با جایگزین شدن PZT به جای بخشی از EVA ثابت دی الکتریک نسبی افزایش یافته است.

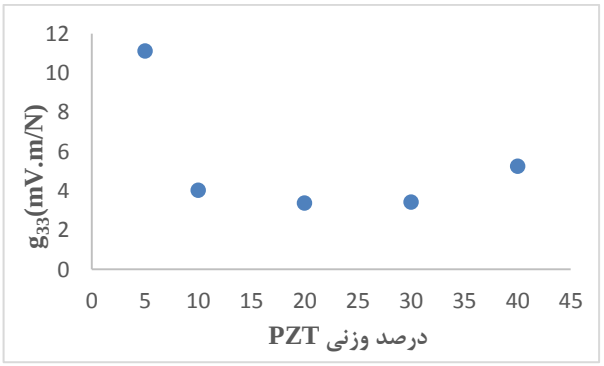
شکل۱- تغییر ثابت دی الکتریک کامپوزیت در اثر تغییر درصد وزنی PZT



با توجه به داده‌های نشان داده شده در شکل ۲ مشاهده می‌شود که ضریب بار پیزوالکتریک با افزایش درصد وزنی افزایش می یابد، بدیهی است که این افزایش را می‌توان به جایگزینی فازی با ضریب بار پیزوالکتریک زیاد(PZT) به جای فازی با ضریب بار پیزوالکتریک کم(EVA) نسبت داد.

شکل۲- تغییرات ضریب بار پیزوالکتریک کامپوزیت در اثر تغییر درصد وزنی PZT

همانطور که در شکل های ۱ و ۲ دیده می‌شود، ضریب بار پیزوالکتریک و ثابت دی الکتریک نسبی با افزایش کسر وزنی PZT افزایش می‌یابند. با توجه به تأثیر معکوس هر یک از این پارامترها بر روی ضریب ولتاژ پیزوالکتریک (معادله۲) و اینکه سرعت افزایش ثابت دی الکتریک کامپوزیت‌ها از سرعت افزایش ضریب بار پیزوالکتریک بیشتر بوده، بنابراین ضریب ولتاژ پیزوالکتریک آن‌ها روند کاهشی را دنبال می‌کند.



شکل۳- تغییرات ضریب ولتاژ پیزوالکتریک کامپوزیت در اثر تغییر درصد وزنی PZT

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش ریخته گری محلولی کامپوزیت‌های EVA/PZT ساخته شد. مطالعات الکتریکی انجام شده بر روی کامپوزیت‌ها نشان داد که با افزایش درصد وزنی ماده پیزوالکتریک، ضریب بار پیزوالکتریک و ثابت دی‌الکتریک کامپوزیت افزایش می‌یابد در صورتی که ضریب ولتاژ پیزو الکتریک با توجه به سرعت افزایش بیشتر ثابت دی‌الکتریک، روندی کاهشی را طی می‌کند.

منابع

[1] Min-Gyu Kang, Woo-Suk Jung, Chong-Yun Kang, Seok-Jin Yoon, "Recent progress on PZT based piezoelectric energy harvesting technologies", *Actuators*, **2016**, 5, 5.
[2] Thibault Dufay, Benoit Guiffard, Raynald Seveno, Stephane Ginestar, Jean-Christophe Thomas, "Flexible PZT thin film transferred on polymer substrate", *Surface & Coatings Technology*, **2017**, S0257-8972(17)31016-2
[3] Prince Vyas, Rampratap Prajapat, Manmeeta, Dhiraj Saxena, "Study of dielectric and piezoelectric properties of CNT reinforced PZT-PVA 0-3 Composite", AIP Conference Proceedings 1728, **2016**, 020341.
[4] Safari, B. Jadidian, E. K. Akdogan, "Piezoelectric composites for transducer applications",*Comprehensive Composite Materials*, **2000**, 5, 533-561.
[5] R. Gregorio, M. Cestari and F. E. Bernardino, "Dielectric behavior of thin films of β-PVDF/PZT and β-PVDF/$BaTiO_3$ composites", *Journal of Materials Science*, **1996**, 31, 2925-2930.
[6] L. M. Zhang, Q. Shen and D. You, "Preparation and properties of 0-3 PZT/PVDF piezoelectric composite", *Key Enginering Materials*, **2003,** 249, 129-132.
[7] E. Venkatragavaraj, B. Satish, P. R.Vinod and M. S.Vijaya, "Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2001**, 34, 487-492.
[8] Seema, K. R. Dayas, J. M. Varghese, "PVDF-PZT-5H composites prepared by hot press and tape casting techniques", *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 106, 146-151.
[9] X. F. Liu, H. J. Sun, C. X. Xiong, C. Y. Zhang, H. Zheng and M. Wei, *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics-ISAF*, doi:10.1109/ISAF.2009.5307545(**2009**).
[10] P. Sampathkumar, P. Gowdhaman, S. Sundaram and V. Annamalai, "A Review on PZT-Polymer Composites: Dielectric and Piezoelectric Properties", *Nano Vision Vol. 3, Issue 3*, **2013**,93-239.
[11] Matthias Dietze, Mohammed Es-Souni, *Sensors and Actuators*, **2008**, A 143, 329.
[12] R. Zeng, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *J. Appl. Phys*. **2002**, 92, 2674.
[13] Wim Nhuapeng and Tawee Tunkasiri, *J. Am. Ceram. Soc*., **2002**, 85, 700.
[14] I. Benedek, M. Feldstein, "Applications of pressure sensitive products", CRC Press, New York, **2002**.
[15] N.I. Aljuraide, "Temperature and Electron beam dependence on A.C. electrical conductivity of Poly (Ethylene-co-Vinyl Acetate) (EVA) doped conductive PPy polymer blends", *Journal of American Science*, **2016**;12(4)
[16] A. Henderson, "Ethylene Vinyl Acetat copolymers: a general review", *IEEE Electrinal , Insulation Maggazin*e, **1993**, 20-31.

EVA /PZT composites: piezoelectric properties

Mohammad khalil Poush[a], Masoud Frounchi[a]*, Susan Dadbin[b]

[a] *Department of Petroleum and Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran*

[b] *Radiation Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research institute, Tehran*

Abstract*:*

Piezoelectric materials as smart materials play a key role in the wide range of applications including medical, designing exchangers, generation of green energy and designing both actuators and sensors. However, they encounter some difficulties such as high density and high operation temperature. In this research, PZT/EVA composites was made using solution casting method at various weight fractions of PZT. Sample specifications were studied using SEM, d_{33} meter and impedance analyzer. Composites were obtained (without depositing ceramic particles) using ultrasonic homogenizer to disperse PZT particles. SEM images of composite showed a homogeneous dispersion of PZT particles in the EVA matrix. Piezoelectric measurements indicated that increasing the fraction of PZT led to increase in the amount of d_{33} and the relative dielectric constant. The value of piezoelectric voltage coefficient and the figure of merit (FOM) were also calculated over the whole range of PZT weight fraction.

Keywords: polymer-piezoelectric composite, piezo-electric, PZT, EVA

*Corresponding author: frounchi@sharif.edu

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

ساخت فیلم های هادی الکتریکی از پلی لاکتیک اسید و نانو پلی آنیلین

سید سجاد اشرف[۱]، مسعود فرونچی*[۱]، سوسن دادبین[۲]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران
۲- پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

چکیده

استفاده از پلیمرهای هادی برای ایجاد رسانایی در پلیمرهای غیر رسانا و همچنین بهبود سایر خواص آن به منظور کاربرد هی خاص مورد علاقه و مورد نیاز می باشد. در این پژوهش، ساخت و شناسایی فیلم هادی الکتریکی از پلیمر زیست سازگار پلی لاکتیک اسید و پلیمر هادی پلی آنیلین به صورت نانو ذرات مورد نظر است. هدایت الکتریکی کامپوزیت های *نانو ذرات پلی‌آنیلین و پلی لاکتیک اسیدنسبت به هدایت الکتریکی فیلم های خالص پلی لاکتیک اسید تا ۱۰۰۰ مرتبه افزایش از خود نشان داد. همچنین نانو ذرات پلی آنیلین خواص مکانیکی فیلم ها را نیز بهبود دادبه طوریکه میزان حداکثر تنش فیلم ها افزایش قابل توجهی از خود نشان داد. همچنین نقطه ی ذوب فیلم ها افزایش یافت. بنابراین کامپوزیت های پلی لاکتیک اسید با غلظت های بهینه از نانو ذرات پلی آنیلین خواص الکتریکی و مکانیکی مطلوبی را برای کاربرد هایی مانند بیوسنسور ها فراهم می کند.*

واژه های کلیدی: *پلی لاکتیک اسید، پلی آنیلین، فیلم هادی الکتریکی، نانو ذرات*

مقدمه

پیشرفت های اخیر نسبت به تولید پلیمرهای جدید هادی و قابل فرآیند و نیز کشف دامنه‌ی وسیعی از کاربردهای آنها در پدیده‌های فیزیکی و انعطاف‌پذیری شیمیایی آنها، امکان استفاده از این مواد را برای کاربردهای متنوع فراهم ساخته است. پایداری محیطی بالاتر و بهبود خواص پلیمرهای مشتق شده از استیلن، آنیلین، پیرول و مشتقات دیگر آنها، این مواد را به عنوان موادی مناسب برای جایگزینی در نقش فلزات و نیمه رساناها در صنایع الکتریکی و نوری کرده است [1].

پلی‌آنیلین یکی از جالب ترین پلیمرهایی است که به صورت ذاتی هادی جریان الکتریسیته می‌باشد و به آسانی سنتز می‌شود. تولید و بررسی ویژگی‌های پلی‌آنیلین در طول چند دهه‌ی اخیر از مهمترین زمینه‌های تحقیق در علم پلیمر شده است. در میان پلیمرهای هادی، پلی‌آنیلین به دلیل پایداری محیطی، هدایت الکتریکی قابل کنترل و خواص اکسایش-کاهش جالب مربوط به نیتروژن‌های زنجیر، از توجه ویژه‌ای برخوردار بوده است. به طور کلی مخلوط یا کامپوزیت

نویسنده مسئول: frounchi@sharif.edu

پلی‌آنیلین می‌تواند به روش گرمایی یا محلولی فرآیند شود، که در روش محلولی پلی‌آنیلین باید قابل حل باشد. مخلوط‌ها یا کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین از سه طریق فرایند شده و به فیلم تبدیل میشوند که این سه روش عبارتند از:

۱- ریخته‌گری[1] محلول کامپوزیت در حین پلیمریزاسیون

۲- حل کردن کامپوزیت در یک حلال و سپس ریخته‌گری روی سطح و به دنبال آن تبخیر حلال

۳- فرایندکردن گرمایی پودر کامپوزیت

بنابراین با استفاده از پلی‌آنیلین امکان جایگزینی رساناهای فلزی و نیمه رساناها در موارد زیادی مثل ترانزیستورها، محرک‌های شیمیایی، سلول‌های خورشیدی، عنصرهای حرارتی، محافظ‌های الکترومغناطیسی، تخلیه‌ی الکترواستاتیکی[2] و ... وجود دارد. به طور کلی پلیمرهای پلی‌آنیلین می‌توانند در صنایع پزشکی، الکتریکی، پلاستیک و ... به کار برده شوند [2].

بخش تجربی

جهت تهیه‌ی فیلم‌ها از روش ریخته‌گری روی سطح پس از تبخیر حلال استفاده شد. سپس از دستگاه هدایت الکتریکی، آزمون الکترونی روبشی نشر میدانی، دستگاه کشش و آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی برای تعیین مشخصات فیلم ها استفاده گردید.

بدین صورت که ابتدا پلی لاکتیک اسید درون دو حلال دی‌کلرومتان (DCM) و دی‌متیل فرم‌آمید (DMF) با نسبت ۲ به ۱ در مدت زمان دو ساعت توسط همزن مغناطیسی بهم زده شد تا اینکه پلی لاکتیک اسید کاملا حل شود. در همین مدت زمان نیز پلی‌آنیلین سنتز شده در بشر دیگری با همین نسبت حلال بهم زده شد تا اینکه به صورت کامل توزیع شود و تجمع نکند. سپس هر دو به درون یک بشر انتقال یافتند و برای مدت زمان ۲ ساعت دیگر توسط همزن مغناطیسی بهم زده شدند. سپس محلول به دست آمده در ظروف شیشه‌ای توزین شد و برای مدت ۲۰ ساعت در آون در دمای ۳۷ درجه‌ی سانتی گراد قرار گرفت و فیلم ها از ظرف جدا گردید. تهیه نمونه ها درصدهای مختلف از پلی لاکتیک اسید و نانو ذرات انجام شد.

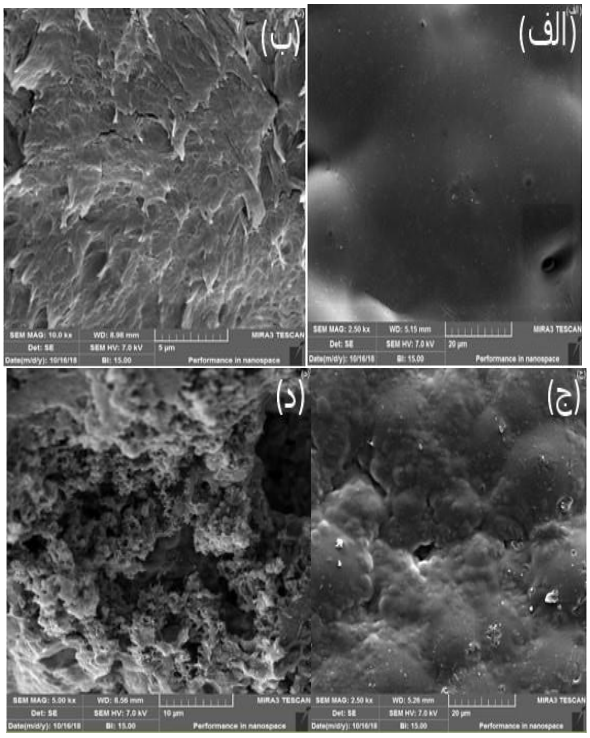
نتایج و بحث

آزمون الکترونی روبشی نشر میدانی

برای مشاهده‌ی ساختار سطح و نیز سطح مقطع نمونه‌های حاصل از پلی لاکتیک اسید و نانو ذرات پلی‌آنیلین از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) استفاده گردید. همانطور که در شکل ۱-الف نشان داده شده است پلی لاکتیک اسید دارای سطحی کاملا یکنواخت به همراه توزیع مناسب روی سطح است. جهت مشاهده‌ی سطح مقطع پلی لاکتیک اسید ، نمونه در نیتروژن مایع قرار گرفت تا ترد شود و پس از خروج از نیتروژن مایع به سرعت شکسته شد (شکل۱-ب).

شکل ۱-ج تصویر حاصل از پلی لاکتیک اسید و پلی آنیلین ۵/۵ درصد نشان از ایجاد پستی و بلندی بر روی سطح فیلم شده است. از طرف دیگر سطح مقطع حاصل از پلی لاکتیک اسید و پلی آنیلین ٪۵/۵ نشان از به هم پیوستگی ذرات پلی‌آنیلین و از بین رفتن خاصیت نانویی آن دارد(شکل ۱-د). پلی‌آنیلین تمایل فراوانی به کلوخه شدن دارد و این امر با افزایش مقدار پلی‌آنیلین در فیلم حاصل، به خوبی خود را نشان داد. به طوری که با شکست نمونه و مشاهده‌ی سطح مقطع آن در شکل ۱-د، نانو ذرات پلی‌آنیلین بسیار به هم چسبیده یافت شدند.

[1] Casting
[2] Electrostatic Discharge



شکل ۱- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی: الف) سطح بیرونی فیلم پلی لاکتیک اسید ب) سطح مقطع شکست فیلم پلی لاکتیک اسید ج) سطح مقطع شکست فیلم پلی لاکتیک اسید با پلی‌آنیلین ٪۲/۷ د) سطح مقطع شکست فیلم پلی لاکتیک اسید با پلی‌آنیلین ٪۵/۵

هدایت الکتریکی

برای دستیابی به میزان هدایت الکتریکی نمونه‌ها، ابتدا مقاومت الکتریکی نمونه‌ها بر حسب اهم (Ω) اندازه‌گیری می شود و سپس بر طبق معادله (۱)، با داشتن طول (L) و سطح مقطع (A)، مقاومت ویژه (ρ) به دست می‌آید. با معکوس کردن مقاومت ویژه به هدایت الکتریکی با واحد زیمنس بر سانتی‌متر (S/cm) دست می‌یابیم.

$$R = \rho(\frac{L}{A}) \qquad \text{معادله (۱)}$$

باید توجه داشت که معکوس اهم برابر با زیمنس ($\Omega^{-1}=S$) می‌شود. در معادله -۱، طول برابر با فاصله‌ی میان دو سر اتصال ولتاژ و سطح مقطع نیز حاصلضرب ضخامت در عرض فیلم‌ها در نظر گرفته شد. میزان هدایت الکتریکی فیلم‌های حاصل بر طبق روش توضیح داده شده، در جدول ۲ آمده است.

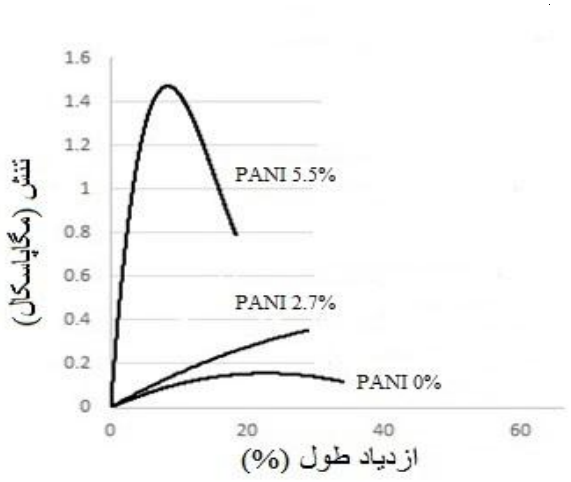
جدول ۲- هدایت الکتریکی فیلم‌ها

هدایت الکتریکی (S/cm)	فیلم
$۱/۱\times۱۰^{-۱۲}$	پلی لاکتیک اسید
$۳/۶\times۱۰^{-۹}$	پلی لاکتیک اسید و پلی آنیلین ٪۲/۷

همانطور که انتظار می‌رفت با افزودن نانو ذرات پلی‌آنیلین به پلی لاکتیک اسید هدایت الکتریکی افزایش یافت. در بسیاری از مراجع هدایت الکتریکی پلی لاکتیک اسید را صفر گزارش می‌کنند که دلیل این امر را می‌توان عایق بودن پلی لاکتیک اسید، در عمل دانست.

آزمون کشش

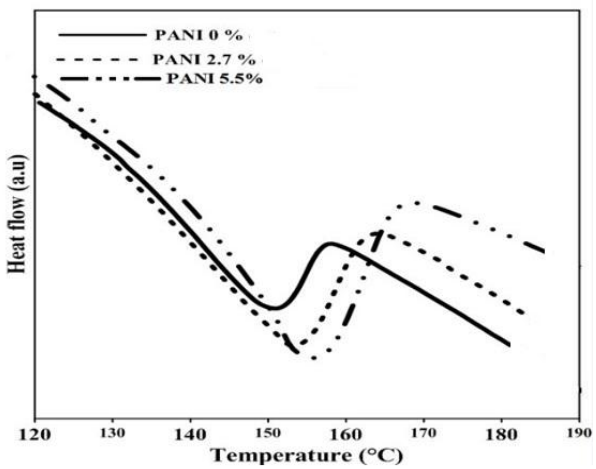
برای دستیابی به میزان کشسانی فیلم‌ها، از آزمون کشش استفاده شد. در این آزمون، نمونه‌ها به شکل مستطیلی در ابعاد ۱۰×۴۰ میلی متر در آمدند و سپس در دو گیره‌ی دستگاه قرار داده شدند. در شکل ۲ نمودار تنش - کرنش (ازدیاد طول) نمونه ها نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، با افزایش درصد پلی‌آنیلین میزان تحمل تنش بیشینه فیلم‌ها افزایش می‌یابد. تحمل تنش با افزودن تنها ۵/۵ درصد پلی آنیلین بیش از ۷ برابر افزایش از خود نشان داد. از طرف دیگر با افزایش مقدار نانو ذرات پلی آنیلین ازدیاد طول نمونه ها کاهش یافته است. به عبارت دیگر با افزودن نانو ذرات پلی آنیلین فیلم ها ترد می شوند.



شکل ۲- نمودار تنش-کرنش (ازدیاد طول) فیلم های پلی لاکتیک اسید به همراه مقادیر مختلف نانو ذرات پلی آنیلین

آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)

به منظور بررسی اثر نانو ذرات پلی‌آنیلین بر نقطه ی ذوب فیلم‌های فرآوری شده، از آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی استفاده شد. برای این منظور مقدار ۵ میلی گرم از هر یک از فیلم ها با نرخ (°C/min) ۱۰ تحت نیتروژن گرما داده شدند. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش مقدار پلی‌آنیلین، شاهد افزایش دمای ذوب (T_m) بودیم. که این افزایش خود را در نمونه‌ی ٪۵/۵ پلی‌آنیلین به طور محسوس نشان داد.



شکل ۳- نمودار *آزمون DSC فیلم های پلی لاکتیک اسید با نانو پلی‌آنیلین*

دلیل این افزایش دمای ذوب در اثر افزایش مقدار پلی‌آنیلین را، شاید بتوان به مقاومت حرارتی پلی‌آنیلین و افزایش مقدار کریستال ارتباط داد [3].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ساخت فیلم هادی الکتریکی از پلیمر پلی لاکتیک اسید و پلیمر هادی پلی آنیلین به صورت نانو ذراتو مطالعه خواص آنها انجام گردید. از نانو ذرات پلی‌آنیلین به منظور بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی پلی لاکتیک اسید استفاده شد، که هدایت الکتریکی فیلم پلی لاکتیک اسید تا ۱۰۰۰ مرتبه افزایش از خود نشان داد. همچنین با افزون نانو ذرات پلی آنیلیندر درصد های پایین میزان حداکثر تنش فیلم ها افزایش قابل توجهی از خود نشان داد و نقطه ی ذوب فیلم ها افزایش یافت. افزایش بیش از اندازه مقدار نانو ذرات پلی آنیلین در فیلم های پلی لاکتیک اسید همراه با تجمع و کلوخه شدن بود.

منابع

[1] D. Kumar et al, "Advances in conductive polymers" , *European Polymer Journal*, vol. 34, pp. 1053-1060, 1998.

[2] S. Palaniappan et al, "Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway", *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 732–758, 2008.

[3] C. Dispenza et al, "Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)", *Polymer*, vol. 47, pp. 961–971, 2005.

Electrically conductive films based on polylactic acid and nano-polyaniline

Seyed sajad Ashraf[a], Masoud Frounchi[a]* Susan Dadbin[b]

[a] *Department of Petroleum and Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran*

[b] *Radiation Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research institute, Tehran*

Abstract*:*

Use of conductive polymers in non-conductive polymers, for special applications such as bio-implants is highly of interest. In this research, the fabrication and identification of electrically conductive films of biocompatible polylactic acid and electro-conductive polyaniline nanoparticles were investigated. It was found that use of polyaniline nano-particles at low level contents increased the electrical conductivity of polylactic acid films by three order of magnitude. Also, the nano-particles of polyaniline increased significantly the tensile strength of the films. The addition of polyaniline nanoparticles led to some increase in the melting point of the films. However, the excessive increase in concentration of the nano-particles of polyaniline led to the accumulation and agglomeration of these nano-particles in polylactic acid matrix. Therefore, the addition of optimum amounts of polyaniline nano-particles into polylactic acid provides favourable electrical and mechanical properties suitable for many required applications.

Keywords: Polylactic acid; Polyaniline; Electrically conductive films, Nano-particles

*Corresponding author: frounchi@sharif.edu

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

بررسی سینتیک تولید گاز هیدروژن توسط نانوکاتالیزورهای کبالت–بورید تثبیت شده بر نانو تیتانیوم دی اکسید

محمد حسن لقمانی*، محدثه یارپور

دانشکده فناوری های نوین،گروه نانوفناوری، دانشگاه گیلان، رشت

چکیده

نانوپودرهای Co-B و Co-La-Zr-B تثبیت شده بر نانوساختار TiO_2 سنتز شد. این ترکیبات با کاهش شیمیایی نمک کلرید آن‌ها با استفاده از سدیم بوروهیدرید در جو آرگون تهیه شدند. نانو ساختارهای تیتانیوم دی اکسید با اندازه ۱۵-۱۰ نانومتر به شکل برگ‌های خرد شده تشکیل شدند. تراکم بین ذرات وجود ندارد. کبالت بورید تثبیت شده بر تیتانیوم دی اکسید توسط روش‌های XRD، SEM و TEM بررسی شد. این تحقیق همچنین حاوی جزئیات کامل سینتیکی جهت دست‌یابی به انرژی فعالسازی و تعیین اثر مقدار کاتالیزگر، غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید و دمای واکنش بر سرعت آبکافت کاتالیزی سدیم بوروهیدرید می-باشد. درجه واکنش نسبت به مقدار کاتالیزگر و غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید تعیین گردید. فعالیت کاتالیزگر Co-La-Zr-B–TiO_2 از Co-B-TiO_2 بیشتر است. در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۱۲/۵ میلی‌گرم به ۵۰ میلی‌گرم حجم تولید گاز هیدروژن افزایش یافته است. با افزایش مقدار اولیه سدیم بوروهیدرید از ۲/۵ به ۱۰ درصد وزنی حجم گاز هیدروژن تولید شده افزایش می‌یابد. واکنش آبکافت سدیم در حضور کاتالیزگر Co-La-Zr-B تثبیت شده بر TiO_2 تقریبا مرتبه دو است.

واژه های کلیدی: تولید هیدروژن، نانوذرات، کبالت–بورید، تیتانیوم دی اکسید، سدیم بوروهیدرید، سینتیک

مقدمه

با وجود اینکه هیدروژن دومین عنصر فراوان در طبیعت است ولی به صورت عنصری همانند سوخت‌های فسیلی متداول در دسترس نیست. هیدروژن را می‌توان از سوخت‌هایی همچون زغال سنگ، نفت یا گاز طبیعی به دست آورد امروزه هیدروژن را می‌توان از فرایندهایی همچون برقکافت آب، تبدیل گاز طبیعی و اکسایش جزئی سوخت‌های فسیلی به دست آورد. درحال حاضر ۹۸ ٪ از کل هیدروژن تولید شده در جهان از سوخت‌های فسیلی به دست می‌آید؛ در آینده نزدیک از سوخت هیدروژن برای به حرکت در آوردن وسایل نقلیه و گرمایش صنعتی و خانگی استفاده می‌شود. هیدروژن در طبیعت به‌طور خالص وجود ندارد، بلکه باید آن را از آب و یا سوخت‌هایی نظیر زغال سنگ،گاز طبیعی، نفت، متانول و اتانول که در ساختار مولکولی خود هیدروژن دارند، تهیه نمود. بنابراین سوخت هیدروژن مورد نیاز پیل سوختی از برقکافت آب و یا تبدیل سوخت‌های متداول فراهم می‌شود. در صورت دوم وجود مبدل‌های سوخت الزامی است. بنابراین می‌توان گفت عملکرد مبدل سوخت تبدیل یک سوخت فسیلی سرشار از هیدروژن به هیدروژن و محصولات فرعی دیگر نظیر CO_2 است.

بخش تجربی

* نویسنده مسئول: mhmdloghmani@guilan ac.ir

سنتز نانوذرات TiO_2

مقادیر مناسبی از تیتانیوم ایزوپروپکساید به استیک اسید گلاسیال افزوده شد. مخلوط الکوکسید و اسید به شدت با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به وسیله بورت قطره قطره آب دیونیزه به مخلوط اسیدی الکوکسید تیتانیوم اضافه شد. سپس سل به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. ظرف حاوی سل درون حمام روغن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. بعد از یک ساعت تمام سُل به ژل سفید رنگ تبدیل شد و در نهایت صاف و با آب مقطر و استون شستشو شد و درون آون خشک شد.

سنتز نانوذرات Co-B تثبیت شده روی TiO_2

مقادیر مناسبی از نمک کبالت کلرید ۶ آبه درآب دیونیزه حل شد. سپس نانوذرات TiO_2 به محلول اضافه شد و ۹۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای محیط هم زده شد. سپس محلول داخل حمام فراصوت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در جو آرگون قرار گرفت. در ادامه محلولی از سدیم بورهیدرید قطره قطره به آن اضافه شد و رنگ محلول فورا از صورتی به سیاه تغییر کرد. در نهایت نانوذرات به دست آمده صاف و چندین بار با آب مقطر و استون شسته و در دمای محیط خشک شد.

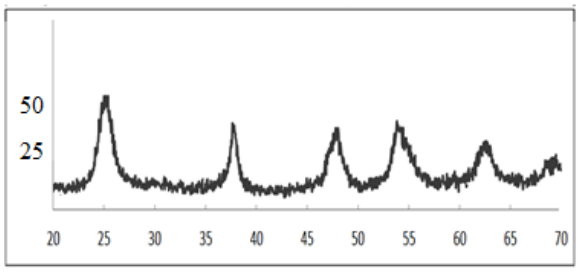
سنتز نانوذرات Co-La-Zr-B تثبیت شده روی TiO_2

مقادیر مناسبی از نمک‌های کبالت کلرید ۶ آبه، لانتانیوم کلرید ۷ آبه و زیرکونیوم کلرید در آب دیونیزه حل شد. ادامه مراحل مانند مراحل سنتز **Co-B** است.

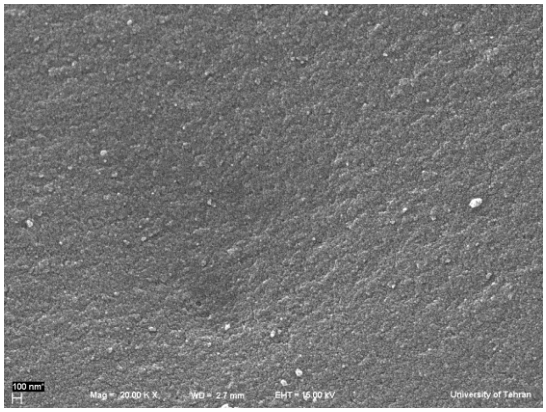
نتایج و بحث

بررسی فاز و ریخت‌شناسی سطح نانو کاتالیزگر

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس کبالت بورید تثبیت شده بر پودر تیتانیوم دی‌اکسید را نشان می‌دهد. تمامی پیک‌ها مربوط به فاز آناتاز است شدت پیک‌های فاز آناتاز به شدت کاهش یافته است و این پدیده وجود کبالت بورید روی بستر تیتانیوم دی-اکسید را ثابت می‌کند. شکل ۲ تصویر میکروسکوپ SEM کبالت بورید تثبیت شده روی پودر تیتانیوم دی‌اکسید نیز، سطح همگن و نانو اندازه آن را تایید می‌کند.



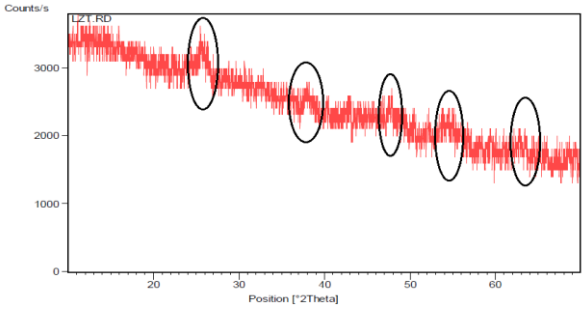
شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس کبالت بورید تثبیت شده روی پودر تیتانیوم دی‌اکسید



شکل ۲ : تصویر میکروسکوپ SEM کبالت بورید تثبیت شده روی پودر تیتانیوم دی‌اکسید

بررسی پراش پرتو ایکس پودر $Co\text{-}La\text{-}Zr\text{-}B\text{–}TiO_2$

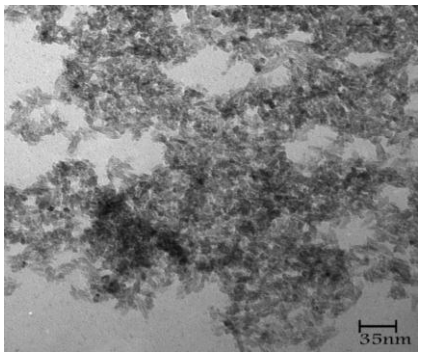
شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس کبالت بورید اصلاح شده با لانتانیوم و زیرکونیوم تثبیت شده روی پودر تیتانیوم دی-اکسید را نشان می‌دهد. شدت و کیفیت پیک‌ها ناشی از دستگاه تجزیه کننده به علت فلورسانس در حد مطلوب نیست.



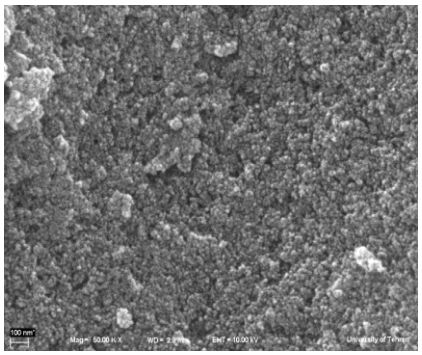
شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس کبالت بورید اصلاح شده با لانتانیوم و زیرکونیوم تثبیت شده روی پودر تیتانیوم دی‌اکسید

تصاویر الکترونی پودر $Co\text{-}La\text{-}Zr\text{-}B\text{–}TiO_2$

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری نمونه کبالت بورید اصلاح شده با لانتانیوم و زیرکونیوم تثبیت شده روی تیتانیوم دی‌اکسید در شکل ۴ و ۵ آمده است. حضور کبالت بورید و کبالت فلزی به رنگ تیره تر روی سطح نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید دیده می‌شود.



شکل ٤ : تصویر میکروسکوپ SEM کبالت بورید اصلاح شده با لانتانیوم و زیرکونیوم تثبیت شده روی تیتانیوم دی‌اکسید



شکل٥ : تصویر TEM کبالت بورید اصلاح شده با لانتانیوم و زیرکونیوم تثبیت شده روی پودر تیتانیوم دی‌اکسید

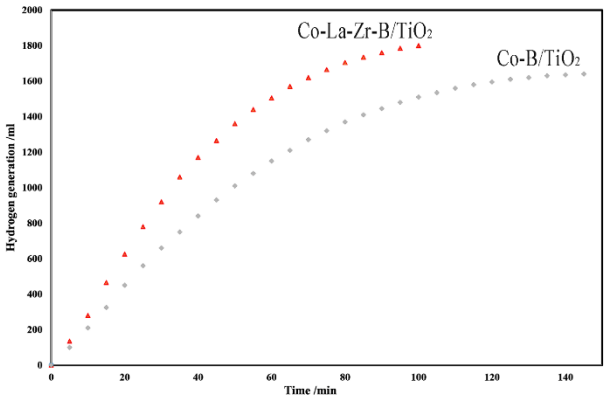
بررسی فعالیت کاتالیزوری

فعالیت کاتالیزگرهای سنتز شده در تولید گاز هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعات مربوط به تولید گاز هیدروژن، حجم گاز آزاد شده و نیز سینتیک آبکافت کاتالیزی محلول سدیم بوروهیدرید مطالعه شد. فرایند آبکافت محلول آبی سدیم بوروهیدرید را می‌توان با معادله زیر بیان نمود:

$$NaBH_4 + 2H_2O \longrightarrow NaBO_2 + 4H_2\uparrow$$

در این واکنش گرمازا با انحلال سدیم بوروهیدرید جامد در آب گاز هیدروژن متصاعد می‌شود. اما تمامی هیدروژن ذخیره شده در این گونه شیمیایی آزاد نمی‌شود. به همین منظور ضروری است از کاتالیزگرهای مناسب استفاده شود. یون هیدرید سدیم بوروهیدرید با پروتون‌های آب اکسایش می‌یابد. بنابراین، سرعت آبکافت با افزایش pH کاهش می‌یابد. در pH بالا غلظت پروتون کاهش می‌یابد. محلول‌های قلیایی بوروهیدرید آبی با pH>13 پایدار هستند. بنابراین در شرایط قلیایی به طور خود به خودی گاز هیدروژن آزاد نمی‌شود. در pH=12 و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نیمه عمر محلول سدیم بوروهیدرید ۴۳۰ روز است. بنابراین، در pH>13 محلول آبی سدیم بوروهیدرید تنها در حضور کاتالیزگر مناسب تولید گاز هیدروژن می‌کند. تولید گاز هیدروژن با کاتالیزگرهای ناهمگن دارای این مزیت است که می‌توان میزان تولید گاز در فرایند آبکافت را کنترل کرد. در حقیقت با کنترل مقدار جریان محلول سدیم بوروهیدرید روی سطح کاتالیزگر مقدار گاز هیدروژن آزاد شده تنظیم می‌شود. جهت تولید گاز هیدروژن ابتدا محلول قلیایی از سدیم بوروهیدرید تهیه و داخل بالن دو دهانه ریخته شد. یکی از دهانه‌های این بالن جهت انتقال گاز هیدروژن آزاد شده تعبیه شد. با شلنگ که کاملا نشت یابی شده بود گاز هیدروژن آزاد شده درون حوضچه آب مجهز به استوانه مدرج معکوس انتقال داده شد. با ورود گاز هیدروژن به فضای استوانه مدرج و خروج آب درون آن، با توجه به مدرج بودن استوانه حجم گاز آزاد شده ثبت و برای مطالعات سینتیکی مورد استفاده قرار گرفت سه پارامتر غلظت اولیه محلول سدیم بوروهیدرید، مقدار کاتالیزگر مصرفی و دمای واکنش در مطالعات سینتیکی واکنش مورد بررسی قرار گرفت. ثابت سرعت در معادله سرعت را می‌توان نماینده دمای واکنش دانست. به همین منظور فرایند آبکافت سدیم بوروهیدرید در چندین دما با مقادیر ثابت غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید و مقدار کاتالیزگر مصرفی انجام شد و داده‌های مربوط به ثابت-های سرعت به دست آمد و با استفاده از معادله آرنیوس مقدار

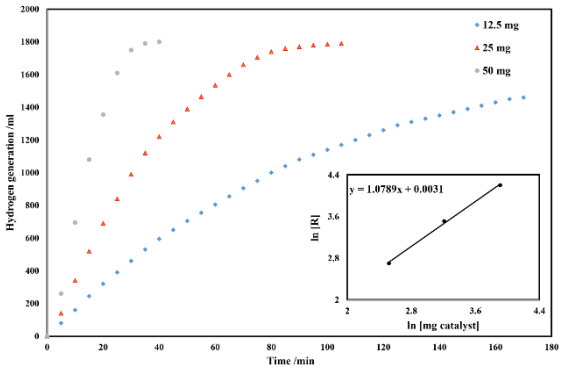
انرژی فعالسازی فرایند محاسبه شد. درجه واکنش نسبت به مقدار کاتالیزگر و غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید تعیین گردید. به این منظور در یک دمای ثابت یک بار مقدار کاتالیزگر ثابت انتخاب و در غلظت‌های مختلفی از سدیم بوروهیدرید سرعت تولید گاز هیدروژن اندازه‌گیری شد و یک بار هم با ثابت نگه داشتن غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید در مقادیر مختلف کاتالیزگر این اندازه‌گیری انجام شد. با توجه به حجم گاز آزاد شده و نمودارهای سرعت و شیب خط نمودارهای لگاریتمی آن، درجه واکنش نسبت به هر یک از این پارامترها تعیین شد. شکل۶ نمودار تولید گاز هیدروژن برای محلول ۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید را نشان می‌دهد. فرایند آبکافت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر تثبیت شده بر تیتانیوم دی اکسید انجام شد.



شکل ٦: مقایسه فعالیت کاتالیزگرهای سنتز شده در آبکافت محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید

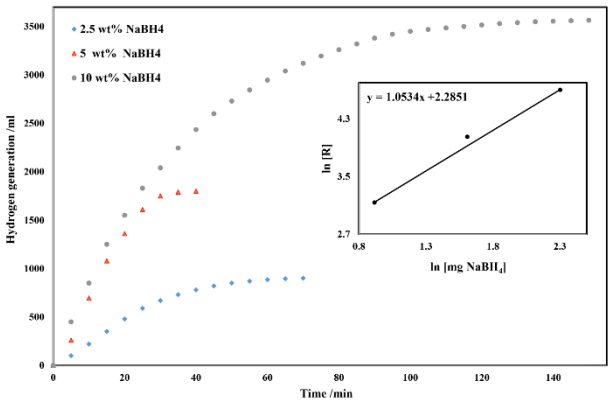
مشاهده می‌شود که حجم گاز هیدروژن تولید شده با استفاده از کاتالیزگر $Co\text{-}La\text{-}Zr\text{-}B/TiO_2$ از $Co\text{-}B/TiO_2$ بیشتر است. در شکل ۷ نمودار تولید گاز هیدروژن در زمان‌های مختلف را برای مقادیر ۱۲/۵، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزگر نشان داده شده است. همانطور که مشخص است در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۱۲/۵ میلی‌گرم به ۵۰ میلی‌گرم حجم تولید گاز هیدروژن افزایش یافته است.

شیب نمودار سرعت تولید گاز هیدروژن معادله خطی را بیان می‌کند که براساس نمودار مقدار آن ۱/۰۷۸۹ به دست می‌آید. این عدد به ۱ نزدیک است. بنابراین می‌توان به طور تقریبی اعلام کرد که درجه واکنش در قانون سرعت نسبت به مقدار کاتالیزگر درجه اول است.



شکل ۷: تولید گاز هیدروژن در حضور مقادیر مختلف از نانوذرات $Co\text{-}La\text{-}Zr\text{-}B/TiO_2$

به منظور بررسی اثر غلظت $NaBH_4$ در آبکافت کاتالیزی $NaBH_4$، آزمایشاتی در غلظت‌های مختلفی از $NaBH_4$ (۱۰-۲/۵ درصد وزنی) با ثابت نگه داشتن غلظت NaOH، مقدار کاتالیزگر و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد انجام شد. شکل ۸ نمودار تولید گاز هیدروژن در واحد زمان را برای مقادیر ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید نشان می‌دهد.



شکل ۸ : تولید گاز هیدروژن در حضور مقادیر مختلف از سدیم بوروهیدرید و ۵۰ میلی‌گرم نانوذرات $Co\text{-}La\text{-}Zr\text{-}B/TiO_2$ در دمای ٤٠ درجه سانتی‌گراد

همانطور که مشخص است در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزگر با افزایش مقدار اولیه سدیم

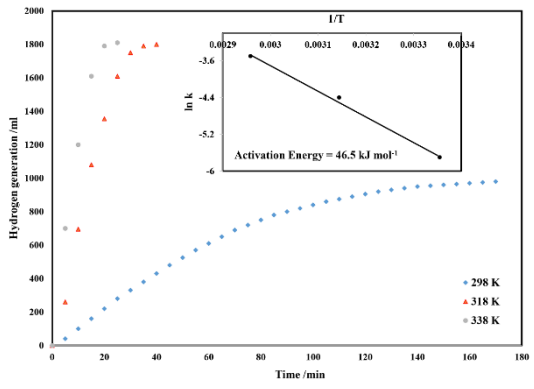
بوروهیدرید از ۲/۵ به ۱۰ درصد وزنی حجم گاز هیدروژن تولید شده افزایش می‌یابد. به منظور بررسی درجه واکنش نسبت به غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید در معادله سرعت واکنش آبکافت، نمودار لگاریتمی تولید گاز هیدروژن بر مبنای غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید محاسبه شد. شیب نمودار سرعت معادله خطی را بیان می‌کند که شیب این نمودار ۱/۰۵۳۴ است. می‌توان به طور تقریبی درجه واکنش در قانون سرعت نسبت به غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید را درجه اول در نظر گرفت. با توجه به واکنش آبکافت سدیم بوروهیدرید در محلول آبی در حضور کاتالیزگر و نتایج به دست آمده می‌توان معادله سرعت فرایند آبکافت سدیم بوروهیدرید را بیان کرد.

$$\frac{-4d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k[Co\text{-}La\text{-}Zr\text{-}B][NaBH_4]$$

واکنش آبکافت سدیم در حضور کاتالیزگر Co-La-Zr–B تثبیت شده بر TiO_2 تقریبا مرتبه دو است. برای محاسبه انرژی فعالسازی واکنش از معادله آرنیوس استفاده شد. به منظور حل معادله آرنیوس باید ثابت سرعت در واکنش آبکافت سدیم بوروهیدرید محاسبه شود. همانطور که می‌دانیم ثابت سرعت تابعی از دماست. بنابراین واکنش با مقادیر ثابت از سدیم بوروهیدرید و مقدار کاتالیزگر در دماهای مختلف انجام شد.

$$Lnk = lnA - Ea/RT$$

نمودار تولید گاز هیدروژن در دماهای ۲۹۸، ۳۱۸ و ۳۳۸ کلوین در واحد زمان در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹: تولید گاز هیدروژن در حضور سدیم بوروهیدرید ۵٪ وزنی و ۵۰ میلی‌گرم نانوذرات Co-La-Zr-B/TiO_2 در دماهای مختلف

همانطور که مشخص است با افزایش دما، حجم تولیدی گاز هیدروژن افزایش می‌یابد. از شیب نمودار آرنیوس انرژی فعالسازی ۴۶/۵ کیلوژول بر مول به دست آمد.

نتیجه‌گیری

در این پروژه ابتدا نانوپودرهای Co-B و Co-La-Zr-B تثبیت شده بر نانوساختار TiO_2 سنتز شد و پودرهای سنتز شده توسط روش های میکروسکوپی و نیز آنالیز پراش پرتو ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیزگرهای مورد نظر در مقیاس نانو سنتز شده‌اند. به منظور بررسی فعالیت کاتالیزوری مواد سنتز شده از روش استوانه معکوس جهت اندازه‌گیری تولید گاز هیدروژن استفاده شد. نتایج حاصل طی هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید در قالب داده‌های سینتیکی نشان داد که در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۱۲/۵ میلی‌گرم به ۵۰ میلی‌گرم حجم تولید گاز هیدروژن افزایش یافته است. با افزایش مقدار اولیه سدیم بوروهیدرید از ۲/۵ به ۱۰ درصد وزنی حجم گاز هیدروژن تولید شده افزایش می‌یابد. واکنش آبکافت سدیم در حضور کاتالیزگر Co-La-Zr-B تثبیت شده بر TiO_2 تقریبا مرتبه دو است.

تقدیر و تشکر

از حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه گیلان در انجام این پروژه قدردانی می‌شود.

منابع

[1] Loghmani, M.H.; Fallah Shojaei, A.; Khakzad, M.; Hydrogen generation as a clean energy through hydrolysis of sodium borohydride over Cu-Fe-B nano powders: Effect of polymers and surfactants, *Energy*. **2017**, 126: 830-840

Investigation of Hydrogen generation using cobalt-boride nano catalysts supported on nano Titanium dioxide

Mohammad hassan Logmani*, Mohaddese Yarpour
Department of Nanotechnology, University of Guilan, Rasht. Iran

Abstract*:*

Co-B and Co-La-Zr-B nano powders supported on TiO_2 were synthesized. These compounds were prepared over chemical reduction of chloride salt using sodium borohydride at Ar atmosphere. Titanium dioxide nano crushed leaf was formed in the size of range 10-15 nm. There is no agglomeration. Co-B supported on TiO_2 was characterized by XRD, SEM and TEM techniques. The reported work also includes the full experimental details for the collection of a valuable kinetic data to determine the activation energy and effects of the catalyst dosage, amount of $NaBH_4$, and temperature on the rate of the catalytic hydrolysis of sodium borohydride. Several parameters such as sodium borohydride concentration, catalyst dosage and the reaction temperature have been studied for the hydrogen generation reaction. The catalytic hydrolysis of $NaBH_4$ is first order with respect to the catalyst dosages and is also first order with respect to $NaBH_4$ concentration. E_a for Co-La-Zr-B–TiO_2 catalysts is calculated as 46.5 kJ mol^{-1}.

Keywords: Hydrogen generation; Nanoparticles; Cobalt-boride; Titanium dioxide; Sodium borohydride; Kinetic

*Corresponding author: mhmdloghmani@guilan ac.ir

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

دستگاه طیف سنج تحرک یونی و کاربرد آن در اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

محمد رضا رضایت[۱]، الهام جازان[۲]، محمد تقی جعفری[۳*]

۱- ایران ،اصفهان ،دانشگاه صنعتی اصفهان ،دانشکده شیمی
۲- ایران ،شهرضا ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا ،گروه شیمی

چکیده

دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی (IMS) به‌عنوان یک تکنیک مناسب برای آنالیز کمی و کیفی ترکیبات شیمیایی در مقادیر بسیار کم می‌باشد. این تکنیک به‌دلیل ویژگی‌های خاص، از جمله حساسیت بسیار زیاد و سرعت بالا، یک روش بسیار مناسب برای اندازه‌گیری انواع مواد منفجره، داروهای مجاز و غیرمجاز، آلاینده‌های زیست محیطی و سایر گازهای شیمیایی می‌باشد. در مطالعه ترکیبات به کمک دستگاه IMS نیاز به آماده‌سازی‌های خاص، زمان بر و پر هزینه نیست. از منابع یونیزاسیون مورد استفاده در دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی می‌توان به منابع یونیزاسیون رادیواکتیو مانند نیکل و غیررادیواکتیو مانند تخلیه کرونا، الکترواسپری، فرابنفش و پلاسمای سرد اشاره کرد. از مزیت اصلی این تکنیک نسبت به دستگاه‌های آنالیز شیمیایی پیشرفته از جمله طیف سنج جرمی، عدم نیاز به خلا، قابلیت جداسازی ایزومرهای ساختاری و هزینه بسیار کمتر می‌باشد. این دستگاه می‌تواند به‌عنوان آشکارساز برای کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی مایع، کروماتوگرافی با سیال فوق بحرانی و الکتروفورز نیز مورد استفاده قرار گیرد. اساس دستگاه IMS پس از تزریق ترکیبات شیمیایی مختلف، یونیزاسیون و حرکت یون‌ها در یک میدان الکتریکی می‌باشد. دستگاه IMS علاوه بر جداسازی نسبی، توان شناسایی ترکیبات مختلف را نیز دارد و به‌منظور تعیین نوع و مقدار ترکیبات مختلف از زمان شناوری و سطح زیر پیک سیگنال در طیف تحرک یونی حاصل از دستگاه IMS استفاده می‌شود.

واژه های کلیدی: *طیف سنج تحرک یونی، آنالیز دستگاهی، آنالیز کمی و کیفی، منابع یونیزاسیون، ترکیبات فرار و نیمه فرار*

۱- مقدمه

با توجه به پیشرفت‌های اخیر در علوم زیستی و توجه روزافزون انسان به سلامت، شناسایی مقادیر کم ترکیبات شیمیایی فرار و نیمه فرار به میزان بیشتری احساس می‌گردد. با تشخیص این نیازها، همواره برای ارائه روش‌های جدید با ویژگی‌های مورد نیاز و کارایی بالاتر نسبت به روش‌های گذشته، تلاش شده و روش‌های نوینی برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی متنوع ارائه شده است. روش‌های طیف‌سنجی از جمله روش‌های اندازه‌گیری غلظت مواد در مقادیر کم می‌باشد که در این میان، طیف سنج تحرک یونی[۱] به‌دلیل حساسیت و سرعت آنالیز بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. طیف‌سنج تحرک یونی برای اندازه‌گیری کمی و کیفی ترکیبات شیمیایی فرار و نیمه فرار و تا حدی غیر فرار از جمله داروها [۱]، مواد بیولوژیکی [۲]، گازهای شیمیایی [۳]، مواد منفجره [۴]، آلاینده‌های زیستی [۵] و سموم [۶] استفاده می‌شود. به منظور افزایش حساسیت، گزینش پذیری و کاهش مزاحمت-ها در آنالیز ترکیبات با دستگاه IMS، از روش‌های جداسازی از

[1] Ion Mobility Spectrometry (IMS)

* نویسنده مسئول : jafari@cc.iut.ac.ir

جمله کروماتوگرافی گازی (GC) [۷] یا کروماتوگرافی مایع (LC) [۸] قبل از دستگاه IMS و روش‌های آماده‌سازی نمونه از جمله ریز استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) [۹]، ریز استخراج قطره آویزان (SDME) [۱۰]، ریز استخراج فاز جامد (SPME) [۱۱]، استخراج جذبی میله چرخان (SBSE) [۱۲]، ریز استخراج فیلم نازک (TFME) [۱۳] استفاده می‌شود.

۲- تاریخچه دستگاه طیف سنج تحرک یونی

مطالعات و بررسی‌های اولیه در خصوص شکل‌گیری یون‌ها در فاز گازی مربوط به قرن ۱۸ می‌باشد، هرچند که در سال ۱۹۰۵ لانگوین[1]، اولین مقاله در خصوص تحرک یون‌ها در میدان الکتریکی را به چاپ رساند [۱۴]. در سال ۱۹۷۰ میلادی، دستگاه IMS برای اولین بار توسط کاراسک[2] و کوهن[3] با عنوان پلاسما کروماتوگرافی ابداع شد [۱۵]. محیط عمل حاوی یون‌ها و جدایش یون‌ها بر اساس حرکتشان دلایل نام‌گذاری پلاسما کروماتوگرافی بود. همچنین، این تکنیک به علت اعمال میدان الکتریکی برای حرکت یون‌های گازی به نام الکتروفورز گازی نیز شناخته می‌شود. دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی، یک تکنیک دستگاهی در فاز گازی و شبیه به اسپکترومتر جرمی زمان پرواز است، با این تفاوت که در فشار اتمسفر کار می‌کند. در سال ۱۳۶۸ هجری شمسی، دستگاه IMS برای اولین بار در ایران توسط المدرسی و همکارانش در دانشکده برق دانشگاه صنعتی اصفهان و مرکز تحقیقات مهندسی وابسته به وزارت جهاد کشاورزی طراحی و ساخته شد [۱۶]. تشخیص سریع مقادیر کم مواد منفجره و گازهای شیمیایی خطرناک مورد استفاده در جنگ تحمیلی ۸ ساله، از مهم ترین دلایل ساخت دستگاه IMS در ایران بود.

[1] Langevin
[2] Karasek
[3] Cohen

۲-۱- اجزای دستگاه IMS

دستگاه IMS از پنج بخش اصلی تشکیل شده است.

-محفظه تزریق

-منبع یونیزاسیون

-شبکه الکتریکی

-ناحیه شناوری

-سیستم آشکارسازی

پس از تزریق نمونه از محفظه تزریق، نمونه به وسیله گاز حامل یا حلال به ناحیه یونیزاسیون هدایت می‌شود. در منبع یونیزاسیون نمونه به یون در فاز گازی تبدیل می‌شود. در ادامه به عملکرد برخی منابع یونیزاسیون اشاره می‌شود.

شبکه الکتریکی، منجر به انتقال پالسی یون‌ها از منبع یونیزاسیون به ناحیه شناوری می‌شود، سپس یون‌های وارد شده به ناحیه شناوری بر اساس میدان الکتریکی یکنواخت و خطی اعمال شده (۳۰۰-۵۰۰ V/Cm) حرکت کرده و براساس تحرک ذاتی خود (وابسته به جرم، بار، اندازه و شکل یون) به آشکارساز برخورد می‌کنند. با برخورد یون‌ها به آشکارساز سیگنال اولیه‌ای تولید می‌شود که پس از تقویت به کمک تقویت کننده سیگنال، طیف تحرک یونی به‌وسیله رایانه مشاهده می‌شود [۱۷].

۲-۱-۱- محفظه تزریق

متداول‌ترین محفظه تزریق مورد استفاده در دستگاه IMS، محفظه تزریق گرمایی است که برای تزریق مستقیم نمونه‌های جامد، مایع و گاز با کمترین حجم مرده می‌باشد. در سال ۲۰۱۸ میلادی، به منظور واجذب گرمایی نمونه‌های جذب سطحی شده به‌وسیله روش استخراج جذبی میله چرخان، محفظه‌ای برای دستگاه IMS طراحی و ساخته شد که به طور مستقیم و با

کمترین حجم مرده، آنالیت‌ها از سطح جاذب (در هر شکل) واجذب شده و به منبع یونیزاسیون انتقال می‌یابد [۱۲]. از معایب محفظه‌های تزریق گرمایی، عدم استفاده آن برای ترکیبات حساس به دما از جمله مواد بیولوژیکی و برخی داروها است. بر این اساس در سال ۲۰۱۸ میلادی به منظور تبخیر کامل ترکیبات شیمیایی حساس به دما، محفظه تزریقی مبنی بر پیزوالکتریک برای دستگاه IMS طراحی و ساخته شد که جهت آنالیز کمی و کیفی برخی ترکیبات شیمیایی از جمله ویتامین B_1، کاربریل[1] و پروپوکسور[2] استفاده شد [۱۸].

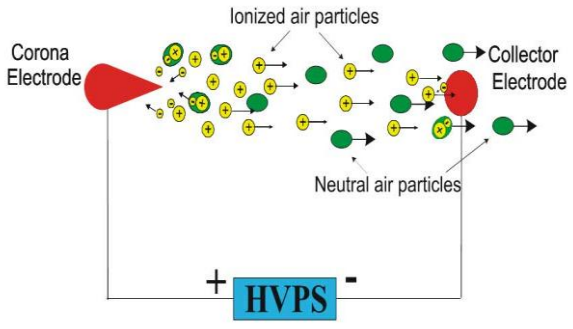
۲-۱-۲- منبع یونیزاسیون

۲-۱-۲-الف- منبع یونیزاسیون رادیواکتیو

متداول‌ترین منبع یونیزاسیون رادیواکتیو در دستگاه IMS، ایزوتوپ ^{63}Ni است. که نشر ذرات β (الکترن‌های پرانرژی) عامل یونیزاسیون محسوب می‌شود. الکترون‌های پر انرژی نشات گرفته از ^{63}Ni، یون‌ها و الکترون‌های ثانویه را تولید می‌کند. $(H_2O)_nH^+$ به عنوان پایدارترین یون واکنشگر مثبت، محسوب می‌شود. در اثر واکنش بین مولکول‌های آنالیت و یون‌های واکنشگر، یون‌های دیگری تولید می‌شوند (عموما انتقال پروتون صورت می‌گیرد). $(H_2O)_nO_2^-$ و الکترون‌های نشات گرفته از ^{63}Ni به عنوان یون‌های واکنشگر منفی هستند که در اثر واکنش آنالیت با آنها، یون منفی از آنالیت تولید خواهد شد. از ویژگی منابع رادیواکتیو می‌توان به عدم نیاز به منبع تغذیه الکتریکی، پایداری و سادگی اشاره کرد. اما با توجه به بازده یونی پائین، سیگنال ضعیف و احتیاج به تست نشت مواد رادیواکتیو، توجه به منابع یونی رادیواکتیو کاهش یافت و از منابع یونیزاسیون غیر رادیواکتیو استقبال بیشتری شد [۱۹].

۲-۱-۲-ب- منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا (CD)

یکی از پرکاربردترین منابع یونیزاسیون غیر رادیوکتیو برای دستگاه IMS منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا (CD) است. در این منبع یک سوزن نوک تیز در فاصله ۲ تا ۸ میلی‌متری از یک الکترود حلقه‌ای مخالف قرار دارد و بین سوزن تیز و حلقه مقابل آن یک اختلاف پتانسیل قوی (حدود ۲ تا ۳ کیلو ولت) برقرار می‌شود. به علت عدم تقارن دو الکترود، در نوک سوزن میدان الکتریکی غیر یکنواخت شدیدی ایجاد می‌شود و منجر به شتاب الکترون‌ها (تخلیه الکتریکی) و در برخورد با مولکول‌های گازی، باعث یونیزه شدن مولکول‌های گاز و تشکیل الکترون‌های ثانویه می‌شوند. واکنش مولکول‌های آنالیت با یون‌های واکنشگر حاصل از تخلیه کرونا، یون‌هایی از آنالیت را ایجاد می‌نماید. با برخورد الکترون می‌تواند یک الکترون از مولکول آنالیتی که در این ناحیه وجود دارد جدا کند و یون مثبت ایجاد کند و یا یون منفی در اثر اتصال الکترون ایجاد شود. با توجه به خاصیت پروتون‌خواهی یا الکترون‌خواهی مولکول‌ها می‌توان از پلاریته مثبت یا منفی تخلیه کرونا در دستگاه IMS استفاده نمود [۱۹]. شکل ۱ شمایی از منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شمایی از منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا [۲۰]

[1] Carbaryl
[2] Propoxur

از مهم ترین مشکلات استفاده از منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا متداول در دستگاه IMS، تولید برخی یون‌های منفی از جمله NOx^- و CO_3^- در پلاریته منفی می‌باشد. مهم‌ترین معایب این گونه‌های منفی در پلاریته منفی دستگاه IMS عبارتند از: الف) همپوشانی پیک آنالیت با پیک‌های حاضر در طیف زمینه دستگاه که امکان اندازه‌گیری یون‌های آنالیت وجود ندارد. ب) با توجه به قدرت الکترون‌خواهی بالای این یون‌های منفی از یونیزاسیون مولکول‌های دیگر جلوگیری می‌شود و منجر به کاهش شدید حساسیت می‌شود. پ) با متصل شدن این یون‌های منفی مزاحم به مولکول‌های آنالیت و تشکیل خوشه‌های یونی مختلف، طیف تحرک یونی حاصل پیچیده شده و تفسیر آن مشکل می‌شود. ت) با وجود سیگنالی مزاحم ناشی از یون‌های منفی در طیف زمینه دستگاه، امکان آنالیز گازهایی همچون NOx و SOx و COx وجود ندارد. برای حل مشکلات تخلیه کرونای منفی در هوا راه‌های مختلفی ارائه شده است الف) استفاده از تخلیه کرونای پالسی به جای پیوسته است [۲۱]. ب) استفاده از نیتروژن خالص به جای هوا به عنوان گاز غیر رباینده الکترون که سبب تولید حجم زیادی از الکترون می‌شود و حتی اگر مولکول‌های آنالیت الکترون خواهی پایینی داشته باشد می‌توانند در حضور حجم زیادی از الکترون یونیزه و شناسایی شود. طرح های ارائه شده در حذف یون‌های منفی مزاحم در طیف زمینه دستگاه IMS در پلاریته منفی، کاملا موفق نبوده و مزاحمت‌ها همچنان باقی است [۲۲]. اما در سال ۱۳۹۲ هجری شمسی به منظور جلوگیری از تشکیل یون‌های منفی از جمله NOx در منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا منفی از طراحی منحصر به فردی استفاده شد که منجر به افزایش بی‌نظیر حساسیت دستگاه در حضور گاز نیتروژن و هوا بدون مزاحمت یون‌های منفی می‌گردد که جزئیات این طرح در شماره اختراع ۷۹۲۵۳ در تاریخ ۱۳۹۲/۰۲/۰۲ به ثبت رسیده است [۲۳].

۲-۱-۲-پ- منبع یونیزاسیون الکترواسپری (ESI)

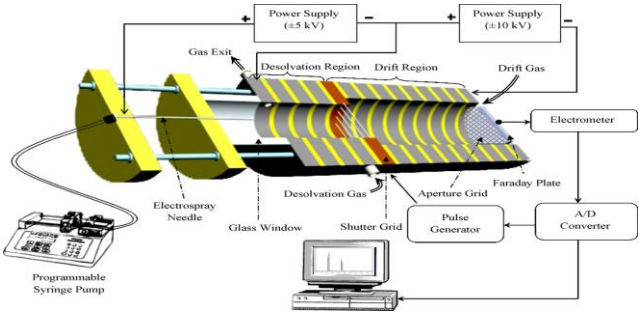
این روش یکی از روش‌های یونیزاسیون نرم می‌باشد. در سال ۱۹۷۲ میلادی، دول[1] و همکارانش برای اولین بار از الکترواسپری به عنوان منبع یونیزاسیون برای دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی استفاده کردند [۲۴]. تحقیقات زیادی قابلیت استفاده از این منبع یونیزاسیون برای IMS در آنالیز ترکیبات نیمه فرار و غیر فرار مثل آلاینده‌های محیط زیست [۲۵]، داروها [۱]، مواد بیولوژیکی [۲] و مواد منفجره [۲۶] را اثبات کرد.

در این روش، نمونه مایع به‌وسیله یک پمپ به داخل یک سوزن تزریق می‌شود. در مقابل سوزن یک الکترود با بار مخالف قرار دارد که با اعمال پتانسیل بین آن‌ها، مایع به صورت قطره‌های باردار درآمده و الکترواسپری تشکیل و پایدار می‌شود. در ESI نمونه به صورت مایع و به‌طور مستقیم وارد دستگاه می‌شود. در این منبع، علاوه بر تولید یون‌های مختلف آنالیت، نمونه مورد نظر از فاز مایع به فاز گاز تبدیل می‌شود [۲۷]. شکل ۲ شمایی از دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون الکترواسپری را نشان می‌دهد.

۲-۱-۳- شبکه الکتریکی

شبکه الکتریکی، بین ناحیه یونیزاسیون و ناحیه شناوری قرار دارد. کار شبکه ایجاد میدان الکتریکی برای به دام انداختن یون‌ها و جلوگیری از نفوذ آن‌ها به ناحیه شناوری است و به صورت پالسی یون‌ها را از ناحیه یونیزاسیون به ناحیه شناوری منتقل می‌کند. شبکه مورد استفاده در دستگاه از نوع دریچه

[1] Dole



شکل ۲- شمایی از دستگاه طیف سنج تحرک یونی با منبع یونیزاسیون الکترواسپری [۲۷]

برادبری و نیلسون[1]، با قطر داخلی ۲۱ میلی‌متر می‌باشد. شبکه الکتریکی، از ۲۶ سیم با قطر ۵۰ میکرومتر که از نظر الکتریکی از هم جدا شده‌اند. فاصله بین آن‌ها ۰/۷۵ میلی‌متر است. با استفاده از یک دستگاه مولد پالس در لحظاتی کوتاه (به طور میانگین ۲۰۰ میکروثانیه)، پتانسیل اعمالی بین سیم‌های مجاور با پتانسیل مرجع یکسان می‌شود و دریچه باز شده و یون‌ها عبور کنند. همچنین اگر به سیم‌های مجاور پتانسیلی در حد ۸۵ ولت (نسبت به پتانسیل مرجع) اعمال شود، یک میدان الکتریکی با مقدار تقریبی ۲۲۰۰ ولت بر سانتی‌متر به صورت قائم بر میدان شناوری طیف سنج تحرک یونی اعمال می‌گردد و دریچه برای عبور یون‌ها بسته می‌شود. زمان اعمال پالس بین ۴۰ تا ۵۰۰ میکروثانیه قابل تنظیم است. با کاهش زمان پالس، قدرت تفکیک یون‌ها بیشتر شده، ولی حساسیت دستگاه کم می‌شود.

۲-۱-۴- ناحیه شناوری

بعد از شبکه الکتریکی که عبور پالسی یون‌ها را هدایت می‌کند، ناحیه شناوری وجود دارد. طول این ناحیه به طور تقریبی ۱۱ تا ۱۸ سانتی‌متر می‌باشد. اختلاف پتانسیلی در حدود ۷۰۰۰ ولت اعمال می‌شود که منجر به تولید میدان الکتریکی یکنواخت و خطی (۳۰۰ تا ۵۰۰ ولت بر سانتی‌متر) در این ناحیه می‌گردد. با ورود یون‌ها به این ناحیه، براساس جرم، بار، اندازه و شکل شتاب گرفته و جداسازی می‌شود.

۲-۱-۵- آشکارساز

آشکارسازهای مختلفی از جمله فنجانک فارادی[2] و تکثیرکننده الکترونی[3] در دستگاه IMS استفاده می‌شود اما متداول‌ترین آشکارساز مورد استفاده فنجانک فارادی است. صفحه استیل با قطر ۲۱ میلی‌متر که در انتهای ناحیه شناوری قرار دارد و در اثر برخورد گونه‌های یونی به آشکارساز، سیگنالی که حاصل از تخلیه الکتریکی است، به‌وجود می‌آید. سیگنال آنالوگ اولیه تشکیل شده توسط تقویت کننده سیگنال تقویت شده (A/V 10^8) و با مبدل آنالوگ به دیجیتال[4]، به سیگنال دیجیتال تبدیل و توسط رایانه نمایش داده می‌شود.

۲-۲- مزایای دستگاه IMS

از مهم‌ترین و اصلی‌ترین برتری دستگاه IMS که آن را از دیگر دستگاه‌های آنالیز شیمیایی جدا می‌کند عبارتند از:

الف) زمان پاسخ و سرعت آنالیز بسیار سریع (~۵ S)

ب) امکان آنالیز کیفی و کمی ترکیبات شیمیایی متنوع

[1] Baradbury and Nielsen's Gate

[2] Faraday Cup
[3] Electron Multiplier
[4] Analog to Digital Converter

ج) قابل حمل بودن

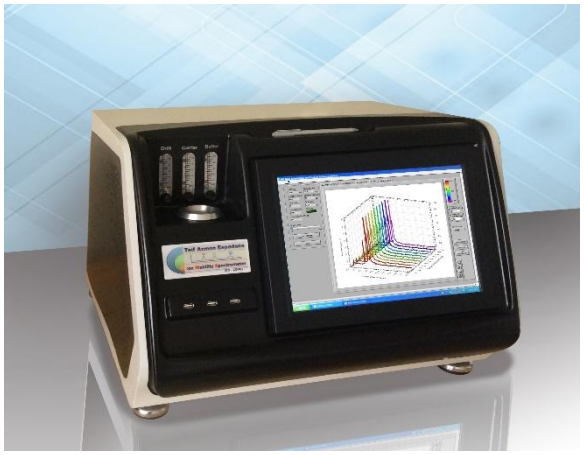
د) حساسیت بالا (در حد پیکوگرم) و دقت بالا

ه) در فشار اتمسفر کار می‌کند و برخلاف طیف سنج جرمی نیاز به خلا ندارد.

و) تزریق مستقیم نمونه‌های جامد، مایع و گاز

ز) امکان آنالیز مواد در پلاریته مثبت و منفی

شکل ۳ شمایی از دستگاه IMS با منبع یونیزاسیون تخلیه کرونا (CD-IMS) و مجهز به نمایشگر لمسی ۱۵ اینچی است که تمام پارامترهای اعمالی دستگاه به صورت لمسی تنظیم می‌گردد، را نشان می‌دهد. این دستگاه توسط شرکت ایرانی دانش بنیان طیف آزمون اسپادانا[1] طراحی و ساخته شده است [۲۸] و هم اکنون در برخی از دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی داخل و خارج از کشور مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۳- شمایی از دستگاه CD-IMS طراحی و ساخته شده توسط شرکت طیف آزمون اسپادانا [۲۸]

۲-۳- کاربرد دستگاه IMS

دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی می‌تواند برای آنالیز کمی و کیفی ترکیبات شیمیایی زیر استفاده شود:

-گازهای شیمیایی (NOx، SOx، O_2، CO، CO_2، HCN و هالوژن‌ها)

-مواد منفجره (TNT، DNT، PETN، HMX، RDX، NG و...)

-داروهای غیرمجاز و مواد مخدر (متامفتامین، مورفین، کدئین، کوکائین، هروئین، متادون و...)

-داروهای مجاز (استامینوفن، ایمیپرامین، دسیپرامین، تریمیپرامین، ریواستیگمین، فنازوپیریدین، پیوگلیتازون و...)

-آمین‌های بیولوژیکی (هیستامین، تیرامین و...)

-سموم کشاورزی {آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و کنه‌کش‌ها} (دیازینون، کلروپیریفوس، مالاتیون، پاراتیون، اتیون، مولینیت، پروپوکسور، سوین، دی کلروس، تری فلورالین، فنیتروتیون و...)

-آنتی‌بیوتیک‌ها (کلرامفنیکل، فورازولیدون، انروفلوکساسین و...)

-آلاینده‌های شیمیایی متنوع در فضای زیست محیطی، آب، مواد غذایی و بافت‌های زیستی مختلف

-جداسازی و شناسایی ایزومرهای ساختاری

۳- نتیجه‌گیری

طیف سنج تحرک یونی به‌عنوان تکنیک مناسب و نوین برای آنالیز کمی و کیفی ترکیبات شیمیایی فرار و نیمه فرار مختلفی از قبیل داروهای مجاز و غیر مجاز، مواد بیولوژیکی، مواد منفجره، آلاینده‌های زیستی، سموم، گازهای شیمیایی می‌باشد. با استفاده از منابع یونیزاسیون مختلف می‌توان، ترکیبات با ویژگی‌های ساختاری مختلف

[1] Teif Azmon Espadana Co.

را یونیزه و سپس با دستگاه IMS آنالیز کرد. حساسیت بالا، زمان آنالیز بسیار کوتاه و عدم نیاز به خلا از مزیت‌های اصلی این تکنیک نسبت به دیگر تکنیک‌های آنالیز شیمیایی است. با ترکیب روش‌های آماده سازی نمونه یا روش‌های جداسازی از قبیل کروماتوگرافی گازی یا مایع با دستگاه IMS، می‌توان گزینش پذیری آن را افزایش داد.

منابع

[1] Saraji, M.; Jafari, M.T.; Sherafatmand, H.; Hollow fiber-based liquid–liquid–liquid microextraction combined with electrospray ionization-ion mobility spectrometry for the determination of pentazocine in biological samples. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 5173–5178.

[2] Beegle, L.W.; Kanik, L.; Hill Jr, H.H.; Matz, L.; Effects of drift-gas polarizability on glycine peptides in ion mobility spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom*. **2002**, 216: 257-268.

[3] Azadkish, K.; Ghaziaskar, H.S.; Jafari, M.T.; Performance evaluation of oxygen adsorbents using negative corona discharge–ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **2017**, 953: 32-39.

[4] Khayamian, T.; Tabrizchi, M.; Jafari, M.T.; Analysis of 2, 4, 6-trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1, 3, 5-trimethylene-2, 4, 6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta*, **2003**, 59: 327-333.

[5] Khademi, S.M.S.; Tabrizchi, M.; Telgheder, U.; Valadbeigi, Y.; Ilbeigi, V.; Determination of MTBE in drinking water using corona discharge ion mobility spectrometry. *Int. J. Ion. Mobil. Spectrom.* **2017,** 20: 15-21.

[6] Rezayat, M.R.; Jafari, M.T.; Rahmanian, F.; Thin film nanofibers containing ZnTiO3 nanoparticles for rapid evaporation of extraction solvent: application to the preconcentration of chlorpyrifos prior to its quantification by ion mobility spectrometry. *Microchim. Acta*, **2019,** 186: 35.

[7] Cavanna, D.; Zanardi, S.; Dall'Asta, C.; Suman, M.; Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: a rapid tool to assess eggs freshness. *Food Chem*. **2019,** 271: 691–696.

[8] Lu, Y.; Guo, J.; Yu, J.; Guo, J.; Jia, X.; Liu, W.; Tian, P.; Two-dimensional analysis of phenolic acids in seedling roots by high performance liquid chromatography-electrospray ionization-ion mobility spectrometry. *Anal. Methods*, **2019,** 11: 610-617.

[9] Ebrahimi, A.; Jafari, M.T.; Negative corona discharge-ion mobility spectrometry as a detection system for low density extraction solvent-based dispersive liquid–liquid microextraction. *Talanta*, **2015,** 134: 724–731.

[10] Márquez-Sillero, I.; Aguilera-Herrador, E.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M.; Determination of 2,4,6-tricholoroanisole in water and wine samples by ionic liquid-based single-drop microextraction and ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **2011,** 702: 199–204.

[11] Saraji, M.; Jafari M.T.; Mossaddegh, M.; Halloysite nanotubes-titanium dioxide as a solid-phase microextraction coating combined with negative corona discharge-ion mobility spectrometry for the determination of parathion. *Anal. Chim. Acta*, **2016,** 926: 55-62.

[12] Jafari, M.T.; Rezayat, M.R.; Mossaddegh, M.; Design and construction of an injection port for coupling stir-bar sorptive extraction with ion mobility spectrometry. *Talanta*, **2018,** 178: 369-376.

[13] Hashemian, Z.; Khayamian, T.; Saraji, M.; Anticodeine aptamer immobilized on a Whatman cellulose paper for thin-film microextraction of codeine from urine followed by electrospray ionization ion mobility spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem*. **2015,** 407: 1615–1623.

[14] Stach, J.; Baumbach, J.I.; Ion Mobility Spectrometry - Basic Elements and Applications, *Int. J. Ion Mobil. Spectrom*. **2002,** 5: 1-21.

[15] Cohen, M.J.; Karasek, F.W.; Plasma chromatography-a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.* **1970,** 8: 330-337.

[۱۶] الحسيني المدرسي، سيدمحمدتقي. (۱۳۶۸) طراحي سيستم بازشناخت نماد طيف تحرك يون. پايان‌نامه كارشناسي ارشد. دانشكده برق و كامپيوتر. دانشگاه صنعتي اصفهان. اصفهان. ايران

province, Iran, Website: www.teifazmon.com, E-mail: teifazmon@gmail.com, Tel: 031-33913259.

[17] Jafari, M.T.; Riahi, F.; Feasibility of corona discharge ion mobility spectrometry for direct analysis of samples extracted by dispersive liquid–liquid microextraction. *J. Chromatogr. A*, **2014,** 1343: 63–68.

[18] Jafari, M.T.; Ramazani, S.; Design of an ultrasonic piezoelectric injection port for analysis of thermally unstable compounds using corona discharge ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **2018,** 1038: 79-86.

[19] Eiceman, G.A.; Hill Jr, H.H.; Karpas, Z.; *Ion Mobility Spectrometry*, **2016,** third ed., CRC Press, Taylor & Francis Group.

[20]https://labs.ece.uw.edu/seal/projects/EFAproject/mb&t.html.

[21] Hill, C.A.; Thomas, C.L.P.; A pulsed corona discharge switchable high resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer. *Analyst*, **2003,** 128: 55–60.

[22] Ewing, R.G.; Waltman, M.J.; Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge, *Int. J. Ion Mobil. Spectrom*. **2009,** 12: 65-72.

[23] Jafari, M.T.; *Iranian Patent* **2013,** 79253.

[24] Cox Jr, J.; Dole, M.; Gieniec, M.L.; Teer, D.; 20th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, **1972,** Dallas, TX, June 4–9.

[25] Dwivedi, P.; Matz, L.M.; Atkinson, D.A.; Hill Jr, H.H.; Electrospray ionization-ion mobility spectrometry: a rapid analytical method for aqueous nitrate and nitrite analysis. *Analyst*, **2004,** 129: 139-144.

[26] Hilton, C.K.; Krueger, C.A.; Midey, A.J.; Osgood, M.; Wu, J.; Wu, C.; Improved analysis of explosives samples with electrospray ionization-high resolution ion mobility spectrometry (ESI-HRIMS). *Int. J. Mass Spectrom*. **2010,** 298: 64-71.

[27] Jafari, M. T.; Improved design for high resolution electrospray ionization ion mobility spectrometry. *Talanta*, **2009,** 77: 1632-1639.

[28] *Teif azmon Espadana Company*, Isfahan science and technology town, Isfahan city, Isfahan

Ion Mobility Spectrometry; Applications in analyzing chemical compounds

Mohammad Reza Rezayat [a], Elham Jazan [b], Mohammad Taghi Jafari[a]*

[a] *Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.*

[b] *Department of Chemistry, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Isfahan, Iran.*

Abstract*:*

The ion mobility spectrometer (IMS) is a suitable technique for quantitative and qualitative analysis of the trace amount of chemical compounds. Because of high sensitivity and speed, IMS is an acepted method for measuring different explosives, clinical and illicit drugs, environmental pollutants and chemical gases. For analyzing the chemical compound with IMS, there is no need to expensive and time consuming derivatization steps. The most popular ionization sources used in IMS are radioactive source of 63-nickel and non-radioactive sources such as corona discharge and electrospray. The main advantages of IMS in comparison with techniques e.g. mass spectrometry, are no need to vacuum, separation of structural isomers, and low cost. This technique can be used as the detector for gas chromatography, liquid chromatography, supercritical fluid chromatography and electrophoresis instruments. The basic of the IMS performance is the ionization of injected sample and then separation of ions in an electric field. Determining the type and amount of different compounds can be accomplished based on mobility spectra, drift time, and peak(s) area.

Keywords: Ion Mobility Spectrometry; Instrumental Analysis; Quantification and Qualification Analysis; Volatile and Semi-volatile Compound.

*Corresponding author: jafari@cc.iut.ac.ir

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

بررسی فعالیت شیمیایی ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار بروشDFT درسطح نظریB3LYP/6-31G

سیما ورمزیاری ، رحیم اسم خانی*

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، واحد خوی،دانشگاه آزاد اسلامی، خوی، ایران

چکیده

کینولینها ترکیبات گسترده سنتزی هستند که جزء خانواده آنتی بیوتیک ها می باشند . کینولین ها نخستین بار در سال ۱۸۳۴ و ایزوکینولین ها در سال ۱۸۸۵ از قطران زغال سنگ بدست آمدند. در این تحقیق، خواص ساختاری والکترونی ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار $C_{26}H_{23}FN_4$, $C_{26}H_{23}ClN_4$ و $C_{26}H_{23}BrN_4$ بااستفاده ازنظریهٔ تابع چگالی DFT بررسی شدند . مقادیر انرژی شکاف نوار، ممان دو قطبی ، پتانسیل یونش IP ، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی ، ضریب الکتروفیلیسیته و الکترون افینیتی جهت بررسی فعالیت شیمیایی مولکولهای فوق محاسبه شدند.محاسبات درسطح نظریB3LYP/6-31G و توسط نرم افزار گوسین ۰۹ انجام گرفتند. باتوجه به نتایج بدست آمده مولکول $C_{26}H_{23}BrN_4$ پایدارتر بوده و فعالیت شیمیایی $C_{26}H_{23}FN_4$ بیشتر است.

واژه های کلیدی: *کینولین ، ترکبات هتروسیکل نیتروژن دار، نظریه تابعی چگالی،فعالیت شیمیایی*

مقدمه

ترکیبات هتروسیکل به طور وسیعی در طبیعت پراکنده شده اند.بسیاری از آنها دارای اهمیت اساسی در سیستم زنده می باشند. هر روز یکی از ترکیبات هتروسیکل به عنوان یک جزء کلیدی در فرایندهای زیستی شناخته می شود.به عنوان مثال، کلروفیل وهِم که مشتقات سیستم حلقوی پروفیرین هستند ، از اجزای لازم برای فتوسنتز و انتقال اکسیژن در گیاهان عالی و حیوانات می باشند .اجزای ضروری ترکیب رژیم غذایی مثل تیامین(ویتامین ب ۱) ،ریبوفلاوین(ویتامین ب ۲) پیریدوکسول(ویتامین ب ۶)،نیکوتینامید (ویتامین ب ۳) و اسید آسکوربیک(ویتامین ث) ترکیبات هتروسیکل هستند. از میان بیست اسید آمینه ای که معمولاً در پروتئین ها یافت می شوند، سه اسید آمینه به نام های هیستیدین،پرولین،و تریپتوفان،هتروسیکل هستند.بنابراین تعجب آور نیست که حجم عمده کارهای تحقیقاتی جاری به روش های سنتز و خصوصیات ترکیبات هتروسیکلی تخصیص یافته است [۴-۱].

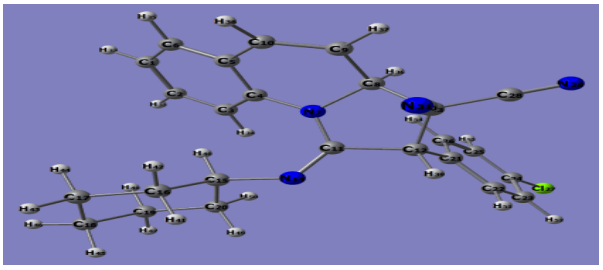
هدف ازاین تحقیق،مطالعه خواص ساختاری والکترونی و بررسی میزان فعالیت شیمیایی ترکیبات هتروسیکلی

* نویسنده مسئول: resmkhani_84@yahoo.com

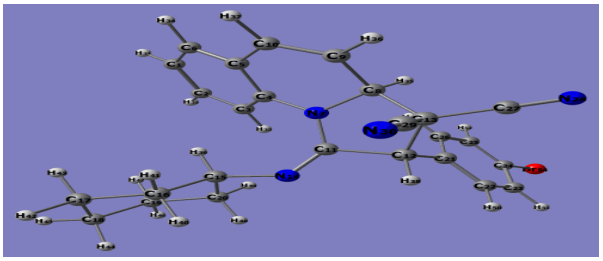
نیتروژن دار دی هیدرو پیرولو (۲و۱-a)ایزو کینولین ها و مشتقات هالیدی آن با استفاده ازنظریهٔ تابع چگالی DFT است .

بخش تجربی

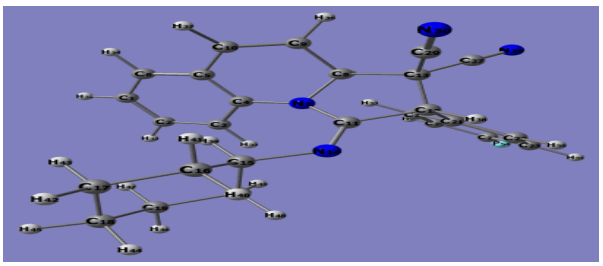
ابتدا در نرم افزار گوس ویو (Gauss View) ، مولکول های $C_{26}H_{23}ClN_4$ ، $C_{26}H_{23}BrN_4$ ، $C_{26}H_{23}FN_4$ را رسم کرده وساختار های بدست آمده را بهینه می کنیم.ساختار بهینه شده این مولکول ها در شکل های ۱ الی ۳ نشان داده شده است .



شکل ۱- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{26}H_{23}ClN_4$



شکل ۲- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{26}H_{23}BrN_4$



شکل ۳- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{26}H_{23}FN_4$

تمام محاسبات برروی مشتقات هالیدی دی هیدرو پیرولو (۲و۱-a)ایزو کینولین ها بافرمول شیمیایی $C_{26}H_{23}ClN_4$، $C_{26}H_{23}BrN_4$، $C_{26}H_{23}FN_4$ بروش نظریه تابعی چگالی DFT درسطح نظریB3LYP/6-31G با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شده است.

انرژی مولکول ها با روش مینیمم کردن انرژی بدست آمده است. برای مطالعه فعالیت شیمیایی مولکول های فوق در سطح تئوری B3LYP/6-31G، انرژی شکاف (انرژی گاف) E_{gap}، ممان دوقطبی ،انرژی کل (E) ، سختی شیمیایی (η) ، پتانسیل شیمیایی (μ) ، ضریب الکتروفیلیسیته (ω) ، پتانسیل یونش (IP)، والکترون افینیتی (EA) برای مولکول ها محاسبه شدند [۵].

نتایج و بحث

ساختارمولکولهای $C_{26}H_{23}ClN_4$، $C_{26}H_{23}BrN_4$، $C_{26}H_{23}FN_4$ بهینه شده و در شکل های ۱ الی ۳ نشان داده شده اند. تمام محاسبات برروی مولکول ها با روش B3LYPدر مجموعه پایه 6-31G با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شده است.

انرژی کل (E) ، سختی شیمیایی (η) ، پتانسیل شیمیایی (μ) و ضریب الکتروفیلیسیتی (ω) پارامترهای تعیین کنندهٔ فعالیت شیمیایی در DFT می باشند.

سختی شیمیایی η با پایداری و غیر فعال بودن ارتباط دارد. آن با مقاومت در برابر توزیع الکترون و یا انتقال بار اندازه گیری می شود. سختی شیمیایی به شکاف یا اختلاف انرژی LUMO و HOMO بستگی داشته و با استفاده از رابطهٔ (۱) بدست می آید.

$$\eta = (\varepsilon LUMO - \varepsilon HOMO) \qquad (۱)$$

پتانسیل شیمیایی μ ،منفی الکترونگاتیوی مولکول بوده و از رابطهٔ (۲) بدست می آید:

$$\eta = (\varepsilon LUMO + \varepsilon HOMO) \quad (۲)$$

پتانسیل شیمیایی بزرگ نشان دهندهٔ پایداری کمتر وفعالیت بیشتر می باشد.

ضریب الکترو فیلیسیتی ω توسط پار[۱] معرفی گردید که بوسیله پتانسیل شیمیایی و سختی شیمیایی از رابطهٔ (۳)بدست می آید:

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (۳)$$

ضریب الکترو فیلیسیتی میزان گرایش به پذیرش الکترون توسط ذره را تخمین می زند.آن همچنین ثبات انرژی سیستم را بعد از اخذ الکترون اندازه گیری می کند.

از روی انرژی اوربیتالهای LUMO و HOMO ،در فاز گازی می توان طبق نظریهٔ کوپمن[۲] پتانسیل یونش IP و الکترون افینیته EA را از روابط (۴) و (۵) محاسبه کرد:

$$EA=-\varepsilon LUMO \quad (۴)$$
$$IP=-\varepsilon HOMO \quad (۵)$$

محاسبات مربوط به فعالیت شیمیایی مولکول $B_{30}N_{20}$ در سطح نظری B3LYP/6-31G در جدول ۵ نشان داده شده اند.

انرژی کل محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-31G برای مولکولهای $C_{26}H_{23}ClN_4$، $C_{26}H_{23}BrN_4$، $C_{26}H_{23}FN_4$ در جدول ۴ نشان داده شده است . انرژی کل با روشهای مختلف DFT با استفاده از رابطهٔ ۶ بدست می آید که:

$$E_{DFT} = E_{NN} + KE + PE + \{ E_{coul} + E_{exch} + E_{corr}\} \quad (۶)$$

E_{NN}= دافعهٔ هسته–هسته

PE= انرژی پتانسیل جاذبهٔ هسته –الکترون

KE = انرژی جنبشی الکترونها

E_{coul}= دافعهٔ کولمبی الکترون–الکترون کلاسیکی

E_{exch}= انرژی تبادلی

E_{Corr}= انرژی همبستگی

که مجموع این سه انرژی با EE نشان داده می شود.

[۱]-Parr
[2]-Koopmans

جدول ٤-نتایج محاسبه انرژی مولکول های C26H23FN4، C26H23ClN4و C26H23BrN4 در سطح نظری B3LYP/6-31G

مولکول	E_{tot}(Kcal/mol)	E_{tot}(au)	NN(au)	EE(au)	PE(au)	KE(au)
$C_{26}H_{23}FN_4$	-۸۳۰۰۳۵.۰۵۴	-۱۳۲۲.۷۴۵	۳۱۰۴.۴۹۹	۳۵۳۹	-۹۲۸۵	۱۳۱۹
$C_{26}H_{23}ClN_4$	-۱۰۵۶۲۳۸.۷۹۹	-۱۶۸۳.۲۲	۳۲۳۵.۸۱۷	۳۸۰۶	-۱۰۴۰۰	۱۶۷۹
$C_{26}H_{23}BrN_4$	-۲۳۸۱۱۶۲.۶۰۹	-۳۷۹۴.۶۲۴	۳۵۳۹.۲۶۵	۴۹۴۲	-۱۶۰۵۶	۳۷۸۰

جدول ٥- مقادیر انرژی کل ، انرژیHOMO، LUMO ، شکاف (E_{gap}=LUMO-HOMO)،پتانسیل شیمیایی (μ)،سختی شیمیایی(η)،ضریب الکتروفیلیسیتی(ω)، الکترون افینیتی(EA) ،پتانسیل یونش(IP) و ممان دوقطبی[1] مولکول ها در سطح نظری B3LYP/6-31G

	$C_{26}H_{23}FN_4$	$C_{26}H_{23}ClN_4$	$C_{26}H_{23}BrN_4$
E_{total} /hartree	-۱۳۲۲/۷۴۵	-۱۶۸۳/۲۲	-۳۷۹۴/۶۲۴
E_{HOMO}/ev	-۵/۸۳۲	-۵/۸۴۶	-۵/۸۴۴
E_{LUMO}/ ev	-۱/۲۸۱	-۱/۲۹۵	-۱/۲۹۴
E_{gap} / ev	۴/۵۵۱	۴/۵۵۱	۴/۵۵۰
μ / ev	-۳/۵۵۷	-۳/۵۷۱	-۳/۵۶۹
η / ev	۲/۲۷۶	۲/۲۷۶	۲/۲۷۵
ω / ev	۲/۷۷۹	۲/۸۰۱	۲/۷۹۹۵
EA/ev	۱/۲۸۱	۱/۲۹۵	۱/۲۹۴
IP/ev	۵/۸۳۲	۵/۸۴۶	۵/۸۴۴
Dipole moment / (Debye)	۴/۹۳۷	۴/۹۷۱	۴/۹۶۲

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده برای سه مولکول $C_{26}H_{23}FN_4$،$C_{26}H_{23}ClN_4$ ، $C_{26}H_{23}BrN_4$ درسطح تئوری B3LYP/6-31Gکه در جدول(۵) گزارش شده است ، انرژی کل مولکول$C_{26}H_{23}BrN_4$ نسبت به انرژی کل مولکول $C_{26}H_{23}ClN_4$پایین بوده و انرژی این مولکول هم نسبت به مولکول $C_{26}H_{23}FN_4$ پایین میباشد .لذا می توان نتیجه گرفت که پایداری مولکولها به صورت زیر می باشد:

$$C_{26}H_{23}BrN_4 > C_{26}H_{23}FN_4 > C_{26}H_{23}ClN_4$$

انرژی شکاف، Egap، مولکولهای فوق ۴/۵۵ الکترون ولت بوده و با توجه به بالا بودن این مقدار این ترکیبات برای کاربردهای فوتو رسانایی مناسب نیستند.

سختی شیمیایی، η، مولکولهای فوق ۲/۲۷ الکترون ولت بوده و با توجه به اینکه سختی شیمیایی آنها تقریبا برابر است ، فعالیت شیمیایی آنها هم تقریبا برابر خواهد بود. امابا توجه به مقدار پتانسیل شیمیایی ، μ، این مولکولها و بالا بودن پتانسیل شیمیایی مولکول$C_{26}H_{23}FN_4$ ، فعالیت شیمیایی این ترکیب نسبت به دو مولکول دیگر بیشتر است.

با توجه به اینکه مقدار ضریب الکترو فیلیسیته ، ω، مقدار الکترون افینیتی ،EA ، مولکولهای فوق تقریبا برابر است ، لذا تمایل به جذب الکترون برای سه مولکول به یک اندازه می باشد.

منابع

[۱] شیمی هتروسیکل (۱۳۸۰) .ترجمه شفیعی، عباس و همکاران .تهران :انتشارات دانشگاه تهران.

[2] Eicher, T.; Hauptmann, S.; Speicher, A. The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reaction, Syntheses and Applications, Wiley-VCH, 2003.

[3] Gilchrist, T. L. Heterocyclic Chemistry; Longman, 1997.

[4] john,A.,andMills,K.(2010).Heterocyclic chemistry.A john wiley and sons, LTD.,PUBLICATION.

[۵] غریبی، مهتاب، مطلبی پور، مریم سادات. (۱۳۹۱). مبانی و کاربرد های شیمی محاسباتی همراه با آموزش نرم افزار های گوسین، گوس ویو و هایپرکم. تهران: اندیشه سرا.

Chemical Reactivity Investigation of Nitrogenous Heterocyclic Compounds at the Level of B3LYP/6-31G Theory

Sima varmazyari, Rahim esmkhani*

Department of Chemistry, Khoy Branch, Islamic Azad University, Khoy, Iran

Abstract*:*

Quinolones are synthetic compounds Which are part of the family of antibiotics. Quinolines were first obtained in 1834 and isoquinolines were obtained from coal tar in 1885. In this research , electronical and Structural Properties of Nitrogenous Heterocyclic Compounds, $C_{26}H_{23}FN_4$, $C_{26}H_{23}ClN_4$, و $C_{26}H_{23}BrN_4$,were investigated. the aromaticity of the above molecules was evaluated by calculating the chemical displacement independent of the NICS nucleus in the center of the rings. The band gap energy, dipole moment,ionization potential (IP),chemical hardness (η), chemical potential (μ) , Global electrophilicity index (ω) and electron affinity were calculated for the chemical activity of the above molecules. The calculations were made at the B3LYP / 6 -31G level of theory and were performed by Gaussian 09 program. According to the results , the $C_{26}H_{23}BrN_4$ molecule is more stable and the chemical activity of $C_{26}H_{23}FN_4$ is greater . the aromaticity is higher in C26H23BrN4**.**

Keywords: Quinolones; Nitrogenous Heterocyclic Compounds ;DFT; chemical activity

*Corresponding author: resmkhani_84@yahoo.com

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

بررسی فعالیت شیمیایی ساختارهای کربنی پلی سیکلی کورانولن و مشتقات آن بروشDFT درسطح نظریB3LYP/6-31G

سعید عبادی [۱]، رحیم اسم خانی* [۲]

۲و۱- دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، واحد خوی،دانشگاه آزاد اسلامی، خوی، ایران

چکیده

در این تحقیق خواص ساختاری و الکترونی نانو ساختارهای کربنی پلی سیکلی کورانولن $C_{20}H_{10}$ و مشتقات آن که از جایگزینی اتم هیدروژن با OH, CH_3, NH_2, NO_2 بدست آمده اند، با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته شده است. ساختار مولکولهای فوق بهینه شده و مقادیر پتانسیل یونش(IP)،سختی شیمیایی(η)، پتانسیل شیمیایی(μ)، وانرژی شکاف(gap) ،الکترون افینیته(EA) در سطح نظری B3LYP/6-31G جهت بررسی فعالیت شیمیایی مولکول محاسبه شده اند. محاسبات DFT روی نانو ساختارهای کربنی پلی سیکلی کورانولن $C_{20}H_{10}$ و مشتقات آن توسط نرم افزار گوسین ۰۹ انجام گرفت،که باتوجه به مقادیرآنها نانوساختار$C20H9NO_2$ پایدارتراز مشتقات دیگرکورانولن بوده وفعالیت شیمیایی وتمایل به جذب الکترون نانوساختار C20 H9OH از مشتقات دیگر بیشتر می باشد.

.

واژه های کلیدی: *محاسباتDFT،کورا نولن و مشتقات آن ، آنالیزNBO، فعالیت شیمیایی*

مقدمه

کورانولن برای اولین بار توسط Lawton , Barth در سال ۱۹۶۶ تهیه شده است . این مولکول با یک سطح کاسه ای شکل بوده واز زیرساخت های قطعه C_{60} (فلورین) می باشد و هر دو سطح یا انحنای مقعر و محدب تمایل برای فرآیند جذب دارد. ترکیب کورانولن یک هیدروکربن آروماتیک پلی سیکلیک کاسه ای شکل با یک حلقه ی پنج ضلعی در مرکز و پنج حلقه ی شش ضلعی در اطراف آن است.(عادل رئیسی وانانی و فاطمه حاجی زاده ، ۱۳۹۵) [۱]

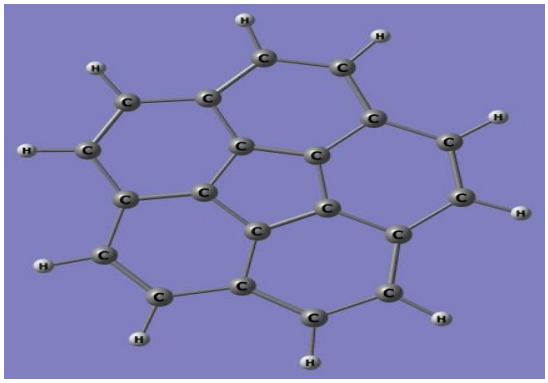
هدف از این تحقیق ، مطالعه خواص ساختاری و الکترونی در نانو ساختارهای کربنی پلی سیکلی کورانولن $C_{20}H_{10}$ و مشتقات آن ،که از جایگزینی اتم هیدروژن با NH2,NO2, OH,CH3بدست آمده اند، با استفاده از نظریه تابعی چگالی می باشد. ضمناً انرژی کل ، مقادیر پتانسیل یونش(IP)، سختی شیمیایی، پتانسیل شیمیایی، وانرژی شکاف ،الکترون افینیته در سطح نظری B3LYP/6-31G جهت بررسی فعالیت شیمیایی

* نویسنده مسئول: resmkhani_84@yahoo.com

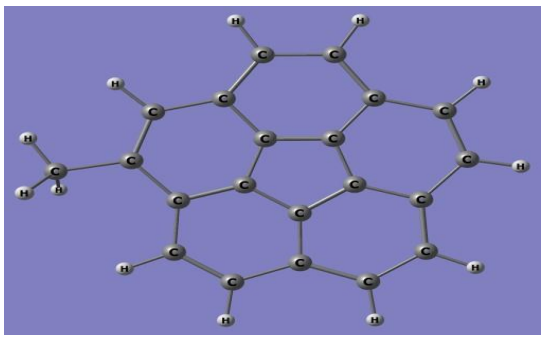
مولکول محاسبه شده اند.

بخش تجربی

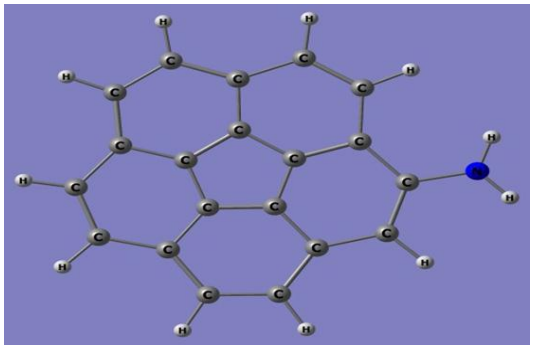
محاسبات DFT روی نانو ساختارهای کربنی پلی سیکلی کورانولن C20 H10 و مشتقات آن توسط نرم افزار گوسین 09 انجام گرفته است.ساختار مولکولهای بهینه شده با روش DFT در سطح نظری B3LYP / 6-31G در شکل های ۱ الی ۵ نشان داده شده اند.



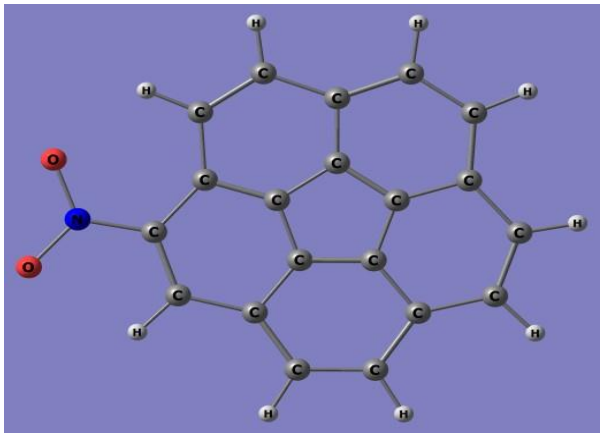
شکل ۱- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{20}H_{10}$



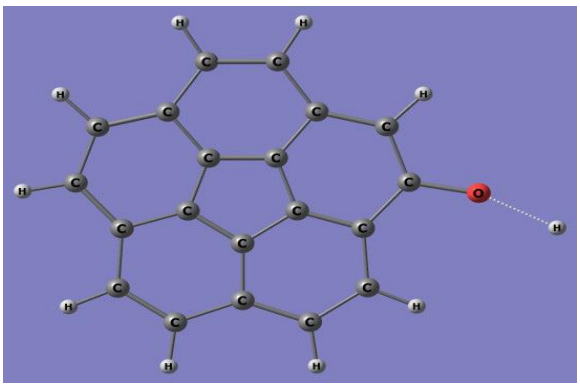
شکل ۲- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{20}H_9CH3$



شکل ۳- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{20}H_9NH2$



شکل ٤- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{20}H_9NO2$



شکل ٥- ساختار هندسی بهینه شده مولکول $C_{20}H9OH$

انرژی مولکول ها با روش مینیمم کردن انرژی بدست آمده است. برای مطالعه فعالیت شیمیایی مولکول های فوق در سطح تئوری B3LYP/6-31G، انرژی شکاف (انرژی گاف) E_{gap}، ممان دوقطبی ،انرژی کل (E) ، سختی شیمیایی (η) ، پتانسیل شیمیایی (μ) ، ضریب الکتروفیلیسیته (ω) ، پتانسیل یونش (IP)، والکترون افینیتی (EA) برای مولکول ها محاسبه شدند .

نتایج و بحث

انرژی کل (E) ، سختی شیمیایی (η) ، پتانسیل شیمیایی (μ) و ضریب الکتروفیلیسیتی (ω) پارامترهای تعیین کنندهٔ فعالیت شیمیایی در DFT می باشند.

سختی شیمیایی η با پایداری و غیر فعال بودن ارتباط دارد. آن با مقاومت در برابر توزیع الکترون و یا انتقال بار اندازه گیری می شود. سختی شیمیایی به شکاف یا اختلاف انرژی LUMO و HOMO بستگی داشته و با استفاده از رابطهٔ (۱) بدست می آید.

$$\eta = (\varepsilon LUMO - \varepsilon HOMO) \quad (۱)$$

پتانسیل شیمیایی μ ،منفی الکترونگاتیوی مولکول بوده و از رابطهٔ (۲) بدست می آید:

$$\eta = (\varepsilon LUMO + \varepsilon HOMO) \quad (۲)$$

پتانسیل شیمیایی بزرگ نشان دهندهٔ پایداری کمتر وفعالیت بیشتر می باشد.

ضریب الکترو فیلیسیتی ω توسط پار[1] معرفی گردید که بوسیله پتانسیل شیمیایی و سختی شیمیایی از رابطهٔ (۳)بدست می آید: [۲]

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (۳)$$

ضریب الکترو فیلیسیتی میزان گرایش به پذیرش الکترون توسط ذره را تخمین می زند.آن همچنین ثبات انرژی سیستم را بعد از اخذ الکترون اندازه گیری می کند.

از روی انرژی اوربیتالهای LUMO و HOMO ،در فاز گازی می توان طبق نظریهٔ کوپمن[2] پتانسیل یونش IP و الکترون افینیته EA را از روابط (۴) و (۵) محاسبه کرد: [۳]

$$EA=-\varepsilon LUMO \quad (۴)$$

$$IP=-\varepsilon HOMO \quad (۵)$$

محاسبات مربوط به فعالیت شیمیایی مولکول $B_{30}N_{20}$ در سطح نظری B3LYP/6-31G در جدول ۵ نشان داده شده اند.

انرژی کل محاسبه شده در سطح نظریB3LYP/6-31G برای مولکولهای$C20H10$، $C_{20}H9CH3$، C20H9NH2، C20H9NO2در جدول ۱ نشان داده شده است

نتیجه گیری

با توجه به مقادیر انرژی کل مولکولها طبق جدول ۱ ، پایداری مولکولها به شرح ذیل می باشد:

$$C_{20}H_9NO_2 > C_{20}H_9OH > C_{20}H_9NH_2 > C_{20}H_9CH_3 > C_{20}H_{10}$$

با توجه به پایین بودن انرژی ، پایداری مولکول $C20H9NO_2$ نسبت به بقیه نانو ساختارها بیشتر است.

با توجه به اینکه سختی شیمیایی(η) با استحکام و واکنش پذیری و فعالیت شیمیایی رابطهٔ دارند، لذا با توجه به مقادیر

[1]-Parr

[2]-Koopmans

سختی شیمیایی مولکولها طبق جدول بالا فعالیت شیمیایی نانو ساختارهای کورانولن و مشتقات آن به شرح ذیل می باشد:

$C_{20}H_9OH > C_{20}H_9CH_3 > C_{20}H_9NH_2 > C_{20}H_{10} > C_{20}H_9NO_2$

ضریب الکتروفیلیسیته (ω) و الکترون افینیته (EA) بالانشان دهندۀ تمایل زیاد به جذب الکترون مولکول ها می باشد.با توجه به مقادیر ضریب الکتروفیلیسیته (ω) و الکترون افینیته (EA) نانو ساختارهای کورانولن و مشتقات آن ، تمایل به جذب الکترون مولکولهای فوق به شرح ذیل است:

$C_{20}H_9OH > C_{20}H_{10} > C_{20}H_9NH_2 > C_{20}H_9CH_3 > C_{20}H_9NO_2$

منابع

[۱] حاجی زاده ف فاطمه. بررسی خصلت آروماتیکی برخی نانو ساختارهای کربنی پلی سیکلی کاسه ای شکل ، نشریه شیمی کاربردی ،۱۳۹۶، ۱۲(۴۴) :۱۲۰-۱۰۹

[2] Liu S , **J. Chem. Sci.** , 2005 **,** 117 , 477.

[3] Koopmans T , **Physica** , 1933 , 1**,** 104.

Chemical Reactivity Investigation of Carbon Nano-Structures Polyclic CorannuLene and Derivatives at the Level of B3LYP/6-31G Theory

Said Ebadi, Rahim Esmkhani[b]*

[a,b] *Department of Chemistry, Khoy Branch, Islamic Azad University, Khoy, Iran*

Abstract*:*

In this study, the structural and electronic properties of carbon nanostructures of $C_{20}H_{10}$ and its derivatives, obtained from the replacement of hydrogen atoms with OH, CH_3, NH_2, NO_2, have been investigated by using the density functional theory. The optimized above molecules and total energy were calculated by DFT and the values of ionization potential (IP), chemical hardness(η),electronic chemical potential(μ), and the band gap (E_{gap}), electron affinity(EA), have been calculated by using B3LYP/6-31G level of theory to investigate the chemical activity of molecules. All computational on carbon nanostructures of the $C_{20}H_{10}$ and its derivatives are carried out using Gaussian 09 program , which according to their values, the $C_{20}H_9NO_2$ nanostructure was more stable than the other derivatives of the corannulene, and the chemical activity and the desire to absorb the C_{20} H_9OH nanostructure from other derivatives More.

Keywords: DFT Calculation ,The Corannulene and its derivatives ,NBO Analyses, chemical activity

*Corresponding author: resmkhani_84@yahoo.com

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

کامپوزیت پلی وینیل الکل–سدیم آلژینات–گرافن اکساید بعنوان یک سیستم رهاسازی کنترل شده برای داروی کروکومین

عادل رییسی وانانی*، زهرا میرزایی، محمد براتی

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

چکیده

ترکیب پلیمری پلی وینیل الکل (PVA) و سدیم آلژینات (SA) به عنوان یک حامل برای داروی کرکومین آماده شد. گرافن اکساید (GO) سنتز شد و با ترکیب PVA-SA با درصدهای ۰، ۱، ۵ و ۱۰ درصد جرمی به‌صورت کامپوزیت درآمد. داروی کرکومین در هیدروژل‌های PVA-SA-GO برای مطالعه سیستم‌های رهاسازی دارو بارگذاری شد. اثر درصدهای مختلف GO روی نسبت تورم هیدروژل و رهاسازی دارو بررسی شد. گرافن اکساید سبب می‌شود رهاسازی دارو تا ۵۹٪ کاهش یابد. افزایش مقدار GO باعث می‌شود سرعت رهاسازی دارو افزایش یابد.

واژه‌های کلیدی: *گرافن اکساید، رهاسازی کنترل شده دارو، کرکومین، پلی وینیل الکل*

مقدمه

سیستم‌های رهاسازی دارو،سیستم‌هایی هستند که در یک دوره زمانی مشخص و با یک سرعت از پیش تعیین شده دارو را رها می‌کنند.کاهش تعداد دفعات مصرف، کاهش سرعت داروی رهاشده، کاهش اثرات جانبی و بهبود رضایت بیماران از جمله مزیت‌های این سیستم‌ها می‌باشد [۲-۱].

کرکومین یک ماده ضد سرطان، ضد التهاب و ضد باکتری است و از زردچوبه استخراج می‌شود [۳] و به‌دلیل خاصیت آبگریز بودن آن، در زمینه‌های زیستی و دارویی کاربرد محدودی دارد. برای رفع این محدودیت، در لیپوزوم‌ها، نانوذرات پلیمری و هیدروژل‌ها کپسوله می‌شود [۶-۴].

هیدروژل‌های پلیمری، به‌عنوان سیستم‌های رهاسازی دارویی امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. این سیستم‌ها چند برابر وزن و حجم خود آب را جذب می‌کنند، بدون این‌که هیچ برهم‌کنش قوی در ساختار پلیمری شکسته شود[۸-۷]. هیدروژل‌های پلیمری به‌علت کشش سطحی پایین، مقدار جذب آب بالا و پاسخگو به تغییرات محیطی مثل دما، نور و pH، می‌تواند برای رهاسازی دارو به‌کار رود[۱۱-۹].

* نویسنده مسئول : areisi@kashanu.ac.ir :

در این مطالعه، توانایی کامپوزیت PVA-SA به‌عنوان حامل داروی کرکومین مورد ارزیابی قرار گرفت. هیدروژل‌های PVA-SA با مقادیر مختلفی از GO آماده شدند. اثر مقدار GO روی رهاسازی دارو از هیدروژل‌های لود شده با کرکومین بررسی شد. رهاسازی داروی کرکومین در محلول بافر فسفات (PBS) با pH=7.4 صورت گرفت.

بخش تجربی

مواد

پلی وینیل الکل، کلسیم کلراید دو آبه، نمک‌های K2HPO4 و $KH2PO_4$ برای تهیه بافر از شرکت مرک خریداری شد. سدیم آلژینات و اسید سیتریک ساخت شرکت سیگما-آلدریچ می‌باشد. همه مواد بدون هیچ خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

آماده‌سازی نانوکامپوزیت

در ابتدا محلول‌های ۷٪ وزنی از پودر PVA و محلول ۲٪ وزنی از SA در آب دیونایز آماده و سپس به نسبت ۱:۱ مخلوط شدند تا محلول همگنی بدست آید. پودر گرافن اکساید با ۰، ۱، ۵ و ۱۰ درصد وزنی، به محلول فوق اضافه شد. محلول التراسونیک شد تا محلول همگن شود. بعد از آن، اسید سیتریک (با ۱۰٪ وزنی) به محلول اضافه شد. سپس مخلوط بصورت قطره قطره با استفاده از یک سرنگ به محلول کلسیم کلراید (0.2M) اضافه شد تا گرانول‌های کروی تشکیل شود.گرانول‌های بدست آمده به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای 90°C خشک شدند. در نهایت گرانول‌ها با آب دیونایز شسته و در دمای محیط خشک گردیدند.

بارگذاری و رهاسازی دارو

برای بارگذاری دارو، هیدروژل‌ها در ۲۰ میلی‌لیتر محلول کرکومین به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق غوطه‌ور شدند. بازده بارگذاری با استفاده از معادله زیر تعیین شد:

$$\text{میزان بارگذاری دارو} = \frac{\text{وزن داروی بارگذاری شده}}{\text{وزن گرانولهای حاوی دارو}} \times ۱۰۰$$

مطالعه رهاسازی کرکومین با غوطه‌ورکردن دانه‌های گرانول حاوی دارو با وزن مشخص در محلول بافر فسفات در دمای محیط انجام شد. سپس در زمان‌های مشخص، غلظت داروی رهاشده با استفاده از اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ماکزیمم ۳۴۰ نانومتر تعیین شد. همه اندازه‌گیری‌ها با استفاده از منحنی استاندارد کالیبراسیون انجام شد.

نتایج و بحث

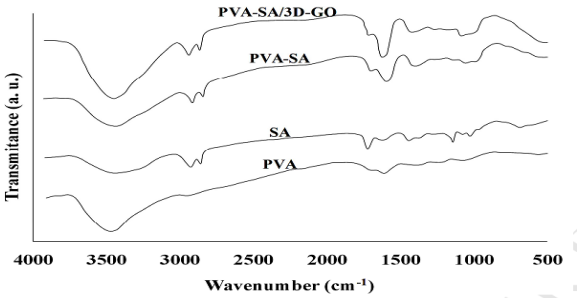
نتایج آزمون FT-IR نمونه های PVA، SA، PVA-SA و PVA-SA/GO در شکل ۱ نشان داده شده‌است. برهم‌کنش بین یون‌های کربوکسیلات SA و یون‌های Ca2+ در هیدروژل‌های PVA-SA و PVA-SA/GO سبب تغییر در شدت و جابجایی پیوندهای COO– کششی متقارن و نامتقارن SA می‌شود. جابجایی پیک‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک در هیدروژل‌ها می‌تواند مربوط به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین SA با PVA باشد.

شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌های کرکومین، هیدروژل‌های PVA-SA و PVA-SA/GO بارگذاری شده با کرکومین را نشان می‌دهد. هیدروژل‌های بارگذاری‌شده با دارو جابجایی پیک‌ها را نشان می‌دهد، که می‌تواند مربوط به کپسوله‌شدن مولکول کرکومین در شبکه پلیمری باشد [۱۲].

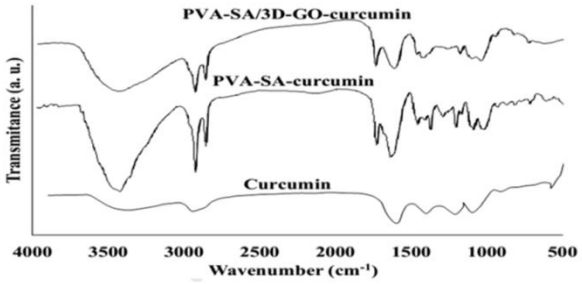
رهایش کرکومین

برای بررسی اثر GO روی سرعت رهاسازی دارو، مطالعات رهاسازی روی هیدروژل‌های بارگذاری‌شده با کروکومین با مقادیر مختلف GO انجام شد. چنانچه در شکل ۳ مشخص است در هیدروژل‌های با ۵٪ گرافن اکساید، رهاسازی دارو در ساعات اولیه رخ نمی‌دهد که می‌تواند مربوط به پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های دارو و هیدروژل پلیمری باشد. با افزایش درصد GO، کراس-لینک افزایش میابد و توده پلیمری چگال‌تر می‌شود و بارگذاری دارو افزایش میابد. بنابراین، رهاسازی سریع دارو در درصدهای بالای GO رخ می‌دهد. در مورد هیدروژل

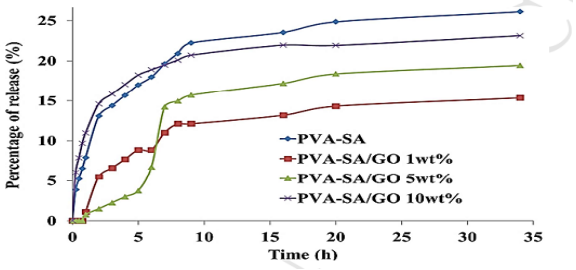
PVA-SA، مولکول‌های دارو پیوند هیدروژنی با پلیمر برقرار می‌کنند و در غیاب GO کراس لینک کمتری صورت می‌گیرد.



شکل ۱: طیف FT-IR نمونه های PVA، SA و هیدروژلهای PVA-SA و PVA-SA/GO



شکل ۲: طیف FT-IR کرکومین و هیدروژلهای PVA-SA و PVA-SA/GO همراه با کرکومین



شکل ۳: درصد کرکومین رهاشده از هیدروژلهای PVA-SA و PVA-SA/GO در بافر فسفات

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، هیدروژل‌های PVA-SA بعنوان حامل دارو با مقادیر مختلف گرافن اکساید (۰، ۱، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) تهیه شدند و اثر گرافن اکساید روی رهاسازی کرکومین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که گرافن اکساید بخوبی در ترکیب پلیمری پراکنده شده است که می‌تواند مربوط به نفوذ زنجیره‌های پلیمری در بین لایه‌های گرافن اکساید و به دنبال آن کراس-لینک زنجیره‌های پلیمری و ورقه‌های GO باشد. نتایج نشان داد که GO می‌تواند باعث کاهش رهاسازی دارو و افزایش آن باعث افزایش سرعت رهاسازی شود. افزودن گرافن اکساید به هیدروژل، پیوندهای هیدروژنی بیشتری ایجاد و نفوذ دارو را آسان‌تر می‌کند. در درصدهای بالاتر، توده‌ای شدن ورقه‌های GO رخ می‌دهد که باعث تشکیل کامپوزیت پلیمری غیر یکنواخت شده و رهاسازی دارو کاهش میابد. از سوی دیگر، پیوندهای هیدروژنی بین دارو و هیدروژل‌های PVA-SA/GO نقش مهمی روی رهاسازی دارو دارد. از آنجا که مولکول‌های دارو قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های عاملی GO هستند، رهاسازی آهسته‌تری در مقایسه با هیدروژل‌های PVA-SA رخ می‌دهد.

بنابراین، مطابق با نتایج بدست آمده، درصدهای پایین گرافن اکساید بدلیل تمایل به آرایش ساختار سه بعدی در ماتریس پلیمری، کاندید خوبی برای ترکیب با PVA برای یک سیستم دارورسانی است.

منابع

[1] Ajnai, G.; Chiu, A.; Kan, T.; Cheng, C.C., Tsai, T.H., Chang, J., Trends of gold nanoparticle-based drug delivery system in cancer therapy, *J. Experimental & Clinical Medicine*. **2014**, 6: 172-178

[2] Lv, S., Li, M., Tang, Z., Song, W., Sun, H., Liu, H., Chen, X., Doxorubicin-loaded amphiphilic polypeptide-based nanoparticles as an efficient drug delivery system for cancer therapy, *Acta Biomaterialia*, **2013**, 9: 9330-9342.

[3] Zhang, Z., Zhang, R., Zou, L., Chen, L., Ahmed, Y., Al Bishri, W., Balamash, K., McClements, D.J., Encapsulation of curcumin in polysaccharide-based hydrogel beads: Impact of bead type on lipid digestion and curcumin bioaccessibility, *Food Hydrocolloids*, **2016**, 58: 160-170.

[4] Abdel-Wahhab, M.A., Salman, A.S., Ibrahim, M.I., El-Kady, A.A., Abdel-Aziem, S.H., Hassan, N.S., Waly, A.I., Curcumin nanoparticles loaded hydrogels protects against aflatoxin B1-induced genotoxicity in rat liver, *Food and Chemical Toxicology*, **2016**, 94: 159-171.

[5] Du, L., Feng, X., Xiang, X., Jin, Y., Wound healingeffect of an in situ forming hydrogel loading curcumin-phospholipid complex, *Current Drug Delivery*, **2016**, 13: 76-82.

[6] Koop, H.S., de Freitas, R.A., de Souza, M.M., Savi-Jr, R., Silveira, J.L.M., Topical curcumin-loaded hydrogels obtained using galactomannan from Schizolobium parahybae and xanthan, *Carbohydrate Polymers*, **2015**, 116: 229-236.

[7] Parmar, H., Bakliwal, S., Gujarathi, N., Rane, B., Pawar, S., Different methods of formulation and evaluation of mucoadhesive microsphere, *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, **2010**, 1: 1157-1167.

[8] Mohammadi, Z., Zak, M.S., Seidi, K., Barati, M., Akbarzadeh, A., Zarghami, N., The Effect of chrysin Loaded PLGA-PEG on metalloproteinase gene expression in mouse 4t1 tumor model, *Drug Research*, **2017**, 67: 211-216.

[9] Van der Linden, H., Westerweel, J., Temperature-Sensitive Hydrogels, *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, **2015**, 3241-3245.

[10] Zhou, M., Liu, S., Jiang, Y., Ma, H., Shi, M., Wang, Q., Zhong, W., Liao, W., Xing, M.M., Doxorubicin-loaded single wall nanotube thermo-sensitive hydrogel for gastric cancer chemo-photothermal therapy, *Advanced Functional Materials*, **2015**, 25: 4730-4739.

[11] Peterson, D.S., pH-Sensitive Hydrogel, *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, **2015**, 2726-2729.

[12] Sun, X.-Z., Williams, G.R., Hou, X.-X., Zhu, L.-M., Electrospun curcumin-loaded fibers with potential biomedical applications, *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 94: 147-153

Polyvinyl alcohol-sodium alginate blend, compositedwith 3D-graphene oxide as a controlled release system for curcumin

Zahra Mirzaie[a], Adel Reisi-Vanani[a]*, Mohammad Barati[b]

[a] *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran.*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran.*

Abstract*:*

A curcumin drug carrier was prepared by a polymer blend of polyvinyl alcohol (PVA) and sodium alginate (SA). Few layer graphene oxide (FL-GO) was synthesized and the PVA-SA blend was composited with 0, 1, 5, and 10 wt.% of FL-GO. The effect of GO percentage on the drug release was investigated. Curcumin was loaded in PVA-SA/3D-GO hydrogels for studying in vitro drug delivery systems. The 3D-GO generally could decrease drug release to 59%. Increasing in GO content caused an increasing in drug release rate.

Keywords: 3D Graphene oxide; Controlled drug release; Curcumin; Polyvinyl alcohol

*Corresponding author: E-mail: areisi@kashanu.ac.ir

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

تبدیل اکسایشی بنزیل الکل‌ها به بنزآلدهیدها در حضور پتاسیم هیدروکسید در دی اکسان

محمد سلیمان بیگی[۱]، مهساعباسی[۱*]

۱- گروه شیمی، علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایران

چکیده

در این پروژه، یک سیستم جدید و کارآمد برای تبدیل بنزیل الکل‌ها به بنزآلدئیدها با استفاده از هیدروکسید پتاسیم در حلال ۱و۴- دی اکسان با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد معرفی شده است. این روش آسان، سبز، عملی و بسیار مقرون به صرفه برای سنتز بنز آلدئید ها از بنزیل الکل ها می‌باشد.

واژه های کلیدی: *بنزیل الکل‌ها، اکسیداسیون، ۱و۴- دی اکسان، اثر حلال*

مقدمه

آلدئیدها درصنایع مختلف مانند داروسازی، مواد غذایی، عطر، لوازم آرایشی کاربرد دارند چنانکه بنزآلدهید یک ماده ضروری برای تولید عطر، محصولات آرایشی و رنگ است [۱]. اکسیداسیون الکل‌های اولیه به آلدهیدها مربوطه، یک واکنش رایج و مهم در سنتز ترکیبات آلی است. در طی دهه‌های گذشته، واکنش‌گرها و شیوه‌های زیادی برای تبدیل بنزیل‌الکل-ها به بنزآلدهیدها گزارش شده است [۲] ، مهمترین آن‌ها عبارتند از: ۱) واکنش‌گرهای بر پایه کرومیوم (VI)، مانند واکنش کولین (CrO_3Py_2)، PDC یا PCC [۳] ؛ ۲) واکنش‌گرهای مبتنی بر دی متیل سولفوکسید/ دی متیل سولفید که توسط الکتروفیل‌هایی مانند اکسیدکلرید (اکسیداسیون سوارن) کاربو دی آمید)، ترکیبات سولفور تری اکسید / پیریدین و واکنشگرهای N هالو فعال شده‌اند (اکسیداسیون کوری‌کیم) [۴]؛ ۳) اکسیدان‌های مبتنی بر یددارکردن مانند دس‌مارتین (DMP) و ۲-ایدوکسی بنزوئیک اسید(IBX) [۵]، ۴) واکنش-های پایدار رادیکل‌های نیترواکسیل مانند (N-Methylmorpholine-N-Oxide) NMO درحضور TRAP و

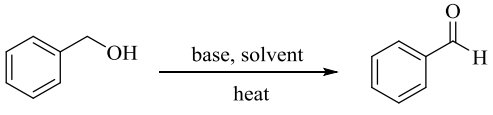
* نویسنده مسئول: abbasimahsa3@gmail.com

TEMPO در ترکیب با واکنش‌های اکسید کننده مانند سدیم هیپوکلرایت، اکسون، هیپوکلریت کلسیم،CAN و غیره[۶] ۵) DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) در حضور کاتالیزورهای فلزی[۷] ۶) فلزات مانند پلاتین، پالادیوم، رودیوم، منگنز، بیسموت، مس، روتنیوم و غیره [۸]. چندین روش دیگر با استفاده از واکنش‌های جدید برای این تغییر گزارش شده است. واکنش‌های زیادی انجام شده است که از معرف‌ها و موادگران قیمت و غیرقابل دسترس و شرایط واکنش شدید و عملکرد پایین گزارش شده است. بنابراین، ارائه یک روش جدید که از لحاظ اقتصادی و سبز نسبت به روش های گزارش شده، بسیار ضروری است [۹].

هیدروکسید پتاسیم یک باز قوی است و معمولا در شیمی صنعتی و سنتزهای شیمیایی استفاده می‌شود. همچنین در واکنش‌های بسیاری مانند واکنش‌های جابه‌جایی، هیدرولیز استرها، آمیدها و نیتریل‌ها به اسیدها به عنوان یک هسته دوست عمل می‌کند [۱۰]. علاوه بر این، هیدروکسیدپتاسیم به عنوان محرک در واکنش‌های اکسایشی به صورت محدود استفاده شده است. به عنوان مثال، در اکسیداسیون تایول‌ها به دی سولفید ها [۱۱]، برای اکسیداسیون الکل‌ها به اسیدها در حضور دی متوکسی اتان و ۱۸ کراون- ۶ – اتر [۱۲]و برای تشکیل اتر از الکل بنزیل ودی متیل سولفوکسید [۱۳] استفاده شده است.

نتایج و بحث

در ابتدا، به منظور بهینه سازی شرایط واکنش، به منظور پیدا کردن بهترین حلال، مقدار پتاسیم هیدروکسید، دما و زمان واکنش؛ اکسیداسیون بنزیل الکل ۱میلی‌مول (۱۰۸/۱۴ گرم) در حضور هیدروکسید پتاسیم ۴ میلی مول (۲۲۴/۰۸ گرم) در ۱و۴- دی اکسان (۲ میلی لیتر) و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان یک واکنش مدل (طرح ۱) مورد بررسی قرار گرفت.



طرح ۱

حلال‌های مختلف مانند دی‌متیل‌سولفوکسید، دی‌متیل فرمامید، *n*-هگزان، تتراهیدروفوران، اتیلن‌گلیکول، پلی‌اتیلن گلیکول، استونیتریل، تولوئن، آب و ۱و۴- دی اکسان مورد بررسی قرار گرفتند. در حلال‌های آب، دی متیل‌فرمامید، اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن‌گلیکول هیچ پیشرفتی در اکسیداسیون بنزیل-الکل به بنزآلدهید در حضور پتاسیم هیدروکسید مشاهده نشد. در حالی که در تتراهیدروفوران و ۱و۴- دی اکسان، به طور کامل با بازده ۶۴ و ۹۵ درصد محصول جداسازی شد (جدول ۱: ۱۵ و ۱۱). این روش همچنین در دی متیل سولفوکسید، استونیتریل و تولوئن کار می‌کرد با این تفاوت که بازده واکنش در این حلال‌ها کمتر از حلال ۱و۴- دی‌اکسان بود. بنابراین، ۱و۴- دی اکسان به عنوان حلال مطلوب انتخاب شد.

جدول ۱: بهینه سازی شرایط واکنش؛ تبدیل بنزیل الکل به بنزآلدهید

Entry	Base	Base amount (mmol)	Solvent	Temperature °C	Time (h)	Yield (%)
1	KOH	4	H_2O	80	10	N.R*
2	KOH	4	DMSO	80	8	50
3	-	4	Dioxane	80	8	N. R
4	KOH	4	DMF	80	10	N.R
5	KI	4	Dioxane	80	10	N.R
6	NaCl	4	Dioxane	80	10	N.R
7	KOH	4	Toluene	80	8	22
8	NaOH	4	Dioxane	80	10	45
9	KOH	4	Dioxane	r.t	10	N.R
10	KOH	4	Dioxane	50	10	67
11	**KOH**	**4**	**Dioxane**	**80**	**8**	**95**
12	KOH	4	Dioxane	100	8	82
13	KOH	6	Dioxane	80	8	87
14	KOH	3	Dioxane	80	8	68
15	KOH	4	THF	60	8	64
16	KOH	4	EG	80	10	N.R
17	KOH	4	PEG	80	10	N.R
18	KOH	4	CH_3CN	80	10	38

*No reaction
[b] 1,4-Dioxane

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده، بازده واکنش در حضور سدیم هیدروکسید کمتر از پتاسیم هیدروکسید بود (جدول ۱، شماره ۸). پتاسیم یدید نیز به عنوان یک نمک پتاسیم

دیگر در واکنش مورد استفاده قرار گرفت، اما در حضور آن هیچ پیشرفتی در واکنش دیده نشد.

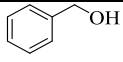
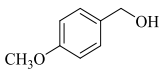
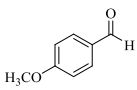
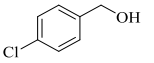
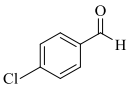
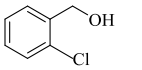
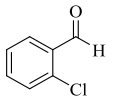
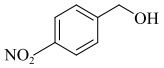
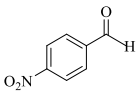
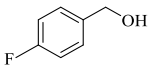
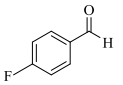
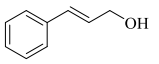
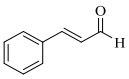
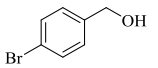
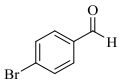
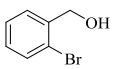
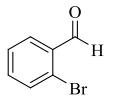
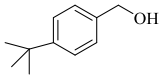
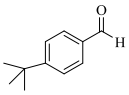
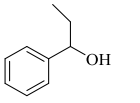
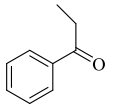
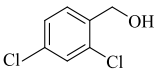
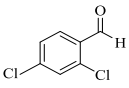
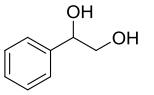
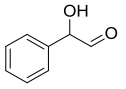
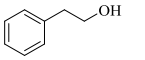
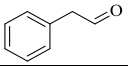
همچنین دما بر پیشرفت واکنش تاثیر زیادی داشت، چنانکه با افزایش دما از دمای اتاق تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، بازده واکنش نیز به ترتیب از صفر به ۹۵ و ۸۲ درصد افزایش یافت. مقدار پتاسیم هیدروکسید نیز مورد بررسی قرار گرفت و بدین ترتیب بهترین نتیجه در حضور ۴ میلی مول بدست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۱، توانایی پتاسیم هیدروکسید در این واکنش به شدت به حلال، دما و مقدار آن بستگی دارد. در نهایت، ۴ میلی مول پتاسیم هیدروکسید در ۱و۴-دی اکسان در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان شرایط واکنش بهینه شده انتخاب شد (جدول ۱، شماره ۱۱).

طیف وسیعی از الکل‌های بنزیلی و آلیلی به آلدئیدهای مربوطه تحت شرایط بهینه شده با بازده خوب تا عالی تبدیل شدند. بنزیل الکل‌هایی که حاوی الکترون‌های کشنده نظیر نیترو، فلوئور، کلر بودند در مدت زمان بیشتر و با بازده پایین‌تری به آلدئیدهای مربوطه تبدیل شدند. در حالیکه، بنزیل الکل‌هایی که دارای گروه الکترون دهنده هستند در مدت زمان کمتر و بازده بالاتری به آلدهیدهای متناظر تبدیل شدند.

همانطور که در جدول (۲) نشان داده شده است، این روش با الکل‌های غیربنزیلی کار نمی‌کند (جدول ۲، شماره ۱۴).

این روش نیز در مقایسه با سایر شیوه‌های سنتز آلدئیدها انتخابی‌تر است، چون شاهد اکسیداسیون بیشتر بنزآلدئیدها به اسید بنزوئیک نبودیم.

جدول ۲. تبدیل اکسیداتیو بنزیل / آلیلی آلکل هابه بنزآلدئیدها در حضور KOH در ۱و٤- دی اکسان

Entry	primary substance	Product	Time (h)	Yield [b] (%)
1			10	95[3c]
2			10	93[6b]
3			8	85[8b]
4			8	78[9c]
5			8	62[3c]
6			8	60[9c]
7			10	90[8b]
8			8	86[6b]
9			8	80[16]
10			8	82[15]
11			8	NR[8g]
12			8	60[15b]
13			8	68[15]
14			8	NR[15]

الف؛ شرایط واکنش: الکل بنزیل (۱ میلی مول)، هیدروکسید پتاسیم (۴ میلی مول)، درجه حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد، در ۱و۴- دی اوکسان (۲ میلی لیتر)

ب؛ امتیازات جداگانه

NR *

اگر چه مکانیسم واکنش به طور کامل مشخص نیست، اما به نظر می رسد، ۱و۴- دی اکسان به عنوان یک کراون اتر و

پتاسیم هیدروکسید در حضور اکسیژن هوا در تبدیل الکل‌های بنزیلی به آریل آلدئیدها نقش اصلی دارند [۱۴].

بخش تجربی

روش آزمایشی عمومی: مخلوطی از الکل (۱ میلی مول)، هیدروکسید پتاسیم (۴ میلی مول) و ۱و۴- دی اکسان (۲ میلی لیتر) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان مناسب (جدول ۲) به همزده شدند. پس از اتمام واکنش، ۱۰ میلی لیتر آب به مخلوط خنک شده واکنش افزوده شد. لایه آلی جدا شده و با (۱۰ *۳ میلی لیتر) آب شسته شد. لایه آلی، روی سولفات سدیم بی آب خشک شد. سپس حلال آلی واکنش تبخیر شده ، مخلوط حاصل با استفاده از کروماتوگرافی صفحه-ای سیلیکاژل (*n*- هگزان و اتیل استات۱۰ به ۱) مورد خالص-سازی قرار گرفت. تمام محصولات، ترکیبات شناخته شده هستند، با مقایسه داده‌های طیفی NMR و نقطه ذوب آن‌ها با نمونه های گزارش شده صحت انجام واکنش و تشکیل محصول مورد تایید قرار گرفتند.

داده‌های طیفی

4-Methoxybenzaldehyde (Table 2, entry 2): FT-IR (KBr): 2850, 2738,1685(C=O), 1427-1601(C_6H_5), 1026-1316(C-O), 2738-2921(CH_3) cm-1 .1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 9.92 (s, 1H), 7.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 2H),3.92 (s, 3H). 4-chloro benzaldehyde (Table 2, entry 3): 1H NMR: (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ 10.007 (s, 1H),7.833-7.866 (m, 2H), 7.521-7.553 (m, 2H). 13C NMR: (100MHZ, $CDCL_3$, ppm) δ 190.95, 140.97, 134.70, 130.95, 129.48.

نتیجه‌گیری

در اینجا یک روش ساده و تمیز برای تبدیل الکل‌های بنزیلی/ آلیلی به بنزآلدئیدهای مربوطه، در حضور پتاسیم هیدروکسید و در ۱و۴- دی اکسان توسعه داده شده است. بازده واکنش به شدت به حلال، دما و مقدار پتاسیم هیدروکسید وابسته است. شایسته بیان است که در این روش از فلزات انتقالی، لیگاند ها و عوامل اکسید کننده سنتی مانند TEMPO، NMO، DDQ و غیره استفاده نشده است. بنابراین، این واکنش در مقایسه با سیستم های قبلی گزارش شده برای اکسیداسیون الکل‌های بنزیلی، دارای مزایای زیست محیطی و اقتصادی بیشتری است. از مزایای دیگر این واکنش می‌توان موارد زیر را بیان کرد: شرایط بسیار ملایم، عدم استفاده از فلزات و واکنش-گرهای سمی، عدم اکسایش اضافی و نتیجتا عدم تولید اسیدهای کربوکسیلیک، بازده خوب تا عالی و استحصال و استخراج آسان.

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ایلام سپاسگزاریم.

منابع

1. Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A.O.; *Hilt A "Formaldehyde" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. **2005**.
2. Haines, A. Methods for Oxidation of Organic Compounds V2: Alcohols, Alcohol Derivatives, Alky Halides, Nitroalkanes, Alkyl Azides, Carbonyl Compounds Hydroxyarenes and Aminoarenes, *Elsevie*. **2012**.
3. Prasanna, T.S.R.; & Mohanaraju, K.; *Tetrahedron, Lett*, **2011**, 52(51), 6971-6973. d) Niknam, K. Sulfate as a Rapid and Efficient Oxidizing Agent for, *Asian J. Chem*. **2005**, 17(4), 2818-2820.
4. Tsuchiya, D.; Moriyama, K.; & Togo, H. Swern Oxidation of Alcohols with Ion-Supported Methyl Sulfoxide and Oxalyl Chloride, *SynLett*. **2011**, (18), 2701-2704.
5. a) Uyanik, M.; & Ishihara, K. Hypervalent iodine-mediated oxidation of alcohols, *Chem. Com*. **2009**, (16), 2086-2099.
6. a) Lipshutz, B.H.; Hageman, M.; Fennewald, J.C.; Linstadt, R.; Slack, E.; & Voigtritter, K. Selective oxidations of activated alcohols in water at room temperature. *Chem. Com*. **2014**, 50(77), 11378-11381. b) Shibuya, M.; Furukawa, K.; & Yamamoto, Y. Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes, *Synlett*. **2017**, 28(13), 1554-1557. d) Wang, L.; Shang, S.; Li, G.; Ren, L.; Lv, Y.; & Gao, S. Iron/ABNO-catalyzed aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones under ambient atmosphere, *J. Org. Chem*. **2016**, 81(5), 2189-2193. g) Moore, P.W.; Read, C. D.; Bernhardt, P.V.; & Williams, C.M. ATP_3 and MTP3: Easily Prepared Stable Perruthenate Salts for Oxidation Applications in Synthesis, *Chem. A. Eur. J*. **2018**, 24(18), 4556-4561.
7. Wang, L.; Li, J.; Yang, H.; Lv, Y.; & Gao, SSelective oxidation of unsaturated alcohols

renaissance, *J. Am. Chem. Soc*. **2018**,140(25), 7748-7759.
15. Khazaei, A.; Raiatzadeh, A.; & Rostami, A. Efficient Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds by N, N- Dichloro- 4- Methyl benzene sulfonamide under Mild Conditions, *J. Chin. Chem. Soc*. **2007**, 54(2), 465-468.
16. Liu, X.; Xia, Q.; Zhang, Y.; Chen, C.; & Chen, W. Cu-NHC-TEMPO catalyzed aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes, *J. Org. Chem*. **2013**, 78(17), 8531-8536.

catalyzed by sodium nitrite and 2, 3-dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone with molecular oxygen under mild conditions, *J.Org. Chem*. **2011**, 77(1), 790-794.
8. a) Marko, I.E.;Giles, P.R.; Tsukazaki, M.;Brown, S.M.;& Urch, C.J. Copper-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: an efficient, aerobic alternative, *Science*. **1996**, 274(5295), 2044-2046. b) Sun, F.; Zhou, J.; Zhou, W.; Pan, J.; Qian, J.; He, M.; & Chen, Q. Efficient aerobic oxidation of alcohols catalyzed by NiGa hydrotalcites in the absence of any additives, *New J. Chem*. **2018**, 42(6), 4029-4035.
9. a) Liu, G.; Zhang, X.; Zhao, C.; Xiong, Q.; Gong, W.; Wang, G.;& Zhao, HElectrocatalytic oxidation of benzyl alcohol for simultaneously promoting H 2 evolution by a Co 0.83 Ni 0.17/activated carbon electrocatalyst, *New J. Chem*. **2018**, 42(8), 6381-6388. b) Azizi, K.; & Heydari, A. Efficient Method to Synthesize Benzhydrazides by In Situ Oxidation/Coupling of Benzylic Alcohols with Azodicarboxylates, *Synlett*. **2018**, 29(02), 189-192. c) Shah, S.S.; & Singh, N.P. Pseudohalide assisted aerobic oxidation of alcohols in the presence of visible-light, *Tetrahedron Lett*. **2018**, 59(3), 247-251. d) Sultane, P.R.; & Bielawski, C.W. Burgess reagent facilitated alcohol oxidations in DMSO, *J. Org. Chem*. **2016**, 82(2), 1046-1052.
10. Galatsis, P. *Handbook of reagents for organic synthesis: Acidic and basic Reagents. Reich, HJ; Rigby, JH*. **1999**.
11. Soleiman-Beigi, M.; & Mohammadi, F. A novel nickel-catalyzed domino method for the direct synthesis of symmetrical disulfides using potassium 5-methyl-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiolate as a sulfurating reagent. *Synlett*. **2015**, 26(07), 911-914.
12. Grinfel'ds, A.A.; Artamkina, G.A.; & Beletskaya, I.P. Oxidation of alcohols and aldehydes in KOH-dimethoxyethane-O_2 systems, *Rus. Chem.Bulletin*. **1984**,33(7), 1438-1442.
13. a) Yang, K.; & Song, Q. Styryl ether formation from benzyl alcohols under transition-metal-free basic DMSO conditions. *Org & Bio. Chem*. **2015**, 13 (8), 2267-2272. b) Zhang, Q.; Cai, S.; Li, L.; Chen, Y.; Rong, H.; Niu, Z.; & Li, Y. Direct syntheses of styryl ethers from benzyl alcohols via Ag nanoparticle-catalyzed tandem aerobic oxidation, *ACS Catalysis*. **2013**, 3(7), 1681-1684.
14. Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; & Hu, X. Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: an application-inspired

KOH-promoted aerobic oxidative transformation of benzylic alcohols to benzaldehydes in dioxane

Mohammad Soleiman-Beigi [a], Mahsa Abbasi [a]*

[a] *Department of Chemistry, Basic of Sciences Faculty, Ilam University*

Abstract*:*

Herein, Potassium hydroxide in 1,4-dioxane is introduced as a new and efficient system for the conversion of benzyl alcohols to benzaldehydes under air atmosphere at 80°C. This procedure is an easy, green, practical and very cost-effective for the synthesis of benzaldehydes from benzyl alcohols.

Keywords: Oxidative transformation, alcohols, oxidations, solvent effect

*Corresponding author: abbasimahsa3@gmail.com

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

تبدیل اکسایشی بنزیل الکل‌ها به بنزآلدهیدها در حضور پتاسیم هیدروکسید در دی اکسان

محمد سلیمان بیگی، مهساعباسی*

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

چکیده

در این پروژه، هیدروکسید پتاسیم در ۱،۴-دی اکسان به عنوان یک سیستم جدید و کارآمد برای تبدیل بنزیل الکل‌ها به بنزآلدئیدها در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد معرفی شده است. این روش آسان، سبز، عملی و بسیار مقرون به صرفه برای سنتز بنز آلدئید ها از بنزیل الکل ها می‌باشد.

واژه های کلیدی: *بنزیل الکل‌ها، اکسیداسیون، ۱،۴- دی اکسان، اثر حلال*

مقدمه

آلدئیدها درصنایع مختلف مانند داروسازی، مواد غذایی، عطر، لوازم آرایشی کاربرد دارند چنانکه بنزآلدهید یک ماده ضروری برای تولید عطر، محصولات آرایشی و رنگ است [۱]. اکسیداسیون الکل‌های اولیه به آلدهیدها مربوطه، یک واکنش رایج و مهم در سنتز ترکیبات آلی است. در طی دهه‌های گذشته، واکنش‌گرها و شیوه های زیادی برای تبدیل بنزیل-الکل‌ها به بنزآلدهیدها گزارش شده است [۲] ، مهمترین آن‌ها عبارتند از: ۱) واکنش گرهای بر پایه Cr (VI)، مانند CrO_3Py_2 (واکنش کولین)، PDC یا PCC [۳] ؛ ۲) واکنش‌گرهای مبتنی بر DMSO / DMS که توسط الکتروفیل‌هایی مانند اکسیدکلرید (Swern oxidation)کاربودی‌آمید (Pfitzner- Moffatt oxidation)، ترکیبات سولفور تری اکسید / پیریدین (Parikh-Doering oxidation) و واکنشگرهای N هالو فعال شده‌اند (Corey-Kim oxidation) [۴]؛ ۳) اکسیدان‌های مبتنی بر یددارکردن مانند دس‌مارتین (DMP) و ۲-ایدوکسی بنزوئیک اسید(IBX) [۵]، ۴) واکنش‌های پایدار رادیکل‌های نیترواکسیل مانند (N-Methylmorpholine-N-Oxide)NMO درحضور

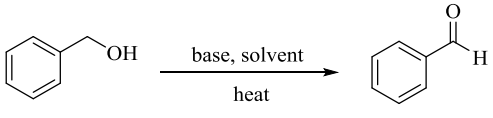
* نویسنده مسئول: abbasimahsa3@gmail.com

TRAPوTEMPO در ترکیب با واکنش‌های اکسید کننده مانند پریودیک اسید، سدیم هیپوکلرایت، اکسون، هیپوکلریت کلسیم، CAN و غیره[۶] DDQ(۵ -2,3-dichloro-5,6- dicyano-1,4-benzoquinone) در حضور کاتالیزورهای فلزی[۷] ۶) فلزات مانند پلاتین، پالادیوم، رودیوم، منگنز، بیسموت، مس،روتنیوم و غیره [۸]. چندین روش دیگر با استفاده از واکنش‌های جدید برای این تغییر گزارش شده است [۹]. واکنش‌های زیادی انجام شده است که از معرف‌ها و موادگران قیمت و غیرقابل دسترس و شرایط واکنش شدید و عملکرد پایین گزارش شده است. بنابراین، ارائه یک روش جدید که از لحاظ اقتصادی و سبز نسبت به روش های گزارش شده، بسیار ضروری است.

هیدروکسید پتاسیم یک باز قوی است و معمولا در شیمی صنعتی و سنتزهای شیمیایی استفاده می‌شود. همچنین در واکنش‌های بسیاری مانند واکنش‌های جابه‌جایی، هیدرولیز استرها، آمیدها و نیتریل‌ها به اسیدها به عنوان یک هسته دوست عمل می‌کند [۱۰]. علاوه بر این، هیدروکسیدپتاسیم به عنوان محرک در واکنش‌های اکسایشی به صورت محدود استفاده شده است. به عنوان مثال، در اکسیداسیون تایول‌ها به دی سولفید ها [۱۱]، برای اکسیداسیون الکل‌ها به اسیدها در حضور دی منوکسی اتان و ۱۸ کراون- ۶ – اتر [۱۲]و برای تشکیل اتر از الکل بنزیل ودی متیل سولفوکسید [۱۳] استفاده شده است.

نتایج و بحث

در ابتدا، به منظور بهینه سازی شرایط واکنش، به منظور پیدا کردن بهترین حلال، مقدار پتاسیم هیدروکسید، دما و زمان واکنش؛ اکسیداسیون بنزیل الکل (۱ میلی مول) در حضور هیدروکسید پتاسیم (۴ میلی مول) در ۱،۴ دی وکسان (۲ میلی لیتر) و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان یک واکنش مدل (طرح ۱) مورد بررسی قرار گرفت.



طرح ۱

حلال‌های مختلف مانند دی‌متیل‌سولفوکسید، دی‌متیل فرمامید، *n*-هگزان، تتراهیدروفوران، اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن گلیکول، استونیتریل، تولوئن، آب و ۱،۴-دی اکسان مورد بررسی قرار گرفتند. در حلال‌های آب، دی متیل‌فرمامید، اتیلن گلیکول، پلی‌اتیلن‌گلیکول هیچ پیشرفتی در اکسیداسیون بنزیل-الکل به بنزآلدهید در حضور پتاسیم هیدروکسید مشاهده نشد. در حالی که در تتراهیدروفوران و ۱،۴-دی اکسان، به طور کامل با بازده ۶۴ و ۹۵٪ محصول جداسازی شد (جدول ۱: ۱۵ و ۱۱). این روش همچنین در دی‌متیل‌سولفوکسید، استونیتریل و تولوئن کار می‌کرد با این تفاوت که بازده واکنش در این حلال‌ها کمتر از حلال ۱و ۴ دی‌اکسان بود. بنابراین، ۱،۴-دی اکسان به عنوان حلال مطلوب انتخاب شد.

جدول ۱: بهینه سازی شرایط واکنش؛ تبدیل بنزیل الکل به بنزآلدهید

ردیف	باز	مقدار باز (mmol)	حلال	دما (^oC)	زمان (h)	بازده (%)
۱	KOH	۴	H_2O	۸۰	۱۰	N.R*
۲	KOH	۴	DMSO	۸۰	۸	۵۰
۳	-	۴	Dioxane[b]	۸۰	۸	N. R
۴	KOH	۴	DMF	۸۰	۱۰	N.R
۵	KI	۴	Dioxane	۸۰	۱۰	N.R
۶	NaCl	۴	Dioxane	۸۰	۱۰	N.R
۷	KOH	۴	Toluene	۸۰	۸	۲۲
۸	NaOH	۴	Dioxane	۸۰	۱۰	۴۵
۹	KOH	۴	Dioxane	r.t	۱۰	N.R
۱۰	KOH	۴	Dioxane	۵۰	۱۰	۶۷
۱۱	**KOH**	**۴**	**Dioxane**	۸۰	۸	**۹۵**
۱۲	KOH	۴	Dioxane	۱۰۰	۸	۸۲
۱۳	KOH	۶	Dioxane	۸۰	۸	۸۷
۱۴	KOH	۳	Dioxane	۸۰	۸	۶۸
۱۵	KOH	۴	THF	۶۰	۸	۶۴
۱۶	KOH	۴	EG	۸۰	۱۰	N.R
۱۷	KOH	۴	PEG	۸۰	۱۰	N.R
۱۸	KOH	۴	CH_3CN	۸۰	۱۰	۳۸

*No reaction
[b] 1,4-Dioxane

همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده، بازده واکنش در حضور سدیم‌هیدروکسید کمتر از پتاسیم هیدروکسید بود (جدول ۱، شماره ۸). پتاسیم یدید نیز به عنوان یک نمک پتاسیم دیگر در واکنش مورد استفاده قرار گرفت، اما در حضور آن هیچ پیشرفتی در واکنش دیده نشد.

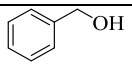
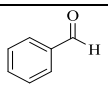
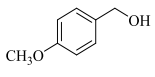
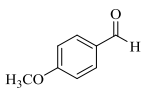
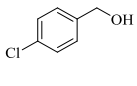
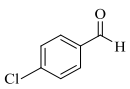
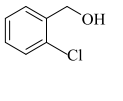
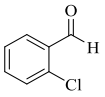
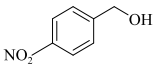
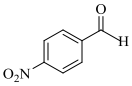
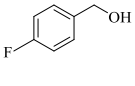
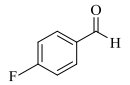
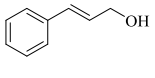
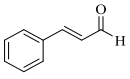
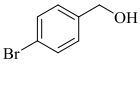
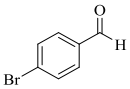
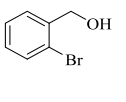
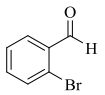
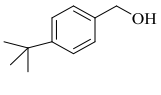
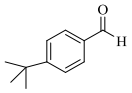
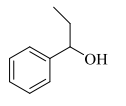
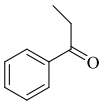
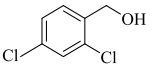
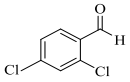
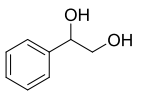
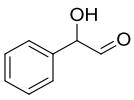
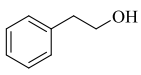
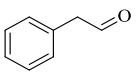
همچنین دما بر پیشرفت واکنش تاثیر زیادی داشت، چنانکه با افزایش دما از دمای اتاق تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، بازده واکنش نیز به ترتیب از صفر به ۹۵ و ۸۲ درصد افزایش یافت. مقدار پتاسیم هیدروکسید نیز مورد بررسی قرار گرفت و بدین ترتیب بهترین نتیجه در حضور ۴ میلی مول بدست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۱، توانایی پتاسیم هیدروکسید در این واکنش به شدت به حلال، دما و مقدار آن بستگی دارد. در نهایت، ۴ میلی مول پتاسیم هیدروکسید در ۱،۴-دی اکسان در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان شرایط واکنش بهینه شده انتخاب شد (جدول ۱، شماره ۱۱).

طیف وسیعی از الکل‌های بنزیلی و آلیلی به آلدئیدهای مربوطه تحت شرایط بهینه شده با بازده خوب تا عالی تبدیل شدند. بنزیل الکل‌هایی که حاوی الکترون‌های کشنده نظیر نیترو، فلوئور، کلر بودند در مدت زمان بیشتر و با بازده پایین‌تری به آلدئیدهای مربوطه تبدیل شدند. در حالیکه، بنزیل الکل‌هایی که دارای گروه الکترون دهنده هستند در مدت زمان کمتر و بازده بالاتری به آلدهیدهای متناظر تبدیل شدند.

همانطور که در جدول (۲) نشان داده شده است، این روش با الکل های غیر بنزیلی کار نمی‌کند (جدول ۲، شماره ۱۴).

این روش نیز در مقایسه با سایر شیوه‌های سنتز آلدئیدها انتخابی تر است، چون شاهد اکسیداسیون بیشتر بنزآلدئیدها به اسید بنزوئیک نبودیم.

جدول ۲. تبدیل اکسیداتیو بنزیل / آلیلی آلکل هابه بنزآلدئیدها در حضور KOH در ۱،۴-دی اکسان

ردیف	زمان (h)	ماده اولیه	محصول	بازده [ب] (%)
۱	۱۰			۹۵ [3c]
۲	۱۰			۹۳ [6b]
۳	۸			۸۵ [8b]
٤	۸			۷۸ [9c]
٥	۸			٦۲ [3c]
٦	۸			٦۰ [9c]
۷	۱۰			۹۰ [8b]
۸	۸			۸٦ [6b]
۹	۸			۸۰ [16]
۱۰	۸			۸۲[15]
۱۱	۸			NR[8g]
۱۲	۸			٦۰[15b]
۱۳	۸			٦۸ [15]
۱٤	۸			NR[15]

الف؛ شرایط واکنش: الکل بنزیل (۱ میلی مول)، هیدروکسید پتاسیم (٤ میلی مول)، درجه حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد، در ۱،٤ دیوکسان (۲ میلی لیتر)

ب؛ امتیازات جداگانه

* NR

اگر چه مکانیسم واکنش به طور کامل مشخص نیست، اما به نظر می رسد، ۱،۴-دی اکسان به عنوان یک کراون اتر و پتاسیم هیدروکسید در حضور اکسیژن هوا در تبدیل الکل‌های بنزیلی به آریل آلدئیدها نقش اصلی دارند [۱۴].

بخش تجربی

روش آزمایشی عمومی: مخلوطی از الکل (۱.۰ میلی مول)، هیدروکسید پتاسیم (۴.۰ میلی مول) و ۱،۴-دی اکسان (۲ میلی لیتر) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان مناسب (جدول ۲) به همزده شدند. پس از اتمام واکنش، ۱۰ میلی لیتر آب به مخلوط خنک شده واکنش افزوده شد. لایه آلی جدا شده و با (۱۰ *۳ میلی لیتر) آب شسته شد. لایه آلی، روی سولفات سدیم بی آب خشک شد. سپس حلال آلی واکنش تبخیر شده ، مخلوط حاصل با استفاده از کروماتوگرافی صفحه ای سیلیکاژل (*n*- هگزان و اتیل استات۱۰ به ۱) مورد خالص سازی قرار گرفت. تمام محصولات، ترکیبات شناخته شده هستند، با مقایسه داده های طیفی NMR و نقطه ذوب آنها با نمونه های گزارش شده صحت انجام واکنش و تشکیل محصول مورد تاید قرار گرفتند.

داده‌های طیفی

4-Methoxybenzaldehyde (Table 2, entry 2): FT-IR (KBr): 2850, 2738,1685(C=O), 1427-1601(C_6H_5), 1026-1316(C-O), 2738-2921(CH_3) cm-1 .1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 9.92 (s, 1H), 7.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 2H),3.92 (s, 3H). 4-chloro benzaldehyde (Table 2, entry 3): 1H NMR: (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ 10.007 (s, 1H),7.833-7.866 (m, 2H), 7.521-7.553 (m, 2H). 13C NMR: (100MHZ, $CDCL_3$, ppm) δ 190.95, 140.97, 134.70, 130.95, 129.48.

نتیجه‌گیری

در اینجا یک روش ساده و تمیز برای تبدیل الکل‌های بنزیلی / آلیلی به بنزآلدئیدهای مربوطه، در حضور پتاسیم هیدروکسید و در ۱،۴-دی اکسان توسعه داده شده است. بازده واکنش به شدت به حلال، دما و مقدار پتاسیم هیدروکسید وابسته است.شایسته بیان است که در این روش از فلزات انتقالی، لیگاند ها و عوامل اکسید کننده سنتی مانند TEMPO، NMO، DDQ و غیره استفاده نشده است. بنابراین، این واکنش در مقایسه با سیستم های قبلی گزارش شده برای اکسیداسیون الکل های بنزیلی، دارای مزایای زیست محیطی و اقتصادی بیشتری است. از مزایای دیگر این واکنش میتوان موارد زیر را بیان کرد: شرایط بسیار ملایم، عدم استفاده از فلزات و واکنش گرهای سمی ، عدم اکسایش اضافی و نتیجتا عدم تولید اسید های کربوکسیلیک، بازده خوب تا عالی و استحصال و استخراج آسان.

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ایلام سپاسگزاریم.

منابع

[1] a) Larock, R.C. *Comprenhensive organic transformations: a guide to functional group preparations*. **1999**. b) Reuss, G.; Disteldorf, W.; Gamer, A.O.; *Hilt A "Formaldehyde" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. **2005**.

[2] a) Tojo, G.; & Fernandez, M.I. Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: a guide to current common practice, *Springer Sci & Business Med*. **2006**. b) Haines, A. Methods for Oxidation of Organic Compounds V2: Alcohols, Alcohol Derivatives, Alky Halides, Nitroalkanes, Alkyl Azides, Carbonyl Compounds Hydroxyarenes and Aminoarenes, *Elsevie*. **2012**.

[3] a) Xu, L.; & Trudell, M.L. A mild and efficient oxidation of alcohols to aldehydes and ketones with periodic acid catalyzed by chromium (III) acetylacetonate, *Tetrahedron lett*. **2003**, 44(12), 2553-2555. b) Zhang, S.; Xu, L.; & Trudell, M.L. Selective oxidation of benzylic alcohols and TBDMS ethers to carbonyl compounds with CrO_3-H_5IO_6. *Synthesis*. **2005**, (11), 1757-1760. c) Prasanna, T.S.R.; & Mohanaraju, K.; *Tetrahedron, Lett*, **2011**, 52(51), 6971-6973. d) Niknam, K. Sulfate as a Rapid and Efficient Oxidizing Agent for, *Asian J. Chem*. **2005**, 17(4), 2818-2820.

[4] a) Ohsugi, S.I.; Nishide, K.; Oono, K.; Okuyama, K.; Fudesaka, M.; Kodama, S.; & Node, M. New odorless method for the Corey–Kim and

Oxidation of Benzylic Alcohols without Transition Metal. *Synlett*. **2010**, 2010(03), 437-440.

[7] a) Wang, L.; Li, J.; Yang, H.; Lv, Y.; & Gao, SSelective oxidation of unsaturated alcohols catalyzed by sodium nitrite and 2, 3-dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone with molecular oxygen under mild conditions, *J.Org. Chem*. **2011**, 77(1), 790-794. b) Cosner, C.C.; Cabrera, P.J.; Byrd, K.M.; Thomas, A.M.A.; & Helquist, P. Selective Oxidation of Benzylic and Allylic Alcohols Using Mn (OAc) 3/Catalytic 2, 3-Dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone, *Org. Lett.* **2011**, 13(8), 2071-2073.

[8] a) Enache, D.I.; Edwards, J.K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A.F.; Herzing, A.A.; ... & Hutchings, G.J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO_2 catalysts, *Science*. **2006**, 311(5759), 362-365. b) Marko, I.E.;Giles, P.R.; Tsukazaki, M.;Brown, S.M.;& Urch, C.J. Copper-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: an efficient, aerobic alternative, *Science*. **1996**, 274(5295), 2044-2046. c) Zhan, B.Z.; White, M.A.; Sham, T.K.; Pincock, J.A.; Doucet, R.J.; Rao, K.R.; & Cameron, T.S. Zeolite-confined nano-RuO2: A green, selective, and efficient catalyst for aerobic alcohol oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(8), 2195-2199. d) Velusamy, S.; & Punniyamurthy, T. Novel vanadium-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones under atmospheric oxygen, *Org. lett*. **2004**, 6(2), 217-219. e) Schultz, M.J.; Hamilton, S.S.; Jensen, D.R.; & Sigman, M.S. Development and comparison of the substrate scope of Pd-catalysts for the aerobic oxidation of alcohols, *J. Org. Chem*. **2005**, 70(9), 3343-3352. f) Yamaguchi, K.; & Mizuno, N. Supported ruthenium catalyst for the heterogeneous oxidation of alcohols with molecular oxygen, *Angewan. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41(23), 4538-4542. g) Sun, F.; Zhou, J.; Zhou, W.; Pan, J.; Qian, J.; He, M.; & Chen, Q. Efficient aerobic oxidation of alcohols catalyzed by NiGa hydrotalcites in the absence of any additives, *New J. Chem*. **2018**, 42(6), 4029-4035.

[9] a) Liu, G.; Zhang, X.; Zhao, C.; Xiong, Q.; Gong, W.; Wang, G.;& Zhao, HElectrocatalytic oxidation of benzyl alcohol for simultaneously promoting H 2 evolution by a Co 0.83 Ni 0.17/activated carbon electrocatalyst, *New J. Chem*. **2018**, 42(8), 6381-6388. b) Azizi, K.; & Heydari, A. Efficient Method to Synthesize Benzhydrazides by In Situ Oxidation/Coupling of Benzylic Alcohols Swern oxidations utilizing dodecyl methyl sulfide (Dod-S-Me), *Tetrahedron*. **2003**, 59(42), 8393-8398. b) Tsuchiya, D.; Moriyama, K.; & Togo, H. Swern Oxidation of Alcohols with Ion-Supported Methyl Sulfoxide and Oxalyl Chloride, *SynLett*. **2011**, (18), 2701-2704.

[5] a) Uyanik, M.; & Ishihara, K. Hypervalent iodine-mediated oxidation of alcohols, *Chem. Com*. **2009**, (16), 2086-2099. b) Schulze, A.; & Giannis, A. Oxidation of alcohols with catalytic amounts of IBX, *Synthesis*. **2006**, (02), 257-260. c) Yadav, J.S.; Reddy, B.V.S.; Basak, A. K.; & Narsaiah, A.V. Recyclable 2nd generation ionic liquids as green solvents for the oxidation of alcohols with hypervalent iodine reagents. *Tetrahedron.* **2004**, 60(9), 2131-2135.

[6] a) Liu, R.; Liang, X.; Dong, C.; & Hu, X. Transition-metal-free: A highly efficient catalytic aerobic alcohol oxidation process, *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, 126(13), 4112-4113. b) Lipshutz, B.H.; Hageman, M.; Fennewald, J.C.; Linstadt, R.; Slack, E.; & Voigtritter, K. Selective oxidations of activated alcohols in water at room temperature. *Chem. Com*. **2014**, 50(77), 11378-11381. c) Shibuya, M.; Furukawa, K.; & Yamamoto, Y. Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes, *Synlett*. **2017**, 28(13), 1554-1557. d) Wang, L.; Shang, S.; Li, G.; Ren, L.; Lv, Y.; & Gao, S. Iron/ABNO-catalyzed aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones under ambient atmosphere, *J. Org. Chem*. **2016**, 81(5), 2189-2193. e) Steves, J.E.; & Stahl, S.S. Copper (I)/ABNO-catalyzed aerobic alcohol oxidation: alleviating steric and electronic constraints of Cu/TEMPO catalyst systems. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, 135(42), 15742-15745. f) Okada, T.; Asawa, T.; Sugiyama, Y.; Kirihara, M.; Iwai, T.; & Kimura, Y. Sodium Hypochlorite Pentahydrate (NaOCl· $5H_2O$) Crystals as an Extraordinary Oxidant for Primary and Secondary Alcohols. *Synlett*. **2014**, 25(04), 596-598. g) Moore, P.W.; Read, C. D.; Bernhardt, P.V.; & Williams, C.M. ATP_3 and MTP3: Easily Prepared Stable Perruthenate Salts for Oxidation Applications in Synthesis, *Chem. A. Eur. J.* **2018**, 24(18), 4556-4561. h) Gheorghe, A.; Chinnusamy, T.; Cuevas-Yañez, E.; Hilgers, P.; & Reiser, O. Combination of perfluoroalkyl and triazole moieties: a new recovery strategy for TEMPO, *Org. lett*. **2008**, 10(19), 4171-4174. i) Yang, G.; Wang, W.; Zhu, W.; An, C.;Gao, X.; & Song, M. In situ Formation of NOx and Br Anion for Aerobic

sulfonamide under Mild Conditions, *J. Chin. Chem. Soc*. **2007**, 54(2), 465-468.

[16] Liu, X.; Xia, Q.; Zhang, Y.; Chen, C.; & Chen, W. Cu-NHC-TEMPO catalyzed aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes, *J. Org. Chem*. **2013**, 78(17), 8531-8536.

with Azodicarboxylates, *Synlett*. **2018**, 29(02), 189-192. c) Shah, S.S.; & Singh, N.P. Pseudohalide assisted aerobic oxidation of alcohols in the presence of visible-light, *Tetrahedron Lett*. **2018**, 59(3), 247-251. d) Sultane, P.R.; & Bielawski, C.W. Burgess reagent facilitated alcohol oxidations in DMSO, *J. Org. Chem*. **2016**, 82(2), 1046-1052.

[10] Galatsis, P. *Handbook of reagents for organic synthesis: Acidic and basic Reagents. Reich, HJ; Rigby, JH*. **1999**.

[11] a) Lenardao, E.J.; Lara, R.G.; Silva, M.S.; Jacob, R.G.; & Perin, G. Clean and fast oxidative transformation of thiols to disulfides under solvent-free conditions, *Tetrahedron. Lett.* **2007**, 48(43), 7668-7670. b) Soleiman-Beigi, M.; & Mohammadi, F. A novel nickel-catalyzed domino method for the direct synthesis of symmetrical disulfides using potassium 5-methyl-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiolate as a sulfurating reagent. *Synlett*. **2015**, 26(07), 911-914.

[12] Grinfel'ds, A.A.; Artamkina, G.A.; & Beletskaya, I.P. Oxidation of alcohols and aldehydes in KOH-dimethoxyethane-O_2 systems, *Rus. Chem.Bulletin.* **1984**,33(7), 1438-1442.

[13] a) Yang, K.; & Song, Q. Styryl ether formation from benzyl alcohols under transition-metal-free basic DMSO conditions. *Org & Bio. Chem*. **2015**, 13(8), 2267-2272. b) Zhang, Q.; Cai, S.; Li, L.; Chen, Y.; Rong, H.; Niu, Z.; & Li, Y. Direct syntheses of styryl ethers from benzyl alcohols via Ag nanoparticle-catalyzed tandem aerobic oxidation, *ACS Catalysis*. **2013**, 3(7), 1681-1684.

[14] Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; & Hu, X. Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: an application-inspired renaissance, *J. Am. Chem. Soc*. **2018**,140(25), 7748-7759.

[15] a) Frenkel, M.; Dykyj, J. Vapor pressure and antoine constants for oxygen containing organic compounds. K. R. Hall (Ed.), *Springer*. **2000**. b) Khazaei, A.; Raiatzadeh, A.; & Rostami, A. Efficient Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds by N, N- Dichloro- 4- Methyl benzene

KOH-promoted aerobic oxidative transformation of benzylic alcohols to benzaldehydes in dioxane

Mohammad Soleiman-Beigi , Mahsa Abbasi *

[a] *Department of Chemistry, Basic of Sciences Faculty, Ilam University, Ilam, Iran*

Abstract*:*

Herein, Potassium hydroxide in 1,4-dioxane is introduced as a new and efficient system for the conversion of benzyl alcohols to benzaldehydes under air atmosphere at 80°C. This procedure is an easy, green, practical and very cost-effective for the synthesis of benzaldehydes from benzyl alcohols.

Keywords: Oxidative transformation, alcohols, oxidations, solvent effect

*Corresponding author: abbasimahsa3@gmail.com

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

سنتز ترکیبات آزولی با استفاده از کاتالیزور کمپلیکس شیف باز مس (II)

الهام زارع نژاد*[۱]

مرکز بیماریهای غیرواگیر دار دانشگاه علوم پزشکی فسا،ا فسا، ایران.

چکیده

در این تحقیق یک روش آسان و کارامد برای سنتز ۲-۴- فنوکسی متیل-۱هیدروژن- ۱و۲و۳-تری آزول-۱-یل-۱-فنیل اتانون۱-اون و ترکیب ۲-۴-۴-برموفنوکسی متیل-۱هیدروژن- ۱و۲و۳-تری آزول-۱-یل-۱-فنیل اتانون ۱-اون در شرایط محیط توسط واکنش کلیک شرح داده شده است. الکینهای انتهایی با ۲-ازیدو فنیل اتانون در حضور کاتالیست مس (I) که توسط اسکوربیک اسید از کمپلکس مس (II) در شرایط محیط واکنش ایجاد شده است، در حلال اب و تترا هیدروفوران واکنش داده است. در این تحقیق از یک کمپلکس شیف باز مس : بیس دی استیل کورکومین او۲ دی امینو بنزن شیفت باز کمپلکس مس استفاده و بر این اساس دو ترکیب ازولی ایجاد شد و ترکیبات سنتز شده توسط تکنیک های فیزیکی – شیمیایی شناسایی گردیدند. نتایج حاصل از طیف های مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و نیز آنالیز عنصری از تطابق بالایی با یکدیگر برخوردار هستند که صحت سنتز ترکیبات یاد شده را تایید می نمایند.

واژه های کلیدی: کمپلکس مس (II) ،واکنش کلیک ، الکینهای انتهایی ،۲-ازیدو فنیل اتانون .

مقدمه

شیمی کلیک ارائه شده به وسیله شارپلس و همکارانش در سال۲۰۰۱، بطور انکار ناپذیر یکی از مهمترین روشها در شیمی معاصر می باشد. عبارت « واکنش کلیک» مجموعه ای از واکنشهای آلی را توصیف می کند که تحت شرایط ملایم در واکنشهای حلقه زایی به سرعت و به صورت انتخابی به پیش می رود [2-1] .از میان عده ای از واکنشهای کلیک که در گذشته گزارش شده، واکنش حلقه افزایی دو قطبی ۱و۳ آزید ها و آلکین های کاتالیز شده با مس (I)بیشترین توجه را به خود جلب کرده و در حوزه های مختلف شیمی آلی، شیمی دارویی، شیمی پلیمر، شیمی مواد، بیوشیمی و زیست شناسی شیمیایی بکار گرفته شده است [4-3]

تاریخچه بازهای شیف به وضوح نشان می دهد که پیشرفت های کلیدی زیادی را در شیمی معدنی به همراه داشته اند.همچنین نقش اصلی آنها در زمینه شیمی کوئوردیناسیون مدرن را نمی توان نادیده گرفت.در زمینه بیوشیمی معدنی ، کاتالیزوری ، تصویر برداری پزشکی ، مواد نوری و فیلمهای نازک همچنین به عنوان بازدارنده های موثر پیشرفت های

* نویسنده مسئول: El.Zarenezhad@gmail.com

چشمگیری داشته اند. تمام این موارد اهمیت کنونی و دیرپای باز شیف را بدون شک به عنوان طبقه ارزشمندی از لیگاند ها به اثبات می رساند [5].

بخش تجربی

پروپاژیل برمید- سدیم آزید- سود- کلروفرم- اتیل استات- ان هگزان- THF- استونیتریل- سیلیکاژل- کاغذ TLC- کربنات پتاسیم- فناسیل برمید که از شرکتهای تجاری خریداری شدند و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. حلال ان هگزان و اتیل استات تقطیر شد و استفاده گردید.طیف های HNMR در حلال $CDCl_3$ با استفاده از دستگاه DRX-400-AVANCE در۲۵۰ MHz اندازه گیری شد. طیف CNMR در حلال $CDCl_3$ با دستگاه DRX-125-AVANCE در 125 MHz گرفته شد.طیف IR دیسک KBr با دستگاه JASCO FT/ IR 400 PLUS ثبت شد.پیشرفت واکنشها با TLC و استفاده از صفحات سیلیکاژل دنبال شده اند و برای کروماتوگرافی صفحه ای از سلیکاژل ۶۰ با مش ۴۰۰-۲۳۰ استفاده شده است.

مرحله اول: در یک بالن 100 میلی لیتری ته گرد 0.003 مول فنول یا ۴-برمو فنول ریخته شد و 15 میلی لیتر DMSO به آن افزوده گردید و مخلوط استیرر شد تا در هم مخلوط گردند. در یک بشر 1.5 مول سود را در 15 میلی لیتر آب حل کرده به بالن واکنش اضاف گردید. مخلوط حاصل به مدت نیم ساعت بدون حرارت در دمای اتاق ستیرر گردید. سپس به واکنش در حال استیرر 0.003 مول پروپاژیل برمید اضافه گردید. برای آنکه واکنش کامل شود درب بالن بسته شد. روند پیشرفت واکنش با کرماتوگرافی لایه نازک TLC کنترل شد و مشاهده شد واکنش بعد از ۱۵ ساعت کامل شده وبا استفاده از کلرفرم و آب فاز آبی و آلی جدا گردید محصول مورد نظر که در فاز آلی موجود می باشد با استفاده از روش تقطیر در دمای جوش کلرفرم استخراج گردید.

مرحله دوم: در یک بالن 100 میلی لیتری 0.003 مول فناسیل برمید ریخته شد و 10 میلی لیتر استون به آن اضافه گردید. همچنین در یک بشر 50 میلی لیتری 0.003 مول سدیم آزید در 10 میلی لیتر آب حل شد و به بالن واکنش اضافه گردید. روند پیشرفت واکنش با کرماتوگرافی لایه نازک TLC کنترل شد و مشاهده شد واکنش بعد از ۸ ساعت کامل شده وبا استفاده از کلرفرم و آب فاز آبی و آلی جدا گردید محصول مورد نظر که در فاز آلی موجود می باشد با استفاده از روش تقطیر در دمای جوش کلرفرم استخراج گردید مخلوط حاصل به مدت چند۱۲ ساعت در دمای اتاق استیرر گردید تا واکنش کامل شود.

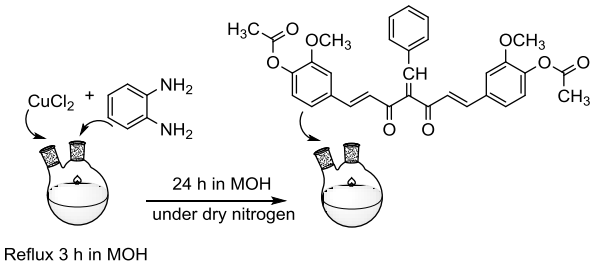
مرحله سوم : دو محصول بدست آمده از مراحل قبل به همراه 5 میلی لیتر آب و 20 میلی لیتر THF داخل یک بالن ریخته شد ومقدار (۰/۰۰۵میلی مول کاتالیزور و همچنین (۰/۰۲ میلی مول) اسکوربیک اسید به محلول درون بالن اضافه شد و مخلوط در دمای 60 درجه سانتی گراد رفلاکس گردید. واکنش طی ۱۵ ساعت ادامه یافت روند پیشرفت واکنش با کرماتوگرافی لایه نازک TLC کنترل شد و مشاهده شد واکنش بعد از ۱۵ ساعت کامل شده وبا استفاده از کلرفرم و آب فاز آبی و آلی جدا گردید محصول مورد نظر که در فاز آلی موجود می باشد با استفاده از روش تقطیر در دمای جوش کلرفرم استخراج گردید. سپس، با استفاده از ستون کروماتوگرافی محصول خالص سازی گردید در این واکنش از مخلوط (۱:۲) (n-هگزان، اتیل استات) برای ستون کروماتوگرافی استفاده شد.

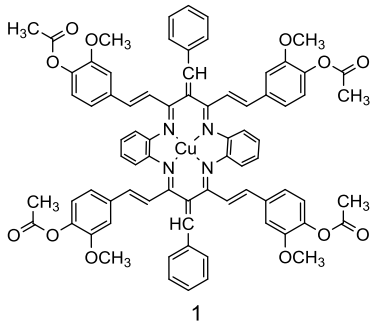
نتایج و بحث

در ابتدا براساس مقاله [6] کاتالیست مس حاوی کورکامین طبق شکل ۱سنتز گردید. بعد از سنتز کاتالیست از ان به عنوان کاتالیزور مناسب برای سنتز مشتقات تری ازولی استفاده گردید . از انجا که در این کاتالیست حاوی مس II می باشد بنابراین از اسکوربیک اسید برای تبدیل کاتالیست به مس I استفاده شد.

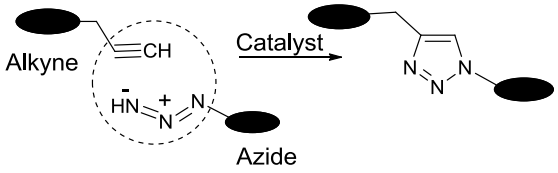
واکنش حلقه زایی که سادگی و شرایط ملایم و ایجاد محصولات فضا گزین از مشخصه اصلی این واکنشهاست ، بین

آزیدها و آلکینها در حضور کاتالیست مس در شرایط ملایم طبق شکل (۲) انجام می گیرد.



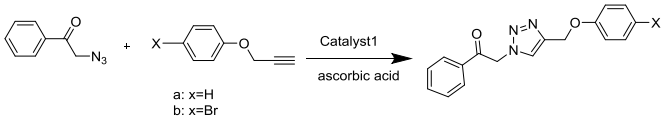


شکل ۱: سنتز کاتالیست مس (۱)



شکل ۲: شمای کلی سنتز آزولها

بر این اساس مشتقاتی از ازولها شامل ترکیب a: ۲-(۴-phenoxymethyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-1-phenylethanone و ترکیب b با نام ۲-(۴-((۴-bromophenoxy)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-1-phenylethan-1-one به شکل ۳ سنتز گردید



شکل ۳: سنتز محصولات نهایی

پس از خالص سازی محصولات واکنش، مشتقات آزولهای سنتز شده کاندید طیفهای NMR و IRگردید.و اطلاعات طیف NMR ترکیب b به شکل زیر می باشد .

۲-(۴-((۴-bromophenoxy)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-1-phenylethan-1-one: yellow oil, yield (88%) , ($C_{17}H_{14}N_3O_2Br$) IR(KBr) : 3069.94 (C-H sp^2),2860.03 (C-H sp^3),1725.84(C=O),1341.09(C=N) ,1466.22 (C=C),1263(C-O)
HNMR(400MHz,$CDCl_3$):(δ)=5.15(S,2H,CH2-N) ,(δ)=5.80 (S,2H, CH2-O) , (δ)=6.7-8.03 (m,10H,arom, H-triazole)^{13}CNMR($CDCl_3$)= (δ): (115.6, 127.137, 127.784, 128.203, 129.879, 131.344, 132.817, 133.703, (156.284, 166.788, 189.067)

نتیجه‌گیری

از آنجا که آزولها و ترکیبات مشتق شده از آنها نقش مهمی را در درمان بیماری ها ایفا می کنند از جمله می توان به استفاده ی این ترکیبات به عنوان عوامل ضد قارچ، ضد ویروس، ضد سرطان، خواب آور و ضد انگل اشاره کرد. همچنین این ترکیبات موجب بازداری سنتز استرول ها در قارچ ها می شود و همچنین این ترکیبات برای عملکرد سیتوکروم P-450 نقش بازدارندگی دارند. به همین دلیل تصمیم گرفتیم مشتقاتی از ۱و۲و۳ تری آزولها ایجاد کنیم. در این واکنش با استفاده از واکنش کلیک در حضور کاتالیزور مس (II) آلکین و آزید واکنش داده ومحصولات ۱و۲و۳ تری ازولی ایجاد شد. ترکیبات سنتز شده توسط روشهای آنالیز عنصری، رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و طیف سنجی مادون قرمز شناسایی گردیدند. نتایج به دست آمده از تکنیک های فیزیکی- شیمیایی صحت سنتز ترکیبات را تایید می نمایند. .

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه علوم پزشکی فسا بدلیل حمایت مالی تشکر و قدردانی میشود.

منابع

[1] Chan, Justin W., et al. "Convergent synthesis of 3-arm star polymers from RAFT-prepared poly (N,

N-diethylacrylamide) via a thiol–ene click reaction." Chemical Communications 40 (2008): 4959-4961

[2] Kolb, Hartmuth C., M. G. Finn, and K. Barry Sharpless "Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions." Angewandte Chemie International Edition 40.11 (2001): 2004-2021 .

[3] Tornøe, Christian W., Caspar Christensen, and Morten Meldal. "Peptidotriazoles on solid phase:[1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides." The Journal of organic chemistry 67.9 (2002): 3057-3064.

[4] Alvarez, Rosa, et al. "1, 2, 3-Triazole-[2, 5-Bis-O-(tert-butyldimethylsilyl)- beta.-D-ribofuranosyl]-3'-spiro-5"-(4"-amino-1", 2"-oxathiole 2", 2"-dioxide)(TSAO) Analogs: Synthesis and Anti-HIV-1 Activity." Journal of medicinal chemistry 37.24 (1994): 4185-4194.

[5] L.-X. Zhang, Y. Liu, L.-H. Ci, Y.-J. Hu, J. Yin, and P.-Z. Hu, Inhibitory study of some novel Schiff base derivatives on Staphylococcus aureus by microcalorimetry, Thermo . Acta, , 440,(2006),

[6] J. Rajesh, A. Gubendran, G. Rajagopal, P. Athappan. Synthesis. Journal of Molecular Structure. 29;1010:169 (2012).

Synthesis of azole derivatives with copper (II) shift base complex

Elham Zarenezhad*

[a] *Noncommunicable Diseases Research Center, School of Medicine, Fasa University of Medical Sciences, Fasa, Iran*

Abstract*:*

A safe, efficient, and improved procedure for synthesis of 2-(4-(phenoxymethyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-1-phenylethan-1-one and 2-(4-((4-bromophenoxy)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-1-phenylethan-1-one under ambient conditions by click reaction is described. Terminal alkynes reacted with 2-azido-1-phenylethanone in the presence of a copper (I) catalyst, which is prepared by in situ reduction of the copper (II) complex with ascorbic acid, in H_2O/THF. In this study, synthesized copper Schiff base complexes : [Copper bis diacethyl curcumin 1,2 diamino benzene schiffbase complex].then, this uses for prepared two new compound, The titled compounds were characterized by a variety of physico-chemical techniques *viz.* elemental analysis, ^{1}H NMR and IR spectroscopy. Therefore, it is clear from these results that the data obtained from the elemental analysis, IR and ^{1}HNMR spectral measurements are in agreement with each other.

Keywords: Cu catalyst; click reaction; Terminal alkynes; 2-azido-1-phenyl ethanone .

*Corresponding author: El.Zarenezhad@gmail.com

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

سنتز سبز نانودرات نقره به وسیله عصاره آبی انغوزه و بررسی خواص آنتی باکتریال

الهام زارع نژاد[*۱]

ایران، فسا ،دانشگاه علوم پزشکی فسا ،مرکز بیماریهای غیرواگیر دار

چکیده

امروزه روشهایی زیادی برای سنتز نانو ذرات نقره وجو دارد ولی استفاده از گیاهان بدلیل دردسترس بودن و کم هزینه بودن و سازگار با محیط زیست بودن، سنتز سبز انها بسیار مورد توجه می باشد. در این تحقیق نانو ذرات ابی عصاره انغوزه در دمای محیط ساخته شد . نانو ذره پایدار از عصاره ابی انغوزه با غلظت یک میلی مولار از نیترات نقره بدست امد.تشکیل نانو ذرات نقره در دامنه طول موج ۲۰۰تا۸۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف نگار Uv-visible مورد تایید قرار گرفت. مهار رشد باکتری عصاره ابی انغوزه و نانو ذره عصاره ابی انغوزه به روش کنترل هاله عدم رشد به روش دیسک بدست امد . بر اساس نتایج بدست امده مشاهده شد که نانو ذره عصاره ابی انغوزه دارای خواص ضدباکتری بر علیه باکتری گرم مثبت اسفیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی اشرشیا کولای می باشد.

مقدمه

فناوری نانو، شناخت و کنترل مواد در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است که سبب بروز خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی غیر معمول می‌شود و کاربردهای جدید و منحصربه‌فردی را ممکن می‌سازد [۱]. بررسی‌های انجام گرفته حاکی از آن است که ۵۶٪ از سهم نانوذرات جهان به نانوذرات نقره اختصاص یافته است [۲]. ازگذشته های دور تاکنون نقره به علت خواص ضد باکتریایی خود شهرت یافته است. درحقیقت نانوذرات نقره به علت رهایش یون نقره چنین خاصیتی ضد باکتری‌های بر علیه باکتریهای هوازی و بی‌هوازی از خود نشان می‌دهند. اتصال این ذرات به پروتئین‌های حاوی گوگرد در سطح غشای باکتری‌ها، امکان ورود و تغییر در مورفولوژی و زنجیره تنفسی باکتری را فراهم می‌کند و درنهایت با اثرگذاری برفرآیند مرگ سلولی منجر به مرگ عامل بیگانه می‌شود [3]. نکته حائز اهمیت آن است که باکتری‌ها نسبت به این ذرات مقاومت پیدا نمی‌کنند بنابراین اثرگذاری بر طیف وسیعی از باکتری‌ها میسر خواهد بود. به علاوه این ذرات پس از اثر در نقطه هدف بر میکروارگانیسم‌های دیگر نیز تأثیر می‌گذارند [۴]. نانوذرات نقره علاوه‌بر باکتری‌ها، با اتصال به گلیکوپروتئین‌های سطح ویروس مانع از اتصال آن‌ها به سلول‌های میزبان و درنهایت مرگ ویروس می‌شوند. عده‌ای از محققان بر این باورند که عدم سمیت و ضدکتریایی بودن نانوذرات نقره سبب بروز رفتار ضد التهابی از آن‌ها شده است .البته کاهش تولید سیتوکین‌های التهابی و مهار فعالیت اینترفرون γ و فاکتور نکروزی α را در بروز این رفتار نبایستی نادیده گرفت .[5] نانوذرات نقره در مقادیر کنترل نشده اثرات مخربی بر عملکرد میتوکندری دارند.

نویسنده مسئول : El.Zarenezhad@gmail.com

از این رو مقادیر بالاتر از ۲۰۰ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم از وزن موجود زنده سبب ایجاد رادیکال آزاد و اکسیژن آزاد شده می‌شود و آسیب‌های سلولی به همراه دارد [۶]

انغوزه از گیاهان دارویی مهم تیره چتریان با خواص فراوان است. گیاه تولید کننده آنغوزه به نام‌های فارسی خوراکما، آنگوزاکما و کورن کما، بوته ای بزرگ، علفی و چند ساله است که ارتفاع آن گاهی به ۵/۲ متر می‌رسد. ساقه آن نسبتاً محکم و ضخیم با سطحی خشن است. برگ‌های قاعده بزرگ و ضخیم هستند؛ به طوری که طول آن‌ها تا ۶۰ سانتی متر می‌رسد. این برگ‌ها تقسیمات زیادی دارند به طوری که به قطعاتی (لوب دار) دندانه دار تبدیل می‌شوند.گل‌های این گیاه زردرنگ هستند و به صورت گل آذین چتری در انتهای ساقه قرار می‌گیرند[7]. از نظر ترکیبات شیمیایی ریشهٔ گیاه آنغوزه F.assa foetida دارای مواد آزارزیتوتانول، فرولیک اسید، اسانس روغنی فرّار ، پینن ، آزولن ، موسیلاژ ، باسورین و ... می باشد و در صمغ آنغوزه مقدار زیادی تانن (حدود ۶۰ درصد) و حدود ۲۰ درصد صمغ و ۵-۴ درصد اسانس وجود دارد در برخی گونه ها در نمونه های آنغوزهٔ اشکی مقدار اسانس تا ۱۵ درصد نیز می رسد.اسانس آنغوزه دارای بوی تعفن شبیه بوی سیر است و این بو در اثر وجود ترکیبات سولفوره در آن است که بیش از ۵۰ درصد اسانس را تشکیل می دهد. سوسپانسیون آن برای فراری دادن سگ، گربه و دیگر حیوانات وحشی مورد توجه بوده است. [8]

بخش تجربی

ابتدا گیاه انغوزه را کاملا در سایه خشک کرده و سپس با استفاده از اسیاب به خوبی خشک میکنیم. ۵گرم از گیاه پودر شده را درون بشرحاوی اب جوش و مگنت ریخته و به مدت ۱۵-۲۰ دقیقه اجازه داده میشود که کاملا بچرخد و حرارت ببیند تا تمام عصاره گیاه وارد اب شود سپس ان را صاف کرده و محلول زیر صافی حاوی عصاره انقوزه می باشد.برای تهیه نانو ذره حجمهای مختلفی از عصاره را برداشته به نیترات نقره ۰/۰۰۱۰ مولار اضافه کرده و با فویل کاملا اطاف ان را پوشانده وروی شیکر به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا نانوذرات ایجاد شود و با کمک دستگاه اسپکتروسکوپی از تشکیل نانو ذرات مطمین میشویم.

نتایج و بحث

باکتریهای *Staphylococcus arueus* (PTCC 1133) *Escherichia coli* (PTCC 1330) مورد مطالعه قرار گرفت و سپس هر باکتری در محیط مولر هینتون آگار به مدت ۲۴ساعت و در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد کشت داده شد. سپس برای تهیه سوسپانسیون باکتری در شرایط استریل و محیط مولر هینتون براث و در فاز رشد لگاریتمی توسط دستگاه اسپکتوفتومتر با لوله استاندارد مک فارلند شماره ۰/۵ غلظت نیم مک فارلند از هر باکتری بدست آمد.

در این روش پلیت را محیط کشت نوترین اگار پر کرده و به ان زمان داده تا کاملا اماده انجام تست شود سپس باکتریها را تا غلظت 10^7 رقیق سازی میکنیم و مقدار ۱۰۰ ماکرولیتر از ان را به پلیتهای حاوی محیط کشت اضافه میکنیم وکاملا انها را در سطح پلیت به صورت یکنواخت پخش میکنیم. سپس مقدار ۲۵ ماکرولیتر از عصاره را با کمک میکروپیپت به تقطه نشانگزاری شده بر روی پلیت قرار میدهیم و سپس سه تکرار را برای عصاره انغوزه و نانو ذرات انها انجام میدهیم . سپس انها را در انکوباتور به مدت ۲۴ ساعت قرار میدهیم و بعد از ۲۴ ساعت هاله عدم رشد عصاره و نانوذره اندازه گیری شد و در جدول زیر تعیین گردید .

A: ***Staphylococcus arue***us,

باکتری	*Staph*[A]	*Staph*	*Staph*	*E.coli*[B]	*E.coli*	*E.coli*
	قطر عدم رشد۱	قطر عدم رشد۲	قطر عدم رشد۳	قطرعدم رشد۱	قطر عدم رشد۲	قطر عدم رشد۳
عصاره انغوزه	۱	۲	۱	۲	۲	۱
نانو ذره انغوزه	۱۴	۱۴	۱۳	۱۵	۱۵	۱۴

نتیجه‌گیری

نتایج حاکی از این است که عصاره ابی گیاه انغوزه حاوی خاصیت ضد میکروبی خوبی نمی باشد ولی نانو ذرات نقره ان خاصیت ضد میکروبی شاخصی را نشان داده است وهاله عدم رشد در برابر باکتری اشرشیا کولای ۱۵ میلی متر و برای باکتری استفیلوکوکوس اورئوس حدود ۱۴ میلی متر مشاهده شد.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه علوم پزشکی فسا بدلیل حمایت مالی تشکر و قدردانی میشود.

منابع

[1] W. G. Kreyling, M. Semmler, Q. Chaudhry, Nanotoday, 5 3 (2010) 165-8.
[2] H. R. Salari, M. R. Kalbassi, A. Johari, Iran J Health of Environ, 5 2 (2010) 121-132.
[3] F. Ahmadi, S. Abolghasemi, N. Parhizgar, F. Moradpour, 6 3 (2013) 209-14.
[4] K. Y. Wong, 'Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine", 8 6 (2012) 935–940.
[5] م. حیدر زاده، م. حیدر پور، پنجمین کنفرانس بین المللی زیست‌شناسی، شهریور ۱۳۹۱.
[6] S. Rezaeizarchi, M. H. Taghavifoumani, S. A. R. Razavisheshdeh, M. Negahdari, SCI J Iran Blood Transfuse Organ, 10 2 (2013) 147-153.
[7] A. Zare karizi , H. Fallahhoseini ,D. Yazdani ,SH. Rezazade ,N. Iravani ,A. Oladzade . J Med Plant 2012) (10:67-9. (Persian)
[8] M. Khajeh ,N. Bahramifar ,F. Sefidkon ,M.R Pirmoradei . Food Chem2005; 91:639-44.(Persian)

Green synthesis of silver nanoparticles from extract of Ferula assa-foetida and Evaluation of Anti-bacterial Effect

Elham Zarenezhad*

[a] *Noncommunicable Diseases Research Center, School of Medicine, Fasa University of Medical Sciences, Fasa, Iran*

Abstract*:*

This days there are many different methods for the production of silver nanoparticles (Ag-NPs) but, using of plants in the synthesis of nanoparticles due to a cost effective and eco-friendly approach has been extensively noticed. In the present study, silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized from extract of Ferula assa-foetida , L. at room temperature. Formation of stable AgNPs at 1 mM concentrations of silver nitrate ($AgNO_3$) typically gave spherical shape particles. The formation of nanoparticles have been approved by the UV-vis spectrum device in the wavelength range of 200 to 800 nm. the inhibitory effect of compounds against bacterial were investigated by disc diffusion method as recommended. Among tested extract of Ferula assa-foetida, it was found that metallic silver nanoparticles of water extract, exhibited the best antibactrial activities against Staphylococcus areus as a Gram-positive bacteria and Escherichia coli as Gram-negative bactria.

Keywords: Green synthesis; silver nanoparticles; Ferula assa-foetida; bacteria

*Corresponding author: El.Zarenezhad@gmail.com

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

بررسی اثر دبی جریان آب گرم برای گرمایش هوای مورد استفاده در خشک کن‌ها با استفاده از نرم افزار Aspen HYSYS

مهسا کیانی‌نیا، سیدمجید عبدلی *، علی اکبری

ایران ،تبریز ، دانشگاه صنعتی سهند ، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده

مبدل‌های حرارتی یکی از پرکاربردترین تجهیزاتی هستند که در بخش‌های گوناگون صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. جلوگیری از اتلاف حرارتی با استفاده از این تجهیزات، منجر به افزایش راندمان و صرفه جویی در مصرف انرژی می‌شوند. هدف از این مقاله شبیه سازی یک مبدل حرارتی پوسته-لوله و بررسی اثر دبی جریان آب گرم بر گرمایش هوای ورودی به خشک کن است. بدین منظور نرم افزار Aspen HYSYS برای شبیه سازی مبدل حرارتی مورد استفاده قرار گرفته است. جهت به دست آوردن حداقل دبی آب گرم مورد نیاز برای رسیدن به دماهای متفاوت ۴۰، ۵۰ و۶۰ درجه سانتی گراد هوای خروجی، طراحی مبدل با دبی‌های حجمی متفاوت۱۰، ۲۰ و۳۰ متر مکعب بر ساعت هوای ورودی و دماهای ۶۰، ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی گراد آب گرم ورودی انجام گردید. با توجه به نتایج حاصل مشاهده شد که حداقل دبی آب گرم مورد نیاز با افزایش دمای آب گرم ورودی، کاهش می‌یابد و در یک دبی مشخص از آب گرم ورودی، به ازای هر ۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دمای هوای خروجی، مقدار آب مورد نیاز بیش از دو برابر افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: *مبدل حرارتی، پوسته-لوله، خشک کن، شبیه‌سازی، Aspen HYSYS*

مقدمه

خشک کردن یکی از مهم‌ترین فرآیندهای واحدهای عملیاتی در صنعت است. در این فرآیند انتقال جرم و حرارت به صورت هم زمان در داخل محصولات صورت می‌پذیرد و هدف آن حذف رطوبت از مواد مرطوب تا رسیدن به یک

* نویسنده مسئول : abdoli@sut.ac.ir

محصول خشک است[۱]. خشک‌کن‌های صنعتی به دلیل گرمای نهان تبخیر آب و بازده حرارتی پایین نیاز به انرژی مصرفی زیادی دارند. با توجه به قیمت سوخت و ارزش گرمایی آن، توجه به نرخ انرژی مصرفی در انواع فرایندهای خشک کردن، بسیار مهم است و بررسی شرایط عملیاتی، شامل سرعت و شدت جریان هوا، دمای هوای ورودی و خروجی، دمای محصول، میزان دبی جرمی محصول، رطوبت اولیه و نهایی محصول روی کیفیت محصول خشک شده تأثیر خواهد گذاشت[۲]. در خشک‌کن‌های بستر سیال، روش خشک کردن بر اساس عبور دادن هوای داغ از میان توده موادی که روی صفحه مشبک توزیع گاز قرار گرفته‌اند، می-باشد.این نوع از خشک‌کن‌ها معمولا برای خشک کردن محصولات کشاورزی به کار می‌روند[۳]. تامین هوای داغ مورد نیاز برای خشک‌کن‌ها از روش‌های مختلفی امکان پذیر است. به عنوان مثال استفاده از کوره‌هایی که سوخت آن ضایعات محصولات کشاورزی است بسیار مقرون به صرفه است ولی باعث آلودگی هوا شده و بر کیفیت محصول نیز اثر می‌گذارد و خاکستر تولید شده منجر به گرفتگی فیلترهای خشک‌کن می‌گردد[۴]. در این صورت استفاده از مبدل‌های حرارتی مطلوب‌تر است. به طوری‌که علاوه بر نداشتن مشکل زیست محیطی، با بازیابی حرارت هدر رفته می‌تواند باعث کاهش مصرف انرژی و هزینه یک مجموعه صنعتی شود. در مبدل‌های حرارتی، حرارت در اثر اختلاف دمای ایجاد شده بین دو سیال، از یک سیال به سیال دیگر منتقل می‌شود. از جمله مهم‌ترین و پر کاربردترین مبدل‌های حرارتی می‌توان به مبدل‌های پوسته-لوله و صفحه‌ای اشاره کرد[۵].

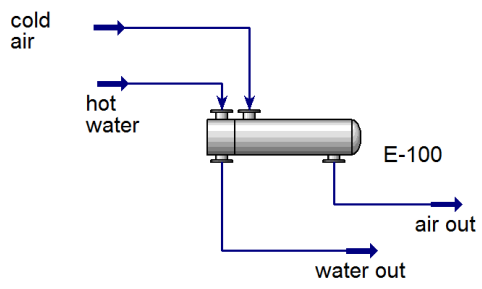
این تجهیزات در سیستم‌های گرمایش ساختمان‌ها، تهویه مطبوع، تولید قدرت، فرآوری شیمیایی و بازیابی گرمای هدر رفته کاربرد دارند و در بخش‌های بزرگ صنعتی به منظور کاهش مصرف انرژی و هزینه محصولات تولیدی یکی از الویت‌ها به شمار می‌آیند. مبدل‌های گرمایی پوسته-لوله متشکل از دسته لوله‌هایی هستند که در داخل یک پوسته قرار می‌گیرند، به طوری که محور لوله‌ها موازی با محور پوسته است. در این نوع مبدل‌ها یک سیال داخل لوله‌ها و سیال دیگر در سمت پوسته بصورت همسو یا ناهمسو با لوله‌ها در طول آن‌ها جریان می‌یابد. در این مقاله، آب گرم وارد لوله‌ها و هوای سرد وارد پوسته می‌شود، طی اختلاف دمای ایجاد شده، دمای هوای خروجی افزایش می‌یابد.

نرم افزار Aspen HYSYS، یک نرم افزار جامع برای شبیه سازی و بهینه سازی فرآیندهای صنعتی است. این نرم افزار قادر به محاسبه دبی جریان‌های گرم و سرد مبدل است و همچنین تمام مسائل مربوط به تغییرات دمایی، فشار و دبی جریان‌ها را حل می‌کند[۴]. در صورتی که دمای هوای گرم ورودی به خشک‌کن مشخص باشد برای رسیدن به آن می‌توان شرایط ورودی به مبدل را تغییر داد و با مقایسه حالت‌های مختلف بهینه‌ترین شرایط را انتخاب کرد. از جمله سایر پارامترهای طراحی که می‌تواند در جواب نهایی مبدل تاثیر گذار باشد می‌توان به تعداد لوله و پوسته در هر پاس، قطر لوله، نحوه چینش لوله‌ها و فاصله آن‌ها از هم،

تعداد بافل‌ها، اختلاف فشار ایجاد شده در لوله و پوسته و ... اشاره کرد.

شبیه سازی در محیط Aspen HYSYS

در این مقاله نرم افزار Aspen HYSYS V8.8 برای شبیه سازی یک مبدل حرارتی پوسته-لوله مورد استفاده قرار گرفته است. مواد انتخابی آب و هوا می‌باشند و معادله حالت NRTL انتخاب شده است. هوای خالص تحت عنوان، cold air، با دما و فشار محیط وارد پوسته مبدل شده و دبی‌های حجمی مورد استفاده برای این جریان ۱۰، ۲۰ و۳۰ متر مکعب بر ساعت است. از طرفی، آب خالص تحت عنوان، Hot water، با دماهای ۶۰، ۷۵ و۹۰ درجه سانتی‌گراد وارد لوله مبدل شده و دبی ورودی آب گرم به عنوان مجهول مسئله است. با استفاده از حدس و خطا و مقایسه حالت‌های مختلف ورودی برای رسیدن به دمای هوای خروجی مد نظر در فرآیند خشک‌کن به دست می‌آید[۴]. دمای هوای خروجی از پوسته، air out، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد وارد شده است. طول لوله یک متر و ضریب رسوب سیال سمت لوله $^{\circ}C.m^2.h/kg$ $^{-5}$۱۰×۹.۷۸۴ انتخاب شده است. شکل ۱ شماتیک مبدل شبیه-سازی شده را در محیط نرم افزار نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک مبدل حرارتی پوسته-لوله در نرم افزار Aspen HYSYS

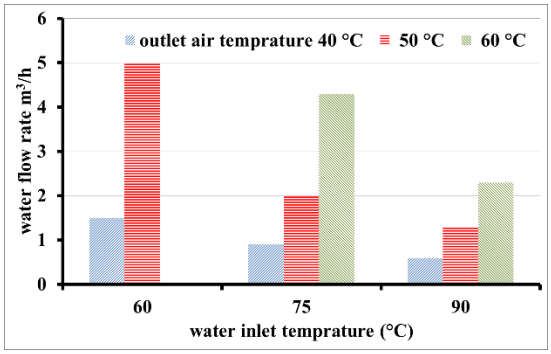
نتایج و بحث

دراین مقاله، با توجه به دماها و دبی‌های متفاوت ارائه شده، ۲۴ حالت مختلف در نرم افزار شبیه‌سازی شده است و داده‌های حاصل از آن‌ها از جمله مقدار آب گرم ورودی مورد نیاز و ضریب کلی انتقال حرارت برای هر کدام از حالت‌ها یادداشت شده و سپس با استفاده از داده‌های حاصل، رابطه بین دما و دبی حجمی آب گرم ورودی با دمای هوای خروجی در دبی-های حجمی مختلف هوا (۱۰، ۲۰ و ۳۰ متر مکعب بر ساعت) و همچنین رابطه بین ضریب کلی انتقال حرارت بی بعد شده مبدل و دمای آب ورودی با دمای هوای خروجی در دبی حجمی ۳۰ متر مکعب بر ساعت هوای ورودی، توسط شکل-های ۲ تا ۵ ارائه می‌شود.

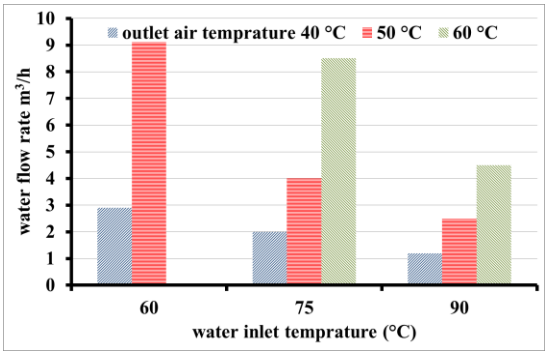
با مقایسه نمودار ها، مشخص است که با افزایش دبی هوای ورودی ،برای رسیدن به دماهای مطلوب خروجی هوا، به مقدار آب گرم ورودی بیشتری نیاز داریم. با توجه به شکل ۲، مشاهده می‌شود که برای به دست آوردن دمای هوای $^{\circ}C$ ۴۰، در صورتی که دمای آب گرم ورودی $^{\circ}C$ ۶۰ باشد به m^3/h ۱.۵ آب ورودی نیاز داریم و اگر دمای آب گرم ورودی $^{\circ}C$ ۷۵ باشد به m^3/h ۰.۹ آب ورودی نیاز داریم. به عبارت دیگر با افزایش دمای آب ورودی در حدود ۲۵ درصد، مقدار آب مورد نیاز ۴۰ درصد کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود، در صورتی که دمای آب ورودی ثابت باشد، با افزایش دمای هوای خروجی مقدار آب مورد نیاز، نیز افزایش می‌یابد. به

طوری‌که به ازای هر ۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دمای هوای خروجی، مقدار آب مورد نیاز بیش از دو برابر افزایش می‌یابد.

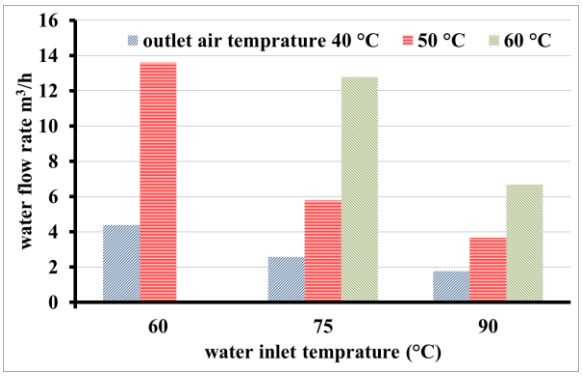
همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌کنیم، برای رسیدن به دمای ۴۰°C هوای خروجی، با افزایش دمای آب ورودی ضریب کلی انتقال حرارت،کاهش می‌یابد زیرا اختلاف دمای میانگین لگاریتمی(LMTD) افزایش می‌یابد. در صورتی که دمای آب ورودی ثابت باشد، با افزایش دمای هوای خروجی، ضریب کلی انتقال حرارت نیز افزایش می‌یابد زیرا در این حالت به مقدار گرمای بیشتر نیاز داریم.



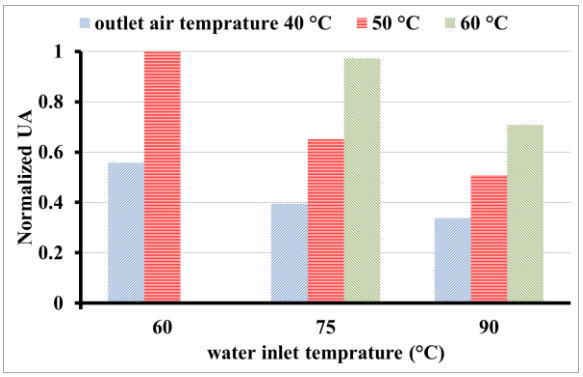
شکل ۲- تغییرات دبی حجمی آب ورودی بر حسب دمای آب ورودی، در دماهای مختلف هوای خروجی، با دبی حجمی ۱۰ m^3/h هوای ورودی



شکل ۳- تغییرات دبی حجمی آب ورودی بر حسب دمای آب ورودی، در دماهای مختلف هوای خروجی، با دبی حجمی ۲۰ m^3/h هوای ورودی



شکل ٤- تغییرات دبی حجمی آب ورودی بر حسب دمای آب ورودی، در دماهای مختلف هوای خروجی، با دبی حجمی ۳۰ m^3/h هوای ورودی



شکل ٥- نمودار ضریب کلی انتقال حرارت بر حسب دمای آب ورودی، در دماهای مختلف هوای خروجی، با دبی حجمی ۳۰ m^3/h هوای ورودی

نتیجه گیری

افزایش دبی هوا در فرآیند خشک‌کن، منجر به کاهش رطوبت خروجی ذرات می‌شود ولی چون باعث شناورسازی بیش از حد ذرات می شود.امکان دارد بخشی از ذرات در اثر سرعت زیاد هوا،به سمت بالا حرکت کرده و به همراه هوا از

خشک کن خارج شود. بنابراین کاهش دبی هوا باعث افزایش بازده می‌شود ولی از هدف اصلی خشک‌کن که کاهش رطوبت ذرات خروجی است فاصله می‌گیرد. افزایش درجه حرارت ورودی هوا با اینکه باعث کاهش رطوبت ذرات خروجی می‌شود ولی افزایش مصرف انرژی را در پی دارد و افزایش درجه حرارت آب ورودی منجر به کاهش مقدار آب ورودی مورد نیاز می‌شود. بنابراین بسته به جنس و رطوبت موجود در ماده‌ای که قرار است در فرآیند خشک‌کن مورد استفاده قرار گیرد، می توان با در نظر گرفتن تمام موارد مطرح شده بهینه‌ترین حالت را انتخاب کرد. با این وجود با توجه به نتایج مشخص گردید که حداقل دبی آب گرم مورد نیاز با افزایش دمای آب گرم ورودی، کاهش می‌یابد.

مراجع

[1] Aphirak Khadwilard and Phairoach Chunkaew, Modified Hot Air Dryer by Leaf Stove for Banana Drying: Energy Procedia **2011**, 9. 344 – 350

[2] سرشتهداری، علی؛ چهارطاقی، محمود؛ عواطفی نژاد، علی محمد. مدل‌سازی و تحلیل خشک‌کن بستر سیال مجتمع پتروشیمی بندر امام به منظور بهبود بازده انرژی و اگزرژی، مجله مهندسی مکانیک مدرس، ۱۳۹۳، (۱۴)۱۱: ۷۷ تا ۸۸.

[3] P.K.Wankhadea, Dr.R.S.Sapkala, Dr.V.S.Sapkalb, Drying Characteristics of Okra slices on drying in Hot Air Dryer: Procedia Engineering **2013**, 51. 371 – 374

[4] J Janaun, N H Kamin, K H Wong, H J Tham, V V Kong, M Farajpourlar, Design and simulation of heat exchangers using Aspen HYSYS, and Aspen exchanger design and rating for paddy drying application: Earth and Environmental Science **2016**, 36. 012056

[5] V.K. Patel, R.V. Rao, Design optimization of shell-and-tube heat exchanger using particle swarm optimization technique: Applied Thermal Engineering **2010**, 30. 1417-1425

Investigation of the effect of hot water flow rate on the heating of air used in dryers by Aspen HYSYS

Mahsa Kianinia, Seyed Majid Abdoli*, Ali Akbari
, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Abstract*:*

Heat exchangers are one of the most widely used equipment utilized in various industries. Prevention of heat losses in industries by these equipment, leads to increased efficiency and energy savings. The purpose of this paper is to simulate a shell & tube heat exchanger and study the effect of hot water flow rate on the heating of the required air into the dryer. Aspen HYSYS software was used to simulate the heat exchanger. In order to obtain the minimum flow rate of hot water needed to reach different hot air temperatures value of 40, 50 and 60 °C, the design of the exchanger with different volumetric flow value of 10, 20 and 30 m3/h of air and 60, 75 and 90 °C hot water was created. Regarding the results, it was observed that the minimum flow rate of required hot water decreases by the increase of the water inlet temperature and at the specified hot water flow rate, for every 10 °C increment in the temperature of the exhaust air, the required hot water increases by more than two times.

Keywords: Heat Exchanger, Shell & tube, Dryer, Simulation, Aspen HYSYS

*Corresponding author: abdoli@sut.ac.ir

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

بررسی تاثیر دانسیته جریان و زمان انعقاد در فرآیند انعقاد الکتریکی برای حذف سرب

سیدمجید عبدلی*[۱]، علی اکبری[۱]

۱- ایران ،تبریز ،دانشگاه صنعتی سهند ، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده

در بین انواع مختلف فلزات سنگین، سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر سلامتی انسان دارد و به عنوان یک آلاینده ماندگار است که باعث اثرات مضری بر حیوانات، اکوسیستم و انسان می شود. فرآیند انعقاد الکتریکی اساسا یک روش الکتروشیمیایی است که اجرای واکنش های الکتروشیمیایی در آن مستلزم اعمال پتانسیل الکتریکی بین دو یا چند الکترود (از جنس آهن و یا آلومینیوم) جهت انجام واکنش در سطح مشترک الکترود و محلول، از طریق یک منبع الکتریکی خارجی است. در این تحقیق از روش انعقاد الکتریکی برای تصفیه پساب سنتزی حاوی فلز سنگین سرب استفاده شد و تاثیر شدت جریان و زمان انعقاد بر روی میزان خوردگی الکترود آند بررسی گردید. نتایج بدست آمده از این تحقیق حاکی از تاثیر بسزای زمان انعقاد و دانسیته جریان بر روی میزان حذف فلز سنگین سرب می باشد. هر چند می توان گفت با افزایش مدت زمان فرایند و دانسیته جریان خوردگی الکترود آند به میزان قابل توجهی افزایش داشته است.

واژه های کلیدی: *انعقاد الکتریکی، سرب، دانسیته جریان، زمان انعقاد*

مقدمه

بعضی از فلزات سنگین در مقادیر جزئی به عنوان عناصر ضروری تلقی شده و وجود آن ها در زنجیره غذایی انسان و سایر موجودات لازم است، به همین دلیل به آن ها عناصر ضروری گفته می شود. حضور این عناصر در غلظت های بیش از حد مجاز عوارض سوء متعددی هم برای انسان و هم برای سایر موجودات ایجاد کرده، ضمن اینکه آلودگی و خطرات زیست محیطی را نیز به همراه خواهد داشت [۱].

در بین انواع مختلف فلزات سنگین، سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر سلامتی انسان دارد و به عنوان یک آلاینده ماندگار است که باعث اثرات مضری بر حیوانات، اکوسیستم و انسان می شود. این عنصر به صورت Pb^{+2} در محیط وجود دارد و ترکیبات آن غالبا در آب نامحلول هستند [۲]. از روش های متداول حذف فلزات سنگین از پساب ها و فاضلاب می توان به روش های زیر اشاره کرد:

- ترسیب شیمیایی

* نویسنده مسئول: abdoli@sut.ac.ir

- فرآیند تبادل یون
- اکسیداسیون و احیاء شیمیایی
- جذب سطحی
- انعقاد الکتروشیمیایی

روش انعقاد الکتروشیمیایی

در تصفیه الکتروشیمیایی با استفاده از جریان الکتریکی عوامل فعال برای تصفیه در محیط تولید می‌شود. این عوامل در فرآیندهای مختلف متفاوت است و می‌تواند شامل ترکیبات اکسنده در اکسایش الکتریکی (EO) یا هیدروکسیدهای فلزی در انعقاد الکتریکی (EC) و ... باشد [۳-۵].
برای اجرای این فرآیند، جریان الکتریکی باید از درون محلول عبور کند که به این منظور دو نوع الکترود در محلول وارد می‌شوند. یکی از الکترودها متصل به قطب مثبت منبع جریان است به عنوان آند عمل می‌کند و الکترود دیگر که به قطب منفی متصل است کاتد می‌باشد. در طی الکترولیز فرآیندهای الکترودی در هر دو الکترود انجام می‌شود و این فرآیندها تحت تاثیر پارامترهای الکترولیز قرار می‌گیرند.

فرآیند الکتروشیمیایی یک فرآیند سازگار با محیط زیست بوده و از نظر هزینه با روش‌های دیگر تصفیه قابل رقابت است. روش الکتروشیمیایی یک روش تصفیه مناسب با بازده بالا جهت تصفیه پساب صنایع مختلف می‌باشد و دارای مزایایی مانند نیاز به تجهیزات ساده، سرعت بالا، زمان ماند کوتاه جهت حذف آلاینده‌ها، راهبری آسان و نیاز کم به مصرف مواد شیمیایی است [۶].

انعقاد الکتریکی

فرآیند انعقاد الکتریکی اساسا یک روش الکتروشیمیایی است که اجرای واکنش های الکتروشیمیایی در آن مستلزم اعمال پتانسیل الکتریکی بین دو یا چند الکترود (از جنس آهن و یا آلومینیوم) جهت انجام واکنش در سطح مشترک الکترود و محلول، از طریق یک منبع الکتریکی خارجی است. در این فرآیند عامل حذف آلاینده ها (لخته های هیدروکسیدهای آهن یا آلومینیوم) با اعمال جریان الکتریکی به الکترود های صفحه ای شناور در نمونه مورد تصفیه، طی واکنش اکسایش-کاهش زیر تولید می شود [۷].

واکنش های آندی

$$M_{(s)} \rightarrow M^{n+}_{(aq)} + ne\text{-}$$
$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e\text{-}$$

واکنش های کاتدی

$$nH_2O + ne\text{-} \rightarrow n/2H_2 + n(OH\text{-})$$
$$4H^+ + 4e\text{-} \rightarrow 2H_{2(g)}$$

واکنش کلی

$$M_{(s)} + (2+n)H_2O \rightarrow (2+n/2)H_{2(g)} + O_{2(g)} + n(OH\text{-}) + M^{n+}$$

در این تحقیق از روش انعقاد الکتریکی برای تصفیه پساب سنتزی حاوی فلز سنگین سرب استفاده شد و تاثیر شدت جریان و زمان انعقاد بر روی میزان خوردگی الکترود آند بررسی گردید.

بخش تجربی

تهیه محلول

برای تهیه محلول اولیه، از نیترات سرب ۹۸ درصد مرک با توجه به حلالیت بالای آن در آب جهت تهیه محلول سنتزی اولیه با غلظت ۰/۲ گرم بر لیتر سرب استفاده شد.

انعقاد الکتریکی

پساب سنتزی تهیه شده حاوی سرب با غلظت ۰/۲ گرم بر لیتر بوده و واکنشگاه مورد استفاده در فرآیند شامل دو صفحه آهنی به عنوان آند و کاتد می باشد (شکل ۱). این الکترودها در ابعاد ۰/۱*۵*۸ سانتیمتر با فاصله ۱ سانتیمتر از یکدیگر قرار گرفته اند و میزان ولتاژ منبع تغذیه در این آزمایش به میزان ۳ ولت و همینطور میزان دانسیته جریان ۰/۲ و ۰/۴ آمپر انتخاب شد. این آزمایشها در فواصل زمانی ۱۵ و ۴۵ دقیقه انجام شد و غلظت محلول بدست آمده پس از فیلتر شدن با کاغذ صافی با استفاده از آنالیز جذب اتمی اندازه گیری شد.



شکل ۱- سیستم انعقاد الکتریکی.

نتایج و بحث

تاثیر چگالی جریان

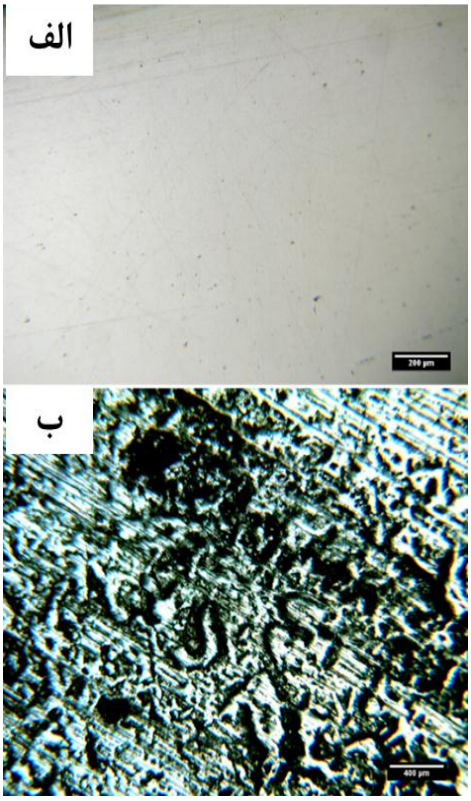
چگالی جریان الکتریکی اعمال شده با میزان جریان های ۰/۲ و ۰/۴ آمپر براساس نتایج آزمایش های اولیه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از تاثیر میزان جریان الکتریکی بر میزان حذف سرب در بازه های زمانی مختلف در جدول ۱ گزارش شده است.

همانطور که از نتایج به دست آمده مشخص می باشد، افزایش چگالی جریان الکتریکی و زمان انعقاد میزان حذف سرب را افزایش میدهد. افزایش انحلال یون های فلزی که در نتیجه افزایش چگالی جریان الکتریکی رخ می دهد، بازده منعقد سازی را افزایش می دهد و ناپایدار سازی بیشتری در امولسیون ایجاد می کند .

تعیین میزان خوردگی الکترودها

برای این منظور، پس از انجام فرآیند انعقاد الکتریکی، با تصویر برداری به وسیله میکروسکوپ نوری از الکترودهای مصرفی و مقایسه آن با تصاویر الکترودها قبل از انجام فرآیند و همچنین توزین الکترودها قبل و بعد از انجام فرآیند انعقاد به بررسی میزان و نحوه خوردگی الکترودها پرداخته شد. شکل ۲ نشان دهنده آند قبل و بعد از انجام فرآیند انعقاد الکتریکی بصورت کیفی می باشد. میزان خوردگی آندها بصورت کمی نیز در دو میزان جریان ۰/۲ و ۰/۴ آمپر در جدول ۲ آمده است.

همچنانکه مشاهده می شود، با افزایش زمان انعقاد و نیز دانسیته جریان میزان خوردگی افزایش چشمگیری داشته است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح الکترود: الف) آند آهنی قبل از خوردگی، ب) آند آهنی بعد از خوردگی.

جدول ۱- تاثیر میزان جریان الکتریکی بر میزان حذف سرب در بازه های زمانی مختلف

میزان حذف سرب (درصد)	میزان جریان الکتریکی (A)	زمان (دقیقه)
۸۱/۷۱	۰/۲	۱۵
۹۸/۱۵	۰/۴	
۹۰/۲۰	۰/۲	۴۵
۹۹/۶۳	۰/۴	

جدول ۲- میزان خوردگی آند در طی فرآیند انعقاد الکتریکی

میزان جریان (A)	زمان (دقیقه)	میزان خوردگی الکترود آند (g)
۰/۲ A	۱۵	۰/۰۵۱۶۵
	۴۵	۰/۱۳۱۲
۰/۴ A	۱۵	۰/۰۸۲
	۴۵	۰/۱۸۵

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این تحقیق حاکی از تاثیر بسزای زمان انعقاد و دانسیته جریان بر روی میزان حذف فلز سنگین سرب می باشد. هر چند می توان گفت با افزایش مدت زمان فرآیند و دانسیته جریان خوردگی الکترود آند به میزان قابل توجهی افزایش داشته است.

منابع

[1] B.J. Alloway, Sources of heavy metals and metalloids in soils, in: Heavy metals in soils, Springer, 2013, pp. 11-50.

[2] D.P. Stevens, M.J. McLaughlin, T. Heinrich, Determining toxicity of lead and zinc runoff in soils: salinity effects on metal partitioning and on phytotoxicity, Environmental Toxicology and Chemistry, 22 (2003) 3017-3024.

[3] Y.C. Wong, Y.S. Szeto, W.H. Cheung, G. McKay, Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses, Process Biochem., 39 (2004) 695-704.

[4] K.C. Pillai, T.O. Kwon, I.S. Moon, Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe2+, H2O2 and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions, Applied Catalysis B: Environmental, 91 (2009) 319-328.

[5] K. Turhan, Z. Turgut, Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonization in a semi-batch bubble column reactor, Desalination, 242 (2009) 256-263.

[۶] آ. دالوند, م. غلامی, ا. جنیدی, ن.م. محمودی, بررسی کارایی فرآیند انعقاد الکتروشیمیایی جهت حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از پساب رنگی, علوم و فناوری رنگ, ۳ (۱۳۸۸) ۱۰۵-۱۹۷.

[۷] ن. جعفرزاده, ن. دانشور, تصفیه پساب نساجی حاوی مواد رنگزای بازیک به روش انعقاد الکتریکی, آب و فاضلاب, ۵۷ (۱۳۸۵).

Investigation of the effect of current density and coagulation time in the electrical coagulation process for the removal of lead

Seyed Majid Abdoli[a*], Ali Akbari[a]

[a] *Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

Among the different types of heavy metals, lead is one of the four metals that has the greatest effects on human health and is a persistent contaminant that has harmful effects on animals, ecosystems and humans. The electrocoagulation process is essentially an electrochemical method that requires the application of electrical potential between two or more electrodes (either iron or aluminium) to conduct a reaction at the interface between the electrode and the solution, through an external electrical supply. This research was carried out using electrocoagulation method for purifying synthetic effluent containing heavy lead metal, and the effect of current intensity and coagulation time on corrosion rate of anode electrode was investigated. The results obtained from this study indicate the effect of coagulation time and current density on the removal amount of lead heavy metal. However, it can be said that by increasing the process time and current density, the corrosion of the anode electrode is significantly increased.

Keywords: Electrocoagulation, Lead, Current density, Coagulation time

*Corresponding author: abdoli@sut.ac.ir

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

بررسی تخریب رنگ اسید رد ۸ از آب توسط فرآیند ازن‌زنی کاتالیز شده با نانوذرات منیزیم اکسید

سید رضا نبوی*[۱]، فاطمه بشیری کیوی[۱]، سید رضا حسینی زوارمحله[۱]

۱- بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی نقش کاتالیزوری نانو ذرات منیزیم اکسید در تخریب رنگ اسید رد ۸ (AR8) در فرآیند ازن زنی است. نانو ذرات منیزیم اکسید توسط روش سل ژل تهیه شد و مطالعات مربوط به ساختار و ریخت شناسی توسط فنون پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ، جذب و واجذب نیتروژن،و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) انجام شد. مطالعات تخریب رنگ در یک راکتور نیمه پیوسته انجام شد، و نتایج نشان داد که نانو ذرات منیزیم اکسید به میزان قابل توجهی سرعت تخریب رنگ *AR8* را افزایش می دهد، به طوریکه درمدت زمان یکسان (۳۰ min) از ازن زنی درصد تخریب رنگ AR8 از ۶۰ % برای ازن زنی تنها به ۹۸ % در حالت استفاده از کاتالیزور می رسد.این نتایج در شرایط بهینه pH =۷/۵ و غلظت کاتالیزور ۲۲mg/L و غلظت اولیه ۱۵۰ ppm از AR8 حاصل شد.

واژه های کلیدی: ازن‌زنی کاتالیزشده، نانو ذرات منیزیم اکسید، نانو کاتالیزور ، فرآیند اکسایش پیشرفته، تخریب Acid red 8

۱_ مقدمه

رنگ‌های آزویی یکی از بزرگترین گروه‌های رنگی می‌باشند که بیش از ۵۰٪ از کل ساختارهای رنگی در حال تولید را تشکیل می‌دهند. ویژگی اصلی این رنگ‌ها حضور یک یا چند گروه آزو (-N=N-) در ساختار آروماتیک آن‌ها بوده که جهت توصیف آنها از پیشوند مونو، بی، تری، تترا استفاده می‌شود [۱]. در طول فرآیند رنگرزی حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از رنگ‌ها وارد پساب می‌شود. مسائل زیست محیطی مربوط به پساب‌های رنگی باقی مانده از صنایع نساجی موجب بروز مشکلاتی در ارتباط با تشدید سلامت عمومی، از بین بردن فعالیت بیولوژیکی و زندگی آبزیان شامل اثرات کشنده، سمیت ژنتیکی، جهش‌زایی و سرطان‌زایی می‌شود [۲،۳].

از آنجاییکه اکثر مولکول‌های رنگ‌ها دارای ساختار پلی-آروماتیک با وزن مولکولی بالایی بوده و حاوی اتم‌های نیتروژن، گوگرد و فلزات هستند، تخریب آنها با روش بیولوژیکی همانند لجن فعال یا روش‌های ترکیبی بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی بسیار دشوار است [۵،۴]. برای حل این مشکل از روش‌های اکسایش شیمیایی پیشرفته نظیر حفره‌زایی، اکسایش فتوکاتالیستی، شیمی فنتون و ازن‌زنی استفاده می شود[۶]. ازن زنی به‌عنوان یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته جهت تخریب موثر آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب ها از جمله آفت‌کش-

* نویسنده مسئول: srnabavi@umzc.ir

ها، رنگ‌ها و علف‌کش‌ها که در برابر تصفیه بیولوژیکی مقاوم هستند، مطرح است[۷]. ازن به دلیل ترکیب خاص مولکول خود می‌تواند از طریق مکانیسم مستقیم (حمله مستقیم مولکول ازن به آلاینده) یا غیرمستقیم (تولید رادیکال‌های واکنش‌پذیری مثل هیدروکسیل) با ترکیبات موجود در آب وارد واکنش شده و منجر به تولید محصولات اکسایشی متفاوت شود [۸]. با این وجود دارای معایبی چون: حلالیت کم و انتقال جرم محدود، ناپایداری، راندمان پایین معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی پیچیده و تولید حد واسط‌های مختلف می‌باشد [۹]. جهت رفع معایب ذکر شده، اغلب ازن‌زنی توسط کاتالیزگر تقویت می شود [۱۰].

در فرآیند ازن/کاتالیزگر، برهمکنش بین ازن و کاتالیزگر منجر به تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل و در ادامه به رادیکالهای پرواکسید می‌شود [۱۱]. افزایش راندمان تخریب، معدنی‌سازی آلاینده‌ها و کاهش تولید حد واسط‌های سمّی مزایای اصلی این فرآیند بوده که موجب برتری آن نسبت به سایر فرآیندهای معمول می‌شود [۱۲،۱۳]. با این حال، معایبی چون هزینه‌های بالا، سطح کم و غیرفعال شدن کاتالیزگر مانع از کاربرد زیاد آن‌ها می‌شود. لذا، انتخاب کاتالیزگر مناسب با فعالیت کاتالیزگری بالا یک فاکتور مهم است که باید به آن توجه شود.

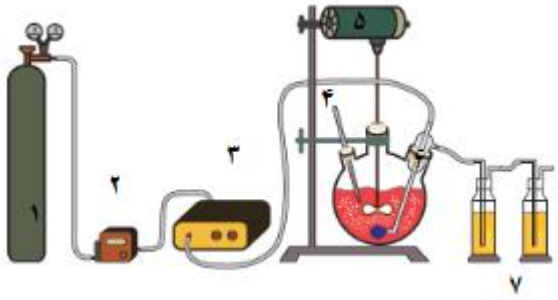
کاتالیزگر منیزیم اکسید به دلیل مساحت سطحی بالا ظرفیت جذب ازن در سطح را افزایش می دهد که سبب افزایش واکنشهای سطحی و تولید رادیکال های هیدروکسیل و سوپراکسید را در فرآیند ازن زنی می گردد[۱۴]. ویژگی‌های منحصر به‌فرد نانوذرات منیزیم اکسید نظیر سازگاری با محیط زیست، صرفه‌ی اقتصادی و غیرسمی بودن، این نانوذرات را جهت استفاده در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری مناسب کرده‌اند [۱۵].

در این مقاله نانو ذرات منیزیم اکسید به روش سل-ژل تهیه شد.از فنون مختلف نظیر XRD، FTIR، SEM و جذب و واجذب نیتروژن برای مشخصه یابی نانو ذرات سنتزی استفاده می شود. در ادامه عملکرد کاتالیزگری آن در فرآیند ازن زنی در حذف آلاینده مدل رنگی آزو (AR8) بررسی شد و اثر برخی فاکتورهای موثر بر فرآیند مطالعه می گردد.

۲_ بخش تجربی

نانوذرات منیزیم اکسید به روش سل-ژل تهیه شد. برای این منظور ۱۲۵ mL محلول منیزیم کلراید ۲ N را در یک بشر ۱L ریخته سپس ۲۵۰ mL محلول سدیم هیدروکسید ۲ N قطره قطره به آن اضافه شد. بعد از هم زدن محلول به مدت ۴ ساعت ژل تشکیل شده سانتریفیوژ شد و در آون به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده و در ادامه رسوب به دست آمده را در کوره با دمای C° ۵۰۰ تکلیس گردید.[۱۴].

ازن‌زنی کاتالیزگری محلول AR8 در یک راکتور نیمه‌پیوسته به حجم ۱ L، مجهز به ترمومتر و همزن مکانیکی انجام شد. شکل (۱) طرح آزمایشی این فرآیند را نشان می‌دهد. ازن با استفاده از تخلیه کرونا و با دمیدن هوا به ژنراتور ازن تولید می‌شود. دبی حجمی هوا با کنترلر جریان جرمی جهت کنترل غلظت ازن تولیدی که با استفاده از روش یدومتری محاسبه می‌گردد، تنظیم گردید. ابتدا مقدار کاتالیزگر مورد نظر در ۵۰ mL آب دیونیزه به مدت ۲۸ min با استفاده از حمام مافوق صوت پراکنده می‌شود و به ۳۵۰ mL محلول رنگی اضافه می‌شود. قبل از ورود گاز ازن به داخل راکتور اجازه داده می‌شود که تعادل جذب و واجذب نمونه با کاتالیزگر در راکتور به مدت ۳۰ min انجام گردد. سپس گاز ازن به داخل راکتور تزریق می‌گردد و بعد از برهمکنش ملکول ازن با محلول رنگی، ازن باقی مانده قبل از ورود به جو در داخل ظروف حاوی پتاسیم یدید ۲٪ به دام انداخته می‌شود. جهت انجام آنالیز، نمونه‌ها در بازه‌ی زمانی min ۵ از ظرف واکنش برداشته می‌شود. . روند تخریب رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV -Vis مورد سنجش قرار گرفت.

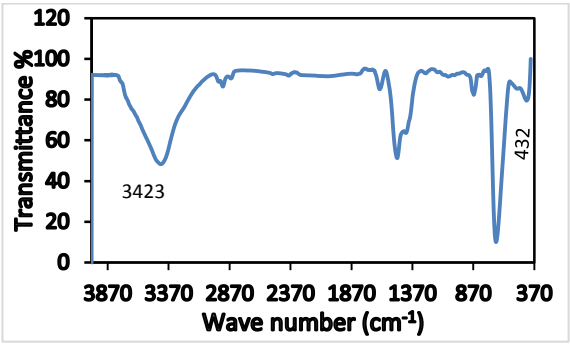


شکل ۱- طرح آزمایشی فرآیند ازن‌زنی کاتالیزگری
۱ سیلندر هوا، ۲ کنترلر جرمی، ۳ ژنراتور ازن، ٤ دماسنج، ٥ همزن مکانیکی،٦ حباب‌ساز،۷ ظروف حاوی محلول پتاسیم یدید ۲٪

۳_ نتایج و بحث

مطالعات FT-IR

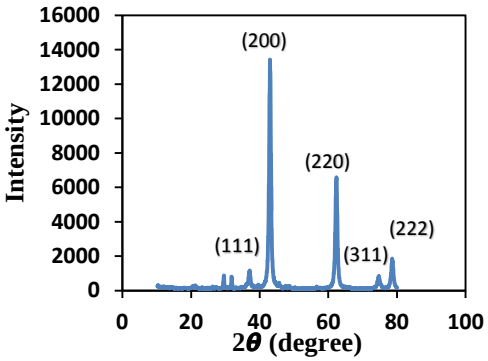
به منظور تایید سنتز نانوذرات MgO، مطالعات طیف بینی مادون قرمز در محدوده‌ی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ انجام شد.(شکل ۲) پیک پهن و شدیدی در حدود cm^{-1} ۳۴۲۳ ظاهر شد که مربوط به OH کششی_ارتعاشی آب جذب شده می‌باشد، این پیک نشان می-دهد که MgO شامل مقدار زیادی مولکول‌های آب جذب شده در ساختار خود می‌باشند. همچنین پیک ظاهر شده محدوده cm^{-1} ۴۳۲ متعلق به ارتعاش کششی Mg-O است [۱۵،۱۶].



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به منیزیم اکسید

بررسی XRD نانو ذره MgO

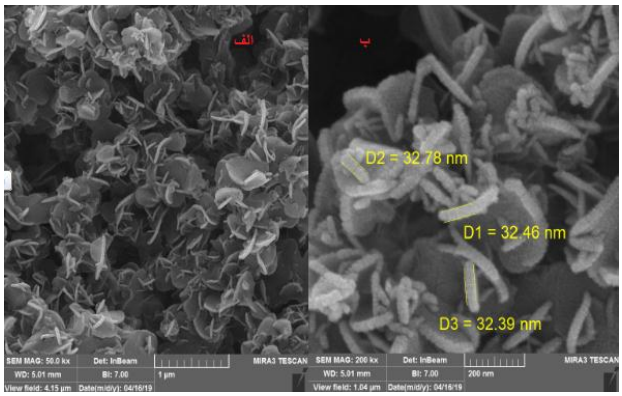
ساختار کریستالی منیزیم اکسید تهیه شده با الگو XRD تایید شد. باتوجه به ظهور پیک های مختلف در زوایای فرودی، ° 36.94، ° 78.63، ° 74.62، ° 62.21، ° 43.01 درجه تایید شد که می توان آنها را به صفحات کریستالی (111), (200), (220), (222), (311) نانوذرات منیزیم اکسید اختصاص داد. [۱۵،۱۷،۱۸].



شکل ۳-الگوی XRD پودری مربوط به MgO

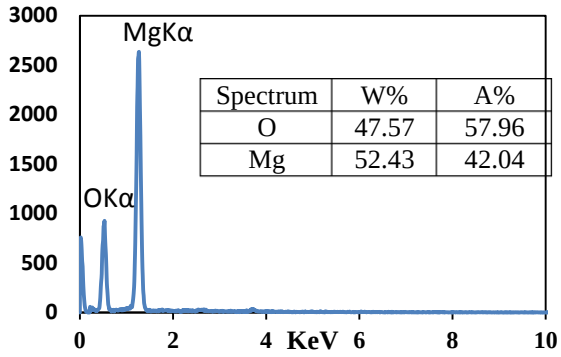
مطالعات FE-SEM

به منظور بررسی‌های ریخت شناسی، نانوذره MgO تهیه شده، آگاهی از شکل و اندازه آنها اقدام به ثبت تصاویر FE-SEM در بزرگنمایی‌های مختلف گردید.تصاویر (۴- الف و ب) نشان می دهد که MgO دارای یک مورفولوژی صفحه ای هستند.ضخامت متوسط نانو صفحات کمتر از ۵۰ نانومتر است.



شکل (٤- الف و ب)، تصویر SEM نانو صفحات منیزیم اکسید

طیف EDS مربوط به MgO تهیه شده در شکل (۵) نشان می دهد که نمونه MgO تنها از عناصر Mg و O تشکیل شده است که نشان دهنده خلوص بالای MgO تهیه شده است.

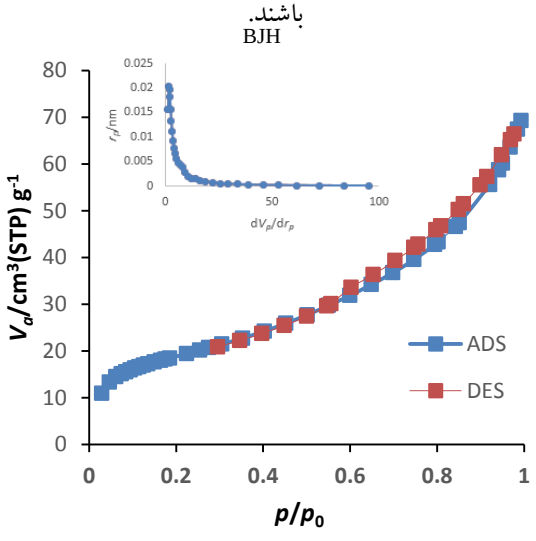


شکل۵- طیف EDS نمونه MgO

مطالعات BET

ساختار متخلخل، میانگین قطر حفرات و مساحت سطح ویژه نانوذره منیزیم اکسید با استفاده از تجزیه و تحلیل جذب و واجذب نیتروژن انجام شد.

در ایزوترم جذب و واجذب (شکل-۶) مربوط به نانو ذره MgO، ظهور حلقه پسماند در فشار نسبی بین ۱-۰٫۴، نشان دهنده ایزوترم نوع IV بوده و تایید می کند که نانو ذرات MgO دارای ساختار تاحدی مزوحفره است [۱۹،۲۰] علاوه بر این، به دلیل مشاهده افزایش جذب نیتروژن در فشار نسبی پایین تر از ۰٫۱ احتمال می‌رود که میکروحفره‌ها نیز در نمونه حضور داشته باشند.



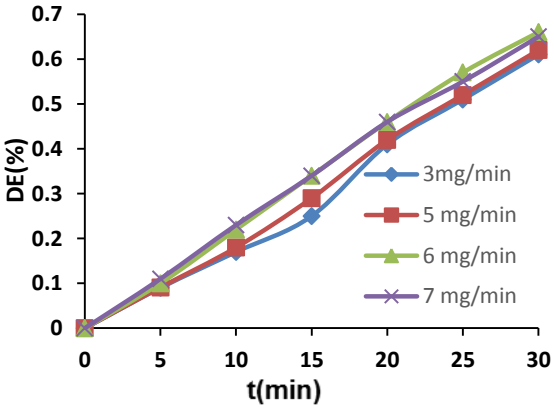
شکل ٦- نمودارها رای نمونه ی جذب و واجذب MgO

نمودار BJH نشان دهنده توزیع قطر حفرات است. باتوجه به نمودار BJH و بیشترین فراوانی مربوط به حفرات با قطر nm ۱/۷۲ است. مساحت ویژه با برازش داده ها با معادله BET مقدار $56/45\ m^2g^{-1}$ محاسبه شد.

- بررسی متغیرهای تاثیرگذار روی راندمان تخریب رنگ AR 8

- اثر مقدار ازن ورودی

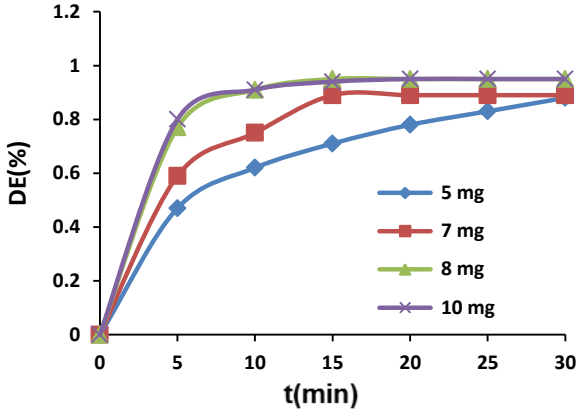
چگونگی تاثیر مقدار ازن ورودی بر روی راندمان تخریب رنگ AR 8 بررسی و نتایج حاصل در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به شکل، افزایش مقدار ازن ورودی در تمام موارد راندمان تخریب رنگ را به دلیل افزایش غلظت مولکول‌های ازن بهبود می‌دهد. نتایج حاصل در شکل (۷) روند افزایشی را برای راندمان تخریب با افزایش مقدار ازن ورودی نشان می‌دهد، بدیهی است که با افزایش مقدار ازن ورودی، غلظت مولکول-های ازن در راکتور افزایش یافته و در نهایت موجب افزایش راندمان تخریب رنگ می‌گردد. با توجه به شکل می‌توان دریافت که در مقدار ازن برابر با $6\ mg\ min^{-1}$ بعد از ۰٫۵ h ازن-زنی، میزان راندمان تخریب به ۶۶٪ می‌رسد. لذا این مقدار به-عنوان مقدار ازن ورودی بهینه انتخاب شد. راندمان تخریب تفاوت فاحشی با راندمان حاصل از ازن ورودی $7mg\ min^{-1}$ ندارد. بنابراین، $6mg\ min^{-1}$ به‌عنوان مقدار ازن ورودی بهینه برای انجام ادامه آزمایشات در نظر گرفته شد.



شکل ۷- اثر تغییرات مقدار ازن ورودی روی راندمان تخریب AR 8 در فرآیند ازن زنی بدون کاتالیزگر با pH=۵.۷

- اثر غلظت کاتالیزگر

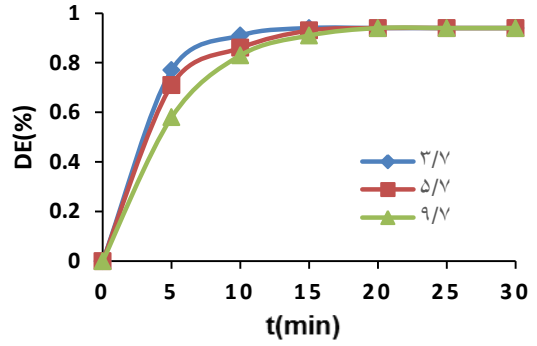
غلظت کاتالیزگر یکی از فاکتورهای مهم روی راندمان تخریب رنگ می‌باشد. جهت تعیین مقدار بهینه کاتالیزگر برای رسیدن به حداکثر راندمان تخریب رنگ AR8، غلظت‌های متفاوتی از کاتالیزگر MgO انتخاب شد. نتایج حاصل در شکل (۸) آورده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که افزایش مقدار کاتالیزگر باعث افزایش راندمان تخریب می‌گردد که علت این روند افزایشی، حضور مکان‌های فعال بیشتر جهت قرارگیری مولکول ازن و تخریب آن به رادیکال‌های فعال می‌باشد. افزایش راندمان تخریب رنگ با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۰/۰۰۸ به $g\ L^{-1}$ ۰/۰۱ خیلی قابل توجه نیست. در نتیجه، غلظت بهینه برای کاتالیزگر از نقطه نظر اقتصادی و برای ادامه انجام آزمایشات $8\ mg\ L^{-1}$ انتخاب شد.



شکل۸- تاثیر غلظت کاتالیزگر بر روی راندمان تخریب محلول رنگ AR 8

_ اثر pH اولیه محلول

مقدار pH محلول آبی تاثیر قابل توجهی در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزگری ترکیبات آلی دارد زیرا تغییر pH، روی خواص سطحی کاتالیزگر، تخریب ازن و مولکول‌های آلی تاثیر می‌گذارد. [۱۲] تغییر pH برای فرآیند O_3/MgO در محدوده‌ی ۹/۷- ۳/۷ بررسی و نتایج در شکل (۹) آورده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار pH راندمان تخریب در فرآیند O_3/MgO کاهش یافته که دلیل این پدیده می‌تواند تغییر در بار الکتریکی روی سطح کاتالیزگر هنگام تغییر pH محلول باشد [۱۲] .



شکل۹- تاثیر pH اولیه محلول بر روی راندمان تخریب محلول رنگ AR 8

- بررسی راندمان حذف COD رنگ AR 8 با استفاده ازفرآیند ازن زنی کاتالیزگری

با اندازه‌گیری COD به روش هضم برگشتی باز[۲۲] ، مشخص شد که در شرایط بهینه از فرآیند MgO/O_3 پس از مدت زمان واکنش ۰/۱۵ min، میزان حذف COD ۸۰٪ بدست آمد این نتایج نشان دهنده عملکرد خوب ازن زنی کاتالیزوزی در حذف COD می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نانو ذرات منیزیم اکسید به روش سل-ژل با اندازه زیر ۵۰ نانومتر تهیه شد. مطالعات ازن زنی در حضور نانو ذرات MgO نشان داد که آنها به نحو مطلوب توانایی کاتالیز کردن فرآیند ازن زنی در تخریب رنگ AR8 را دارد بطوریکه در شرایط بهینه شامل تماس ۱۵ min و مقدار کاتالیزگر ۲۲ ppm توانایی تخریب AR8 با غلظت اولیه ۱۵۰ ppm را دارد.

منابع

[1] Koh, J. (2011). Dyeing with disperse dyes. In *Textile Dyeing*. InTech.
[2] Carmen, Z., & Daniela, S. (2012). Textile organic dyes–characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents–a critical overview. In *Organic pollutants ten*

MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*, *152*(1), 1-7.
[15] Wang, B., Xiong, X., Ren, H., & Huang, Z. (2017). Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation. *RSC Advances*, *7*(69), 43464-43473.
[16] Mashayekh-Salehi, A., Moussavi, G., & Yaghmaeian, K. (2017). Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant. *Chemical engineering journal*, *310*, 157-169.
[17] Asgari, G., & Salari, M. (2019). Optimized synthesis of carbon-doped nano-MgO and its performance study in catalyzed ozonation of humic acid in aqueous solutions: Modeling based on response surface methodology. *Journal of environmental management*, *239*, 198-210..
[18] Sharifi, S. H., & Shoja, H. (2018). Optimization of process variables by response surface methodology for methylene blue dye removal using Spruce sawdust/MgO nano-biocomposite. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, *3*(2), 157-172.
[19] Zubir, N. A., Zhang, X., Yacou, C., & Diniz da Costa, J. C. (2014). Fenton-like degradation of acid orange 7 using graphene oxide-iron oxide nanocomposite. *Science of Advanced Materials*, ***6*** (7), 1382-1388.
[20] McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). Compendium of chemical terminology. Vol. 1669.
[21] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, ***41*** (1-3), 207-219.
[22] American Public Health Association, & American Water Works Association. (1989). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American public health association
years after the Stockholm convention-environmental and analytical update. InTech.
[3] Parshetti, G., Saratale, G., Telke, A., & Govindwar, S. (2009). Biodegradation of hazardous triphenylmethane dye methyl violet by Rhizobium radiobacter (MTCC 8161). *Journal of Basic Microbiology*, ***49*** (S1), S36-S42.
[4] Duran, N., & Esposito, E. (2000). Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, ***28*** (2), 83-99.
[5] Poznyak, T., Colindres, P., & Chairez, I. (2007). Treatment of textile industrial dyes by simple ozonation with water recirculation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, *51*(2), 81-86.
[6] Anjaneyulu, Y., Chary, N. S., & Raj, D. S. S. (2005). Decolourization of industrial effluents–available methods and emerging technologies–a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *4*(4), 245-273.
[7] Parsa, J. B., & Negahdar, S. H. (2012). Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods. *Separation and Purification Technology*, *98(No)*, 315-320.
[8] Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of water and waste water: A practical Guide to Understanding Ozone and its Applications*. John Wiley & Sons.
[9] Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., & Eskandari, M. (2013). Preparation, characterization and adsorption potential of the NH 4 Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*, *217(No)*, 119-128.
[10] Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review. *Journal of Environmental Management*, *92*(10), 2304-2347.
[11] Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z., & Narkiewicz, U. (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe2O4 spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, ***398*** *(No)*, 152-160.
[12] Ikehata, K., Gamal El-Din, M., & Snyder, S. A. (2008). Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, *30*(1), 21-26.
[13] Jung, Y. J., Kim, W. G., Yoon, Y., Kang, J. W., Hong, Y. M., & Kim, H. W. (2012). Removal of amoxicillin by UV and UV/H_2O_2 processes. *Science of the Total Environment*, *420(No)*, 160-167.
[14] Moussavi, G., & Mahmoudi, M. (2009). Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with

Investigation of Degradation of AR8 dye as Pollutant from water using Catalytic Ozonation Process by MgO Nanoparticles

Seyed Reza Nabavi[a]*, Fatemeh Bashiri Kivi, Seyed Reza Hosseini Zavarmahaleh

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

Abstract*:*

The use of catalysts to increase the efficiency of the ozonation process is known as the catalytic ozonation process that has been considered in recent years. The purpose of this study was to investigate the role of magnesium oxide in the degradation of acid red 8.colour (AR8) in the process of ozonation. Nanoparticles of magnesium oxide were prepared by sol-gel method and characterized by X-ray diffraction techniques (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption and desorption, and infrared Fourier transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR). Color degradation studies were carried out in a semi-continuous reactor, and the results showed that nano magnesium oxide significantly increases the rate of degradation of AR8 color, so that during the same time (min 30) from ozone, the percentage of degradation of AR8 color from 60 % for ozonation only 98% for catalyst use. These results were obtained at optimal conditions of 5.7 pH = and a catalyst concentration of 22.86 mg / L and an initial concentration of 150 ppm of AR8.

Keywords: Catalyzed ozonation, magnesium oxide nanoparticles, nano catalyst, advanced oxidation process, degradation AR8

*Corresponding author: srnabavi@umz.ac.ir

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

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

ساجد امجدی، سجاد پیرسا*

گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

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

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

مقدمه

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

* نویسنده مسئول: pirsa7@gmail.com

سرطانی، ضد التهابی نیز می‌باشد [۳]. همچنین این ترکیب زیست‌فعال با تحریک انسولین بعد از مصرف مواد غذایی باعث کاهش قابل توجهی از قند خون می‌شوند. با وجود این ویژگی‌ها، پایداری بتانین به شدت تحت تأثیر فاکتورهایی مانند فعالیت آبی، نور، آنزیم، pH، درجه حرارت، یون‌های فلزی و اکسیژن قرار دارد. بنابراین پایداری پایین این ترکیب چالش بزرگی برای استخراج، فرآوری و نگه‌داری آن می‌باشد [۴].

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

بخش تجربی

مواد اولیه

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

استخراج عصاره چغندر قرمز

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

تعیین درصد خلوص بتانین استخراج شده

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

تولید مدل‌های غذایی

جهت تولید پاستیل، ابتدا شکر در آب مقطر تحت اعمال حرارت حل شده و سپس شربت گلوکز نیز به آن اضافه گردید.

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

بررسی میزان بتانین در مدل‌های غذایی

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

بررسی میزان خاصیت آنتی‌اکسیدانی در مدل‌های غذایی

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

بررسی پارامترهای رنگی در مدل‌های غذایی

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

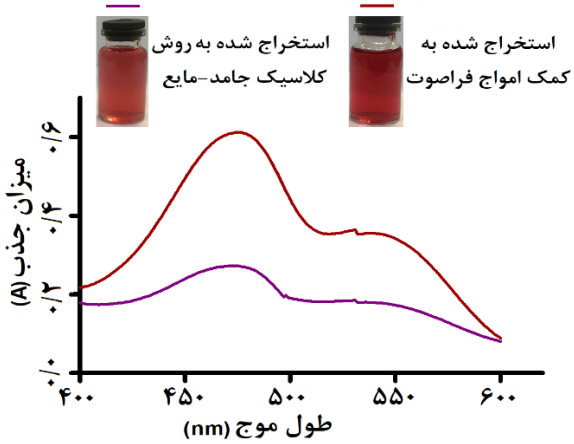
تجزیه و تحلیل آماری

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

نتایج و بحث

تعیین درصد خلوص بتانین استخراج شده

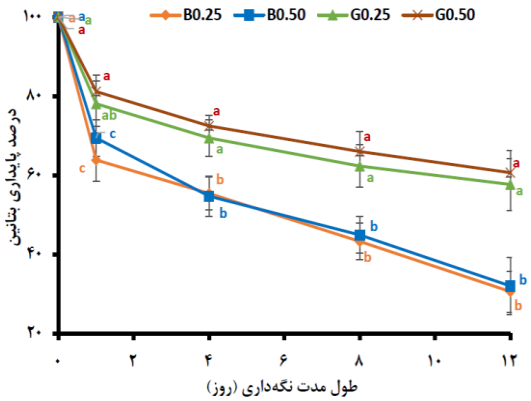
تصویر اسکن نمونه‌های عصاره پودر شده با اسپکتروفتومتر UV-Vis در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین با جاگذاری میزان جذب غلظت ۴۰۰۰ میکروگرم/ میلی‌لیتر پودر بتانین استخراج شده به کمک امواج فراصوت در معادله منحنی استاندارد بتانین، میزان بتانین پودر تهیه شده ۲۱۳/۳ ± ۲۵۳۶/۳۳ میکروگرم/ میلی‌لیتر به دست آمد، که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



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

بررسی میزان بتانین در مدل‌های غذایی

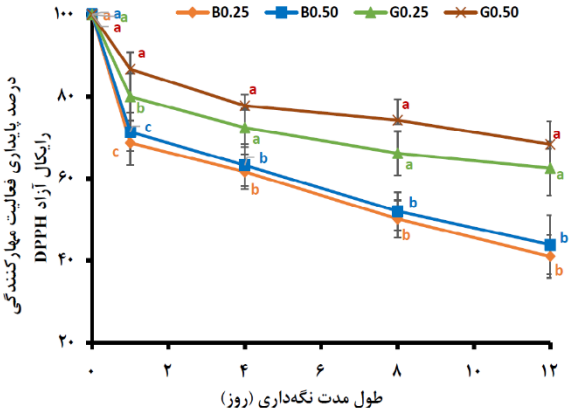
نتایج حاصل از ارزیابی پایداری بتانین در دو مدل غذایی نوشیدنی و پاستیل در شکل ۲ ارائه شده است. پایداری بتانین در طول مدت نگه‌داری به عواملی از جمله pH، دما، فعالیت آبی و نوع ماتریکس غذایی بستگی دارد [۴]. نتایج حاصل نشان داد که پایداری بتانین در همه‌ی نمونه‌ها روند کاهشی دارد. با این حال پایداری بتانین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



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

بررسی میزان خاصیت آنتی‌اکسیدانی در مدل‌های غذایی

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



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

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

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

بررسی پارامترهای رنگی در مدل‌های غذایی

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

نتیجه‌گیری

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

تقدیر و تشکر

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

منابع

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Abstract*:*

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

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

*Corresponding author: pirsa7@gmail.com

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

اندازه‌گیری الکتروشیمیایی جیوه با استفاده از الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گرافن کوانتوم دات عاملدار شده با دیمرکاپرول

فاطمه آهور [*۱]، ماریا اسمعیلی [۱]

۱- پژوهشکده نانو تکنولوژی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

چکیده

دراین کار پژوهشی، نقاط کوانتومی گرافن عامل‌دار شده با دیمرکاپرول(DMC-GQD-GCE) تهیه و برای اصلاح الکترود کربن شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. الکترود تهیه شده برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی و اندازه گیری جیوه در غلظت های پیکومولار با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) به کار برده شده است. الکترود اصلاح شده به دلیل ساختارنانوی نقاط کوانتمی گرافنی که منجر به افزایش مساحت سطح در مقایسه با الکترود خالی می شود و خاصیت کمپلکس کنندگی دیمرکاپرول، حساسیت بالاتر و بهتری را برای اندازه گیری جیوه از خود نشان داده است. الکترود تهیه شده در محدوده غلظتی ۱ μM - ۱۰ pM دارای پاسخ خطی بوده و حد تشخیص آن ۷pM می باشد. الکترود تهیه شده DMC-GQD/GCE برای اندازه گیری جیوه در نمونه آب شهر بکار گرفته شد.

واژه های کلیدی: *الکترود اصلاح شده ،کربن شیشه ای، گرافن کوانتم دات، روش های الکتروشیمیایی، دیمرکاپرول*

مقدمه

جیوه فلزی است که در شرایط استاندارد دما وفشار، مایع است. جیوه آلاینده‌ی گسترده‌ای است که در محیط های فلزی، معدنی و آلی وجود دارد. جو اتمسفر و آب های زیرزمینی منبع اصلی جیوه هستند. غلظت جیوه در آب های سطحی که منبع اصلی آب آشامیدنی شهرهای بزرگ است حدود10^{-10} × (5-50) M می‌باشد[۱]. یون دوگانه جیوه (II) یکی از شایع ترین گونه های جیوه در کشور است که در تغییرات شیمیایی و بیوشیمیایی مختلفی از جیوه فلزی شکل گرفته اند برای موجودت زنده بسیار سمی و مضر هستند[۲]. یون چیوه (II) میتواند در حیوانات و انسان ها از طریق چرخه‌ی مواد غذایی انباشته شود[۳] و بر سیستم عصبی، ایمنی و سیستم گوارشی تاثیر بگذارد، همچنین میتواند باعث آسیب جدی کلیه، کبد و مغز شود[۵,۴]. بنابراین روش های تعیین مقدار کمی از جیوه (II) در محلول های آبی برای کنترل کیفیت آب آشامیدنی و مواد

* نویسنده مسئول : فاطمه آهور
Email address:

غذایی مهماست. توسعه روش های تحلیلی و مناسب برای تشخیص حساسیت یون جیوه(II) در زمینه نظارت به محیط زیست، ایمنی مواد غذایی و ارزیابیایمنی نیاز است[۶]. باوجود پیشرفت های زیاد، سنسورهای جدید با عملکرد ساده، هزینه کم، پاسخ سریع و نتایج قابل اطمینانی مورد نیاز است. گرافن و مشتقات آن توجه زیادی را به عنوان یک مبدلبا پاسخ حساس به خود جلب کرده اند[۷]. الکترودهایقطره جیوه چکنده و خمیر کربن ، طلا و ... برای اندازه گیری جیوه در پژوهش های زیادی مورد مطالعه وآزمایش قرار گرفته اند. به منظور افزایش حساسیت و بهبود حد تشخیص، الکترودهای اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفته که الکترودهای اصلاح شده با نانو ذراتی همچون گرافن اکساید، نانو لوله کربنی و ... به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، خاصیت الکتروکاتالیزی و عملکرد مناسب، پایداری بالا و ... در این راستا به کار گرفته شده اند. گرافن کوانتم دات یکی از آلوتروپ های کربن است که به دلیل خواص مطلوب، کاربرد وسیعی در الکتروکاتالیز دارا بوده و دارای دو روش سنتزاست: 1: top-down 2: bottom-up [۸]. دیمرکاپرول به عنوان یک ماده شلاته کننده می تواند با فلزات واسطه واکنش داده و با آنها تشکیل کمپلکس دهد. هدف از انجام این پژوهش ها رسیدن به روشی با سرعت عمل بالا، حساسیت بالا، حد تشخیص پایین، انتخاب گری بالا، قابلیت تکرار پذیری و توانایی برای تعیین مقادیر اندک جیوه در نمونه های واقعی است. بدین منظور نقاط کوانتمی گرافنی با دیمرکاپرول عاملدار شده و از آن برای توسعه حسگری جدید برای اندازه گیری مقادیر کم جیوه به روش ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد. سنسور تهیه شده دارای حساسیت و انتخابگری بالایی بوده و برای اندازه گیری جیوه در نمونه های محیطی مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

۲.۱. وسایل و تجهیزات

آزمایش های الکتروشیمیایی توسط دستگاه AUTOLAB PGSTAT و نرم افزار GPES 4.9و سیستم سه الکترودی انجام گردید. از دستگاه pH متر برای تعیینpH های محلول بافر(Metrohm, pH Lab 827)و برای از بین بردن آلودگی سطح الکترود کربن شیشه ای و همگن سازی محلول ها از دستگاه التراسونیک استفاده شده است.

برای تهیه محلول ها از آب دیونیزه استفاده شده است.

۲.۲. تهیه الکترود

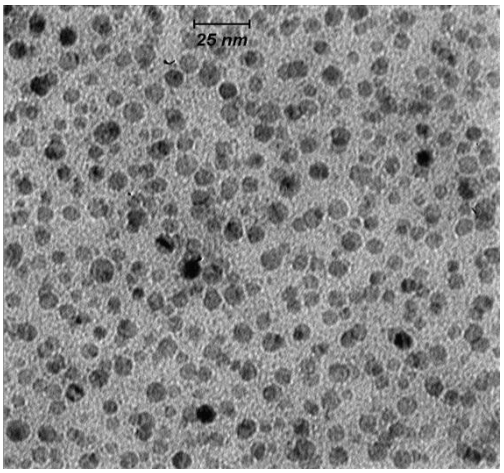
برای آماده سازی الکترود اصلاح شده ابتدا سطح الکترود کربن شیشه ای با کاغذ سمباده به خوبی صیقل داده و سپس به مدت دو دقیقه برای از بین بردن آلودگی ها داخل حمام التراسونیک قرار داده شده است.

GQD/Dimercaprol سنتز شده با غلظت یک میلی گرم بر میلی لیتر (1mg/ml) توسط سود ۰.۱ مولار در بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری به حجم رسیده و همگن شد. بعد از شستشوی کامل الکترود، با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای در محدوده پتانسیل ۰ تا ۱+ ولت با سرعت روبش ۰.۱ ولت بر ثانیه، ۶۰ چرخه روبش داده و تثبیت نقاط کوانتومی عامل دار شده با دیمرکاپرول در سطح الکترود صورت گرفته و در نهایت الکترود Dimercaprol-GQD/GCE تهیه شده است.

نتایج و بحث

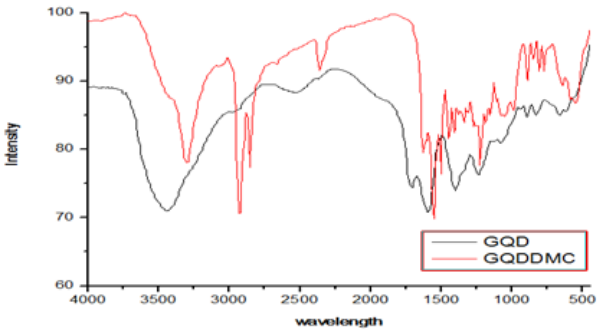
۳.۱. شناسایی نقاط کوانتومی گرافن

برای تایید ساختار سطح نقاط کوانتومی گرافنی سنتز شده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ثبت گردید. شکل ۱-۳ تصویر TEM نقاط کوانتومی گرافنی را نشان می‌دهد. این آنالیز یکنواختی اندازه ذرات سنتز شده و ابعاد زیر ۲۵ نانو متری آنها را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصور میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی گرافن .

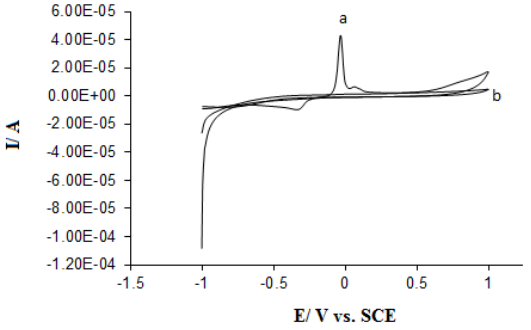
شکل ۲ نشان دهنده نمودارهای طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه می‌باشد که در راستای تایید فرایند عامل دار کردن نقاط کوانتومی با دیمرکاپرول ثبت شده است.



شکل۲- طیف FT-IR مربوط به GQD و GQD-DMC

رفتار الکتروشیمیایی الکترود

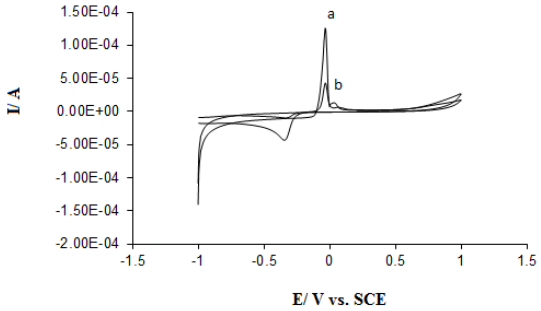
در شکل ۳ رفتار الکترو شیمیایی الکترود با روش ولتامتری چرخه ای در بافر فسفات با pH=2 در حضور و عدم حضور جیوه نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود الکترود در محلولی که حاوی جیوه است در پتانسیل صفر پیکی با جریان بالا نشان می‌دهد.



شکل۳- a) رفتار الکترود در حضور جیوه و b) رفتار الکترود در عدم حضور جیوه

۳.٤. اندازه گیری Hg^{2+} در الکترودهای مختلف

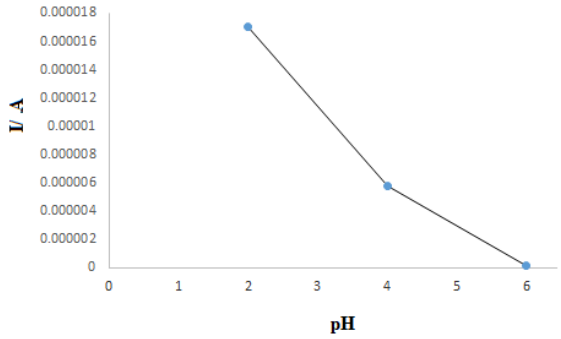
ولتامتری چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با GQD و اصلاح شده با DMC-GQD در حضور جیوه در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌گردد مقدار جریان پیک در الکترود اصلاح شده GQD-DMC/GCE نسبت به الکترود اصلاح شده GQD/GCE بزرگتر است.



شکل ٤- رفتار الکتروشیمیایی الکترود در محلول جیوه ۵ نانو مولار با الکترولیت بافر فسفات(pH=2)، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی ولت بر ثانیه (a) GQD/GCE و (b) GQD/Dimercaprol/GCE.

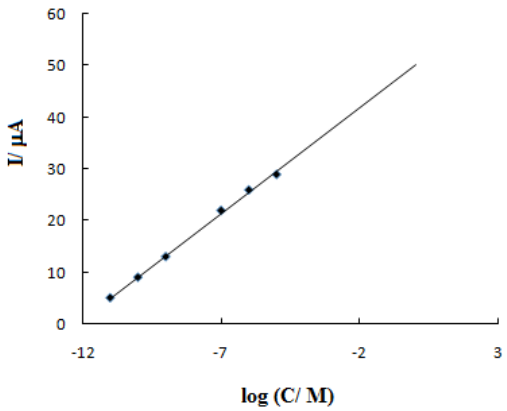
بررسی اثر pH و غلظت

اثر pH در جریان پیک اکسایش جیوه با غلظت ۵ نانومولار مورد بررسی قرار گرفت و بهترین pH برای رسیدن به حساسیت بالا، در حدود pH 2 بدست آمد. نتایج بدست آمده نشان می-دهد که با قلیایی شدن محلول، جریان پیک کاهش می‌یابد که دلیل آن تشکیل رسوب Hg^{2+} است. شکل ۵ نمودار تغییرات جریان پیک بر حسب pHهای مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۵- نمودار تغییرات جریان پیک بر حسب pH محلول جیوه به غلظت ۵ نانو مولار

در بررسی اثر غلظت آنالیت همانطور که در شکل ۵-۳ نشان داده شده است با افزایش غلظت نمونه، جریان پیک نیز افزایش می‌یابد و بین جریان پیک و لگاریتم غلظت در محدوده ۱۰ میکرو مولار تا ۱۰ پیکو مولار رابطه خطی وجود دارد و بر اساس نتایج حاصله حد تشخیص روش ۷ پیکو مولار محاسبه شده است.



شکل ۵- نمودار معیار گیری حاصل از افزایش غلظت های مختلف جیوه (II)

کاربرد تجزیه‌ای

الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DMC-GQD برای اندازه گیری جیوه در نمونه آب شهر مورد استفاده قرار گرفت. با انجام ولتامتری در نمونه‌ی آب شهر، جریانی مشاهده نشد که این روند نشان دهنده‌ی عدم حضور جیوه به میزان حد آشکارسازی روش، در نمونه‌ی آب شهر می‌باشد. به منظور بررسی صحت نتیجه‌ی بدست آمده، از روش اسپایک نمونه‌ها و ارزیابی بازیافت جیوه استفاده شد. بدین منظور، به محلولی از نمونه‌ی آب شهر به میزان ۰/۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۱ نانومولار جیوه اضافه شد و سپس مقدار جیوه موجود در آن به روش افزایش استاندارد تعیین گردید. نتایج حاصله صحت عملکرد الکترود تهیه شده را در اندازه گیری جیوه تأیید می نماید.

نتیجه‌گیری

گرافن کوانتم دات به طور موفقیت آمیزی با دیمرکاپرول اصلاح شده و برای تهیه سنسور الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. الکترود اصلاح شده‌ی DMC-GQD/GCE برای تشخیص و اندازه گیری جیوه با حساسیت و انتخابگری بالا به کار گرفته شد. با بکار گیری تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی و الکترود اصلاح شده می‌توان تا غلظت پیکو مولار از آنالیت را اندازه گیری نمود. از الکترود اصلاح شده می‌توان برای اندازه-گیری جیوه در نمونه های حقیقی آب استفاده نمود.

منابع

[1] Muntyanu, G. G., Differential Pulse Stripping Voltammetry of Mercury(II) Ions at a Cylindrical Carbon-Fiber Microelectrode in the Presence of Au(III) Ions, *J. Anal. Chem*. **2001**, 6: 546-551.

[2] Driscoll, C.T.; Mason, R.P.; Chan, H.M.; Jacob, D.J.; Pirrone, N., Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47: 4967–4983.

[3] Holmes, P.; James, K.A.F.; Levy, L.S., Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Sci. Total Environ*. **2009**, 408: 171–182.

[4] Climent, E.; Marcos, M.D.; Martinez-Manez, R.; Sancenon, F.; Soto, J.; Rurack, K.; Amoros, P., The determination of methylmercury in real samples using organically capped mesoporous inorganic materials capable of signal amplification, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48: 8519–8522.

[5] Fernandez, C.; Conceicao, A.C.L.; Rial-Otero, R.; Vaz, C.; Capelo, J.L., Sequential flow injection analysis system on-line coupled to high intensity focused ultrasound: green methodology for trace analysis applications as demonstrated for the determination of inorganic and total mercury in waters and urine by cold vapor atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem*. **2006**, 78: 2494–2499.

[6] Rudner, P.C.; de Torres, A.G.; Pavon, J.M.C.; Castellon, E.R., Automated on-line separation-preconcentration system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and its application to mercury determination, *J. Anal. Atomic. Spectra*, **1998**, 13: 243-248.

[7] Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; Rouf, R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.* **2010**, 22: 3906–3924.

[8] Ponomarenko, L.A.; Schedin, F.; Katsnelson, M.I.; Yang, R.; Hill, E.W.; Novoselov, K.S.; et al. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science* **2008**, 320: 356–358.

Electrochemical detection of Hg(II) through Dimercaprol functionalized GQD modified glassy carbon electrode

Fatemeh ahour[a]*, Maria Esmaeili[a]

[a]*Nanotechnology Research Center, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract*:*

In this work, Dimercaprol (DMC) functionalized graphene quantum dot modified glassy carbon electrode was prepared and used for studying electrochemical behavior and measurement of mercury in pico molar concentration using differential pulse voltammetric method (DPV). The modified electrode has higher sensitivity and better application which may be related to the nano structure of GQD along with the formation of complex between Hg^{2+} ions and DMC. The prepared *DMC-GQD/GCE* was used for Hg (II) determination in tap water samples.

Keywords: modified electrode; glassy carbon electrode; graphene quantum dot; electrochemical methods; Dimercaprol

*Corresponding author: E-mail address: f.ahour@urmia.ac.ir

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

کاربرد الکترودکربن شیشه‌ای اصلاح شده با ترکیباتی نظیر نقاط کوانتومی گرافن برای اندازه گیری فلز سرب به روش الکتروشیمیایی

فاطمه آهور*[۱]، مینا حدیدی[۱]

۱- مرکز تحقیقات نانو فناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

در این کار پژوهشی، یک سنسور الکتروشیمیایی برای اندازه گیری انتخابی و حساس کاتیونهای سرب (II) با استفاده از الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نقاط کوانتمی عاملدار شده با D-پنیسیل آمین (DPA-GQD) به روش ولتامتری برهنه سازی آندی پالس تفاضلی تهیه شده است. الکترود تهیه شده پاسخ الکتروشیمیایی بهتری را در مقایسه با الکترود برهنه و الکترود اصلاح شده با GQD نشان می دهد که احتمالا به ساختار نانوی نقاط کوانتمی و قابلیت کمپلکس کنندگی گروههای عاملی دارای اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختار DPA مربوط است. تأثیر پاراکترهای مؤثر در عملکرد سنسور بررسی شد و در شرایط بهینه بدست آمده، الکترود تهیه شده در محدوده غلظتی ۱ µM - ۱۰ pM دارای پاسخ خطی بوده و حد تشخیص آن ۵ pM می باشد. این الکترود بطور رضایتبخشی برای اندازه‌گیری کاتیون سرب در آب شهر با تکرار پذیری و پایداری مناسب بکار گرفته شد.

واژه های کلیدی: *الکترود اصلاح شده، کربن شیشه ای، گرافن کوانتوم دات، روش های الکترو شیمیایی*

۱– مقدمه

آلودگی با فلزات سنگین در آبهای طبیعی ناشی از آزادسازی مواد آلاینده یک مساله جهانی است. منابع اصلی این آلودگی، فعالیت های صنعتی، پسابها و مواد پس مانده است. در مورد آلودگی منابع آبی برخی دیگر از منابع طبیعی نیز وجود دارد که شامل بارندگی، تغییرات آب و هوایی و فرسایش سنگ و خاک می باشد که می توانند فلزات سنگین را در محیط زیست آزاد کنند [۱، ۲]. براساس گزارشات آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) آرسنیک، جیوه، سرب، مس، کادمیم، نیکل و کروم به عنوان سمی ترین فلزات سنگین دسته بندی می شوند. هضم این فلزات و ترسیب آنها در غلظت های پایین می‌تواند مسائل بهداشتی متعددی را به دنبال داشته باشد و برای سلامت انسان مضر باشد [۲]. به دلایل بهداشتی، تشخیص و اندازه گیری فلزات سنگین در خاک و یا در آب ضروری است، به طور مثال در مقررات فرانسه، مقادیر سرب و نقره آب آشامیدنی ۱۰ میکروگرم بر لیتر و آرسنیک ۵۰ میکروگرم بر لیتر تعیین شده است. سرب از اگزوز اتومبیل،

رنگ های قدیمی، زباله های معدنی و یا از لوله های سرب تولید می‌شود و می‌تواند به سیستم عصبی آسیب برساند [۳]. در میان فلزاتی که در بالااشاره گردید، سرب بعنوان یک فلز سنگین بطور طبیعی در محیط یافت می شود و هیچ گونه کاربرد زیستی در بدن انسان ندارد و حتی در مقادیر ناچیز برای جانداران و گونه های زیستی مضر است. منابع اصلی تولید کننده سرب همانطور که در بالا نیز اشاره شد، ناشی از سوختهای فسیلی از جمله بنزین و صنایع باتری سازی و کارخانجات رنگ سازی می‌باشد. فلز سرب می تواند در متابولیسم کلسیم و دیگر ریزمغذی های حیاتی اختلال ایجاد کند و این اختلال می تواند در اثر رقابت این فلز با ریزمغذی ها در برقراری پیوند با اندامهای زنده اتفاق افتد. مسمویت با سرب در بزرگسالان دارای علائم مختلف از جمله سردرد و افزایش فشار در فضای جمجمه، درد مفاصل، دردهای شکمی و اختلال در سیستم عصبی است. در ضمن مسمومیت با سرب می تواند در کودکان موجب تاخیر در رشد ذهنی گردد [۱۰]. بنابراین، اندازه گیری و پایش میزان سرب در نمونه های طبیعی از جمله مواد غذایی و کشاورزی و پایشهای کلینیکی بطور بالقوه می تواند مهم باشد. روش های مرسوم برای تشخیص مقادیر ناچیز فلزات در غلظت های پایین شامل طیف سنجی جذب اتمی(AAS)، الکتروفورز موئین(CE)، پلاسمای جفت شده القایی با طیفسنجی نشر اتمی (ICP-AES)، کروماتوگرافی یون- طیف سنجی فرابنفس- مرئی(IC-UV-vis)، پلاسمای جفت شده القایی با طیف سنج جرمی، میکروپروب ها و طیف سنجی فلئورسانس پرتو ایکس(XFS) می باشد [۴].

در ادامه در راستای تعیین و تشخیص کمی این فلزات سنگین در آب و نمونه های زیست محیطی، روش های دیگری نیز ارایه شدند که برپایه الکتروشیمی است و شامل ولتامتری موج مربعی ، ولتامتری پالسی تفاضلی، ولتامتری عریان سازی آندی و ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد که دقت بالاتری نسبت به روشهای فوق الذکر دارند و در مقایسه با آنها ساده بوده و در مقیاس کوچک انجام می شوند. در این روشها اساس کار بر تولیدیک جریان در اثر ایجاد پیوند و واکنش الکتروشیمیایی بین آنالیت و ماده نیم رسانایی می باشد که الکترود کار با آن اصلاح شده است. به منظور افزایش حساسیت و بهبود حد تشخیص، الکترودهای اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفته که الکترودهای اصلاح شده با نانو ذراتی همچون گرافن، نانو لوله کربنی، نقاط کوانتمی گرافنی و ... به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، خاصیت الکتروکاتالیزی و عملکرد مناسب، پایداری بالا و ... در این راستا به کار گرفته شده‌اند. نقاط کوانتومی برپایه کربن شامل نقاط کوانتومی گرافنی و کربنی بوده و دسته جدیدی از نانومواد کربنی را شامل میشوند که در اندازه های کمتر از ۱۰ نانومتر می‌باشند. این مواد برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ طی تخلیص نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره از طریق الکتروفورز حاصل گردید. این مواد بعدها از طریق فرسایش لیزری پودر گرافیت در سال ۲۰۰۶ تهیه گردیدند [۵و ۶]. نقاط کوانتومی گرافنی به عنوان یک نانوماده کربنی صفر بعدی با ویژگیهای جالب توجه، به عنوان یک ستاره نوظهور از خانواده نانومواد کربنی به شمار می‌آیند و این امر نیز بخاطر غیر سمی بودن، فراوانی و ماهیت ارزان آنها می‌باشد [۷].

ویژگیهای زیستی نقاط کوانتومی گرافنی از قبیل سمیت پایین و زیست سازگاری آن موجب کاربرد بالقوه آنها در تصویربرداری‌های زیستی، تهیه زیست حسگرها، رهایش داروی و زیست مولکولی شده است. خواص الکترونی قابل توجه نقاط

کوانتومی گرافنی به عنوان دهنده و پذیرنده الکترون، باعث شده که این مواد دارای ویژگی لومینسانس شیمیایی و الکتروشیمیایی نیز باشند و این امر نیز باعث شده تا این‌مواد فرصتهای بالقوهای را در موارد کاتالیزوری و تهیه حسگرها پیش روی محققان قرار دهند. در طی چند سال اخیر، پیشرفتهای زیادی در مورد سنتز، خواص و کاربردهای نقاط کوانتومی گرافنی بدست آمده است که در مقالات زیادی ارایه و مرور گردیده است [۳-۶]. D-پنیسیل آمین نیز به عنوان یک ماده دارویی شلاته کننده که دارای تمایل زیادی به کاتیونهای فلزات واسطه نظیر سرب و مس است مطرح بوده و براساس همین رویکرد در این کار تحقیقی، نانو ذرات نقاط کوانتمی گرافن عاملدار شده با DPA تهیه و به روش الکتروشیمیایی در سطح الکترود کربن شیشه ای تثبیت و برای اندازه گیری سرب به روش مورد استفاده قرار گرفته است. الکترودهای تهیه شده قابلیت الکتروکاتالیز را در اندازه گیری سرب دارا بوده و برای اندازه گیری حساس و انتخابی سرب در نمونه های حقیقی مورد استفاده قرار می گیرند [۴].

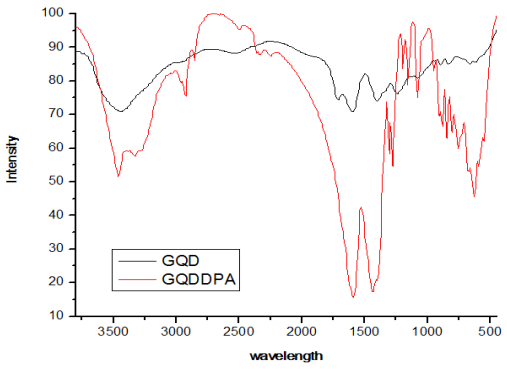
۲- بخش تجربی

برای اجرای روش‌های ولتامتری و پالسی تفاضلی از دستگاه پتانسیواستا-گالوانواستا AUTOLAB مدل PGSTAT30 ساخت شرکت Ecochemie هلند،استفاده شده است. جهت ثبت نتایج و داده‌های حاصل، از نرم افزارGPES نسخه ۹/۴ استفاده شد. از دستگاه pH متر برای تعیین pH محلولهای بافر استفاده شده است (metrohm/ pH Lab 827). تمامی مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مِرک آلمان و سیگما آلدریچ خریداری شد و بدون تخلیص مضاعف مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه پروب فراصوت ساخت شرکت Hielscher کشور آلمان برای پراکنده سازی مواد در محلول و نیز از بین بردن آلودگی از سطح الکترود صیقل داده شده و برای تهیه‌ی محلول ها از آب دیونیزه استفاده شده است. برای آماده سازی الکترود اصلاح شده ابتدا سطح الکترود کربن شیشه ای با کاغذ سمباده به خوبی صیقل داده و سپس به مدت دو دقیقه برای از بین بردن آلودگی ها داخل حمام التراسونیک قرار داده شده است. الکترود آماده شده را داخل محلول ۱ mg/ml DPA-GQD قرار داده و به روش ولتامتری چرخه ای با انجام ۶۵ روبش در محدوده پتانسیلی ۱ تا ۰ ولت، اصلاحگر را در سطح الکترود می نشانیم.

نتایج و بحث

مشخصه یابی الکترودهای تهیه شده

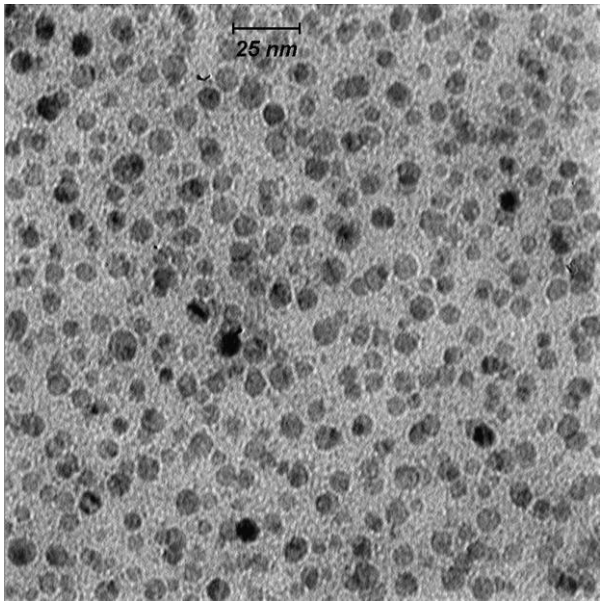
شکل ۱ نشان دهنده نمودارهای طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه می‌باشد که در راستای تایید فرآیند عامل‌دار کردن نقاط کوانتومی با D-پنیسیل‌آمین تهیه گردید.



شکل ۱- نمودار طیف سنجی فروسرخ مربوط به نقاط کوانتومی گرافنی (نمودار سیاه رنگ) و نقاط کوانتومی عامل دار شده با D-پنیسیل‌آمین (نمودار قرمز)

همانطور که در نمودار قرمز رنگ شکل ۱ قابل مشاهده است، ظهور پیکهای تیز با شدت بالا در نواحی ۱۴۵۰ و ۱۶۵۰ cm^{-1} مؤید حضور و افزوده شدن گروههای عاملی کربونیل (کشش پیوند C=O) است که این امر به نحوی دال بر عامل دار شدن موفق نقاط کوانتومی گرافنی است. دلیل دیگر بر این ادعا ظهور پیک تیز در ناحیه ۳۴۵۰ cm^{-1} است که مربوط به کشش گروههای آمین نوع دوم می‌باشد که ناشی از افزودن شدن ترکیب D-پنیسیل‌آمین و برقرار پیوند شیمیایی با نقاط کوانتومی است. با توجه به نمودار مشکی رنگ می‌توان افزوده شدن پیک‌های مذکور را به راحتی و به وضوح تصدیق نمود.

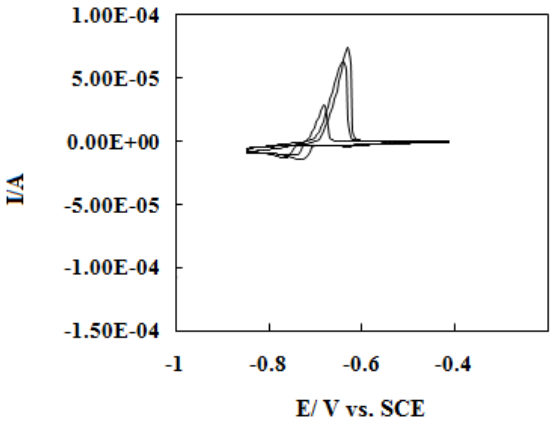
برای تایید ساختار سطح نقاط کوانتومی گرافنی سنتز شده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ثبت گردید. شکل ۱-۳ تصویر TEM نقاط کوانتومی گرافنی را نشان می‌دهد. این آنالیز یکنواختی اندازه ذرات سنتز شده و ابعاد زیر ۲۵ نانو متری آنها را نشان می‌دهد.



شکل۲- تصور میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی گرافن .

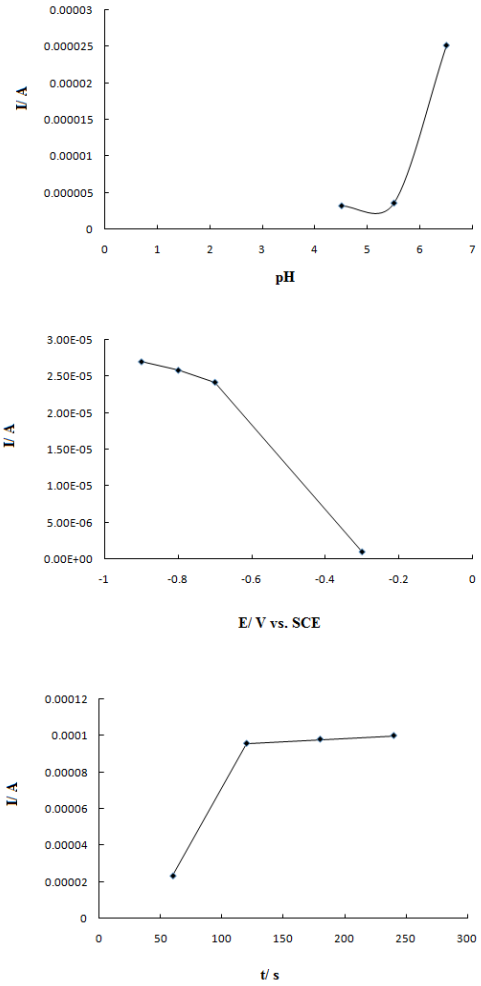
بررسی فعالیت الکتروشیمیایی الکترودها در تشخیص سرب

به منظور بررسی رفتار الکترود برهنه و اصلاح شده و نیز تأیید فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده برای اندازه‌گیری سرب، آزمایش‌های الکتروشیمیایی در حضور کاتیون سرب انجام شد. در شکل ۳ نمودار ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی عملکرد تشخیصی حسگرهای تهیه شده نشان داده شده است. با توجه به این نمودار و چگالی بالای جریان در سطح الکترود اصلاح شده با DPA-GQD نسبت به الکترود اصلاح نشده و اصلاح شده با GQD، می‌توان فعالیت بالای الکتروکاتالیزوری الکترود تهیه شده در این تحقیق را استنباط نمود.



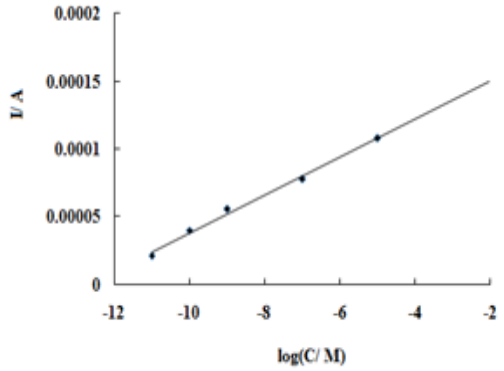
شکل ۳-نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط fiالکترود برهنه، GQD/GCE و GQD/DPA/GCE در حضورکاتیون سرب

براساس همین نمودار می‌توان چنین استنباط کرد که تشخیص یون سرب در پتانسیل مورد نظر با موفقیت انجام شده است و ظهور پیک تیز و شاخص در ۰/۶- ولت دلیل مطقن این ادعا است. در ضمن برای به حصول حساسیت بیشتر و نتایج دقیق تر، در این تحقیق از ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV) نیز برای اندازه گیری سرب استفاده گردید و پارامترهای مؤثر بر نتایج حاصله همچون pH، پتانسیل پیش تغلیظ و زمان پیش تغلیظ، بهینه سازی شد. بر اساس نتایج بدست آمده (شکل ۴)، pH ۴، پتانسیل پیش تغلیظ ۰/۶ V- و زمان پیش تغلیظ ۶۰ s به عنوان شرایط بهینه برای اندازه‌گیری سرب تعیین گردید.



شکل ٤- تأثیر الف) pH، ب) پتانسیل پیش تغلیظ و ج) زمان پیش تغلیظ بر جریان پیک ولتامتری پالس تفاضلی حاصله

با توجه به عوامل بهینه شده‌ی حاصل از آزمایش‌های قبلی، منحنی معیارگیری برای محلول‌های استاندارد از کاتیون سرب رسم گردید که در شکل (۵) ارائه شده است. همانگونه که در نمودار معیارگیری حاصل دیده می‌شود، جریان‌های دماغه‌ی ولتامتری عاری‌سازی پالس تفاضلی در محدوده‌ی غلظتی۱۰ میکرو مولار تا ۱۰ پیکو مولار بطور خطی افزایش یافته و بر اساس نتایج حاصله حد تشخیص ۵ پیکومولار محاسبه شد.



شکل ٥- نمودار معیار گیری حاصل از افزایش غلظت های مختلف سرب (II)

کاربرد تجزیه‌ای

الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DPA-GQD برای اندازه گیری سرب در نمونه آب شیر مورد استفاده قرار گرفت. با انجام ولتامتری در نمونه‌ی آب شهر، جریانی مشاهده نشد که این روند نشان دهنده‌ی عدم حضور سرب به میزان حد آشکارسازی روش، در نمونه‌ی آب شهر می‌باشد. به منظور بررسی صحت نتیجه‌ی بدست آمده، از روش اسپایک نمونه‌ها و ارزیابی بازیافت سرب استفاده شد. بدین منظور، به محلولی از نمونه‌ی آب شهر به میزان ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ نانومولار سرب اضافه شد و سپس مقدار سرب موجود در آن به روش افزایش استاندارد تعیین گردید. نتایج حاصله صحت عملکرد الکترود تهیه شده را در اندازه گیری سرب تأیید می نماید.

نتیجه‌گیری

الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نقاط کوانتومی گرافنی اصلاح شده با دی پنیسیل‌آمین به عنوان یک الکترود حساس، گزینش پذیر و ارزان قیمت به سادگی و به روش الکترولیزی تهیه شد. با توجه به ابعاد نانومتری اصلاحگرهای مورد استفاده و حضور گروه های عاملی نیتروژن دار در ساختار اصلاحگرها، الکترودهای تهیه شده

دارای خاصیت الکترولیزی در اندازه گیری سرب می باشند. الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با دی پنیسیل-آمین و نیز نقاط کوانتومی گرافنی به عنوان یک الکترود جامد به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری سرب به روش پالس تفاضلی مورد استفاده قرار گرفت.

منابع

[1] Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H.J.; Gearheart, L.; Raker K.; Scrivens, W.A., Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, 126: 12736-12737.

[2] Sun, Y.-P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K.S.; Pathak, P.; Meziani, M.J.; Harruff, B.A.; Wang X.; Wang, H., Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence, *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, 128: 7756-7757.

[3] Baker S.N.; Baker, G.A., Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49: 6726-6744.

[4] Li, H.; Kang, Z.; Liu Y.; Lee, S.-T., Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 24230-24253.

[5] Shen, J.; Zhu, Y.; Yang X.; Li, C., Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, *Chem. Commun.*, **2012,** 48, 3686-3699.

[6] Li, L.; Wu, G.; Yang, G.; Peng, J.; Zhao, J.; Zhu, J-J., Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives, *Nanoscale*, **2013**, 5: 4015-4039.

[7] Baldrianova, L.; Svancara, I.; Sotiropoulos, S., Anodic stripping voltammetry at a new type of disposable bismuth-plated carbon paste mini-electrodes, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 599: 249-255.

[8] Ribeiro, L.F.; Masini, J.C., Automated determination of Cu(II), Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in environmental samples by square wave voltammetry exploiting sequential injection analysis and screen printed electrodes, *Electroanalysis*, **2014,** 26: 2754-2763.

Application of Glassy Carbon Electrode Modified with D-penicillamine Functionalized Graphene Quantum Dot for determination of Lead by Electrochemical Method

Fatemeh Ahour*[a], Mina Hadidi[a]

[a] *Nanotechnology research centre, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract*:*

In this wirk, an electrochemical sensor based on D-penicillamine functionalized GQD (DPA-GQD) modified glassy carbon electrode was fabricated and used for highly selective and sensitive determination of lead (II) ions in the picomolar concentration by differential pulse adsorptive stripping voltammetric (DPV) method. The modified electrode showed better and increased DPV response compared to the bare and GQD modified electrodes which may be related to the nano structure of modifier along with formation of complex between Pb^{2+} ions and nitrogen or oxygen containing groups in DPA-GQD. Optimization of various experimental parameters influence the performance of the sensor, were investigated. Under optimized condition, DPA-GQD modified electrode was used for the analysis of Pb^{2+} in the concentration range from 10 pM to1 μM, and a lower detection limit of 5 pM with good stability, repeatability, and selectivity. Finally, the practical applicability of DPA-GQD/GCE was confirmed via measuring trace amount of Pb (II) in tap water samples.

Keywords: Modified Electrode; Glassy Carbon Electrode; Graphene Quantum Dot; Electrochemical Methods.

*Corresponding author: F.ahour@urmia.ac.ir

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

توسعه سنسور الکتروشیمیایی مس با استفاده از الکترود اصلاح شده با گرافن اکسید عاملدار شده با D–پنیسیل آمین

فاطمه آهور*[۱]، مریم خرداد پور سیاهکل محله[۱]

۱- مرکز تحقیقات نانو فناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

در این کار پژوهشی، یک سنسور الکتروشیمیایی برای اندازه گیری انتخابی و حساس کاتیونهای مس (II) با استفاده از الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با گرافن اکسید عاملدار شده با D–پنیسیل آمین (DPA-GO) به روش ولتامتری برهنه سازی آندی موج مربعی تهیه شده است. الکترود تهیه شده پاسخ الکتروشیمیایی بهتری را در مقایسه با الکترود برهنه و الکترود اصلاح شده با گرافن اکسید نشان می دهد که احتمالا به ساختار نانوی گرافن اکسید و قابلیت کمپلکس کنندگی گروههای عاملی دارای اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختار DPA مربوط است. تأثیر پاراکترهای مؤثر در عملکرد سنسور بررسی شد و در شرایط بهینه بدست آمده، الکترود تهیه شده در محدوده غلظتی ۱ میکرو مولار تا ۱ پیکو مولار دارای پاسخ خطی بوده و حد تشخیص آن ۰/۰۳۱ pM می باشد. این الکترود بطور رضایتبخشی برای اندازه گیری کاتیون مس در آب شهر با تکرار پذیری و پایداری مناسب بکار گرفته شد.

واژه های کلیدی: *الکترود اصلاح شده ، گرافن اکسید، D–پنیسیل آمین، ولتامتری برهنه‌سازی*

مقدمه

تعیین مقادیر کم فلزات سنگین از جمله مس یک موضوع مهم در سلامت عمومی جامعه و محیط زیست می باشد. مس یک عنصر مهم و کمیاب در سیستم های بیولوژیکی و ارگانیسم های زنده است که این عنصر کوچک برای ساخت حداقل ۳۰ آنزیم مهم، ضروری بوده و در غلظتهای مشخصی دارای سمیت است[۱]. یکی از اعمال مهم مس در بدن اثر بر روی متابولیسم و انتقال آهن در بدن بوده و کمبود آن موجب بیماری آنمی (کم خونی) می گردد. مس می تواند با تأمین انرژی و اکسیژن رسانی آسان به سلولها و بافت های بدن سبب بهبود عملکرد آنها شده و از طرفی کاهش آن در بدن باعث بروز بیماری نقصان خون در قلب می شود. اما جذب بیش از حد مس نیز سبب بیماری های کلیوی و خونی می شود[۲]. از دیگر آثار کمبود مس، نابودی رنگدانه های پوستی، افزایش کلسترول خون و اختلالات استخوان بندی می باشد. حداکثر مقدار مس قابل تحمل بدن انسان، روزانه ۰/۵ میلی گرم بر کیلوگرم وزن بدن گزارش شده است [۳]. در محیط های آزمایشگاهی بطور تجربی مشاهده شده که غلظت بیش از حد مس، پایداری DNA را تحت تأثیر قرار داده، سیالیت غشاهای پلاسما را تغییر می دهد و باعث

* نویسنده مسئول: f.ahour@urmia.ac.ir

بازداری فعالیت آنزیم های مختلف می شود. مصرف زیاد مکمل های حاوی مس، رژیم های غذایی نامناسب، مصرف آب آشامیدنی دارای غلظت مس بالا و یا بلعیدن چند گرم نمک مس، منجر به مسمومیت حاد مس و بروز بیماری های خاص نظیر بیماری ویلسون وسندرم منکنر شده است[۴]. تحقیقاتی نیز حول نقش احتمالی مس در بروز بیماری مراکز انتقالی مغز انجام شده است و در برخی موارد، ابتلا به آلزایمر در اثر مصرف زیاد مس گزارش شده است. سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آب اروپا (قانون کیفیت آب اروپا) توصیه می کنند که غلظت مس موجود در آب آشامیدنی نباید بیش از mg/lit ۲ باشد. بنابراین تشخیص غلظت مس در نمونه های آبی محیط زیست دارای اهمیت فراوانی است. غلظت مس در نمونه های حقیقی مختلف بسیار پایین بوده و بکارگیری یک روش تجزیه ای حساس وگزینش پذیر برای اندازه گیری قابل اعتماد مس در نمونه های بیولوژیکی، زیست محیطی و صنعتی بسیار حائز اهمیت است. روش های متعددی برای تعیین و اندازه گیری مس گزارش شده است که شامل اسپکترومتری، استخراج فاز جامد، اسپکتروسکوپی جذب اتمی، پراش اشعه ایکس، فلوئورسانس و ICP-MS و غیره می باشد. در هر حال بیشتر این روش ها به ابزارآلات گران و زمان انجام آزمایش وقت گیر وطولانی نیاز دارند، اما آنالیز الکتروشیمیایی براساس ولتامتری برهنه‌سازی یک روش مناسب برای آنالیز مقادیر کم فلزات سنگین است. این روش اندازه گیری، نسبتاً ارزان بوده و دارای دستگاهی قابل حمل، قیمت مناسب و زمان آنالیز کوتاهتری نسبت به دیگر روشها است[۲]. الکترودهای قطره جیوه چکنده و خمیر کربن، طلا و ... برای اندازه گیری مس در پژوهش های زیادی مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفته اند. به منظور افزایش حساسیت و بهبود حد تشخیص، الکترودهای اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفته که الکترودهای اصلاح شده با نانو ذراتی همچون گرافن اکساید، نانو لوله کربنی و ... به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، خاصیت الکتروکاتالیزی و عملکرد مناسب، پایداری بالا و ... در این راستا به کار گرفته شده اند. گرافن اکسید ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است که در آن اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. وجود گروه های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل و دیگر گروه های عاملی دارای اکسیژن باعث محلولیت و پخش عالی این نانو ماده در آب شده و امکان عاملدار کردن آن را فراهم نموده است [۵].

GO به عنوان یکی از ترکیبات مهم در الکتروکاتالیز برای اصلاح سطوح الکترودی مطرح است و برای سنتز آن از روش هامر استفاده می گردد [۶]. D-پنیسیل آمین نیز به عنوان یک ماده دارویی شلاته کننده که دارای تمایل زیادی به کاتیونهای فلزات واسطه نظیر مس است مطرح بوده و برای درمان بیماریهای مرتبط به مقادیر مازاد مس در بدن و بیماری ویلسون مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این کار پژوهشی گرافن اکسید عاملدار شده با D-پنیسیل آمین تهیه و به روشی بسیار ساده در سطح الکترود کربن شیشه ای تثبیت و برای اندازه گیری مس مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصله نشان می دهد که الکترود تهیه شده قابلیت الکتروکاتالیز را در اندازه گیری مس دارا بوده و می تواند برای اندازه گیری حساس و انتخابی مس در نمونه های حقیقی بکار رود.

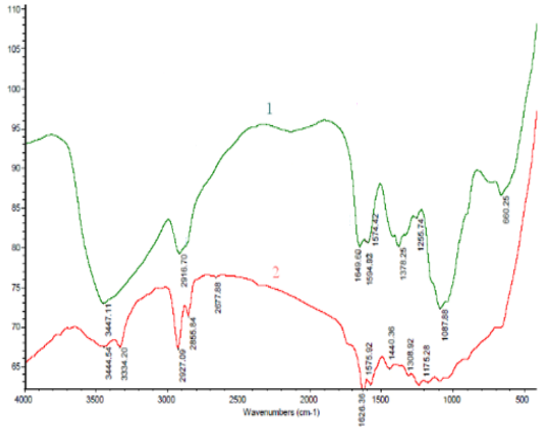
بخش تجربی

برای اجرای روش‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستا-گالوانواستا AUTOLAB مدل PGSTAT30 ساخت شرکت Ecochemie هلند، و سیستم سه الکترودی شامل الکترود مرجع کالومل، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده به عنوان الکترود کار استفاده شده است. گرافن اکسید به روش هامر تهیه گردید. جهت عاملدار کردن گرافن اکسید، ۲ گرم GO، نیم گرم DCC، ۰/۱ گرم DMAP، و ۰/۸ گرم DPA در محلول ۱:۱ آب و دی متیل سولفوکسید به میزان ۱۰ ml در دمای ۹۰°Cمخلوط شده و پس از ۲۴ ساعت GO عاملدار شده از

محلول جدا و با استون شسته شد. سپس ۱ mg از این جامد را در ۱ ml آب مقطر با پروب اولتراسونیک کاملا پخش و برای اصلاح سطح الکترود کربن شیشه ای تیمار شده به روش قطره گذاری مورد استفاده قرار گرفت.

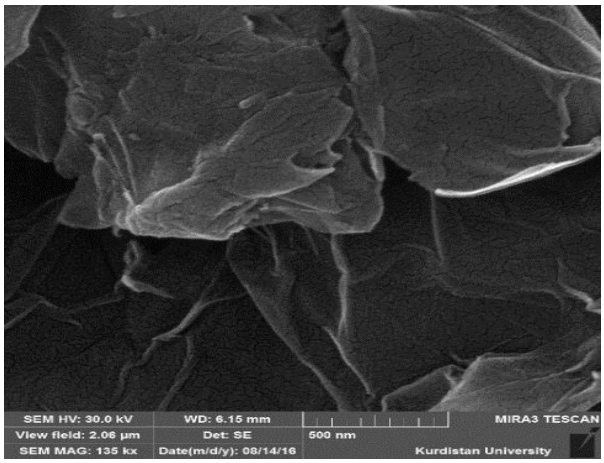
نتایج و بحث

طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه جهت بررسی صحت سنتز DPA-GO انجام گرفت و نتایج حاصله (شکل ۱) مؤید انجام این سنتز می باشد.



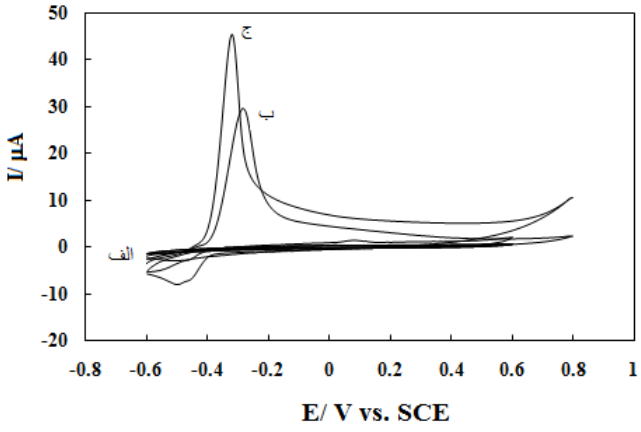
شکل ۱- نتایج طیف سنجی FT-IR مربوط به GO و DPA-GO

تصاویر SEM کاتالیزور DPA-GO در شکل ۲ نشان داده شده است که این تصویر مؤید سنتز نانو صفحات و عدم تجمع آنها در حین اصلاح می باشد.



شکل ۲- تصویر SEM کاتالیزور DPA-GO

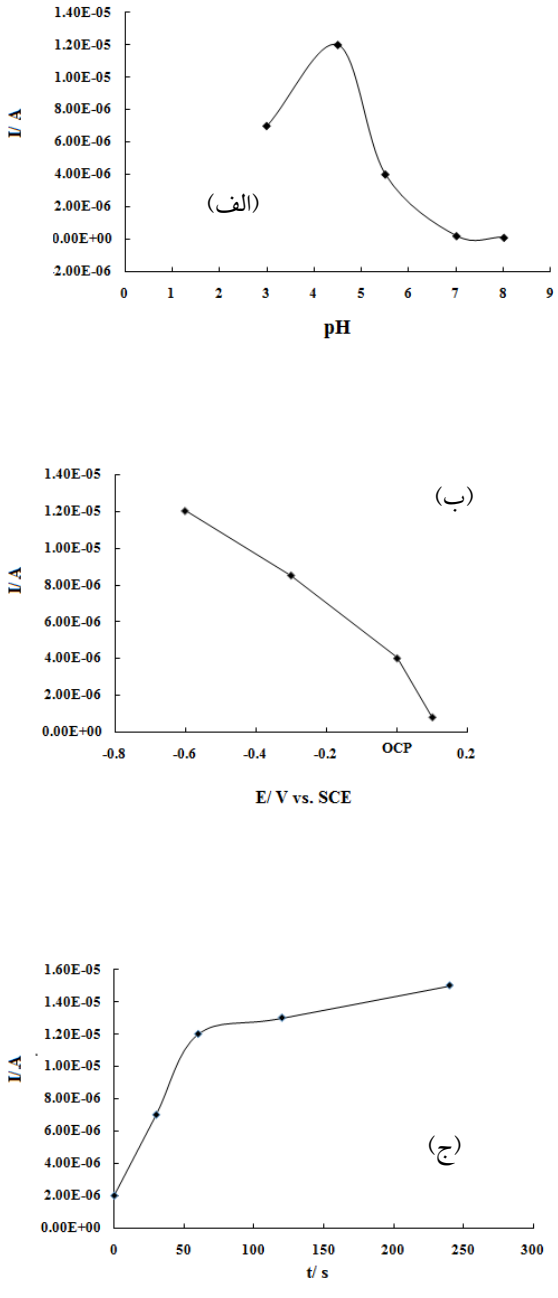
به منظور بررسی رفتار الکترود برهنه و اصلاح شده و نیز تأیید فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده برای اندازه‌گیری مس، آزمایش‌های الکتروشیمیایی در حضور کاتیون مس انجام شد. در شکل (۳) ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده، اصلاح شده با GO و اصلاح شده با GO عاملدار شده با دی پنیسیلامین در داخل محلول حاوی الکترولیت زمینه‌ی بافر فسفات وکاتیون مس (II) نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می شود الکترود اصلاح شده با DPA-GO فعالیت الکتروکاتالیزی بهتری از سایر الکترودها (الکترود اصلاح نشده و الکترود اصلاح شده با GO)، نشان داده و جریان در سطح این الکترود نسبت به سایر الکترودها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که نشان دهنده‌ی کارایی بالای الکترود تهیه شده در اندازه‌گیری مس است.



شکل ۳- ولتاموگرام چرخه ای الف) الکترود برهنه؛ ب) اصلاح شده با گرافن اکسید و ج) اصلاح شده با گرافن اکسید عاملدار شده در حضور ۰/۵ µM مس (II)

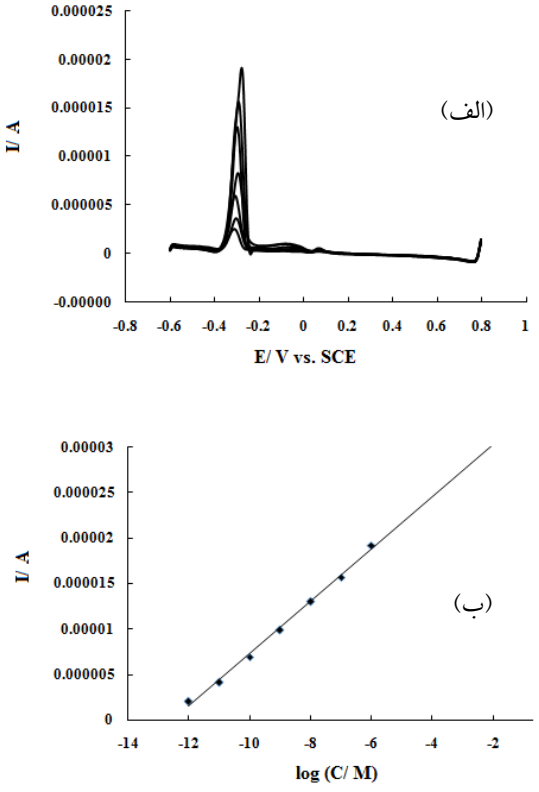
با توجه به حساسیت بیشتر روش ولتامتری موج مربعی نسبت به ولتامتری چرخه ای، این روش برای اندازه گیری کاتیون مس مورد استفاده قرار گرفت و تأثیر پارامترهایی چون pH، پتانسیل پیش تغلیظ و زمان پیش تغلیظ بر جریان پیک حاصله مورد بررسی قرار گرفت و و بر اساس نتایج بدست آمده (شکل ۴)،

pH ۴، پتانسیل پیش تغلیظ V ۰/۶- و زمان پیش تغلیظ s ۶۰ به عنوان شرایط شرایط بهینه برای اندازه‌گیری مس تعیین گردید.



شکل ٤- تأثیر الف) pH، ب) پتانسیل پیش تغلیظ و ج) زمان پیش تغلیظ بر جریان پیک ولتامتری موج مربعی حاصله

با توجه به عوامل بهینه شده‌ی حاصل از آزمایش‌های قبلی، اقدام به رسم منحنی معیارگیری برای محلول‌های استاندارد از کاتیون مس کردیم. ولتاموگرام‌های عاری‌سازی موج مربعی حاصله و منحنی معیارگیری مربوط به آن در شکل (۵) ارائه شده است. همانگونه که در نمودار معیارگیری حاصل دیده می‌شود، جریان‌های دماغه‌ی ولتامتری عاری-سازی موج مربعی در محدوده‌ی غلظتی ۱×۱۰^{-۶} تا ۱×۱۰^{-۱۲} مولار کاتیون مس با لگاریتم غلظت به صورت خطی افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج حاصله، حد تشخیص روش، ۰/۰۳۱ پیکو مولار محاسبه شد.



شکل ٥- (الف) ولتاموگرامهای موج مربعی حاصل از افزایش غلظتهای مختلف مس و (ب) نمودار معیارگیری حاصل از این ولتاموگرامها

کاربرد تجزیه‌ای

الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DPA-GO برای اندازه گیری مس در نمونه آب شیر مورد استفاده قرار گرفت. با انجام ولتامتری در نمونه‌ی آب شهر، جریانی مشاهده نشد که

این روند نشان دهنده‌ی عدم حضور مس به میزان حد آشکارسازی روش در نمونه‌ی آب شهر می‌باشد. به منظور بررسی صحت نتیجه‌ی بدست آمده، از روش اسپایک نمونه-ها و ارزیابی بازیافت مس استفاده شد. بدین منظور، به محلولی از نمونه‌ی آب شهر به میزان ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ نانومولار مس اضافه شد و سپس مقدار مس موجود در آن به روش افزایش استاندارد تعیین گردید. نتایج حاصله صحت عملکرد الکترود تهیه شده را در اندازه گیری مس تأیید می نماید.

نتیجه‌گیری

الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با DPA-GO به عنوان یک الکترود حساس، گزینش‌پذیر به سادگی و به شیوه‌ی غیرالکترولیزی تهیه شد و برای اندازه گیری مس مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به ابعاد نانومتری اصلاح‌گر مورد استفاده و حضور گروههای عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار در ساختار آن، الکترود تهیه شده دارای خاصیت الکتروکاتالیزی در اندازه گیری مس می باشد. این الکترود به طور موفقیت آمیزی برای اندازه‌گیری عاری سازی آثار مس به روش ولتامتری عریان-سازی آندی موج مربعی مورد استفاده قرار گرفت.

منابع

[1] Faraji, M.; Yamini, Y.; Shariati, S., Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination, *J. Hazard. Mater*. **2009**, 166: 1383-1388.

[2] Pinto, J.J.; Moreno, C.; García-Vargas, M., A simple and very sensitive spectrophotometric method for the direct determination of copper ions, *Anal. Bioanal. Chem*. **2002**, 373: 844-848.

[3] Salinas-Castillo, M.; Ariza-Avidad, C.; Pritz, M.; Camprubi-Robles, B.; Fernandez, M.J.; et al., Carbon dots for copper detection with down and upconversion fluorescent properties as excitation sources, *Chem. Comm*. **2013**, 49: 1103-1105.

[4] Gholivand, M.B.; Sohrabi, A.; Abbasi, S., Determination of copper by adsorptive stripping voltammetry in the presence of calcein blue, *Electroanalysis* **2007**, 19: 1609-1615.

[5] Niu, L.M.; Luo, H.Q.; Li, N.B.; Song, L., Electrochemical detection of copper(II) at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of penicillamine, *J. Anal. Chem*. **2007**, 62: 470-474.

[6] Taheri, M.; Ahour, F.; Keshipour, S., Sensitive and selective determination of Cu^{2+} at D-penicillamine functionalized nano-cellulose modified pencil graphite electrode, *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, 117, 180-187.

Development of an electrochemical sensor based on D-penicilamin functionalized graphene oxide modified electrode for determination of copper

Fatemeh Ahour[a], Maryam Khordadpour Siahkal Mahalleh[a]*
[a]*Nanotechnology research center, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract*:*

A novel electrochemical sensor based on D-penicillamine functionalized graphene oxide (DPA-GO) modified glassy carbon electrode (GCE) was fabricated and used for highly selective and sensitive determination of copper (II) ions in the picomolar concentration by square wave adsorptive stripping voltammetric (SWV) method. The modified electrode showed better and increased SWV response compared to the bare and GO modified electrodes which may be related to the nano structure of modifier along with formation of complex between Cu^{2+} ions and nitrogen or oxygen containing groups in DPA-GO. Optimization of various experimental parameters influence the performance of the sensor, were investigated. Under optimized condition, DPA-GO modified electrode was used for the analysis of Cu^{2+} in the concentration range from 1 pM to 1 μM, and a lower detection limit of 0.031 pM with good stability, repeatability, and selectivity. Finally, the practical applicability of DPA-GO-GCE was confirmed via measuring trace amount of Cu (II) in tap water samples.

Keywords: Modified electrode; Graphene oxide; D-penicilamin; Stripping voltammetry

*Corresponding author: F.ahour@urmia.ac.ir

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

اندازه گیری فلوکستین در آب فاضلاب و آبهای طبیعی با استفاده از استخراج در سرنگ پرشده–اسپکتروفلوریمتری بر پایه نانوکامپوزیت جدید مونتموریلونیت–پلی استایرن–سلولز

زهرا ایازی*[۱]، پرستو متین[۱]، کاظم جمشیدی قلعه[۲]

۱- ایران ،تبریز ، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه

چکیده

در کار پژوهشی حاضر یک روش تجزیه ای جدید برپایه تکنیک میکرو استخراج درسرنگ پر شده (MEPS)-اسپکتروفلوریمتری برای اندازه گیری داروی فلوکستین در نمونه آبهای فاضلاب و رودخانه توسعه داده شده است.نانوکامپوزیت جدید مونتموریلونیت-پلی استایرن نشانده شده روی کاغذ سلولزی (MMT/PS/Cell) به صورت لایه نازک بعنوان جاذب در درون سرنگ مورداستفاده قرار گرفته است. پارامترهای موثر برکارایی استخراج مانند میزان MMT دوپه شده در نانو کامپوزیت (NC)، pH، تعداد چرخه های کشیدن نمونه به داخل سرنگ در مرحله استخراج و واجذب و تعداد لایه های جاذب با استفاده از روش رویه پاسخ مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی(CCD) مورد مطالعه و بهینه سازی قرار گرفتند. بر اساس ارزیابی این روش در گستره غلظتی $ng\ mL^{-1}$ ۷ تا ۵۰۰ با ضریب همبستگی خوب خطی بوده و حد تشخیص آن $ng\ mL^{-1}$ ۲ می باشد. تکرارپذیری روش با ۳ بار تکرار در سطح غلظتی $ng\ mL^{-1}$ ۳۰۰ برابر با ۶/۷٪می باشد. روش تجزیه ای توسعه داده شده برای اندازه گیری فلوکستین در نمونه آبهای فاضلاب و آب رودخانه بکار گرفته شد و درصد بازیافت نسبی ۷۶/۴ تا ۱۰۷/۲ ٪بدست آمد که نشانگر قابلیت بکارگیری روش پیشنهادی برای اندازه گیری غلظت فلوکستین در نمونه های آبی مختلف می باشد.

مقدمه

مصرف رو به افزون داروها و پیامدهای ناشناخته و شناخته شده داروها در محیط، هم چون تغلیظ در زنجیره غذایی، اختلال در غدد درون ریز، مقاوت دارویی و اثرگذاری بر باروری حیوانات، نگرانی از راه یابی این تر یکبات پیچیده به منابع آب را قوت بخشیده است. 5 تا 90 درصد از داروهای مصرف شده، پس از زایل شدن سمیت آن ها در کبد، به صورت گلوکورونید، از طریق ادرار و مدفوع دفع می شوند. در مقیاس جهانی داروهای کنتر ل کننده کلسترول خون، داروهای قلب و عروق و داروهای ضد افسردگی، پرمصرف ترین داروها به شمار می روند که در منابع آب و حتی در آب آشامیدنی شناسایی شده اند.

حضور آلاینده ها از جمله آلاینده های دارویی در منابع آبی خطری است که در دهه اخیر محیط زیست را تهدید می کند . مواد دارویی و محصولات مراقبت فردی از طریق تخلیه فاضلاب ها و پساب ها به منابع آبی، انتشار مستقیم از کارخانجات تولیدی، دفع نادرست زائدات دارویی از خانه ها، دامپزشکی ها و مراکز مراقبت های پزشکی به آب های

زیرزمینی و سطحی راه می یابند. به عنوان یکی از آلاینده های دارویی می توان به داروهای ضد افسردگی اشاره نمود که بعد از مصرف در بدن انسان به طور کامل متابولیز نمی شوند. بخش متابولیز شده آن ها از طریق مواد دفعی به تصفیه خانه های فاضلاب راه یافته و بخش متابولیز نشده به عنوان ترکیبی فعال به محیط زیست تخلیه می شود. بنابراین ارایه روش تجزیه ای کارآمد جهت پایش غلظت این ترکیبات در آبهای فاضلاب و آبهای محیطی حائز اهمیت می باشد.

فلوکستین یکی از داروهای پرمصرف ضد افسردگی می باشد که دارای pK_a ۸/۷ و $Log\ K_{ow}$ ۱و ۱/۸ و ۲۶ بترتیب در pHهای ۵، ۷ و ۹ می باشد [۱]. فلوکستین دارای نیمه عمر طولانی در بدن بوده که از یک تا چند روز متغییر بوده و حدود ۱۱٪ آن بدون تغییر وارد ادرار می شود.

روشهای تجزیه ای متفاوتی جهت پیش تغلیظ و اندازگیری فلوکستین در نمونه های زیست محیطی و بیولوژیکی استفاده شده است مانند استخراج مایع-مایع [۲, ۳]، استخراج با فاز جامد [۴]، استخراج جذبی با میله چرخان [۵] و استخراج فاز جامد مغناطیسی [۱] به همراه اندازه گیری به روشهای کروماتوگرافی [۲]، اسپکتروفلوریمتری [۱] و اسپکتروفوتومتری [۳, ۶] مورد استفاده قرار گرفته اند. در کار پژوهشی حاضر یک روش تجزیه ای جدید برپایه استخراج در سرنگ پر شده با استفاده از نانوکامپوزیت جدید مونتموریلونیت-پلی استایرن نشانده شده روی کاغذ سلولزی (MMT/PS/Cell) جهت اندازه گیری فلوکستین در نمونه آب فاضلاب و آب رودخانه توسعه داده شده است.

امروزه استفاده از نانومواد و نانوذرات در زمینه های مختلف علمی پژوهشی و صنعتی کاربرد فراوانی پیدا کرده است به دلیل خواص ویژه ای که این مواد به خاطر ابعاد زیر ۱۰۰ نانومترشان نشان می دهند. از جمله این ویژگی ها می توان به مساحت سطح ویژه زیاد آنها اشاره کرد که در زمینه فرایندهای جذبی حائز اهمیت می باشد. نانوکامپوزیتها دسته ای از نانومواد می باشند که متشکل از نانوذرات پخش شده در یک بافت پلیمری، سرامیکی و یا فلزی می باشند. خواص نانوکامپوزیتها متفاوت از خواص مواد سازنده آنها می باشد از اینرو طراحی سنتز و کاربرد این نانومواد در حوزه های مختلف قابل توجه می باشد [۷].

خاک رس از جمله MMT یکی از نانومواد‌ی است که بوفور در تهیه نانوکامپوزیتها مورد استفاده قرار گرفته است. MMT دارای لایه های آلومینوسیلیکاتی حدود ۱ نانومتر می باشد که بار سطی این لایه ها منفی بوده و کاتیونهایی مانند Na^+ و Ca^{2+} می توانند در فضای بین لایه ای MMT توسط جاذبه الکترواستاتیکی جذب شوند. کاتیونهای بین لایه ای موجود می توانند با سایر کاتیونهای معدنی یا آلی جایگزین شوند. MMT بدلیل ویژگیهای خاص مانند تخلخل بالا، مساحت سطح ویژه بالا، ظرفیت جذب سطحی بالا، خواص مکانیکی خوب، قابلیت تورم و پایداری دمایی بالا به عنوان عاملهای تقویت کننده نانوکامپوزیتها مورد استفاده قرار می گیرند [۸, ۹].

بخش تجربی

تهیه سرنگ MEPS بر پایه MMT/PS/Cell

به منظور تهیه جاذب MMT/PS/Cell ابتدا محلول نانوکامپوزیت MMT/PS تهیه شده و سپس بااستفاده از روش تعویض حلال بر روی کاغذ نشانده شد. در این راستا مقادیر متفاوتی از MMT به ۳ میلی لیتر THFحاوی g ۰/۰۶ ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) اضافه شده و به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۰/۰۳ گرم PS به مخلوط اضافه شده و به مدت ۴۵ min سونیکیت شد. درنهایت کاغذ صافی به مخلوط پلیمری آغشته شده و سپس در آب غوطه ور شد تا لایه نازکی از نانوکامپوزیت مربوطه روی کاغذ نشانده شود. نهایتا لایه های نازک تهیه شده در ابعاد دایره ای به قطرmm ۶ برش داده شده و در سرنگ شیشه ای مابین دو فریت SPE قرار داده شدند. پس از چند بار شستشو با متانول و آب مقطر سرنگ تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت.

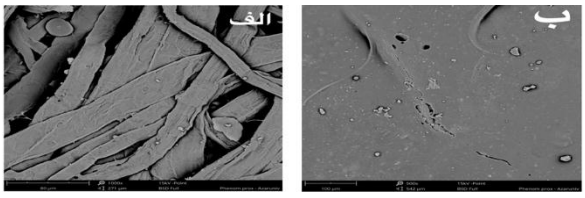
فرایند استخراج MEPS

در شرایط اولیه قبل از بهینه سازی فرآیند، از نانوکامپوزیت MMT/PS/Cell با درصد دوپه ۱۰ ٪ MMT بعنوان جاذب

استفاده شد و ۶ لایه از صفحات پوشش داده شده با فرایند استخراج از محلولهای آبی حاوی ۳۰۰ ppb از داروی فلوکستین انجام شدند. استخراج توسط ۵۰ چرخه کشیدن محلول به داخل سرنگ انجام شد و پس از آن مرحله واجذب با ۲۵ بار کشیدن ۳۰۰ میکرولیتر متانول به داخل سرنگ تکمیل شد و در نهایت فلوکستین استخراج شده توسط فلوریمتری در طول موج تهیج و نشری ۲۳۰ و ۲۹۵ به ترتیب اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

لایه های نازک بر پایه MMT/PS/Cell با استفاده از تکنیک میکروسکوپی روبش الکترونی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. همچان که در تصویر SEM (شکل ۱)دیده می شود، PS بتنهایی روی کاغذ به خوبی نشانده نمیشود و این بدلیل اختلاف در قطبیت سطح سلولزی و پلی استایرن می باشد. ولی زمانی که MMT به PS دوپه می شود قطبیت آنرا اصلاح کرده و منجر به پوشش دهی خوب سطح کاغذ می شود.



شکل ۱- تصویر SEM الف) PS/Cell و ب) MMT/PS/Cell

بهینه سازی پارامترهای موثر با استفاده از طراحی مرکب مرکزی

در کار پژوهشی حاضر، مطالعه اثر فاکتورهای موثر بر روی پاسخ (ارتفاع پیک فلورسانی) و بهینه سازی آن ها با استفاده از طراحی مرکب مرکزی انجام شد . پنج فاکتور موثر شامل میزان دوپه MMT در نانوکامپوزیت، pH، تعداد چرخه های کشیدن نمونه و تعداد چرخه های کشیدین حلال واجذبی و تعد لایه های جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر واقعی و کد دار متغیرهای انتخاب شده در جدول ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۱- مقادیر واقعی و کددار شده فاکتورهای موثر

effect	symbol	-α	-1	0	+1	+α
MMT doping level (%)	X_1	0	5	10	15	20
pH	X_2	3	5	7	9	11
Ext. draw-eject cycles	X_3	20	30	40	50	60
Des. draw-eject cycles	X_4	10	20	30	40	50
Sorbent layers	X_5	1	3	5	7	9

بررسی عوامل موثر بر کارایی MEPS

تعیین جملات مهم و مؤثر مدل توسعه یافته، با در نظر گرفتن مقادیر مربوط به توزیع آزمون Students-t و مقادیر P مربوطه انجام شد. مقدار عددی بزرگتر برای T و یا مقدار کوچکتر P (کمتر از ۰/۰۵ در سطح اطمینان ۹۵٪) برای یک ضریب، نشان دهنده تأثیر بیشتر و معنی دارتر آن ضریب می باشد. بر این اساس، ضرایب بی اهمیت در معادله اولیه حذف شدند ومعادله ذکر شده به صورت معادله زیر بازنویسی شد:

$$Y = 846.92 - 38.71x_2 + 16.62x_3 + 80.21x_4 + 101.12x_5 - 61.42x_1^2 - 32.8x_2^2 - 59.67x_3^2 - 20.42x_4^2 - 19.8x_5^2 - 17.1x_1x_2 + 35.31x_1x_3 - 52.81x_1x_5 - 28.81x_2x_3 - 22.44x_3x_5$$

همان طور که در معادله بالا نشان داده شده است، مدل برای استخراج فلوکستین شامل چهار اثر اصلی، پنج اثر انحنا و پنج اثر متقابل است. تصاویر رویه پاسخ مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده اند.

بررسی شایستگی مدل با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA)

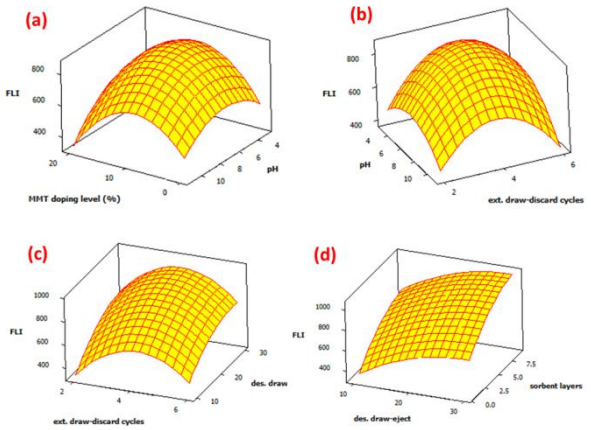
مدل ارائه شده توسط آزمون فیشر و آزمون فقدان برازش مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۲ مشاهده می‌شود. اگر مدل رگرسیون نتایج آزمایشات را به درستی پیش بینی کند، مقدار F باید بیشتر از مقدار جدول بندی شده باشد. در مطالعه حاضر مقدار F (۵۱/۶۴) به دست آمده که بیشتر از مقدار F جدول بندی شده می باشد. هم چنین، مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ (سطح اطمینان ۹۵٪) تایید کننده این است که مدل رگرسیون از نظر آماری با مفهوم است. یک معیار دیگر برای ارزیابی مدل، آزمون فقدان برازش است. در اینجا بر عکس مدل فیشر اگر مقدار F بدست آمده از

آزمون LOF کمتر از مقدار جدول بندی شده باشد، یا مقدار P مربوطه بیشتر از ۰/۰۵ (در سطح اطمینان ۹۵٪) باشد، معادله نتایج ANOVA نشان داده شده در جدول ۲، مقادیر P فقدان برازش ۰/۲۱۱ بوده که بزرگتر از ۰/۰۵ میباشد و تایید کننده شایستگی مدل می باشد.

جدول ۲- نتایج ANOVA

Source	DF	Seq SS	Adj MS	F -value	P-value
Regression	20	756111	37806	61.64	0.000
Residual error	11	8052	732	-	-
Lack-of-fit	6	5793	966	2.14	0.211
Pure error	5	2259	452	-	-
Total	31	764163	-	-	-

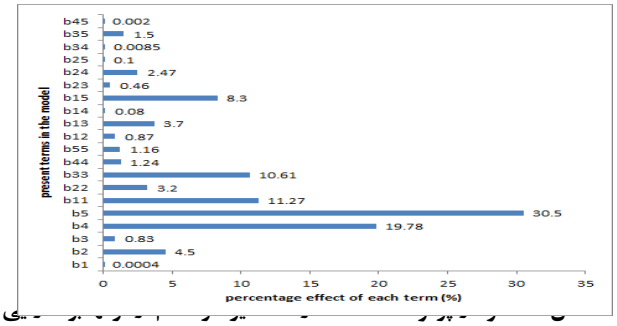
شکل ۲- تصاویر رویه پاسخ کارایی استخراج در برابر متغیرهای انتخاب شده



همچنین به منظور اندازه گیری اهمیت هر فاکتور، درصد تاثیر هر جمله بر روی پاسخ را، می توان با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد:

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum_{i=1}^{n} b_i^2} \times 100$$

که P_i درصد تاثیر هر فاکتور و b_iضریب مربوطه می باشد. توسط نمودار پرتو به صورت گرافیکی نیز قابل عرضه



استخراج

می‌باشد(شکل ۳).

بهینه سازی عددی

برای تعیین مقادیر بهینه، نتیجه حاصل از ۳۲ آزمایش طراحی شده، توسط برنامه RSM مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای حداکثر استخراج فلوکستین به صورت زیر **حاصل شد: pH =۵ میزان** 10٪ **دوپه MMT در نانوکامپوزیت، تعداد** ۴۰ چرخه کشیدن نمونه در مرحله استخراج و تعداد ۳۰ چرخه کشیدن حلال واجذبی و تعداد ۹ لایه های جاذب. علاوه بر این، آزمایشات تأییدی بر اساس متغیرهای مؤثر بهینه انجام شد تا نتایج به دست آمده تأیید شوند. نتایج به دست تصریح کننده نتیجه پیش بینی شده توسط مدل بوده است.

ارزیابی روش توسعه داده شده

تحت شرایط بهینه ذکر شده، بررسی خصوصیات تجزیه ای و در واقع ارزیابی روش پیشنهادی به وسیله‌ی سنجش محدوده خطی، تکرارپذیری روش با ۳ تکرار، حد تشخیص و حد اندازه گیری با استفاده از آب دیونیزه اسپایک شده با استاندارد فلوکستین تحت شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. محدوده خطی روش پیشنهادی با استفاده از محلول هایی با غلظت های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت و منحنی های کالیبراسیون به وسیله رسم ارتفاع پیک نشر فلورسانی نسبت به غلظت نمونه بدست آمد. منحنی کالیبراسیون در گستره غلظتی ۷ $ng\ mL^{-1}$ تا ۵۰۰ با ضریب همبستگی نسبتا خوبی خطی بوده است. دقت روش پیشنهادی که توسط انحراف استاندارد نسبی (RSD%) گزارش شده است، در طول یک روز با ۳ تکرار مورد بررسی قرار گرفت و ۶/۸٪ بدست آمد. حد تشخیص و حد اندازه گیری بعنوان غلظتی که تولید نسبت سیگنال به نویز به ترتیب بزرگتر از ۳ و ۱۰ می‌کند، تعریف می‌گردد به ترتیب زیر ۲ $ng\ mL^{-1}$ و ۷ بدست آمده است.

آنالیز ترکیبات مورد نظر در نمونه های حقیقی

کاربرد عملی روش توسعه داده شده، به وسیله اندازه گیری داروی فلوکستین در نمونه های آب ورودی و خروجی

تصفیه خانه دانشگاه شهید مدنی آذربایجان و دو نمونه آب رودخانه شامل، آب سد آیدوغموش و آب رودخانه قزل اوزون (شهرستان میانه- استان آدربایجان شرقی) مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه های آب فاضلاب قبل از استفاده ابتدا فیلتر شده و سپس در یخچال نگهداری شدند. نمونه های آب رودخانه و آب سد نیز بدون پیش تیمار مورد استفاده و آنالیز قرار گرفتند. نمونه های آب ابتدا بدون اسپایک سازی نمونه توسط آنالیت مورد نظر تحت شرایط تجربی بهینه شده استخراج شدند و مورد آنالیز قرار گرفتند. آنالیز اولیه تایید کرد که نمونه ها فاقد آنالیت های مورد نظر می‌باشند و صحت روش بوسیله تست بازیابی نسبی انجام شده روی نمونه های اسپایک شده با فلوکستین، مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده، بازیابی های نسبی در محدوده خوب ۷۶/۴ تا ۱۰۷/۲ ٪ تخمین زده شد که اثر بافت نمونه کم و کار آمدی روش پیشنهادی را در آنالیز نمونه های واقعی نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

نانو کامپوزیت مونت موریلونیت-پلی استایرن-سلولز به عنوان یک جاذب جدید سرنگ پر شده به روش تعویض حلال تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت. روش تغییر حلال ساده، سریع، راحت است و می توان از آن برای پوشش دهی سطوح مخلف با موتد پلیمری متفاوت استفاده کرد. نانوکامپوزیت تهیه شده دارای قابلیت استخراج مناسب نسبت به فلوکستین بوده و با درنظر گرفتن پایداری شیمیایی و مکانیکی آن می توان گفت که برای بیش از 25 بار برای استخراج بدون کاهش قابل ملاحظه ای قابل استفاده می باشد. با توجه به نتایج طراحی آزمایش مشخص شده که سطح دوپه 10٪ MMT منجر به افزایش کارایی استخراج و از این رو افزایش حساسیت روش شده است. بر اساس داده های تجزیه ای و ارزیابی روش مشخص شده که روش توسعه داده شده دارای گستره خطی وسیع، حد تشخیص و حد اندازه گیری نسبتا پایین و دقت مناسب می باشد همچنین بررسی اندازه گیری در نمونه های حقیقی از جمله آبهای فاضلاب نشاندهنده قابلیت استفاده این روش برای اندازه گیری فلوکستین در این نمونه ها می باشد.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان به دلیل حمایت مالی این پروژه کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1] H. Bagheri, O. Zandi, A. Aghakhani, Reprint of: Extraction of fluoxetine from aquatic and urine samples using sodium dodecyl sulfate-coated iron oxide magnetic nanoparticles followed by spectrofluorimetric determination, Analytica chimica acta, 716 (2012) 61-65.
[2] R.F. Suckow, M.F. Zhang, T.B. Cooper, Sensitive and selective liquid-chromatographic assay of fluoxetine and norfluoxetine in plasma with fluorescence detection after precolumn derivatization, Clinical Chemistry, 38 (1992) 1756-1761.
[3] M.A. Raggi, R. Mandrioli, G. Casamenti, V. Volterra, C. Desiderio, S. Fanali, Improved HPLC determination of fluoxetine and norfluoxetine in human plasma, Chromatographia, 50 (1999) 423-427.
[4] A.L. Saber, On-line solid phase extraction coupled to capillary LC-ESI-MS for determination of fluoxetine in human blood plasma, Talanta, 78 (2009) 295-299.
[5] C. Fernandes, P. Jiayu, P. Sandra, F.M. Lan¡§as, Stir bar sorptive extraction-LC-MS for the analysis of fluoxetine in plasma, Chromatographia, 64 (2006) 517-521.
[6] M.A. Raggi, F. Bugamelli, G. Casamenti, R. Mandrioli, D. De Ronchi, V. Volterra, Analytical methods for the quality control of Prozac¡® capsules, Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 18 (1998) 699-706.
[7] Z. Ayazi, Application of nanocomposite-based sorbents in microextraction techniques: a review, Analyst, 142 (2017) 721-739.
[8] Z. Ayazi, R. Jaafarzadeh, A.A. Matin, Montmorillonite/polyaniline/polyamide nanocomposite as a novel stir bar coating for sorptive extraction of organophosphorous pesticides in fruit juices and vegetables applying response surface methodology, Analytical Methods, 9 (2017) 4547-4557.

Determination of fluoxetine in wastewater and environmental waters applying microextraction in packed syringe-spectrofluorimetry based on montmorillonite/polystyrene/cellulose nanocomposite

Zahra Ayazi[a]*, Parastou Matin[a], Kazem Jamshidi-Ghaleh[b]

[a] *Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In the present wrok, a novel analytical method based on microextraction in packed syringe (MEPS)-spectrofluorimetry was developed for the determination of fluoxetine in wastewater samples and environmental waters. A novel nanocomposite (NC) based on coated montmorillonite/polystyrene on cellulose pare (MMT/PS/Cell) as a thin layer was prepared and was used as a sorbent packed in the syringe. The influential parameters on the extraction efficiency including MMT doping level, pH, extraction draw-eject cycles, desorption draw-eject cycles and sorbent layers were studied and optimized through response surface methodology based on central composite design (CCD). Based on method validation under optimum condition, the calibration curve is linear in the concentration range of 7 to 500 ng mL-1 with acceptable correlation coefficient. The method limit of detection and limit of quantification were stimated to be 2 and 7 ng mL^{-1}, respectively. The method precision based on relative standard deviation (RSD%) was calculated to be 6.7% at concentration level of 300 ng mL^{-1}. The developed method was applied for the determination of fluoxetine in waste waters and river water samples, while the relative recovery percentages (RR%) were obtained in the range of 76.4-107%, indicating low matrix effect and applicability of the proposed method for the determination of fluoxetine in various real water samples.

Keywords: Microextraction in packed syringe, spectrofluorimetry, central composite design, fluoxetine, wastewater and environmental water

Corresponding author: ayazi@azaruniv.ac.ir

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

سنتز نانوکاتالیست اسیدی جامد جدید برای تولید بیودیزل از روغنهای زائد آشپزی

علیرضا خورشیدی*، عبدالله فلاح شجاعی، هایداحمدزادی

دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه

چکیده

سوخت بیودیزل ، به عنوان یک منبع تجدید پذیر وزیست سازگار ، از واکنش شیمیایی بین لیپیدها والکلها بدست می آید.در این تحقیق ، نانو کاتالیست اسیدی جامد با گروه عاملی سولفونیک اسید سنتز وبا روشهای مختلف FT-IR, XRD, EDS, TGA SEM, TEM شناسایی گردید. طی عمل ترانس(استریفیکاسیون) از نانوکاتالیست اسیدی جامد سنتز شده وروغن زائد آشپزی و متانول طی عمل رفلاکس بیودیزل سنتز کرده وآن را باروش GC-FID شناسایی ودرصد متیل استرهای اسیدهای چرب را تعیین کردیم..طی روش استریفیکاسیون ، دما ،مدت زمان ، میزان درصد کاتالیست جامد به روغن ونسبت متانول به روغن را تغییر داده وشرایط بهینه را برای تولید بیودیزل ، بدست آوردیم. بالاترین درصد متیل استر اسیدهای چرب (۹۷درصد) بعد از ۶ ساعت واکنش با ۱.۵ درصد کاتالیست اسیدی جامد ونسبت ۶/۱ الکل به روغن ودمای ۷۵ درجه سلسیوس بدست آمد.

واژه های کلیدی: *بیودیزل ،ترانس (استریفیکاسیون) ، نانو کاتالیست اسیدی جامد ، متیل استر اسیدهای چرب*

مقدمه

با کاهش منابع نفت خام وافزایش قیمت جهانی آن، سوختهای دیگری که از نظر زیست محیطی تجدید پذیر و تمیز، قابل دسترس و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه هستند جایگزین شده وتحقیقاتی در همین راستا صورت گرفته است. بیودیزل (مونو آلکیل استر) طی واکنش ترانس استری شدن ، از اسیدهای چرب که منابع آن روغن گیاهی یا حیوانی است، بدست می آید [1]. در واکنش ترانس استری شدن بعضی پارامترهای بحرانی سهیم هستند که قابل تغییرندو بیشتر تغییرات مهم شامل دمای واکنش ، مقدار اسید چرب آزاد وآب در روغن، نوع کاتالیست ، زمان واکنش ، نسبت مولی الکل / روغن و نوع الکل و شدت هم زدن است. کاتالیزورهای ناهمگن به علت جداسازی آسان، قابلیت بازیافت و طبیعت غیر خورنده، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند.واکنش ترانس استری شدن با کاتالیست اسیدی آهسته تر از کاتالیست بازی است و باید دما و زمان واکنش راافزایش داد اما برای گلیسریدهایی که حاوی مقدار زیادی اسید چرب آزاد و آب می باشند بسیار مناسب است بنابراین کاتالیستهای اسیدی نتایج بهتری را با روغنهای گیاهی با FFA (مقداراسیدهای چرب آزاد) بزرگتر از ۱٪ (مانند روغن غیر خوراکی، روغن ضایعات) نسبت به کاتالیست بازی می دهند[2] .اصلاح سطح نانو ذرات با گروه های فعال اسیدی ($-SO_3H$) برای تولید کاتالیستهای اسیدی به کار می رود. گروه های سولفونیک اسید روی سطح نانوذرات منجر به تشکیل

نویسنده مسئول: haidaahmadzadi@gmail.com

مواد متخلخل با دسترسی بالا به سایت های فعال می شوند به عبارت دیگر، اصلاح سطح مواد با گروه های سولفونیک اسید ، ویژگی هیدروفیلی سطح کاتالیزور اسیدی جامد را افزایش می دهد که خود باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری می شود[3] . هدف ما نیز در این پروژه ، سنتزیک کاتالیزور اسیدی بر اساس عملکرد SO_3H و کاربرد آن برای ترانس استری شدن اسیدهای چرب آزاد در روغن پخت و پز برای تولید بیودیزل بوده است.

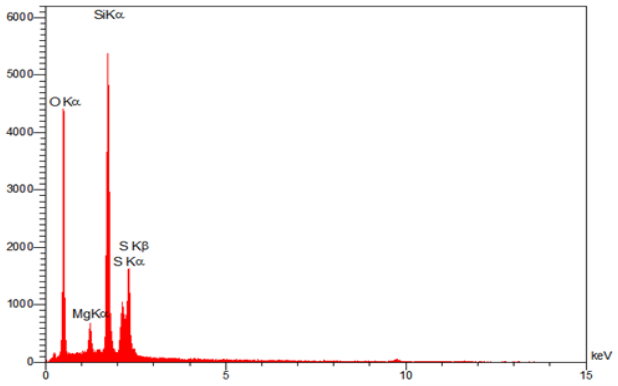
بخش تجربی

ابتدا کاتالیست هتروژن اسیدی را سنتز کرده ، برای سنتز این کاتالیست ، پودر سفید رنگ سیلیکات منیزیم را در ، 10 ml حلال دی کلرومتان خشک روی هیتر به مدت ۱۵ دقیقه هم زده ، سوسپانسیون بدست آمده را به مدت ۴ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرارداده تا کاملا دیسپرس شود سپس زیر هود با قطره چکان چند قطره کلروسولفونیک اسید افزوده و بعد از ۲۰ دقیقه هم خوردن و خارج شدن کامل بخارات متصاعد شده ، رسوب را از طریق سانتریفیوژ جدا کرده و رسوب بدست آمده را دو بار با حلال دی کلرومتان شستشو ودر نهایت ،رسوب رادر دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک کرده وآن را با روشهای مختلف FT-IR, XRD, EDS, TGA شناسایی کرده ومورفولوژی واندازه ذرات را نیز با SEM, TEM بررسی کردیم.

واکنش ترانس استری شدن (سنتز بیودیزل) در بالن مجهز به سیستم خنک کننده (دستگاه تقطیر) انجام گرفت ،روغن زائد آشپزی و متانول و کاتالیست سیلیکات منیزیم سولفونه شده مخلوط ودر حمام آب گرم ، تحت تاثیر دما، عمل رفلاکس انجام گرفت و بعد از خنک شدن ، مخلوط سانتریفیوژ شده و سه فاز تشکیل داد که لایه بالایی بیودیزل، لایه میانی گلیسرول و لایه پایینی کاتالیست جامد بود.لایه بالایی بیودیزل را توسط قیف دکانتور از لایه میانی جدا کرده و برای اطمینان به محلول بیودیزل، آب دیونیزه شده افزوده تا درصورت وجود متانول آن رادرخود حل کند.مجددا توسط قیف جداکننده (دکانتور) فاز آبی از فاز بیودیزل جدا شد.به منظور حذف آب باقیمانده موجود در بیودیزل ، نمک سدیم سولفات استفاده کرده وپس از تغلیظ بیودیزل ، آن را با GC-FID شناسایی کرده ودرصد متیل استرهای اسیدهای چرب را بدست آوردیم.

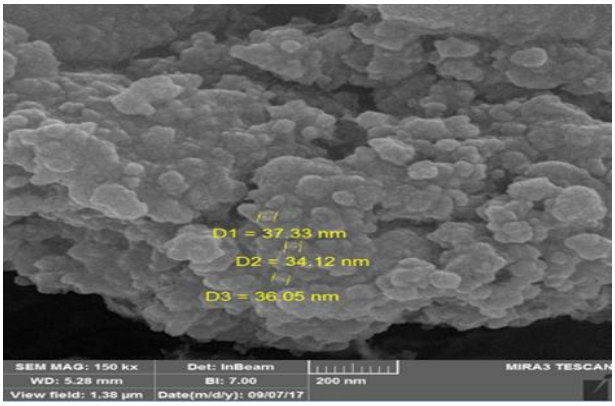
نتایج و بحث

طی آنالیز EDS ازکاتالیست سیلیکات منیزیم سولفونه ، عناصر اکسیژن ،منیزیم ،سیلسیم وگوگرد با درصدهای وزنی واتمی متفاوتی مشاهده شدند که علت درصد وزنی بالای گوگرد ، سولفونه شدن سطح فلوریسیل می باشد



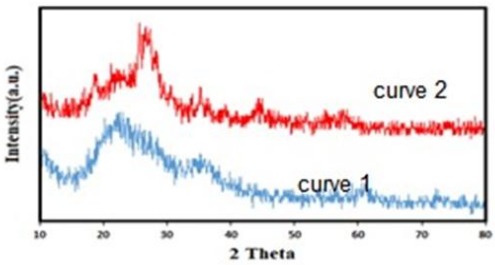
شکل ۱. آنالیز EDS از کاتالیست سیلیکات منیزیم سولفونه

به‌منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات سولفونه سنتز شده، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی این ترکیبات انجام شد. تصاویر SEM از نانو ذرات سولفونه سنتز شده ، ابعاد حدود 34 nm را نشان می دهند که به دلیل وجود گروههای سولفونیک اسید ، جاذب الرطوبه می باشند.



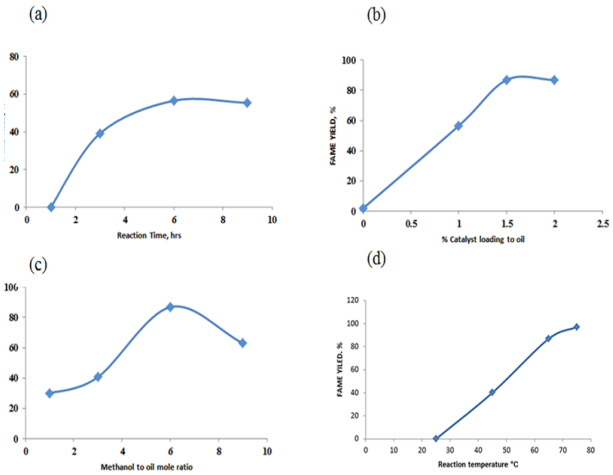
شکل 2- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیست سیلیکات منیزیم سولفونه

شکل ۳ الگوی XRD سیلیکات منیزیم و سلیکات منیزیم سولفونه را نشان می دهد. پیک پهن و قوی Theta ۲ از۱۵ تا 30درجه در منحنی ۱ مربوط به ساختار آمورف سیلیکات منیزیم می باشد در حالیکه پس از سولفونه شدن ، پهنای پیک کمتر شده وساختار رندوم ضعیف تری را پس از سولفونه شدن نشان می دهد.



شکل ۳. الگوی پراش اشعه x ازسیلیکات منیزیم (منحنی ۱) وکاتالیست هتروژن سولفونه (منحنی ۲)

توسط آنالیز GC-FID درصد متیل استر اسیدهای چرب تحت شرایط مختلف بررسی شد. بالاترین FAME در مدت زمان ۶ ساعت و با نسبت مولی 6/1 الکل به روغن و 1.5 درصد کاتالیست اسیدی جامد نسبت به روغن و دمای ۷۵ درجه سلسیوس بدست آمد.



شکل ٤- تاثیر زمان واکنش (a) ،درصد کاتالیست به روغن (b) ، نسبت مولی الکل به روغن (c) دمای واکنش (d) در تعیین FAME

نتیجه‌گیری

نانوکاتالیست اسیدی جامد جدیدی ، با ابعاد متوسط ۳۵ نانومتر سنتز و با روشهای مختلف شناسایی گردید و طی روش ترانس استری شدن، بیودیزل را از روغن زائد آشپزی والکل وکاتالیست سنتز شده ، با بازده ۹۷ درصد سنتز کردیم.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه گیلان بخاطر حمایت از این پایان نامه تشکر می نمایم.

منابع

[1] Z. Jurac, V. Zlatar Optimization of raw material mixtures in the production of biodiesel from vegetable and used frying oils regarding quality requirements in terms of cold flow properties Fuel Process Technol, 106 (2013), pp. 108-113.

[2] A.F. Lee, J.A. Bennett, J.C. Manayil, K. Wilson

Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification
Chem. Soc. Rev., 43 (2014), pp. 7887-7916, 10.1039/c4cs00189c.

[3] D. Margolese, J. Melero, S. Christiansen, B. Chmelka, G. Stucky
Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups
Chemistry of Materials, 12 (8) (2000), pp. 2448-2459.

Synthesis a novel solid acid nano-catalyst for biodiesel production from used cooking oil

Haida Ahmadzadi, Alireza Khorshidi *, Abdollah Fallah Shojaei

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, P.O. Box 41335-1914, Rasht, Guilan, Iran

Abstract:

Biodiesel fuels are made from renewable resources and mainly consist of long-chain alkyl esters. Biodiesel is typically made by chemical reaction of lipids such as vegetable oil , soybean oil , and animal fats ,waste cooking oil with an alcohol producing fatty acid esters [1]. Hereby , we report a novel solid acid nano-catalyst based on -SO3H functionalization of Magnesium Silicate, and its application for simultaneous (trans)esterification of free fatty acids in used cooking oil to produce biodiesel [2,3]. The synthesized nano-catalyst was fully characterized by using FTIR , XRD, SEM , TEM , TGA and EDS techniques. The acid load on the catalyst was determined potentiometrically and further confirmed by using TGA. Catalytic performance for production of fatty acid methyl esters (FAMEs) via simultaneous (trans)esterification of used cooking oil was studied. After optimization of various parameters it was found that 97% of FAME can be obtained after 6 h in a 1:6 mixture of oil and methanol at 75°C in presence of 1.5% of the catalyst.

Keywords: Biodisdel; nano catalyst; (trans)esterification; FAME

Corresponding author: haidaahmadzadi@gmail.com*

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

بررسی طیف های اپتیکی نانو لوله متخلخل $C_8H_7AgN_4O_3$ بااستفاده ازنظریه‌ی تابعی چگالی

حسین اصغر رهنمای علی آباد، هادی خسروجردی

گروه فیزیک دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

در این مقاله خواص اپتیکی ترکیب $C_8H_7AgN_4O_3$ از جمله سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب بازتاب و تابع اتلاف انرژی مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی باپتانسیل کامل درچارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی(DFT)باتقریب شیب تعمیم یافته‌ی GGA و mBJ وبا استفاده از نرم افزار Wien2K انجا گرفته است. نتایج بدست امده نشان می دهد که این ترکیب می تواند در قطعات اپتیکی استفاده شود.

واژه های کلیدی: *خواص اپتیکی، نظریه تابعی چگالی، ضریب بازتاب،ضریب شکست*

مقدمه

ترکیب $C_8H_7AgN_4O_3$ یک نانولوله آلی فلزی متخلخل است. نانولوله‌های کربنی از صفحات کربن به ضخامت یک اتم و به شکل استوانه‌ی توخالی ساخته‌شده است. این نانولوله‌هادر سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما کشف شده است. نانولوله‌های کربنی به دو صورت تک‌جداره و چند جداره آرایش می‌یابند[1]. مواد نانو متخلخل در ابعاد نانو هستند و این مواد از نظر مواد تشکیل‌دهنده به دو دسته‌ی آلی و معدنی تقسیم می‌شوندواز نظر نظم ساختار به دو گروه ساختارهای بلوری و بی‌شکل تقسیم می‌شوند [2].در دنیای نانو ،دیوارها و فضاهایی در ابعاد بسیار کوچک وجود دارند که که از اتم‌ها و مولکول‌ها ساخته شده است . وقتی آرایه‌ای از مولکول‌ها در یک فضای محدود قرار می‌گیرند دچار فشار می‌شوندکه در نتیجه‌ی آن از ساختارهای سینتیکی و ترمودینامیکی خود منحرف شده و انرژی تبدیلات و واکنش-های شیمیایی آنها دگرگون می‌شود.زمانی که یک مولکول خارجی وارد چنین فضاهایی می‌شود ، با مولکول‌های سازنده‌ی فضا برهم‌کنش نموده و همین امر می‌تواند تاثیر قابل‌توجه‌ای بر جهت‌گیری، برهم‌کنش و انباشتگی آن‌ها بگذارد.در نتیجه می-توانیم با تغییر در شکل و مواد به‌کاررفته در دیواره‌ی فضاهای نانو ساختار، رفتار و واکنش‌پذیری مولکول‌های میهمان را بررسی کنیم.در پایان قرن گذشته شیمیدان‌ها بر روی چارچوب-های ابرمولکولی ساخته‌شده از مولکول‌ها تمرکز کرده بودند، اما در قرن بیست‌یکم با خلق فضاهای متنوع، بخش جدیدی از شیمی فضای نانو را معرفی کردند[3]. ترکیبات متخلخل توجه شیمیدان‌ها ، فیزیکدان‌ها ودانشمندان مواد را به خود جلب کرده است. این ناشی ازعلاقه‌ی علمی به خلق فضاهایی به اندازه‌ی نانو و مشاهده‌ی پدیده‌های نوین است. همچنین علایق کاربردی و تجاری بالایی شامل کاربرد آنها در زمینه‌ی جداسازی، ذخیره-سازی و کاتالیست‌های ناهمگن نیز وجود دارد.کربن فعال، زئولیت‌ها و چارچوب‌های آلی- فلزی به عنوان نمونه‌هایی از مواد متخلخل هستند[4].

* نویسنده مسئول: Rahnamaye@gmail.com

روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته با پتانسیل کامل (FP-LAPW) [5] در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی(DFT) [6] و با استفاده از کد محاسباتی Wien2Kانجام شده است [7]. در این مقاله از تقریب های شیب تعمیم یافته GGA و بک- جانسون بهینه شده mBJ استفاده شده-است.ساختار بلوری این ترکیب ارترومبیک بوده که ثابت‌های شبکه آن بر حسب انگستروم مقادیر a=7.86, b=24.64, c=13.79 می باشد ومتعلق به گروه فضایی Pnna است.

تعداد نقاط فضای K برای انتگرال گیری در منتقه اول بریلوئن 1000در نظر گرفته‌شده است. انرژی 6- ریدبرگ را برای جدا کردن حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزه مبنا قرار داده‌ایم.با تعیین مبنای همگرایی 0.0001 برای انرژی محاسبات خود-سازگار انجام شده است.

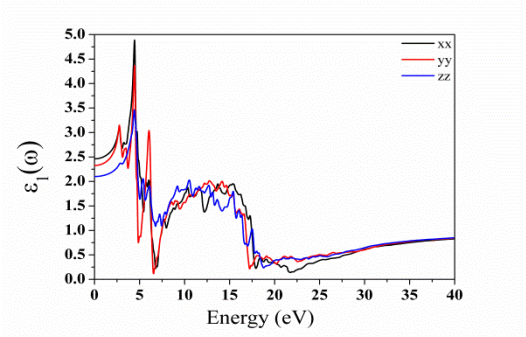
بحث و نتایج

طیف اپتیکی منبع وسیعی ازاطلاعات را برای مطالعه‌ی ساختار نواری ،خواص الکترونی ، برانگیختگی‌ها و نوسانات شبکه را در اختیار قرار می‌دهد.

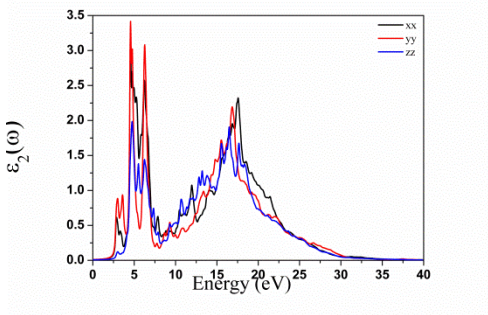
تابع دی‌الکتریک: یکی از مهم‌ترین کمیت‌های اپتیکی تابع دی-الکتریک مختلط است که به صورت معادله‌ی زیر بیان کرد:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1+} i\varepsilon_2$$

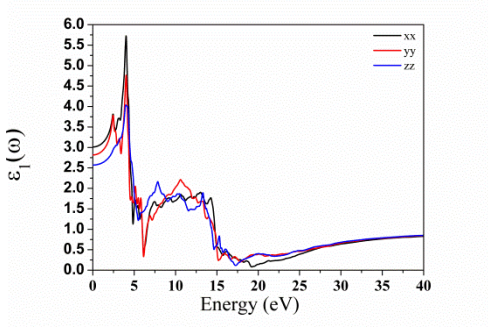
این تابع دارای دو سهم درون نواری و بین نواری است که می-توان از گذارهای بین نواری غیر مستقیم به دلیل این که سهم کوچکی در خواص نوری مواد دارند و دربرگیرنده‌ی پراکندگی فونونی هستند صرف‌نظر کرد . با داشتن تغییرات سهم موهمی می‌توان تغییرات سهم حقیقی را بدست آورد.از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک می‌توان مقدار دی‌الکتریک استاتیک را بدست آورد و همچنین بخش حقیقی بیانگر پراکندگی و اتلاف در جسم است.باتوجه به شکل ۱و۳ مشاهده می‌شود که تابع دی‌الکتریک استاتیک در راستای x برای mBJ برابر با 2.47 ودر GGA برابر با 3 است و همچنین مقدار موهومی تابع دی‌الکتریک طبق شکل ۲در تقریب mBJ برابر با 2.5 الکترون-ولت است که مقدار گاف اپتیکی را نشان می‌دهد. منحنی تغییرات سهم موهمی تابع دی‌الکتریک در تقریب mBJ تا 2.5 الکترون‌ولت به صورت آرام است که این یعنی در این ناحیه صرفا گذارهای درون نواری اتفاق می‌افتد. بعد از این، انرژی این سهم ناگهانی زیاد می‌شود که بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای بین نواری رخ می‌دهد.گاف اپتیکی در نمودارسهم موهمی GGA طبق شکل ۴ برابربا 2 است که این بدین معنی است که گاف اپتیکی با تقریب mBJ افزایش می‌یابد.



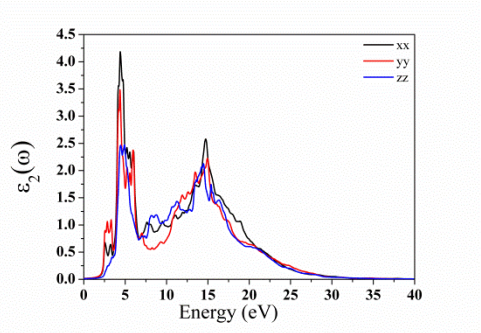
شکل ۱: سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در mBJ



شکل۲: سهم موهمی تابع دی‌الکتریک در mBJ



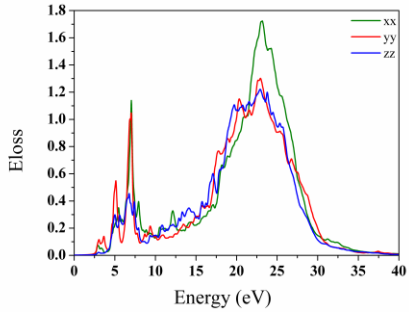
شکل۳ : سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در GGA



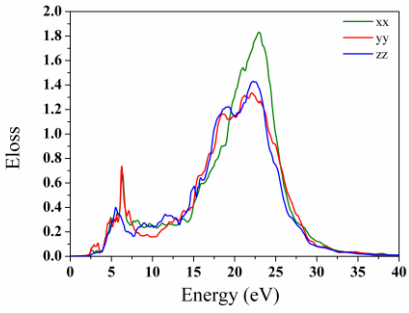
شکل ٤ : سهم موهومی تابع دی‌الکتریک در GGA

تابع اتلاف انرژی : این تابع متناسب با احتمال اتلاف انرژیE در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است.این طیف دربردارنده‌ی تحریک دسته‌جمعی الکترون های ظرفیت به داخل حالات اشغال‌شده در نوار رسانش است. رابطه بین تابع دی الکتریک و تابع اتلاف انرژی به صورت زیر است:

$$L_{ij}(w) = -Im\ (\ 1/\varepsilon_{ij}(w)\ )$$



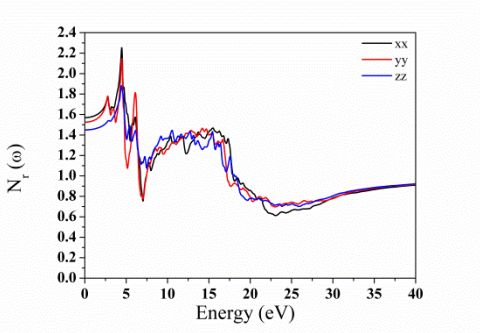
شکل ٥ : تابع اتلاف انرژی در تقریب mBJ



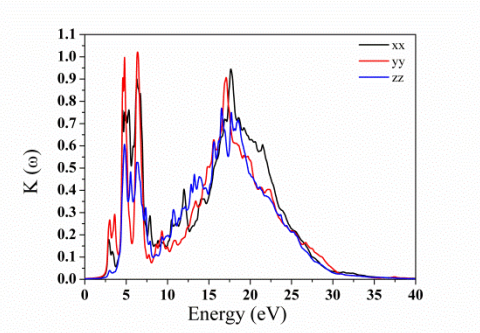
شکل ٦ : نمودار تابع اتلاف انرژی در تقریب GGA

اتلاف انرژی الکترون در هر دو تقریب تقریبا مشابه هم است. در تقریب mBJ اتلاف انرژی از 2.7 شروع شده ودر 23 الکترون-ولت به بیشترین مقدار خود رسیده است.شاخص ترین قله در تابع اتلاف انرژی الکترون به عنوان قله‌ی پلاسمونی شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است. انرژی پلاسمون حجمی در این ترکیب در تقریب mBJ برابر با 23 الکترون‌ولت است.

ضریب شکست: این ضریب مانند تابع دی‌الکتریک یک تابع مختلط است که از رابطه $n(w) = n_r(w) + ik(w)$ بدست می‌آید که در آن $n_r(w)$ قسمت حقیقی ضریب شکست و $k(w)$ قسمت موهمی ضریب شکست یا ضریب خاموشی است.ضریب خاموشی یک ماده سنجشی از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی توسط آن ماده است یعنی اگر ضریب خاموشی پایین باشد موج الکترومغناطیسی به آسانی از آن عبور می‌کند.

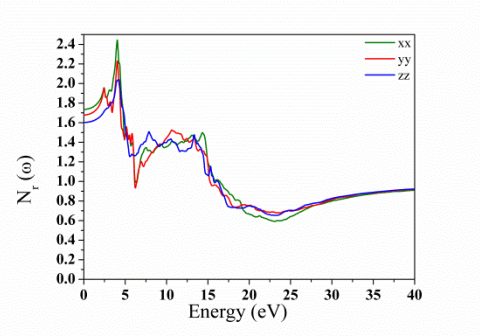


شکل ۷ : نمودار ضریب شکست در تقریب mBJ

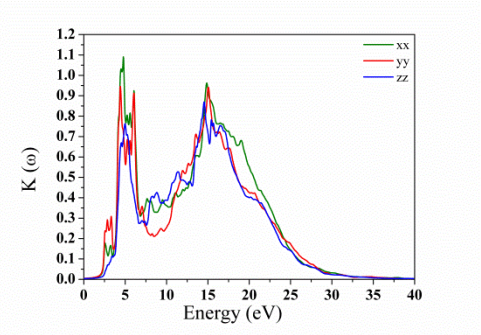


شکل ۸ : نمودار ضریب خاموشی در تقریب mbj-GGA

با توجه به نمودارهای تابع دی‌الکتریک و نمودارهای ضریب شکست وضریب خاموشی مشاهده می‌شود که ضریب شکست رفتاری مشابه با سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک و ضریب خاموشی رفتاری همانند سهم موهمی تابع دی‌الکتریک دارد. جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست می‌شود.

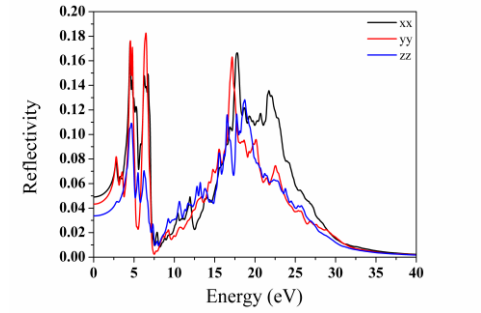


شکل ۹ : نمودار ضریب شکست در تقریب GGA

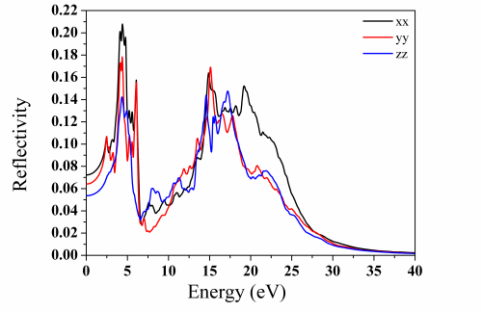


شکل ۱۰ : نمودار ضریب خاموشی در تقریب GGA

ضریب بازتاب : ضریب بازتاب مشخص‌کننده‌ی دامنه یا شدت موج بازتابیده به موج پیشامد است.



شکل ۱۱: ضریب بازتاب در تقریب mBJ



شکل ۱۲ : نمودار ضریب بازتاب درتقریب GGA

نتیجه‌گیری:

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته‌ی خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی وبا تقریب‌های GGA و mBJ و با استفاده از نرم‌افزار Wien2Kصورت گرفته است. ضریب دی‌الکتریک استاتیک در راستای x در تقریب mBJ برابر با 2.47 و در GGA برابر با 3 است.اتلاف انرژی در هر دو تقریب تقریبا مشابه هم هستند که در تقریب mBJ اتلاف انرژی الکترون درانرژی 23 الکترون‌ولت به بیشترین مقدار خود رسیده است. ضریب شکست درتقریب mBJ از بازه‌ی صفر تا ۶ الکترون‌ولت و در تقریب GGA در بازه‌ی صفر تا ۵ الکترون ولت مقادیر بیشتری را به خود اختصاص می‌دهد. ضریب بازتاب در تقریب mBJ در انرژی 6.5 بیشترین مقدار را دارد ودر تقریب GGA در انرژی 4.3 الکترون ولت دارای بیشترین مقدار است. نتایج بدست امده نشان می دهد که این ترکیب می تواند در قطعات اپتیکی استفاده شود.

منابع

[1] G.Q.Lu,X.s.Zhao,"Nanoporous materials : Science And Engineering",UK:Imperial College Press,(2004).

[2] Sebastian Polarz,B.Smarsly,"Nanoporous materials", Journal of Nanoscience and nanotechnology 2,Vol.6,pp.581-612, (2002)

[3] . Susumu Kitagawa, Ryotaro Matsuda"Chemistry of coordination space of porous coordination polymers " Coordination Chemistry Reviews 251 (2007) 2490–2509.

[4]. M.J. Rosseinsky " Recent developments in metal - organic framework chemistry : design discovery , permanent porosity and flexibility " Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 15–30

[5]. S.Cottenier , " Density Functional Theory and the Family of (L) APW-Method : a step-by-step Introduction", Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica , KU Leuven, Belgium (2002)

[6] J. C. Slater," Wave Function in periodic potential ", Phys. Rev. Vol . 57, pp.846 , (1973) .

[7] P. Blaha , K. Schwarz, G. K. H. Madsen , D. Kvasnicka ,and J. Luitz ,"WIEN2K ,An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties" , Karlheinz Schwarz,Techn Universit€at Wien , Vienna , Austria, (2013).

Investigation of the optical spectra of porous nano- tube $C_8H_7AgN_4O_3$ using density functional theory

Hossein Asghar Rahnamaye Aliabad*, Hadi khosrojerdi

Department of physics of Hakim Sabzevari university, Sabzevar

Abstract*:*

In this paper optical properties of $C_8H_7AgN_4O_3$ compound such as real and imaginary part of dielectric function, refractive index ,extinction coefficient, electron energy loss spectroscopy, reflectivity index were studied by using full potential-linearized augmented plan wave method in the framework density functional theory (DFT) with the different approximations such as GGA and mBJ by Wien2k Package. Obtained results show that this compound can be used in the optical divices.

Keywords: Optical properties, density functional theory,reflection coefficient,refractive index

*Corresponding author: Rahnamaye@gmail.com

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

تهیه پلیمرهای رزینی کمپلکس‌های فلزات واسطه بر پایه ترکیبات سالنی به روش استوبر

علیرضا خورشیدی*، طاهره حسین زاده صنعت‌کار

دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه

چکیده

در این پروژه تحقیقاتی سنتز پلیمرهای رزینی با لیگاند شیف باز سالن (Salen) از طریق روش استوبرمورد بررسی و انجام قرار گرفتند. سپس مورفولوژی سطح، اندازه ذرات کلوییدی، شکل ذرات، توزیع اندازه ذرات و سایر خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات بررسی شدند. این ترکیبات شامل پلیمرهای کروی کلوئیدی هستند که با توجه به نوع حلال‌ها که معمولا الکل و یا مخلوط آب و الکل با نسبت‌های مختلف می باشند، سنتز شدند. از آنالیزهای FT-IR, FESEM, XRD و EDX-MAP به منظور شناسایی کامل ترکیبات سنتز شده استفاده شده است. این ذرات کلوئیدی دارای اندازه ذرات متفاوتی خواهند بود و معمولا در بازه ۵ نانومتر تا ۲ میکرومتر می باشند.

واژه های کلیدی: *شیف باز، لیگاند سالن، کره های کلوئیدی، پلیمر رزینی فنول- فرمالدهید و روش استوبر*

مقدمه

شیف بازها گروهی از ترکیب‌های آلی هستند که ساختار عمومی آن‌ها به‌صورت $R_2C{=}NR'$ $(R' \neq H)$ می‌باشد [۱]. لیگاندهای شیف باز به‌دلیل داشتن خواص الکترونی، حلالیت مناسب، تهیه آسان، تنوع ساختاری و کاربردهای فراوانی که در فعالیت‌های زیستی ، کاتالیستی، خواص فلوئورسانس، خواص نوری غیر خطی و غیره دارند، بیشتر از سایر لیگاندها مورد توجه قرار گرفته‌اند و نقش کلیدی در توسعه شیمی کئوردیناسیون ایفا می‌کنند [۲ و ۳]. این لیگاندها به راحتی می‌توانند کمپلکس‌های پایداری را با اغلب فلزات گروه اصلی، یون‌های فلزات واسطه و همچنین لانتانیدها تشکیل دهند. شیف بازها از تراکم یک آمین نوع اول با یک آلدهید یا کتون تشکیل می‌شوند. پیوند دوگانه کربن و نیتروژن، گروه عاملی مشخصه شیف بازها است. "سالن" کوتاه شده‌ی مجموع سالیسیلیک‌آلدهید و اتیلن‌دی‌آمین است و امروزه به عنوان یکی از پرکاربردترین لیگاندها در شیمی کوئوردینانسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌طور کلی، هر لیگاند ۴ دندانه $[N_2O_2]$ که از واکنش بین مشتقات دی‌آمین با سالیسیل‌آلدهیدها تشکیل شود، "سالن" نامیده می‌شود [۴و ۵]. رزین‌های فنول فرمالدهید یا رزین‌های فنولی، پلیمرهای سنتزی هستند که از واکنش فنول یا مشتقات فنولی با فرمالدهید تشکیل می‌شوند. این ترکیبات به‌صورت مرحله‌ای بزرگ می‌شوند، رشد

نویسنده مسئول: *T.h.sanatkar@gmail.com

می‌کنند و به پلیمر تبدیل می‌شوند [۶]. هدف اصلی این طرح سنتز پلیمرهای رزینی با لیگاند سالن از طریق روش استوبر می باشد. بررسی شکل و اندازه ذرات، مورفولوژی سطح، توزیع اندازه ذرات و سایر خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات انجام خواهد گرفت.

بخش تجربی

به‌منظور سنتز لیگاند سالن در ابتدا مقدار ۱۷ میلی‌مول از - بنزالدهید در ۵۰ میلی‌لیتر متانول در دمای اتاق حل شد و یک محلول شفاف نارنجی رنگ به‌دست آمد. سپس ۸/۵ میلی‌مول - آمین به‌صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد و پس از چند ثانیه رسوب زرد رنگی تشکیل شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. پس از کامل شدن واکنش، رسوب زرد رنگ به کمک سانتریفوژ جدا شد و چندین مرتبه با متانول شستشو داده شد و سپس خشک شد. راندمان این واکنش ۹۰٪ است. از آنالیز عنصری و طیف سنجی‌های UV-Vis و FT-IR جهت شناسایی لیگاند استفاده شد.

به‌منظور سنتز کره‌های رزینی سالن- فرمالدهید و همچنین بررسی اثر حلال بر روی کره‌های سنتز شده، دو سنتز متفاوت انجام شد. در سنتز اول ۰/۱ میلی‌لیتر محلول آمونیوم هیدروکسید با ۲۸ میلی‌لیتر متانول خالص به مدت ۱ ساعت مخلوط شدند. سپس مقدار ۰/۵ گرم از سالن به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه دیگر هم‌زده‌شد. بعد از آن مقدار ۰/۲۸ میلی‌لیتر فرمالدهید به مخلوط واکنش اضافه شد و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد واکنش ادامه یافت. بعد از این مراحل، مخلوط واکنش را در داخل اتوکلاو قرار داده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده- شد. در پایان واکنش، رسوب زرد کمرنگ به‌دست آمده را با کمک سانتریفوژ جدا کرده و سپس به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه ساتی‌گراد خشک شد.

در سنتز دوم تمام مراحل بالا انجام شد. با این تفاوت که از مخلوط ۱۶ میلی‌لیتر آب و ۱۲ میلی‌لیتر متانول به عنوان حلال واکنش استفاده شد. در نهایت محصول کلوئیدی به رنگ زرد فسفری تشکیل شد.

سنتز پلیمرهای رزینی کمپلکس کبالت(II) مشابه با سنتز پلیمرهای رزینی سالن - فرمالدهید می‌باشد. با این تفاوت که بجای سالن از کمپلس کبالت(II) سالن استفاده شد. مشابه با دو سنتز قبلی، سنتز اول در ۲۸ میلی‌لیتر متانول خالص و سنتز دوم در ۱۶ میلی‌لیتر آب و ۱۲ میلی‌لیتر متانول انجام شد. در هر دو سنتز، محصول کلوئیدی سبز زیتونی رنگ تشکیل شد.

نتایج و بحث

نتیجه آنالیز عنصری لیگاند سالن در جدول ۱ نشان داده شده‌است. نتیجه نشان می‌دهد که توافق خوبی بین درصد تئوری و تجربی وجود دارد که بیانگر خالص بودن نمونه می‌باشد.

جدول ۱- آنالیز عنصری لیگاند سالن.

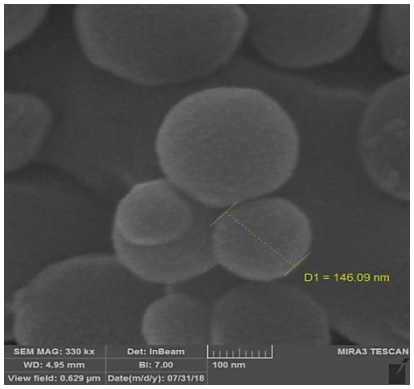
فرمول بسته	M. W. (g/mol)	(نظری) %C	(نظری) % H	(نظری) % N
$C_{16}H_{16}N_2O_4$	۳۰۰/۳۱	(۶۴/۰۰) ۶۴/۸۶	(۵/۳۷) ۵/۳۹	(۹/۳۳) ۹/۳۷

در طیف FT-IR لیگاند سالن نوار پهن در ناحیه $3422\ cm^{-1}$ به گروه OH فنولی مربوط می‌باشد. نوار قوی در $1638\ cm^{-1}$ ارتعاش کششی گروه ایمیدی ونوار قوی در ناحیه $1470\ cm^{-1}$ ارتعاشات کششی گروه C=C را نشان می‌دهد. نوار متوسط در $1284\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی گروه C–O مربوط می‌باشد.

در طیف جذبی لیگاند آزاد سالن سه پیک مشاهده می‌شود. این جذب‌ها در طول موج‌های ۲۸۰، ۳۰۸ و ۳۹۰ nm ظاهر می- شوند که ضریب جذبی مولی آنها به‌ترتیب ۲۵۷۵۰، ۲۱۱۰۰ و $2100\ M^{-1}cm^{-1}$ است. این مقادیر ضریب جذب مولی نشان می‌دهند که این انتقالات از نوع انتقال درون لیگاندی هستند.

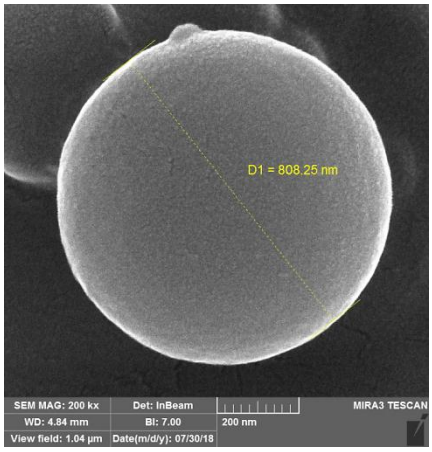
نوار جذبی در ناحیه ۲۸۰ nm به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه آروماتیک مربوط می‌باشد. نوارهای جذبی در نواحی ۳۰۸ و ۳۹۰ nm به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین مربوط می باشد.

به‌منظور بررسی مورفولوژی پلیمرهای رزینی سنتز شده، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی این ترکیبات انجام شد. شکل ۱ به پلیمر رزینی سالن- فرمالدهید مربوط است که در نسبت حجمی ۱/۳۳ آب به متانول سنتز شده است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، پلیمرهای رزینی به‌صورت ذرات کروی منظم در اندازه‌های تقریبا یکسان قرار دارند.



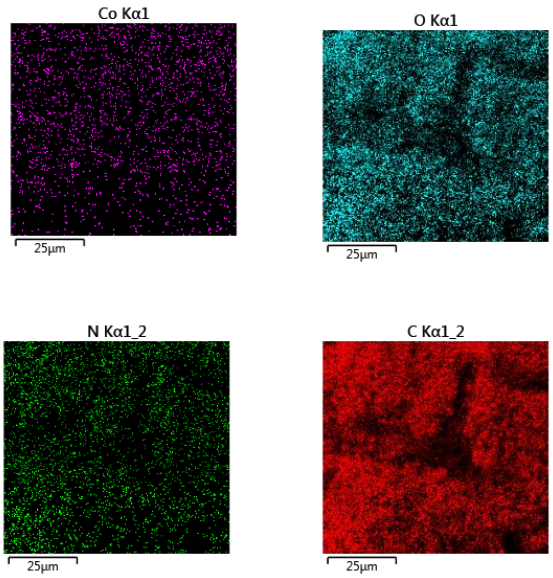
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پلیمر رزینی سالن- فرمالدهید در حلال آب- متانول.

در روش استوبر با تغییر دادن غلظت یا حجم هر یک از مواد اولیه واکنش، اندازه قطر کره‌های کلوئیدی نیز تغییر می‌کند. یکی از مواردی که در ادامه این پروژه بررسی شد، بررسی تغییر حلال بر روی اندازه کره‌های کلوئیدی بود. بدین منظور در قسمت دوم از متانول خالص به عنوان حلال واکنش استفاده شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، اندازه قطر کره‌های کلوئیدی افزایش یافته‌است و همچنان دارای سطحی صاف می‌باشند.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پلیمر رزینی سالن- فرمالدهید در حلال متانول خالص.

شکل ۳ توزیع تقریبا یکنواخت کبالت(II) در پلیمر رزینی کمپلکس سالن- فرمالدهید را نشان می‌دهد و این شواهد تاییدی بر کوئوردینه شدن یون کبالت به لیگاند سالن در حالت پلیمری می‌باشد.



شکل ۳- آنالیز MAP پلیمر رزینی کمپلکس کبالت(II) سالن- فرمالدهید در حلال آب- متانول.

نتیجه‌گیری

این پروژه سنتز پلیمرهای رزینی فنول- فرمالدهید کروی از ترکیبات شیف باز می‌باشد که اندازه این نانو ذرات با تغییر نسبت حلال‌ها تا حدود زیادی قابل تعیین بوده و می‌توانند از ۵ نانومتر تا ۲ میکرومتر متغیر باشند. سطح این نانو پلیمرها کاملا صاف و کروی است، کره‌ها بصورت کامل جدا از یکدیگر هستند و هیچ نوع تجمعی در آنها دیده نمی‌شود. علاوه بر سنتز و بررسی برخی از خواص این مواد جدید، بررسی‌های خواص کاتالیستی و زیستی این ترکیبات نیز بستر جدیدی را در علم مواد جدید می گستراند.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه گیلان بخاطر حمایت از این پایان نامه تشکر می نمایم.

منابع

[1] Liu, X.; Manzur, C.; Novoa, N.; Celedón, S.; Carrillo, D.; Hamon, J. R., Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 357, 144–172

[2] Bhargavi, G.; Rajasekharan, M. V.; Costes, J. P.; Tuchagues, J. P., Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dimeric MnIII Schiff base complexes including pseudohalide ligands: Ferromagnetic interactions through phenoxo bridges and single molecule magnetism. *Polyhedron* **2009**, 7, 1253–1260

[3] Mukherjee, T.; Pessoa, J.C.; Kumar, A.; Sarkar, A.R., Synthesis, structure, magnetic properties and biological activity of supramolecular copper (II) and nickel (II) complexes with a Schiff base ligand derived from vitamin B6. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2594–2607

[4] Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lubbe, E.; Tsumaki, T., Tricyclic ortho-condensed partial valence rings. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie.* **1933**, 503, 84–130

[5] Annapoorani, S.; Krishnan, C., Synthesis and spectroscopic studies of trinuclear N4 Schiff base complexes. *J. ChemTech Res.* **2013**, 5, 180–185.

[6] Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A., Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, 2nd edition, Springer, **2000**.

Preparation of resin polymers of Salen-based transition metal complexes by Stober method

Tahereh Hosseinzadeh Sanatkar, Alireza Khorshidi*

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, P.O. Box 41335-1914, Rasht, Guilan, Iran

Abstract:

The Salen unit represents one of the most important ligands in coordination chemistry. We report herein the first example of the synthesis of nanostructured phenolic resin polymer spheres by the polymerization of Salen/formaldehyde in a mixture of alcohol and aqueous ammonia by the Stöber method. The effect of synthesis solvents on the morphologies and particle size of the resulted spheres was investigated.

This polymeric Schiff base ligands generates polymeric metal complexes in high yields on reaction with $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. The polymeric Schiff bases and their transition metal complexes were systematically characterized, using various techniques. The structure, composition, particle size, surface area, morphology and geometry were confirmed by FT-IR, SEM, XRD and distribution of nanoparticles was studied by EDAX mapping.

Keywords: Colloidal spheres; polymers; Stöber method; Salen complex

*Corresponding author: t.h.sanatkar@gmail.com

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

بررسی خواص مکانیکی آلیاژهای دوتایی پلی پروپیلن و پلی اتیلن با چگالی بالا

عماد محمدیان باغی، غلامحسین ظهوری*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

چکیده

هدف اولیه و اصلی تولید آلیاژها، رفع عیب های پلیمرهای خالص و رسیدن به خواص مطلوب و حدواسط اجزای آلیاژ می باشد. آلیاژهای پلی پروپیلن و پلی اتیلن با چگالی بالا (PP/HDPE) در نسبت های (۹۵/۵)، (۹۰/۱۰)، (۸۵/۱۵) و (۷۰/۳۰) به وسیله اکسترودر تک ماردون تهیه سپس آسیاب و قالب گیری تزریقی شده و با نمونه های بدون اکستروژن که مستقیما قالب گیری شده بودند، مقایسه گردیدند. بیشینه تنش برای نمونه های اکسترود شده در تمامی نسبت‌ها بالاتر از نمونه های اکسترود نشده بودند (به طور میانگین ۵ درصد). تنش در لحظه شکست نمونه های اکسترود شده مقادیر بالاتری نسبت به نمونه های اکسترود نشده نشان دادند به طوری که بیشینه اختلاف(۵ درصدی) بین این نمونه ها در ۱۰ درصد وزنی از HDPE مشاهده شد. همچنین تنش در لحظه شکست در نسبت ۵ درصد وزنی از HDPE ،(به ترتیب ۱۰ و ۵ درصد) افزایش نسبت به PP خالص داشتند. ازدیاد طول در لحظه شکست در ۵ درصد وزنی از HDPE برای نمونه اکسترود نشده (۱۰ درصد) بیشتر از نمونه اکسترود شده بود، ولی تفاوت زیادی در سایر نسبت ها مشاهده نشد. تفاوتی در میزان سختی نمونه های اکسترود شده و نشده مشاهده نگردید. همچنین میزان سختی این نمونه‌ها با افزایش درصد وزنی HDPE از ۵ تا ۳۰ درصد، (حدود ۲ درصد) افزایش نشان داد.

واژه های کلیدی: پلی پروپیلن، پلی اتیلن، آلیاژ، خواص کششی، اکسترودر.

مقدمه

تعداد زیادی پلیمر با ساختار شیمیایی متفاوت برای کاربردهای ویژه ای تولید شدند. پیشرفت سریع تکنولوژی در زمینه های مختلف، کاربردهای زیادی را به وجود می آورد، به گونه ای که تقریباً اکثر پلیمرهای تولید شده به تنهایی قابلیت کاربردی زیادی را ندارند. هدف اولیه و اصلی تولید آلیاژها، رفع عیب های پلیمرهای خالص و رسیدن به خواص مطلوب و حدواسط اجزای آلیاژ می‌باشد[۱]. توسعه‌ی آلیاژهای پلیمری با مشکلات زیادی همراه بوده است که یکی از مهمترین آنها، عدم اختلاط پذیری اغلب پلیمرها با یکدیگر است[۲]. به طور کلی ترموپلاستیک‌ها توسط روش‌های شکل‌دهی در حالت مذاب به شکل‌ها و اندازه‌های موردنظر تبدیل می‌شود. در فرآیند آمیزه‌سازی سعی می شود تا ترکیب یکنواختی از طریق مخلوط کردن بدست آید. نگرانی عمده در آلیاژسازی پراکندگی خوب و یکنواخت به منظور دست یابی به تولید ترکیب همگن است. اکستروژن یکی از فرآیندهایی است که به طور گسترده‌ای برای آمیزه سازی مورد استفاده قرار می

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir

گیرد[۳]. پلی پروپیلن به دلیل تعادل عالی که در خواص مکانیکی ازقبیل فرآیننددهی آسان،

پایداری شیمیایی بالا، مقاومت ویژه در برابر آب و رطوبت، نسبت قیمت/کارایی مناسب و قابلیت بازیافت نسبتا بالا و آسان دارد، یکی از مهمترین ترموپلاستیک های تجاری به شمار می رود[۴]. پلی اتیلن هم یکی دیگر از محصولات ترموپلاستیک است که به طور گسترده ای استفاده می شود. ارزان بودن، حجم زیاد تولید و خواص مطلوب باعث شده تا پلی اتیلن به عنوان یکی از ترموپلاستیک‌های مهم و صنعتی مطرح باشد. اگرچه پلی پروپیلن و پلی اتیلن خواص مشابه زیادی دارند، امتزاج ناپذیر و ناسازگار هستند. به طور کلی در سیستمهای آلیاژی خواص مکانیکی به شدت به بلورینگی، مورفولوژی کریستالی، چسبندگی بین سطحی و میزان پراکندگی بستگی دارد [۵].

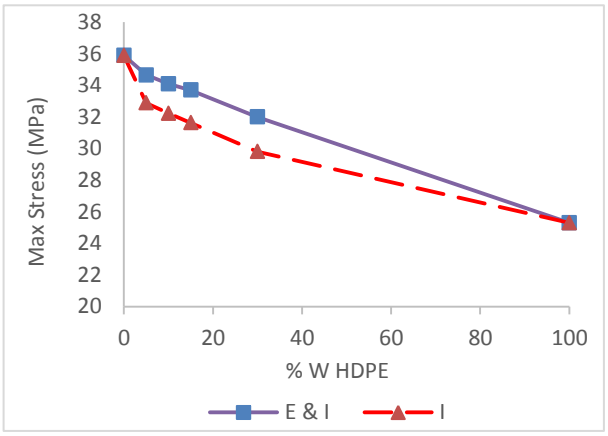
در این پژوهش آلیاژهای پلی پروپیلن و پلی اتیلن با چگالی بالا (PP/HDPE) به وسیله اکسترودر تک ماردون مخلوط سپس آسیاب و قالب گیری تزریقی شده و با نمونه ها بدون اکستروژن که مستقیما قالب گیری شده بودند، در بعضی خواص مکانیکی مقایسه گردیدند.

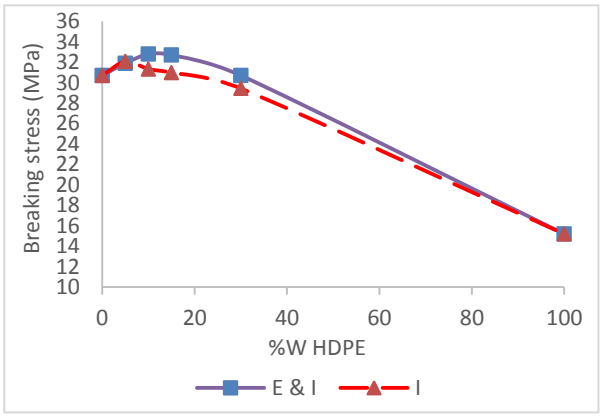
بخش تجربی

از پلی پروپیلن با نام تجاری PP-1102XK با شاخص جریان مذاب ۴، محصول شرکت پتروشیمی رجال و پلی اتیلن با چگالی بالا با نام تجاری HDPE-EX3 با شاخص جریان مذاب ۱۲، محصول شرکت پتروشیمی امیرکبیر استفاده گردید. آلیاژهای PP/HDPE به وسیله اکسترودر تک ماردون با rpm=۱۰ و دماهای ۲۳۰-۱۹۰ درجه سانتی گراد به ترتیب از زون اول تا سوم، هد و دای، مخلوط، سپس آسیاب و قالبگیری تزریقی شدند و با نمونه های اکسترود نشده مقایسه گردیدند. نمونه های اول به اختصار (E & I) و نمونه های دوم (I) نام گذاری شدند. آزمون کشش با استاندارد ASTM D638-3: 2004 به وسیله دستگاه SNTAM مدل STM-5 و آزمون سختی با استاندارد ISO 868: 2003 به وسیله دستگاه سختی سنج مدل BARESIS انجام شد.

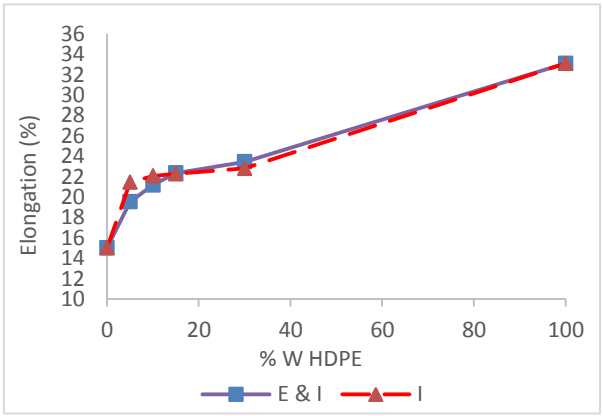
نتایج و بحث

بیشینه تنش، تنش در لحظه شکست ، ازدیاد طول در لحظه شکست و سختی به ترتیب در نمودار های ۱تا ۴ نشان داده شده است. با افزایش درصد HDPE بیشینه تنش و تنش در لحظه شکست کاهش و ازدیاد طول در لحظه شکست برای هر سری از نمونه های اکسترود شده و نشده افزایش می یابد که به دلیل امتزاج ناپذیزی و دو فاز شدن اتفاق می افتد [۶]. نمونه های اکسترود شده بیشینه تنش بالاتری نسبت به نمونه های اکسترود نشده نشان دادند به طوری که میانگین بیشینه ۵ درصد را در تمام نسبت‌های HDPE نشان دادند (شکل ۱). همچنین تنش در لحظه شکست نمونه های اکسترود شده نسبت به نمونه های اکسترود نشده مقادیر بالاتری داشتند به طوری که بیشینه اختلاف ۵ درصدی بین این نمونه ها در ۱۰ درصد وزنی از HDPE مشاهده شد (شکل ۲). ازدیاد طول در لحظه شکست در ۵ درصد وزنی از HDPE برای نمونه اکسترود نشده ۱۰ درصد بیشتر از نمونه اکسترود شده بود، ولی تفاوت زیادی در سایر نسبت ها مشاهده نشد (شکل ۳). علت بیشتر بودن تنش در نمونه های اکسترود شده، متلاشی شدن ذرات و پراکندگی بهتر و یکنواخت تر مواد، افزایش چسبندگی بین فازها و در نتیجه انتقال تنش بیشتر بین اجزاء می باشد[۶]. با افزایش درصد HDPE برای هر دو سری از نمونه های اکسترود شده و نشده سختی ابتدا ۷ واحد کاهش یافت که به دلیل سختی بیشتر PP نسبت به HDPE می باشد (شکل ۴). سپس با افزایش درصد HDPE سختی با شیب حدود ۲ درصد از ۵ تا ۳۰ درصد وزنی HDPE افزایش پیدا نمود. همچنین تفاوتی بین سختی نمونه های اکسترود شده و نشده مشاهده نشد که می تواند ناشی از وابستگی کمتر سختی نسبت به ناسازگاری پلیمرها باشد[۶].

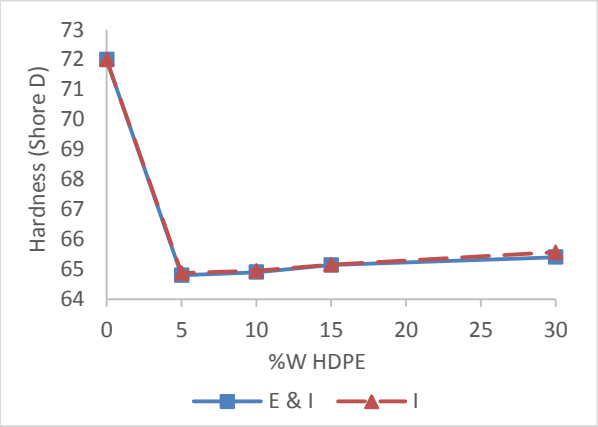




شکل ۱- منحنی تغییرات بیشینه تنش آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE بر حسب تغییر درصد وزنی HDPE در آلیاژ.



شکل ۲- منحنی تغییرات تنش در لحظه شکست آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE بر حسب تغییر درصد وزنی HDPE در آلیاژ.



شکل ۳- منحنی تغییرات ازدیاد طول در لحظه شکست آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE بر حسب تغییر درصد وزنی HDPE در آلیاژ.

شکل ٤- منحنی تغییرات سختی آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE بر حسب تغییر درصد وزنی HDPE در آلیاژ.

نتیجه‌گیری

آلیاژهایی دو تایی از PP و HDPE در درصد های وزنی مختلف به دو صورت اکسترود شده و نشده تهیه شدند. خواص مکانیکی آلیاژهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، اضافه کردن HDPE به PP باعث کاهش بیشینه تنش، تنش در لحظه شکست و افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست شد. نمونه های اکسترود شده بیشینه تنش و تنش در لحظه شکست بالاتری نسبت به نمونه های اکسترود نشده داشتند ولی ازدیاد طول در نقطه شکست تفاوت چندانی نشان نداد. با افزایش HDPE سختی با شیب ملایمی افزایش پیدا کرد که می‌توان گفت تقریبا ثابت مانده است. نتایج را می توان اینگونه تحلیل نمود که با پراکندگی بهتر و یکنواخت تر مواد و افزایش چسبندگی بین فازها خواص مکانیکی بهبود پیدا می کند.

تقدیر و تشکر

از مجموعه دانشگاه فردوسی مشهد (کد پروژه: ۳/۴۷۶۱۶) و گروه صنعتی پارت لاستیک بابت فراهم کردن ملزومات این کار پژوهشی نهایت تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

[1] Michler, G. H. "Atlas of polymer structures: morphology, deformation, and fracture structures," *Carl Hanser Verlag Gmbh & Company KG*, Munich, **2016**.

[2] Utracki, L. A. and Wilkie, C. A. "Polymer blends handbook." *Dordrecht: Kluwe academic Publishers*, Netherlands, **2002**.

[3] Drobny, J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers: Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers, *William Andrew publisher*, Elsevier Inc, **2014**.

[4] Saadati, N. Zohuri, G. H. Rahmani,M. R. "Study on the Impact Strength, Tensile and Hardness of Polypropylene/Polyethylene Ternary Alloys." *12th international seminar on polymer science and technology*, **2016**.

[5] Na, B. Wang, K. Zhang, Q. Du, R. Fu, Q. " Tensile properties in the oriented blends of high-density polyethylene and isotactic polypropylene obtained by dynamic packing injection molding." *Polymer*, **2005**, 46 (9): 3190-3198.

[6] Jose, S. Aprem, A. S. Francis, B. Chandy, M. C. Warner, p. Alstaedt, V. Thomas, S. "Phase morphology, crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends." *European Polymer Journal*, **2004**, 40 (9): 2105-2115.

Study on mechanical properties of polypropylene and high-density polyethylene binary alloys

Emad Mohammadian Baghi , Gholam Hossein Zohuri *

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Abstract

Preparation of blend is due to eliminate the defects of polymers and to achieve desirable and intermediate properties of its components. Polypropylene and high-density polyethylene (PP/HDPE) blends were mixed in ratios of (95.5), (90.10), (85.15) and (70.30) using a single-screw extruder, mill and injection molded, which compared with non-extruded specimens that were directly molded. The maximum stress for extruded specimens in all ratios was higher than the non-extruded specimens (on average 5%). Breaking stress of the extruded specimens showed higher values than non-extruded specimens, which shows maximum difference (of 5%)between these samples in 10 w% of HDPE. Also, breaking stress in the ratio of 5 w% of HDPE for extruded and non-extruded specimens was higher than pure PP (10% and 5% respectively). Elongation at break at 5 w% of HDPE for the non-extruded sample was (10%) higher than the extruded sample. Hardness of the extruded sample and non-extruded were almost the same. However, the hardness of these specimens increased (by about 2%) with an increase in the percentage of HDPE (from 5 w% to 30 w%).

Keywords: polypropylene; polyethylene; blend; mechanical Properties; extruder

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

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

بررسی خواص مکانیکی آلیاژهای سه تایی PP/HDPE/LLDPE

عماد محمدیان باغی ، غلامحسین ظهوری*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

چکیده

آلیاژهای سه تایی پلی پروپیلن (PP)، پلی اتیلن با چگالی بالا (HDPE) و پلی اتیلن خطی با چگالی پایین (LLDPE) در نسبت های مختلف به وسیله اکسترودر تک ماردون تهیه سپس آسیاب و قالب گیری تزریقی شده و با نمونه های بدون اکسترود شده که مستقیما قالب گیری شده بودند، مقایسه گردیدند. تنش بیشینه در نمونه های اکسترود شده و نشده دارای نسبت برابر از HDPE/LLDPE (۵/۵ درصد وزنی) مقدار بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داد. همچنین تنش بیشینه برای نمونه اکسترود شده در این درصد وزنی (۹٪) بیشتر از نمونه اکسترود نشده مشاهده شد. تنش در لحظه شکست نمونه اکسترود شده در این درصد وزنی (۵٪) نسبت به نمونه اکسترود نشده و (۳٪) نسبت به PP خالص افزایش نشان داد. با افزایش درصد وزنی LLDPE (از ۲ تا ۸ درصد) ازدیاد طول در لحضه شکست برای نمونه‌های اکسترود نشده با شیب بیشتری نسبت به نمونه‌های اکسترود شده افزایش یافت به طوری که (۲۷٪) افزایش در نمونه اکسترود نشده مشاهده شد. تفاوتی در میزان سختی نمونه‌های اکسترود شده و نشده مشاهده نشد. با افزایش درصد وزنی LLDPE (از ۲ تا ۸ درصد) سختی نمونه‌ها حدود (۳٪) افزایش نشان داد.

واژه های کلیدی: *پلی پروپیلن، پلی اتیلن، آلیاژ، خواص کششی، اکستروژن.*

مقدمه

دو روش برای اصلاح و بهبود خواص پلیمرها وجود دارد:

۱- آلیاژ سازی پلیمری.

۲- افزودن انواع مناسب تقویت کننده ها [۱].

در این بین آلیاژها معمولا ارزان ترین راهکار برای توسعه روش های جدید با بهترین تعادل عملکرد/ هزینه هستند [۲]. به طور کلی خواص مکانیکی آلیاژ به مورفولوژی فازی، تقابل فاز پیوسته با پراکنده و نسبت بین اجزا بستگی دارد [۳]. پلی پروپیلن از جمله پلیمرهایی است که به دلیل خواص مکانیکی خوب، پایداری حرارتی، نسبت عملکرد/هزینه خوب، فزآیندهی آسان و قالبیت بازیافت بالا مورد توجه قرار گرفته است. پلی اتیلن هم یکی دیگر از محصولات ترموپلاستیک است که به علت فرایندهی آسان، قیمت پایین و مقاومت به ضربه بالا به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرد [۳]. توسعه‌ی آلیاژهای پلیمری با مشکلات زیادی همراه بوده است که یکی از مهمترین آنها، عدم اختلاط پذیری اغلب پلیمرها با یکدیگر است [۴]. آلیاژهای PP/HDPE به دلیل چسبندگی سطحی ضعیف بین اجزای پلیمری امتزاج ناپذیر و ناسازگار هستند [۵].

* نویسنده مسئول:

آلیاژهای PP/LLDPE تا حدی امتزاج پذیرند و بلورینگی توسط هسته گذاری و نفوذ کنترل می شود [۶]. در فرآیند آمیزه‌سازی سعی می شود تا ترکیب یکنواختی از طریق مخلوط کردن بدست آید. نگرانی عمده در آلیاژسازی پراکندگی خوب و یکنواخت به منظور دست یابی به تولید ترکیب همگن است. معمولا هنگامی که مخلوط‌کردن و همگن‌سازی مذاب مطرح باشد، اکسترودرها با طراحی پیچیده به کار گرفته می‌شوند[۷].

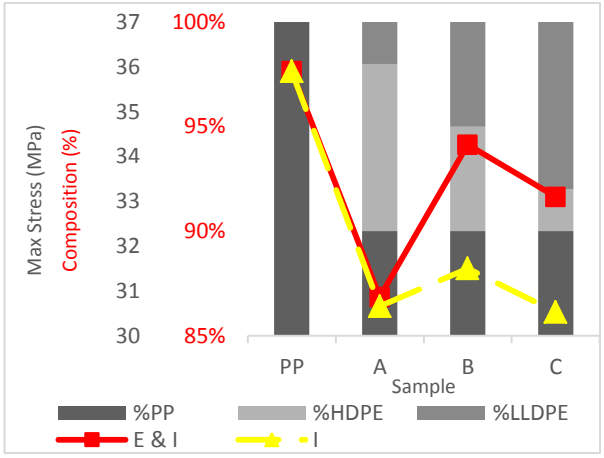
در این پژوهش آلیاژهای پلی پروپیلن، پلی اتیلن با چگالی بالا و پلی اتیلن خطی با چگالی پایین(PP/HDPE/LLDPE) به وسیله اکسترودر تک ماردون مخلوط سپس آسیاب و قالب گیری تزریقی شده و با نمونه ها بدون اکستروژن که مستقیما قالب گیری شده بودند، در بعضی خواص مکانیکی مقایسه شد.

بخش تجربی

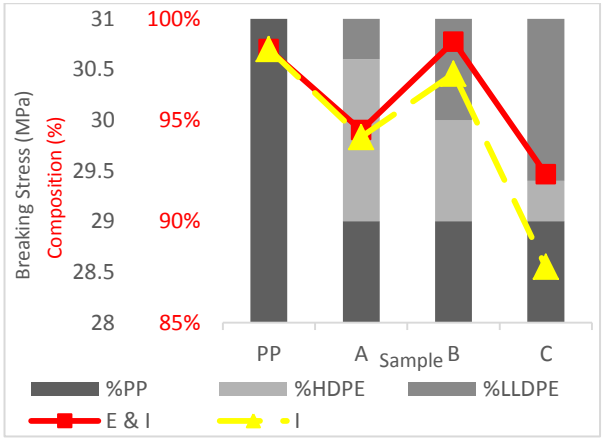
از پلی پروپیلن با نام تجاری PP-1102XK با شاخص جریان مذاب ۴، محصول شرکت پتروشیمی رجال، پلی اتیلن با چگالی بالا با نام تجاری HDPE-EX3 با شاخص جریان مذاب ۱۲، محصول شرکت پتروشیمی امیرکبیر و پلی اتیلن خطی با چگالی پایین با نام تجاری LLDPE-0209AA با شاخص جریان مذاب ۰/۹، محصول شرکت پتروشیمی امیر کبیر، استفاده شد. آلیاژهای PP/HDPE/LLDPE در نسبت‌های وزنی (۹۰/۸/۲) :A، (۹۰/۵/۵) :B، (۹۰/۲/۸) :C، به وسیله اکسترودر تک ماردون با rpm=۱۰ و دماهای ۲۳۰-۱۹۰ درجه سانتی گراد به ترتیب از زون اول تا سوم، هد و دای، ، مخلوط، سپس آسیاب و قالبگیری تزریقی شدند و با نمونه های اکسترود نشده مقایسه گردیدند. نمونه های اول به اختصار (E & I) و نمونه های دوم (I) نام گذاری شدند. آزمون کشش با استاندارد ASTM D638-3: 2004 به وسیله دستگاه SNTAM مدل STM-5 و آزمون سختی با استاندارد ISO 868: 2003 به وسیله دستگاه سختی سنج مدل BARESIS انجام شد.

نتایج و بحث

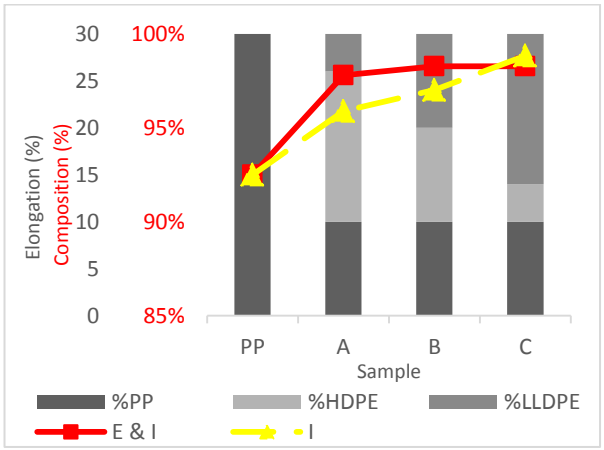
تنش بیشینه، تنش در لحظه شکست، ازدیاد طول در لحظه شکست و سختی نمونه‌ها به ترتیب در نمودار های ۱تا ۴ نشان داده شده اند. تنش بیشینه در نمونه های اکسترود شده و نشده دارای نسبت برابر از HDPE/LLDPE (۵/۵ درصد وزنی) مقدار بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داد. همچنین تنش بیشینه برای نمونه اکسترود شده در این درصد وزنی (۹٪) بیشتر از نمونه اکسترود نشده مشاهده شد (شکل ۱). تنش در لحظه شکست در نسبت برابر HDPE/LLDPE (۵/۵ درصد وزنی) برای نمونه های اکسترود شده و نشده مقدار بالاتری از سایر نسبت ها نشان داد. همچنین برای مقدار تنش در لحظه شکست نمونه اکسترود شده در این درصد وزنی (۵٪) نسبت به نمونه اکسترود نشده و (۳٪) نسبت به PP خالص افزایش مشاهده شد (شکل ۲). علت بیشتر بودن تنش بیشینه و تنش در لحظه شکست در نسبت برابر HDPE/LLDPE (۵/۵ درصد وزنی) می‌تواند امتزاج پذیری بیشتر LLDPE نسبت به HDPE با PP باشد [۶]. همچنین نمونه های اکسترود شده به دلیل متلاشی شدن و پراکندگی یکنواخت‌تر ذرات و افزایش چسبندگی بین فازها تنش بیشینه و تنش در لحظه شکست بالاتری نسبت به نمونه‌های اکسترود نشده دارند. با افزایش درصد وزنی LLDPE ازدیاد طول در لحظه شکست برای نمونه‌های اکسترود شده و نشده همانطور که انتظار می‌رود افزایش یافت. این افزایش برای نمونه‌های اکسترود شده شیب بیشتری نسبت به نمونه اکسترود نشده نشان داد. به طوری که افزایش (۲۷٪) برای نمونه C نسبت به نمونه A مشاهده شد (شکل ۳). سختی برای هریک از نمونه های اکسترود شده و نشده A، B و C (۷ تا ۸ واحد) کاهش نسبت به PP خالص نشان دادند که به دلیل سختی بیشتر PP نسبت به PE می‌باشد. با افزایش درصد وزنی LLDPE سختی نمونه ها از A تا C، (حدود ۳٪) افزایش نشان داد. همچنین تفاوتی بین سختی نمونه‌های اکسترود شده و نشده مشاهده نشد (شکل ۴) که می‌تواند ناشی از وابستگی کمتر سختی نسبت به ناسازگاری پلیمرها باشد [۵].



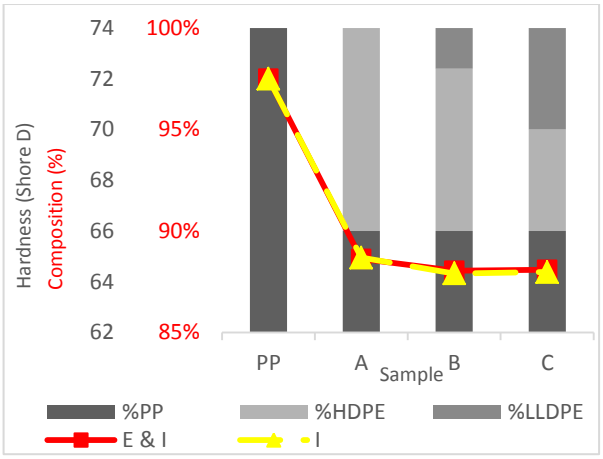
شکل ۱- تغییرات تنش بیشینه آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE/LLDPE.



شکل ۲- تغییرات تنش در لحظه شکست آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE/LLDPE.



شکل ۳- تغییرات ازدیاد طول در لحظه شکست آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE/LLDPE.



شکل ٤- تغییرات سختی آلیاژهای اکسترود شده و اکسترود نشده PP/HDPE/LLDPE.

نتیجه‌گیری

آلیاژهای PP/HDPE/LLDPE در درصدهای وزنی مختلف به دو صورت اکسترود شده و نشده تهیه شدند. خواص مکانیکی آلیاژهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. نمونه های اکسترود شده و نشده در درصد وزنی یکسان از HDPE و LLDPE بیشترین مقدار بیشینه تنش و تنش در لحظه شکست را نشان دادند. نمونه های اکسترود شده بیشینه تنش و تنش در لحظه شکست بالاتری نسبت به نمونه های اکسترود نشده داشتند. ازدیاد طول در لحظه شکست با افزایش درصد وزنی LLDPE افزایش یافت که این افزایش برای نمونه های اکسترود نشده شیب بیشتری نشان داد. با افزایش درصد وزنی LLDPE نسبت به HDPE سختی با شیب کمی افزایش یافت که می‌توان گفت تقریبا ثابت مانده است. نتایج را می توان اینگونه تحلیل نمود که با افزایش پراکندگی یکنواخت‌تر و چسبندگی بین فازها خواص مکانیکی بهبود پیدا می‌کند.

تقدیر و تشکر

از مجموعه دانشگاه فردوسی مشهد (کد پروژه: ۳/۴۷۶۱۶) و گروه صنعتی پارت لاستیک بابت فراهم کردن ملزومات این کار پژوهشی نهایت تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

*[۱] دانش پایه، سجاد؛ آشنای قاسمی، فرامرز؛ قاسمی، اسماعیل. بررسی نانو کامپوزیت های سه تایی پلی پروپیلن–پلی اتیلن خطی چگالی پایین – نانو ذرات اکسید تیتانیوم به کمک روش رویه پاسخ، مجله مهندسی مکانیک، **۱۳۹۵**، (۴)۴۶: ۱۰۱-۹۳.*

[2] Abu Ghalia, M. Hassan, A. Yussuf, A. "Mechanical and Thermal Properties of Calcium Carbonate-Filled PP/LLDPE Composite." *Journal of Applied Polymer Science*. **2011**, 121(4): 2413-2421.

[3] Horng Lin, J. Jun Pan, Y. Liu,C. F. Huang, C. L. Hsieh, C. T. Chen, C. K. Lin, Z. I. Lou, C. W. " Preparation and Compatibility Evaluation of Polypropylene/HighDensity Polyethylene Polyblends." *Materials* **2015**, 8(12): 8850-8859

[4] Utracki, L. A. Wilkie, C. A. "Polymer blends handbook." *Dordrecht: Kluwer Academic Publishers*, Netherlands, **2002**.

[5] Jose, S. Aprem, A. S. Francis, B. Chandy, M. C. Warner, p. Alstaedt, V. Thomas, S. "Phase morphology, crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends." *European Polymer Journal*, **2004**, 40(9): 2105-2115.

[6] Strapasson, R. Amico, s. c. Pereira, M. F. R. Sydenstricker, T. H. D. "Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends." *Polymer testing*, **2005**, 24(4): 468-473.

[7] Drobny, J. G. Handbook of Thermoplastic Elastomers: Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers, *William Andrew publisher*, Elsevier Inc, **2014**.

Study on mechanical properties of PP/HDPE/LLDPE ternary alloys

Emad Mohammadian Baghi , Gholam Hossein Zohuri *

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Abstract*:*

Polypropylene (PP), high-density polyethylene (HDPE) and linear low-density polyethylene (LLDPE) ternary blends were mixed in different ratios using a single-screw extruder, mill and injection molded, which the properties results were compared with non-extruded specimens that were directly molded. Maximum stress for extruded and non-extruded specimens with the equal ratio of HDPE/LLDPE (5:5 w%) showed higher value than other used ratios. Maximum stress was observed for extruded specimen (9%) to be more than the non-extruded one in this ratio. Breaking stress of the extruded specimen in this ratio showed (5%) increase than non-extruded and (3%) than the pure PP. Increasing of LLDPE (from 2 to 8 w%), increased breaking stress for non-extruded specimens more than extruded ones, so that breaking stress increased (27%) for non-extruded specimens. Hardness of the extruded and non-extruded samples were almost the same. With increasing LLDPE (from 2 to 8 W%), the hardness of the samples increased (about 3%).

Keywords: polypropylene; polyethylene; blend; mechanical Properties; extrusion

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

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

انحلال کانسنگ کم عیار سولفیدی مس توسط سولفات فریک

محمدامین شعبانی[*۱]، مهدی ایران نژاد[۱]، بهرام رضایی[۱]، زهرا منافی[۲]

۱- ایران ،تهران ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متا لورژی.

۲- ایران ،کرمان ،شرکت ملی صنایع مس ایران، مجتمع مس سرچشمه، امور تحقیق و توسعه.

چکیده

انحلال کانسنگ کم عیار مس توسط سولفات فریک در این مطالعه بررسی شده است. کانی اصلی و غالب حاوی مس در این کانسنگ، کانی کالکوپیریت است. انحلال این کانی در اسیدهای متداول مانند اسید سولفوریک بسیار سخت است و مقدار بسیار کمی از آن قابل حل است. برای افزایش انحلال مس، به یک عامل اکسنده مانند یون فریک نیاز است. ابتدا نمونه خرد شد و ابعاد آن به کوچکتر از ۳۰۰ میکرون رسید. سپس، تاثیر عواملی مانند زمان انحلال و غلظت سولفات فریک در دمای محیط و چگالی پالپ ۱۰ درصد بررسی شد. بنا بر نتایج به دست آمده، غلظت بهینه سولفات فریک ۰/۰۱ مولار و زمان بهینه انحلال ۲ ساعت است. تحت این شرایط بهینه حدود ۳۰٪ مس استخراج شده است.

واژه های کلیدی: *انحلال، مس سولفیدی کم عیار، سولفات فریک، کالکوپیریت*

مقدمه

تولید مس به دو روش پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی انجام می‌شود. در روش پیرومتالورژی کنسانتره مس توسط حرارت در کوره‌های مخصوص احیا شده و به مس فلزی تبدیل می‌شود. این روش برای کانسنگ‌های پرعیار مناسب است. ولی روش معمول برای کانسنگ‌های کم‌عیار هیدرومتالورژی است [۲و۱]. در این روش، ابتدا انحلال کانسنگ در حلال مناسب صورت می‌گیرد. سپس، مراحل استخراج حلالی و الکتروونینگ انجام می‌شود و در نهایت مس فلزی به دست می‌آید. کانی‌های اکسیدی مس به خوبی در حلال‌های متداول حل می‌شوند ولی کانی‌های سولفیدی مس به خوبی حل نمی‌شوند و برای انحلال کامل نیاز به یک عامل اکسنده دارند [۳-۱]. با افزایش عمر و عمق معادن مورد بهره‌برداری، بخش عمده کانی‌های موجود در کانسنگ‌های استخراجی را کانی‌های سولفیدی کم‌عیار مس به خصوص کالکوپیریت تشکیل می‌دهد. هدف نهایی صنعت یافتن روشی برای انحلال کانی کالکوپیریت است.

در این پژوهش، انحلال کانسنگ کم عیار مس توسط سولفات فریک بررسی شده است. تاثیر عوامل مدت زمان و غلظت سولفات فریک در دمای محیط و چگالی پالپ ۱۰ درصد در آزمایش‌های انحلال کانسنگ بررسی و بهینه شد.

* نویسنده مسئول: amin.shabani@aut.ac.ir

بخش تجربی

نمونه مورد استفاده

کانسنگ مورد استفاده در این مطالعه، کانسنگ کم‌عیار سولفیدی مس سرچشمه بود. ابعاد نمونه پس از سنگ‌شکنی و پودر شدن به μm ۳۰۰- رسید. جهت شناسایی نمونه، مطالعات XRD و XRF بر روی نمونه معرف انجام شد. بر اساس نتایج مطالعات پراش اشعه ایکس(XRD)، کانی‌های کوارتز، پیریت و کانی‌های رسی فازهای کانی‌شناسی عمده موجود در کانسنگ تشخیص داده شد(شکل ۱). همچنین، مطالعات میکروسکوپی نیز مقادیر کمی کالکوپیریت و کالکوسیت نشان داد. مطالعات XRF مقدار مس نمونه را ۰/۳۳ درصد نشان داد.

روش تحقیق

آزمایش‌های انحلال در یک راکتور ۲۵۰ میلی‌لیتری در دمای محیط انجام شد. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر سولفات فریک با غلظت-های مشخص به مقادیر معینی از ماده معدنی اضافه شد و مخلوط حاصل توسط همزن مغناطیسی با نرخ همزدن ۴۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر و فیلتراسیون، محلول شفاف به دست آمد.

مقدار مس موجود در محلول‌های شفاف حاصل با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری شده و با در نظر گرفتن مقدار مس اولیه، درصد استخراج محاسبه شد. در آزمایش‌های انحلال تاثیر عوامل مدت زمان و غلظت سولفات فریک بررسی و بهینه شد.

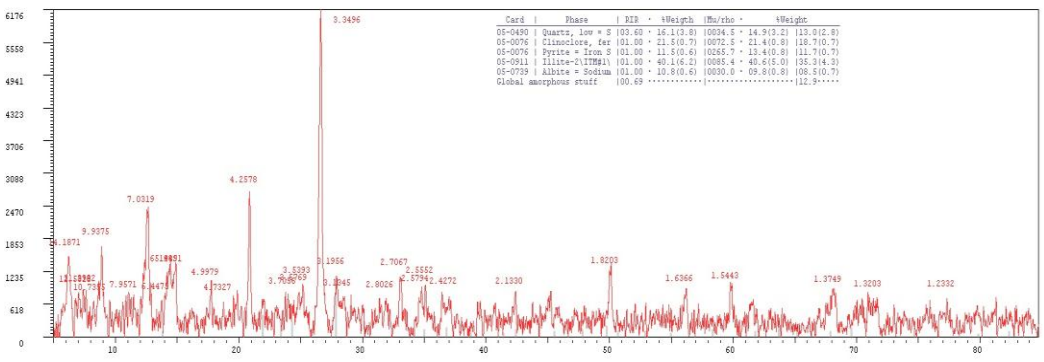
شکل ۱: آنالیز XRD نمونه

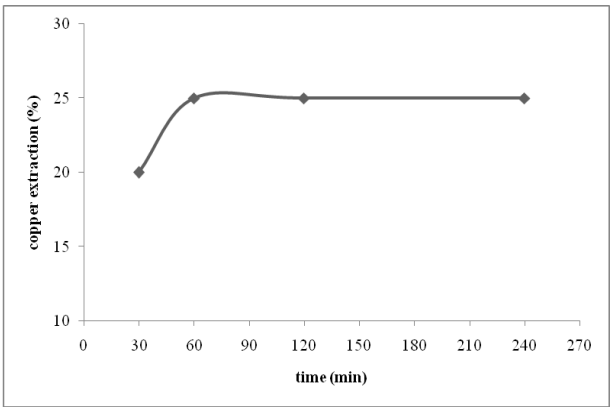
نتایج و بحث

تاثیر مدت زمان انحلال

افزایش مدت زمان فروشویی، سبب افزایش زمان تماس ماده معدنی و عامل انحلال و در نتیجه افزایش درصد استخراج می-شود. ولی پس از گذشت مدت زمان مشخص، افزایش زمان تاثیر قابل توجهی در افزایش درصد استخراج ندارد [۵-۳].

همانطور که در شکل ۲ مشخص است، با افزایش زمان تا ۱ ساعت درصد استخراج مس به شدت افزایش می‌یابد و شیب نمودار تا رسیدن به این نقطه بسیار زیاد است ولی پس از ۱ ساعت، شیب نمودار کاهش می‌یابد و درصد استخراج مس در زمان‌های ۱ ساعت و ۲ ساعت تقریباً برابر است و پس از گذشت زمان‌های بیشتر، درصد استخراج اندکی افزایش یافته است ولی با توجه به آن که مقدار این افزایش قابل توجه نمی‌باشد و هر چه مدت زمان انحلال کمتر باشد، از نظر اقتصادی مطلوبتر است، در نتیجه زمان ۱ ساعت انتخاب شد.



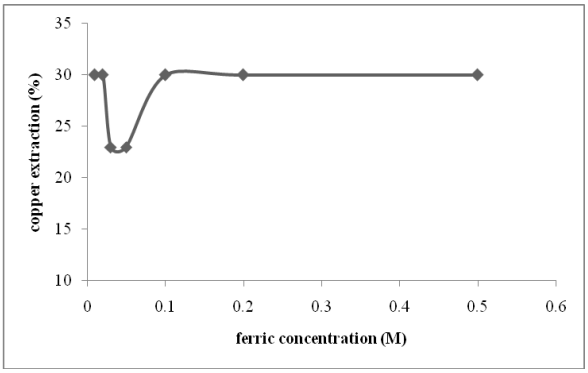


شکل ۲: تاثیر مدت زمان انحلال در استحصال مس

تاثیر غلظت سولفات فریک

بنا بر نتایج گزارش شده در زمینه فروشویی[۵-۳]، غلظت عامل انحلال مورد استفاده یکی از عوامل مهم و موثر در فروشویی است و افزایش غلظت سبب افزایش انحلال و در نتیجه افزایش درصد استخراج می‌شود.

با توجه به شکل ۳، افزایش غلظت سولفات فریک به مقادیر بالاتر از ۰/۰۱ مولار، تاثیر محسوسی در درصد استخراج ندارد. بنابراین، غلظت ۰/۰۱ مولار سولفات فریک به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده است.



شکل ۳: تاثیر غلظت سولفات فریک در استحصال مس

نتیجه‌گیری

۱- در این مطالعه تاثیر عوامل مدت زمان و غلظت سولفات فریک در دمای محیط و چگالی پالپ ۱۰ درصد در آزمایش‌های انحلال کانسنگ کم‌عیار مس سرچشمه بررسی و بهینه شد.

۲- بنا بر نتایج به دست آمده، غلظت بهینه سولفات فریک ۰/۰۱ مولار و زمان بهینه انحلال ۲ ساعت است.

۳- تحت شرایط بهینه انحلال حدود ۳۰٪ مس بازیابی شد.

منابع

[1] Davenport, W.G.; King, M.; Biswas, A.K., Extractive Metallurgy of Copper. 4th ed. Netherlands: Pergamon Press, 2002

[2] Jackson, E., Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. ELLIS Wood Limited and John Wiley & Sons, 1986

[3] Bingole, D.; Canbazoglu, M., Dissolution Kinetics of Malachite in Sulphuric Acid. Hydrometallurgy, 2004, 72: 159-165

[4] Olvera, O. G.; M. Rebolledo, and E. Asselin. Atmospheric ferric sulfate leaching of chalcopyrite: Thermodynamics, kinetics and electrochemistry, Hydrometallurgy, 2016, 165: 148-158.

[5] Córdoba, E. M.; Muñoz, J. A.; Blázquez, M.L; González, F.; Ballester, A.; Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects, Hydrometallurgy, 2008, 93: 81-87.

Dissolution of low grade sulfide copper ore by ferric sulfate

M.A. Shabani[a*], M. Irannajad[a], B. Rezaei[a] and Z. Manafi[b]

[a] *Department of Mining & Metallurgical Eng., Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran*

[b] *Research & Development, Sarcheshmeh Copper Complex, Kerman, Iran*

Abstract*:*

Dissolution of low grade sulfide copper ore by ferric sulfate is investigated in this study. The main copper containing mineral was chalcopyrite. Dissolution of this mineral is so hard and a little amount of copper can be dissolved by conventional reagent (like sulfuric acid). An oxidant reagent like ferric ion can be increased the copper dissolution. First, the sample was grinded and particle sizes reach to -300 micron. Then, the effects of reagent concentration and dissolution time in the room temperature were optimized. Solid/liquid ratio was 1:10.

According to the obtained results, optimum ferric sulfate was 0.01 M during the optimum dissolution time of 2 h. Under the optimum conditions, about 30% of copper was extracted.

Keywords: Dissolution; low grade sulfide copper ore; ferric sulfate; chalcopyrite

*Corresponding author: amin.shabani@aut.ac.ir

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

بررسی عملکرد نانو کامپوزیت اکسید روی– پلی اتیلن اکساید به عنوان سنسور جهت سنجش استالدئید

عبدالله فلاح شجاعی[*۱]، مهتاب سنایی[۲]

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

چکیده

در این پروژه، خواص حسگری نانوکامپوزیت روی اکسید-پلی اتیلن اکساید، نسبت به استالدئید مطالعه شد و سپس گزینش پذیری آن نسبت به چندین گاز نظیر ، استون، اتیل استات و... مورد آزمایش قرار گرفت. فیلم‌های نازک نانو ساختار به روش چرخشی بر روی زیر لایه شیشه انباشته شدند. در این کار، نانو اکسیدهای روی، در دمای پایین ۸۰ بدون استفاده از حلال آلی یا سورفاکتانت (سبز) و روش هیدروترمال ساده در محلولی از کلرید روی و آمونیاک سنتز شد. خواص ساختاری این نانو فیلم‌های سنتز شده با استفاده از پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه(FTIR)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، و مورفولوژی ذرات، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) مورد بررسی قرار گرفت. الگوی XRD، ساختار کریستالی نانو ذرات سنتز شده را تایید نمود. هم چنین علت حساسیت زیاد استالدئید، از طریق تعیین خطی بودن نمودار حساسیت حسگر نسبت به غلظت نیز مورد تایید قرار گرفت. دمای کار حسگر، برای رسیدن به بهترین پاسخ بهینه گردید و مشخص شد که حساسیت استالدئید در دامنه غلظتی ۵ تا ۱۵۰ ppm بصورت خطی است و حد تشخیص حسگر طراحی شده، ۱۰ ppm تعیین گردید.

واژه های کلیدی: *روی اکسید، پلی اتیلن اکساید،استالدئید، روش هیدروترمال، سنسور.*

مقدمه

سنسورهای گاز یا حسگرهای شیمیایی به دلیل استفاده گسترده‌شان در صنایع، نظارت بر محیط زیست، اکتشافات فضایی، زیست پزشکی و داروها، توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند. مشکلات زیست محیطی مانند گرم شدن کره زمین و انتشار آلاینده‌ها از نگرانی‌های اساسی در این برهه زمانی به شمار می روند [۱]. غلظت بسیار کمی از گازهای آلاینده، در حال حاضر قادرند بطور چشمگیری کیفیت هوا را تحت تأثیر قرار دهند. به عنوان مثال مونوکسید کربن، حاصل از احتراق سوخت است. این گاز باعث مسمومیت خونی شده و به علت سمیّت بالا در مقادیر زیاد باعث مرگ می‌شود. دی اکسید گوگرد از احتراق مواد فسیلی و از فرایندهای صنعتی ایجاد می‌شود که باعث سوزش ریه و مشکلات تنفسی می‌گردد و در حضور رطوبت، باران‌های اسیدی تشکیل می‌دهد که برای پوشش‌های گیاهی مضر است. ترکیبات آلی فرّار باعث مشکلات تنفسی شده و نقش اساسی در تشکیل اوزون دارند. با توجه به اثرات نمونه معدودی از گازهای سمی، می‌توان گفت آلودگی اتمسفر تهدیدی برای سلامتی عموم بوده و نیاز به

نویسنده مسئول: a.f.shojaie@guilan.ac.ir

ابزاری برای کنترل غلظت این گازها در محیط زیست حس می‌شود [۲]. آلدئیدها شایع‌ترین منبع آلودگی در زندگی روزمره هستند همان‌طور که طی فرآیندهای صنعتی تولید می‌شوند. استالدئید یکی از ۳۳ آلودگی هوا است که در لیست محیط زیست توسط ایالت متحده ذکر شده است و هم‌چنین به عنوان یک عامل سرطان زا هم نیز می‌باشد. امنیت شغلی و اداره بهداشت (OSHA) این آستانه را مشخص کرده است که محدودیت قرار گرفتن در معرض استالدئید برای انسان در حدود ۲۵ ppm به مدت ۸ ساعت است [۳].

بخش تجربی

نانو لوله روی اکسید-پلی اتیلن اکساید با استفاده از روش هیدروترمال در دماهای پایین سنتز شد. در روش هیدروترمال، ۰/۵۴۵۷ گرم کلرید روی (۰/۰۰۴ مول) در ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۲۵ درصد به مدت ۱۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی به تدریج به مدت ۱۰ دقیقه اضافه شد. پس از آن، اتوکلاو ۶۰ میلی‌لیتری با محلول حاصل پر شد، و در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت نگه داشته شد. در نهایت، رسوب بدست آمده چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد و محصول سفید رنگ حاصل در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید [۴]. در ادامه، پودر روی اکسید با پلی اتیلن گلیکول با نسبت وزنی حدود ۱:۱ مخلوط و به ماده همگن تبدیل شد. ماده در آب دیونیزه یکنواخت شد و سپس به منظور تشکیل حسگر گاز بر روی سطح شیشه‌ای به ابعاد ۰/۵ * ۰/۷ پوشش داده شد، این کار توسط دستگاه اسپین کوتینگ با سرعت ۳۰۰۰ دور بر ثانیه، به مدت یک دقیقه انجام شد.پس از خشک شدن در هوا، لایه پوششی به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. این فرآیند حرارت دادن، باعث تبدیل پلیمر پلی اتیلن گلیکول به پلیمر پلی اتیلن اکساید گردید و پس از این مرحله و جهت انجام آزمایش‌های حسگری، این نمونه در دمای بهینه ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد که توسط هیتر اعمال می‌شد، مورد سنجش گاز استالدئید قرار گرفت.

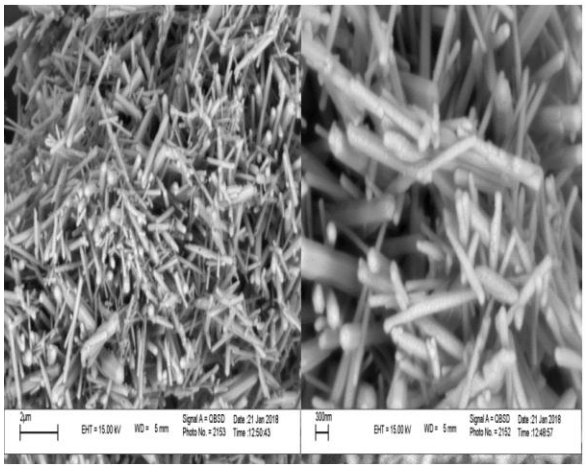
نتایج و بحث

بررسی طیف مادون قرمز (FTIR) نانو لوله روی اکسید– پلی اتیلن اکساید:

طیف سنجی تبدیل فوریه امواج فروسرخ، (FTIR)، آنالیز مفیدی جهت بررسی پیوندهای مولکولی و گروه‌های عاملی نانو ذرات می‌باشد. به همین منظور از دستگاه FTIR Nicolent magna IR 560USA در محدوده ۴۰۰۰–۴۰۰ cm-1 استفاده شد. یک پیوند شیمیایی بین دو اتم را می‌توان به شکل یک نوسانگر هماهنگ و ساده در نظر گرفت که آن‌را کنار یکدیگر نگه می‌دارد.

بررسی مورفولوژی نانو لوله روی اکسید– پلی اتیلن اکساید:

مورفولوژی سطح نانو لوله ZnO-PEO در شکل ۱ آورده شده است. این تصویر به وضوح نشان دهنده رشد و تبدیل نانو ذرات ZnO به ساختار نانو لوله است. اضافه کردن پلیمر پلی اتیلن اکساید به طور قابل توجهی باعث کاهش اندازه ذرات می‌شود [۵] و نانولوله‌های سنتز شده حدودا دارای ابعاد ۷۶/۳۶ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱– تصاویر SEM مربوط به ZnO-PEO

تعیین دمای بهینه در نمونه روی اکسید– پلی اتیلن اکساید:

هدایت الکتریکی یک سنسور نه تنها به فضای گاز بستگی دارد، بلکه هم‌چنین به دمای بهینه مواد حساسی که در معرض گاز هدف قرار می‌گیرند نیز بستگی دارد. بنابراین برای حفظ ثبات یک سنسور، انتخاب یک دمای بهینه مطلوب، یعنی دمایی که حسگر در آن بالاترین حساسیت را نسبت به گاز هدف نشان می‌دهد بدون شک ضروری است. تعیین این دما بستگی به نوع حسگر و هم‌چنین گاز هدف مورد نظر دارد. به‌منظور به‌دست آوردن دمای عملیاتی بهینه، ابتدا ولتاژ هیتر حسگر، روی یک دمای ثابت (۲۶۰) تنظیم شد. برای پایدار شدن مقاومت در ولتاژ اعمال شده، حسگر مورد نظر در محفظه ۱۶ لیتری قرار داده شد و مقاومت حسگر بعد از گذشت مدت زمان معینی که آن نیز بستگی به پایدار شدن مقاومت حسگر دارد ثابت شد. سپس غلظت ppm ۱۰ از گاز استالدئید به درون محفظه تزریق شد و میزان پاسخ حسگر در این ولتاژ به‌وسیله مولتی‌متر دیجیتال که قابلیت اتصال به کامپیوتر از طریق درگاه USB را داشت ثبت شد. برای کنترل دمای سطح و گزارش دما از یک ترموکوبل نوع s استفاده شد. تغییرات در پاسخ حسگر با حرارت را می‌توان این‌گونه توضیح داد که انواع جذب در مولکول‌های اکسیژن به دو دسته، جذب شیمیایی در دمای بالا و جذب فیزیکی در دمای پایین طبقه بندی می‌شوند و جذب شیمیایی به مراتب قوی‌تر از جذب فیزیکی می‌باشد. به این معنی که جذب شیمیایی می‌تواند منجر به افزایش غلظت اکسیژن و تجمع بیشتر الکترون‌ها از نوار هدایت به سطح حسگر می‌شوند. به همین علّت، وقتی حسگر ZnO-PEO در دمای بالا در معرض استالدئید قرار می‌گیرد، واکنش بین استالدئید و یون‌های اکسیژن رخ می‌دهد و باعث افزایش حساسیت و افزایش پاسخ می‌شود [۶].

پاسخ حسگر روی اکسید- پلی اتیلن اکساید نسبت به غلظت‌های مختلف استالدئید:

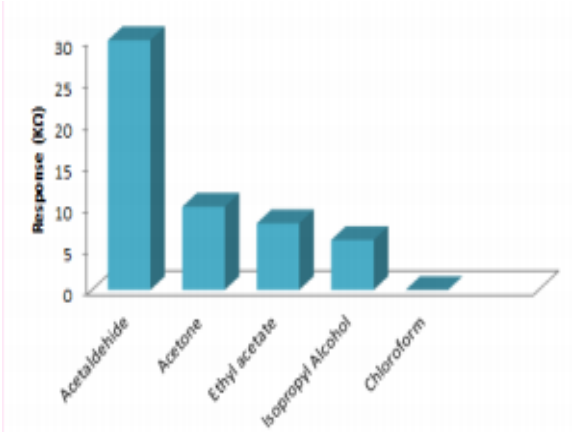
پاسخ حسگری را می‌توان به‌صورت تغییر در مقاومت یا رسانش تعریف نمود با این حال از پارامتر دیگری به نام پاسخ حسگر گازی به‌عنوان حساسیت استفاده می‌شود که به صورت، رسانش در حالتی که حسگر موردنظر در معرض گاز هدف قرار می‌گیرد (Gg) نسبت به رسانش الکتریکی در حالتی که حسگر در محیط اتمسفر معمولا هوا قرار می‌گیرد (Ra) بیان می‌شود. معمول‌ترین عبارتی که برای مواد حساس نوع n (مانند روی اکسید) در نظر گرفته می‌شود.

گزینش پذیری نانو لوله روی اکسید- پلی اتیلن اکساید نسبت به دیگر گازهای متداخل:

یکی از ویژگی‌های یک حسگر مطلوب، گزینش پذیری یا انتخاب پذیری آن می‌باشد، که به صورت توانایی حسگر در تشخیص گاز موردنظر از میان چندین گاز متداخل دیگر تعریف می‌شود. به عبارت دیگر، گزینش پذیری یک پارامتر کلیدی است که خواص سنجش گاز را تعیین می‌نماید. گزینش پذیری نانو لوله ZnO-PEO از طریق قرار دادن گازهای مختلفی هم‌چون: استون، آمونیاک، -۲پروپانول، کلروفرم، دی اتیل اتر، فرمالدئید، n-هگزان، اتانول، -۱پروپانول، بنزآلدئید، اتیل استات و استیک اسید در دما ۴۰۰ و غلظت ثابت ppm ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج به دست آمده در نمودار (۱) نشان داد که حسگر ZnO-PEO گزینش پذیری بسیار خوبی نسبت به استالدئید دارد و پس از آن پاسخ خوبی به استون و اتیل استات نشان داده است. حداکثر پاسخ به استالدئید به این علّت است که تعداد الکترون‌های آزاد شده پس از واکنش استالدئید با اکسیژن جذب شده بالاتر از استون می‌باشد. پس از این دو ماده، همان‌طور که دیده می‌شود پاسخ نسبت به استون و ایزوپروپیل نیز خوب است امّا پاسخ به مراتب کمتر از استالدئید است و می‌توان نتیجه گرفت که حسگر ZnO-PEO گزینش پذیری خوبی نسبت به استالدئید دارد.

جدول ۱- منحنی گزینش پذیری حسگر ZnO-PEO در برابر گازهای مختلف



به منظور تایید خاصیت حسگری بالا برای نمونه ZnO-PEO و تاثیر پلیمر PEO بر افزایش حساسیت، سنجش گاز استالدئید در غلظت‌های، ۱۵۰ppm–۵ برای نمونه‌های دیگر انجام شد.

نتیجه‌گیری

• در این کار تحقیقاتی نمونه ZnO-PEO، به روش هیدروترمال سنتز شد و با استفاده از آنالیزهای FTIR, XRD, EDX , SEM شناسایی شد و به عنوان حسگر گاز استالدئید مورد بررسی قرار گرفت.

• نتایج به دست آمده به خوبی ثابت کرد که نانو لوله ZnO-PEO با بالاترین پاسخ در محدوده ppm ۱۵۰–۵ ، به‌عنوان حسگر گاز استالدئید دارای کاربرد است و هم‌چنین حد تشخیص این حسگر ppm ۱۰ تعیین شد.

• به منظور پیدا کردن دمای بهینه، حسگر مورد نظر در چندین دمای مختلف مورد آزمایش حسگری قرار گرفت و دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه ثبت گردید.

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] Wang, Y. and Yeow, J.T., . "A review of carbon nanotubes-based gas sensors.
Journal of Sensors",2009.

[2] Gong, H., Hu, J.Q., Wang, J.H., Ong, C.H. and Zhu, F.R.,. Nano-crystalline
Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO.
Sensors and Actuators B: Chemical, , ۲۰۰۶,
115(1).
pp.247-251.

[3] D. Calestani, R. Mosca, M. Zanichelli, M. Villani, A. Zappettini, Aldehyde
detection by ZnO tetrapod-based gas sensors, J. Mater. Chem. 21 (2011)
15532e15536.

[4] Zhang, L., Zhao, J., Zheng, J., Li, L. and Zhu, Z., . Shuttle-like ZnO nano/microrods: Facile synthesis, optical characterization and high formaldehyde sensing properties. Applied Surface Science,2011, 258(2), pp.711-718.

[5] Pavani, K. and Kumar, A., ZnO Nanostructures: Simple Routes of Synthesis.

[6] Huang, K., Zhu, C., Yuan, F. and Xie, C. Nanoscale SnO2 Flat-Type
Coplanar Hexanal Gas Sensor Arrays at ppb Level. Journal of nanoscience and nanotechnology,2013, 13(6), pp.4370-4374.

Evaluation of Zinc Oxide-Polyethylene Oxide nanocomposite function as a sensor for the detection of Acetaldehyde

Abdollah Fallah shojaei*[a], Mahtab sanaei[a]
[a] *Department of chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan,Rasht, Iran.*

Abstract*:*

In this study, the sensor properties of, zinc oxide-Polyethylene oxide, was studied in determination acetaldehyde. Also, selectivity was tested against several gases, such as aceton, ethyl acetate, and so on. Thin nanostructured films were immersed in a glass substrate by spin-coat method. in this work ZnO nano/microrods were successfully synthesized via a low temperature 80°C, without any organic solvent or surfactant (green) and simple hydrothermal process in the solution of zinc chloride and ammonia. Structural properties of the synthesized nano films and composite morphology was studied using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). XRD pattern confirmed the crystalline structure of synthesized nano particles. Also, the cause of high acetaldehyde sensitivity was investigated by determining the linearity of the sensor sensitivity diagram relative to the concentration. The operating temperature of the sensor was optimized to achieve the best response and it was determind that acetaldehyde sensitivity was linear in the rang of 5 to 150 ppm and the detection limit of the designed sensor was 10 ppm.

Keywords: Zinc oxide-Polyethylene Oxide; Acetaldehyde; Hydrothermal method; Sensor.

*Corresponding Auther : a.f.shojaie@guilan.ac.ir

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

پارا تولوئن سولفونیک اسید (P-TSA) به عنوان یک کاتالیزور اسیدی جدید و مقرون به صرفه برای سنتز یک مرحله ای مشتقات ۴-آریل-۶،۲-دی(تیوفن-۲-ایل)پیریدین و ۴-آریل-۶،۲-دی فنیل پیریدین

سمیه اصلی، سید مهدی سعادتی*

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

چکیده

پیریدین ها دسته مهمی از ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار و هسته‌ی اصلی بسیاری از سیستم های بیولوژیکی هستند که طیف وسیعی از خواص دارویی و بیولوژیکی را دارا می‌باشند. در این پروژه برای سنتز یک مرحله ای و سه جزئی مشتقات ۴-آریل۶،۲-دی (تیوفن-۲-ایل) پیریدین و ۴-آریل۶،۲-دی فنیل پیریدین از تراکم آلدهید آروماتیک، کتون آروماتیک و آمونیوم استات، در حضور کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید (P-TSA) استفاده شده است. جهت بررسی تاثیر P-TSA در سنتز مشتقات پیریدین و پیدا کردن شرایط بهینه، ابتدا یک مشتق به عنوان واکنش مدل انتخاب شده و تاثیر شرایط مختلف از جمله مقدار کاتالیزور، نوع حلال و دما مورد بررسی قرار گرفت. سپس سایر مشتقات در شرایط بهینه تهیه شدند. از مزایای روش به کار رفته نسبت به روش های قبل می توان به بهره ی بالا، زمان واکنش کمتر، جداسازی آسانتر و تک ظرفی بودن واکنش اشاره کرد.

واژه های کلیدی: *۴-آریل-۶،۲-دی (تیوفن-۲-ایل) پیریدین؛ ۴-آریل-۶،۲- دی فنیل پیریدین؛ پیریدین سه استخلافی؛ پارا تولوئن سولفونیک اسید؛ کاتالیزور اسیدی جامد*

مقدمه

امروزه به علت پهنه گسترده وسیع فعالیت‌های زیستی ترکیبات پیریدینی، توجه بسیار زیادی به سنتز این گروه از ترکیبات می‌شود. در صنایع دارویی پیریدین هسته‌ی بیش از ۷۰۰۰ ترکیب دارویی موجود را تشکیل می‌دهد [۱]. از این ترکیبات در سنتز مواد دارویی فعال مانند داروهای ضد ایدز، ضد مالاریا، گشادکننده عروق، بیهوشی، ضد تشنج، ضد صرع استفاده می‌شوند. همچنین ترکیبات پیریدینی در مواد شیمیایی به‌عنوان رنگ‌ها، مواد افزودنی و در کشاورزی به‌عنوان قارچ‌کش‌ها و آفت‌کش‌های گیاهی کاربرد دارند[۳،۴،۲]. پیریدین‌های عامل دار شده به صورت گسترده در ترکیبات طبیعی، آلکالوئیدهای تک حلقه‌ای و چند حلقه‌ای، داروهای سنتزی و طبیعی وجود دارند [۴]. روش‌های مختلفی برای سنتز

* نویسنده مسئول: smsaadati@bojnourdiau.ac.ir ; seyedmahdi_saadati@yahoo.com

مشتقات پیریدین ارائه‌شده است که همگی دارای محدودیت‌های زیادی هستند. اغلب این روش‌ها شامل تکنیک‌های حلقه‌زایی مثل واکنش‌های حلقه‌زایی دیلزآلدر ایمینی، حلقه‌زایی‌های آزا- پرینزه [۵]، باز شدن حلقه سیکلو پروپان حلقه‌زایی کونیا-ان [۵]، واکنش‌های درون‌مولکولی مایکل [۶] و واکنش درون مولکولی مانیخ در یون ایمینیوم [۷] هستند. این روش‌ها در اغلب موارد دارای مواد اولیه پیچیده و یا مراحل سنتزی پی‌درپی‌اند که تمام این موارد باعث کاهش راندمان نهایی محصول، به گونه قابل‌ملاحظه می‌شود. بنابراین، سنتز این ترکیب‌ها، با استفاده از شرایط ملایمتر، حلال‌های سبز در زمان‌های کوتاه و شرایطی که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر باشد، اهمیت دارد. کاتالیست های هتروپلی‌اسید (HPA)اسیدهای برونستد بسیار قوی هستند که بسیاری از واکنش‌ها در شرایط همگن و ناهمگن را کاتالیز می‌کنند[۸]. این ترکیبات دارای ساختار مولکولی و الکترونی متنوعی بوده و نقش کاتالیستی، تجزیه ای، بیولوژیکی و پزشکی منحصر به فردی را از خود نشان می دهند [۹].

در میان کاتالیزورهای اسیدی جامد، کاتالیزورهای سولفون-دار شده بسیار مهم می‌باشند، از جمله مزایای آن‌ها کم‌هزینه بودن سنتز آن‌ها، غیر سمی بودن، بهره‌وری بالای واکنش، سازگاری با محیط‌زیست و طبیعت سبز، جداسازی راحت، دسترسی آسان به مواد اولیه برای ساخت آن‌ها و توانایی انجام طیف وسیعی از واکنش‌ها است [۱۰]. پاراتولوئن سولفونیک اسید به عنوان یک کاتالیزور اسیدی جامد می تواند برای تبدیل گروه های مختلف آلی مورد استفاده قرار گیرد [۱۴-۱۱].

در این پژوهش هدف سنتز مشتقات ۴-آریل-۶،۲-دی (تیوفن ۲-ایل) پیریدین و ۴-آریل ۶،۲-دی فنیل پیریدین با استفاده از پارا تولوئن سولفونیک اسید به عنوان یک کاتالیزور کارآمد ، ارزان، غیرسمی، ناهمگن و قابل بازیافت است. در راستای رسیدن به این اهداف متغییرهایی مانند دما، حلال و مقدار کاتالیزور مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

بخش تجربی

دستگاه‌ها

به‌منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه‌نازک با ورقه‌های (TLC silica gel ۶۰ F ۲۵۴)[1] استفاده‌شده است. اثبات‌ها (لکه مربوط به محصولات) توسط لامپ UV مشاهده شدند. نقاط ذوب محصولات سنتز شده به‌وسیله دستگاه نقطه ذوب الکترونرمال مدل ۱۹۰۰ اندازه‌گیری شدند. طیف مادون‌قرمز (FT-IR)[2] توسط دستگاه FT-IR Thermo Nicolet Avatar ۳۷۰ و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) ثبت شد. همچنین طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR[1]) و (CNMR[13]) توسط دستگاه Bruker Avance به‌ترتیب باقدرت ۳۰۰ و ۷۵ MHZ در حلال DMSO ثبت گردید. داده‌های به‌دست‌آمده از ترکیبات تهیه‌شده در این تحقیق با داده‌های FT-IR، HNMR[1]، CNMR[13]و داده‌های فیزیکی موجود در منابع قبلی مقایسه شده‌اند.کلیه‌ی مواد شیمیایی از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری و مورد استفاده قرار گرفت.

[1] Thin Layer Chromatography

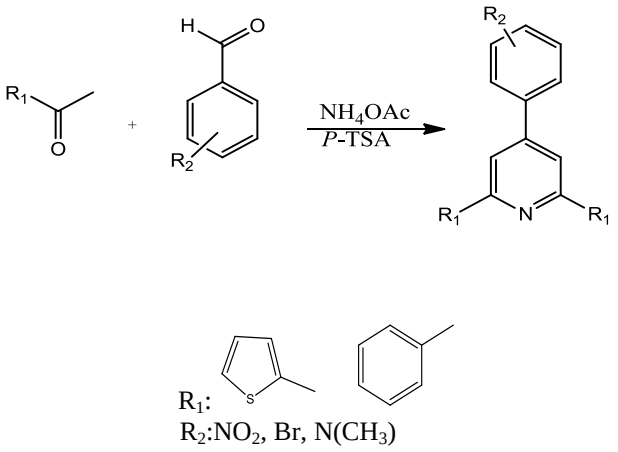
روش‌ها

جهت بررسی و انجام شرایط بهینه در تمام موارد ابتدا مشتق ۴-(۴-نیترو فنیل)-۶،۲-دی(تیوفن-۲-ایل) پیریدین و ۴-(۴-نیترو فنیل)-۶،۲-دی فنیل پیریدین به‌عنوان واکنش مدل انتخاب‌شده و تأثیر شرایط مختلف، از جمله نوع حلال، مقدار کاتالیزور و دما مورد بررسی قرار گرفت. سپس سایر مشتقات در شرایط بهینه به‌دست‌آمده تهیه شدند.

فرایند کلی تهیه مشتقات پیریدین

جهت سنتز مشتقات ۴-آریل-۶،۲-دی(تیوفن-۲-ایل) پیریدین و ۴-آریل-۶،۲-دی فنیل پیریدین از ترکیبات آریل کتون، آریل آلدهید و آمونیوم استات با نسبت مشخص در

حضور پاراتولوئن سولفونیک اسید به عنوان کاتالیزور استفاده شد. واکنش کلی سنتز ترکیبات در شکل (۱) آورده شده است.



شکل۱- فرآیند کلی تهیه مشتقات ٤-آریل-٢،٦دی (تیوفن-٢-ایل) پیریدین و ٤-آریل-٢،٦-دی فنیل پیریدین

روش سنتز ۴-(۴-نیترو فنیل)-۲ و ۶-دی(تیوفن-۲-ایل) پیریدین به عنوان واکنش مدل

[2] Fourier transform infrared spectroscop

درون یک بالن۲۵ml، مخلوطی از۲-استیل تیوفن (۰/۲۱۶ میلی لیتر)، ۴-نیترو بنزآلدهید (۱۵۱ میلی گرم)، آمونیوم استات (۷۷ میلی گرم) و ۰/۰۰۵ گرم کاتالیزگر(۵درصد مولی) پارا تولوئن سولفونیک اسید ریخته شد. محتویات بالن توسط همزن مغناطیسی هم زده و حرارت داده شد. این واکنش گرمایی به مدت سه ساعت انجام شد. میانگین دما در این مدت ۱۵۰ درجه سانتی گراد بود.در مدت انجام واکنش در بازه‌های زمانی مختلف، پیشرفت واکنش با TLC کنترل گردید. پس از کامل شدن واکنش، حدود ۱۰ تا۲۰ میلی لیتر اتانول سرد به محلول افزوده و محتویات بالن صاف شد. محصول موجود در روی کاغذ صافی مشتق پیریدین وکاتالیزگر به صورت محلول در اتانول زیر کاغذ صافی قرار گرفت. برای خشک شدن کامل رسوب، محصول سنتز شده به مدت ۳ ساعت در آون با دمای حدود ۷۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از خشک شدن کامل رسوب وزن آن اندازه‌گیری و دمای ذوب رسوب نیز تعیین شد.

روش سنتز۴-(۴-نیترو فنیل)-۲،۶-دی فنیل پیریدین به عنوان واکنش مدل

ابتدا درون یک بالن ۲۵ میلی لیتری مخلوطی از استوفنون (۰/۲۳۲ میلی لیتر)، ۴-نیتروبنزآلدهید (۱۵۱ میلی گرم)، آمونیوم استات(۷۷ میلی گرم) و ۰/۰۰۵ گرم کاتالیزگر(۵ درصد مولی) پارا تولوئن سولفونیک اسید ریخته شد و پس از هم زدن و حرارت دادن مانند روش قبلی مراحل بعدی اجرا شد. در انتهای کار پس از خشک شدن کامل رسوب، وزن رسوب اندازه‌گیری و راندمان محاسبه گردید.

تعیین مقدار بهینه کاتالیزور

جهت تعیین مقدار بهینه کاتالیزور، واکنش مدل (سنتز ۴-(۴-نیترو فنیل)-۲ و ۶-دی(تیوفن-۲-ایل) پیریدین) با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزگر(P-TSA) (۵، ۱۰ و ۱۵درصد مولی معادل ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۱۵گرم) سنتز شد. بعد از انجام مراحل بعدی وزن رسوبات به دست آمده اندازه‌گیری و راندمان محصولات محاسبه و مقدار بهینه کاتالیزور تعیین گردید.

تعیین نوع حلال

به منظور انتخاب شرایط بهینه باحلال یا بدون حلال، واکنش مدل بدون حلال و نیز در حضور حلال‌های مختلف از قبیل استونیتریل، اتانول، استون و کلروفرم انجام شد. جهت انجام این واکنش مقادیر مشخص ذکر شده از واکنشگرها در واکنش مدل، به همراه مقدار بهینه کاتالیزور با یکدیگر مخلوط و سپس مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از حلال (اتانول، استونیتریل، استون و یا کلروفرم) به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از انجام مراحل بعدی واکنش و صاف کردن و توزین رسوب حاصل از حلال-های مختلف، بهترین حلال جهت انجام واکنش مشخص گردید.

بررسی اثر دما در سنتز مشتقات پیریدین

از جمله عوامل موثر در سنتز ترکیبات آلی، دما می‌باشد که می‌تواند در میزان افزایش یا کاهش راندمان نقش بسزایی را ایفا کند. جهت بررسی اثر دما کلیه مراحل ذکر شده با استفاده از واکنش مدل در دماهای ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ مورد بررسی قرار گرفت و راندمان محصولات محاسبه و دمای بهینه جهت انجام واکنش تعیین شد.

سنتز مشتقات پیریدین با استفاده از سایر آلدهیدها

در مرحله بعدی با اطلاع از شرایط بهینه واکنش، سنتز مشتقات پیریدین با استفاده از روشی همانند واکنش مدل انجام شد. با این تفاوت که در سنتز سایر مشتقات در مخلوط‌های اولیه به جای استفاده از ۴-نیترو بنزآلدهید، از آلدهیدهای (۴-برموبنزآلدهید، ترفتالدئید و ۴-دی متیل آمینو بنزآلدهید) استفاده و سپس مراحل بعدی اجرا شد.

نتایج و بحث

در این پژوهش، جهت سنتز مشتقات پیریدین ابتدا یکبار واکنش ۴-نیتروبنزآلدهید به همراه -استیل تیوفن ، آمونیوم استات و مقدار بهینه از کاتالیزور و بار دیگر واکنش میان ۴-نیتروبنزآلدهید، استوفنون، آمونیوم استات و ۰/۰۰۵ گرم کاتالیزگر(۵ درصد مولی) پارا تولوئن سولفونیک به عنوان واکنش مدل انتخاب گردید. سپس این واکنش‌ها با مقادیر مختلف کاتالیزور (مقدار ۰/۰۰۵، ۰/۰۱۰ و ۰/۰۱۵ گرم از کاتالیزور ۵ درصد مولی) و در شرایط گوناگون (دماهای ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰- حلال‌های استونیتریل، اتانول، کلروفرم، استون و شرایط بدون حلال) مورد بررسی قرار گرفت که بالاترین بازده (۹۸/۹۰٪) برای مشتق ۴-(۴-نیترو فنیل)-۲ و ۶-دی(تیوفن-۲-ایل) پیریدین و (۹۵/۶۰٪) برای مشتق ۴-(۴-نیترو فنیل)-۶،۲-دی فنیل پیریدین در شرایط بدون حلال، مقدار ۰/۰۰۵ گرم از کاتالیزور ۵ درصد مولی و دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. نتایج مربوط به ارزیابی شرایط بهینه واکنش‌ها در جداول ۱، ۲ و ۳ آورده شده است.

جدول ۱-بهینه سازی سنتز ترکیب ٤-(٤-نیتروفنیل)-٦،٢-دی (تیوفن-٢-ایل) پیریدین در حلال های مختلف در حضور کاتالیزور P-TSA

ردیف	نوع حلال	زمان/ساعت	دما C°	راندمان
۱	اتانول	۳	۱۵۰	۰
۲	استونیتریل	۳	۱۵۰	۲۸/۴۰
۳	کلروفرم	۳	۱۵۰	۳۸/۲۵
۴	استون(مرک)	۳	۱۵۰	۵۶/۸
۵	بدون حلال	۳	۱۵۰	۹۲

جدول ۲- بهینه سازی سنتز ترکیب٤-(٤-نیتروفنیل)-٢و٦-دی (تیوفن-٢-ایل) پیریدین در حضور مقادیر مختلف کاتالیزور P-TSA در شرایط بدون حلال

ردیف	مقدارکاتالیزگر گرم	زمان/ساعت	دما C°	راندمان
۱	۰/۰۰۵	۳	۱۵۰	۹۸/۹۰
۲	۰/۰۱۰	۳	۱۵۰	۷۵/۶۳
۳	۰/۰۱۵	۳	۱۵۰	۵۰/۳۰

جدول۳- بهینه سازی سنتز ترکیب ٤-(٤-نیتروفنیل)-٢و٦-دی (تیوفن-٢-ایل) پیریدین در حضور ۰/۰۰۵ گرم کاتالیزور P-TSA در دماهای مختلف در شرایط بدون حلال

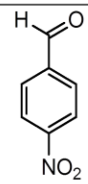
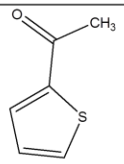
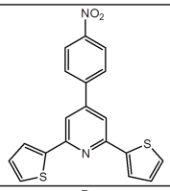
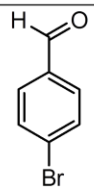
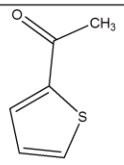
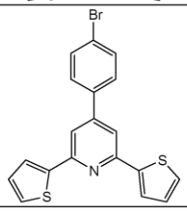
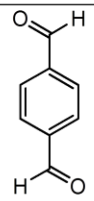
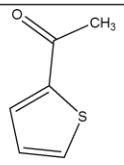
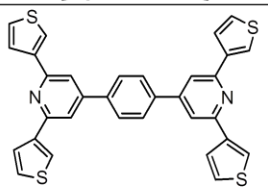
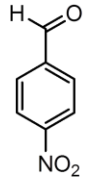
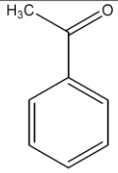
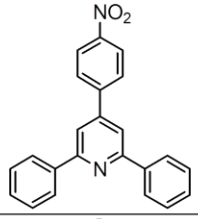
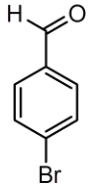
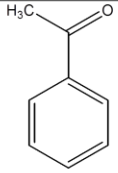
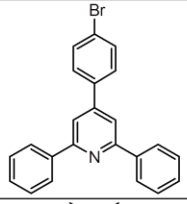
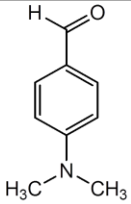
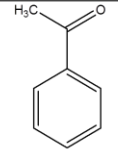
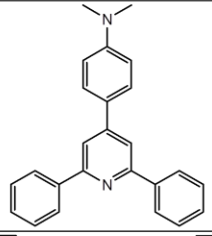
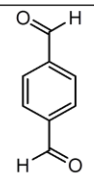
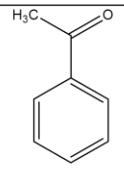
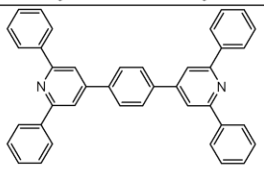
ردیف	دما/درجه سانتی گراد	زمان/ساعت	راندمان
۱	۲۵	۳	۰
۲	۵۰	۳	۰
۳	۱۰۰	۳	۷۵/۴۰
۴	۱۵۰	۳	۹۸/۹۰

پس از بهینه سازی شرایط واکنش، واکنش تهیه مشتقات مختلف پیریدین با استفاده از آریل آلدهید، آریل کتون و آمونیوم استات در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۴ قابل مشاهده می باشد. همچنین نقطه ذوب محصولات سنتز شده که در مقالات قبلی ذکر شده در این جدول گنجانده شده است.

نتایج جدول ۴ نشان‌دهنده این مطلب است که در سنتز مشتقات۴-آریل-۲،۶-دی (تیوفن-۲-ایل) پیریدین و ۴-آریل-۶،۲-دی-فنیل پیریدین با استفاده از کاتالیزور اسیدی پارا تولوئن سولفونیک اسید وجود گروه الکترون کشنده بر روی بنز آلدهید باعث افزایش بازده و کاهش زمان انجام واکنش می‌شود.

لذا در بین مشتقات سنتز شده، بیشترین بازده و کمترین زمان انجام واکنش مربوط به مشتق ۴- نیترو بنز آلدهید است. به این دلیل که گروه نیترو هم از طریق القایی و هم از طریق رزونانسی، کشنده‌ی الکترون محسوب شده و کربن کربونیل را مثبت تر نموده و هسته‌دوست (آمونیاک) به راحتی و با سرعت به آن حمله می کند. این عامل باعث افزایش سرعت و نیز افزایش بازده‌ی واکنش می شود. با توجه به توضیحات فوق، هر دو ترکیب ۴-(۴-نیترو فنیل)-۶،۲-دی(تیوفن-۲-ایل) پیریدین و ۴-(۴-نیترو فنیل)-۲،۶-دی فنیل پیریدین دارای بیشترین بازده در کمترین زمان می باشند.

جهت اطمینان از تشکیل مشتقات مورد انتظار، تمامی ترکیبات سنتز شده با استفاده از روش‌های متداول شناسایی مانند MASS, FT-IR و H-NMR شناسایی و مورد تایید قرار گرفتند. نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که مشتقات پیریدین در مدت زمان‌های کوتاه بین ۸۰ تا ۱۰۰ دقیقه و با بازده‌های خوب ۹۹ تا ۷۱ درصد به‌دست آمده است. مهمترین مزیت انجام این واکنش‌ها بهره‌گیری از شرایط بدون حلال و استفاده از کاتالیست‌های ارزان و قابل دسترس است که در راستای اهداف شیمی سبز می‌باشد.

ردیف/کد محصول	آریل آلدهید	آریل کتون	محصول	رنگ	زمان/دقیقه	نقطه ذوب محصولات/C°	نقطه ذوب مقالات/C°	راندمان (٪)
۱/(الف)				قهوه ای	۸۰	۲۱۹-۲۱۴	۲۲۶-۲۲۴[17]	۹۸/۹۰
۲/(ب)				قهوه ای	۱۰۰	۱۲۰-۱۱۳	۱۰۴-۱۰۲[18]	۷۵/۳۷
۳/(پ)				نارنجی	۹۰	۲۱۳-۲۰۹	۱۹۲-۱۹۰[17]	۷۱/۴۰
۴/(ت)				قرمز	۸۰	۱۶۴-۱۶۳	۱۸۶-۱۸۴[19]	۹۵/۶۰
۵/(ث)				سفید	۱۰۰	۱۲۷-۱۲۴	۱۶۷-۱۶۶[16]	۷۲/۵۰
۶/(ج)				قهوه ای	۱۰۰	۱۴۲-۱۳۸	۱۴۰-۱۳۸[15]	۸۵/۷۰
۷/(چ)				نارنجی	۹۰	۱۹۳-۱۸۹	۱۸۹-۱۸۷[17]	۷۴/۶۳

جدول ٤- داده های فیزیکی مشتقات ٤-آریل ٢،٦-دی (تیوفن-٢-ایل) پیریدین و ٤-آریل ٢،٦-دی فنیل پیریدین

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی دانشگاه آزاد اسلامی

واحد بجنورد صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] Ren, Y.; Zhang, Z.; Jin, S. Convenient and efficient method for synthesis of 2,4,6-triarylpyridines using catalytic amount of PEG 1000-based dicationic acidic ionic liquid under solvent-free conditions, *Synth. Commun*. 2016, 6: 528-533.

[2] Mahernia, S.; Adib, M.; Mahdavi, M.; Nosrati, M. Asolvent-free reaction between acetophenon oximes and epoxy styrenes: an efficient synthesis of 2,4,6-triarylpyridines under neutral conditions. *Tetrahedron Lett*. 2014, 29: 3844-3846.

[3] Shafiee, M.; Moloudi, R. Barium chloride dispersed on silica gel nanoparticies: an efficient catalyst for the preparation of 2,4,6-triarylpyridines under solvent-free conditions. *J. Chem. Res.* 2011, 5: 294-297.

[4] Hravi, M.; Bakhtiari, K.; Daroogheha, Z.; Bamoharram, F. An efficient synthesis of 2,4,6-triarylpyridines catalyzed by heteropolyacid under solvent-free conditions. *Catal. Commun.* 2007, 1991-1994.

[5] Deady, L. W.; Grimmett, M. R.; Potts, C. H. *Tetrahedron*. 2008, and references cited therein. [6] H, Suschitzky.; *Polychloroaromatic Compounds, Plenum Publishing Corp*., New York, 2008.
[7] Fife, W.K.; Scriven, E. F. V. *Heterocycl*. 2014, 22: 2375.
[8] Chichibabin, A. E.; Zh. Russ. Fiz. Khim. O-va. 2005, 37;1229.
[9] Kudchadker, A. P.; Kudchadker, S. A. Pyridine and Phenylpyridines, API Publication 710, *American Petroleum Institute*, Washington, D.C.,2013.
[10] Goe, G. L.; Hillstrom, G.F.; Murugan, R.; Scriven, E. F. V.; Sherman, A. R. *Heterocycl*. 2016, 37: 1489.
[11] Anoradha, V.; Srinivas, P. V.; Aparna, P.; Rao, J. M. p-Toluenesulfonic acid catalyzed regiospecific nitration of phenols with metal nitrates. *Tetrahedron Lett*. 2006, 47: 4933.
[12] Bose, A. K.; Pednerk, S.; Ganguly, S. N.; Charkraborty, G.; Manhas, M. M. S. A simplified green chemistry approach to the Biginelli reaction using 'Grindstone Chemistry. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45: 8351.
[13] Bose, A. K.; Pednerk, S.; Ganguly, S. N. Large scale Biginelli reaction via water-based biphasic media: a green chemistry strategy. *Tetrahedron Lett*. 2005, 46: 1901.
[14] Jagdale, A. R.; Sudalai, A. p-Toluenesulfonic acid mediated hydroarylation of cinnamic acids with anisoles and phenols under metal and solvent-free conditions. *Tetrahedroon Lett.* 2007,48: 4895.
[15] Adib, M.; Tahermansouri, H.; Aalikoloogani, S.; Mohammadi, B.; Bijanzadeh, H R. Krohnke pyridines: an efficient solvent-free synthesis of 2,4,6-triarylpyridines. *Tetrahedron Lett.* 2006, 5957-5960.
[16] Nagarapu, L.; Aneesa, Peddiraju, R. Apuri S. HClO4-SiO2 As a novel and recyclable catalyst for the synthesis. *Catal. Commun.* 2007, 8: 1973-1976.
[17] Behmadi, H.; Naderpour, S. h.; Saadati, S. M.; Barghamadi, M.; Shaker, M.; Tavakoli-Hoseini, N. Solvent-Free Synthesis of new 2,4,6-Triarylpyridines catalyzed by a Bronsted acidic ionic liquid as a green and reusable catalyst. *J. Heterocycl. Chem.* 2011, 48: 1117-1121.
[18] Pravin, V.; Vilas, B.; Jitendra, B.; Bismuth triflate catalyzed solvent-free of 2,4,6-Triarylpyridines and an unexpected selective acetalization of tetrazolo [1,5-a] –quinoline-4-carbaldehydes. *Tetrahedron Lett.* 2012, 53:1523-1527.
[19] Heravi, M.; Bakhtiari, K. h.; Darogheha, Z.; Bamoharram, F. An efficient synthesis of 2,4,6-triarylpyridines catalyzed by heterogeneous under solvent-free conditions. . *Catal. Commun*. 2007, 8:1991-1994.

p-toluene sulfonic acid (*p*-TSA) as a new acidic and economical catalyst for one-pot synthesis of 4-aryl-2,6-di(thiophen-2-yl)pyridine and 4-aryl-2,6-diphenylpyridine derivatives.

Somayyeh Asli [a], Seyed Mahdi Saadati[a*]

[a] *Department Of Chemistry, Bojnourd Branch, Islamic Azad University, Bojnourd, Iran*

Abstract*:*

Pyridines are Nitrogen Containing Heterocyclic Compounds and core of many of the biological systems with many pharmaceutical and biological activites. In the present study, for One-pot synthesis of 4-aryl-2,6-di(thiophen-2-yl)pyridine and 4-aryl-2,6-diphenyl pyridine, the condensation of aromatic aldehyde, aromatic ketone and ammonium acetate in the presence of P-toluene sulfonic acid (P-TSA) catalyst have been used.

To investigate the effect of P-toluene sulfonic acid on the synthesis of pyridine derivatives and to find optimal conditions, one derivative was first selected as the reaction of the model and the effect of different condition such as amount of the catalyst, solvent type and temperature was investigated. Then other derivatives were synthesized in optimal conditions. The benefits of this mehtod compared to other previous methods can be pointed to high yields, less reaction time, easier separation and one-pot reaction.

Keywords: 4-aryl-2,6-di(thiophen-2-yl)pyridine; 4-aryl-2,6-diphenyl pyridine, P-toluene sulfonic acid, solid acid catalyst.

*Corresponding author: smsaadati@bojnourdiau.ac.ir; seyedmahdi_saadati@yahoo.com

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

بررسی حذف آلاینده های مالاکیت سبز و تتراسایکلین از محلول های آبی به کمک فرآیند فوتوکاتالیستی

معصومه برزگر[*۱]، محمدحسین رسولی فرد[۲]، میرسعید سیددراجی[۳]

۱- دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی

چکیده

در این پژوهش ترکیب $CuBi_2O_4$ به عنوان فوتوکاتالیست به روش همرسوبی سنتز شد. ترکیب سنتز شده به عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب آلاینده مالاکیت سبز و آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول های آبی تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمایشات نشان داد که $CuBi_2O_4$ توانسته آلاینده مالاکیت سبز را از محلول های آبی به میزان ۴۰/۵ درصد و آنتی بیوتیک تتراسایکلین را به میزان ۳۰ درصد حذف کند. علاوه بر این، به منظور افزایش راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین پارامتر pH مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط فوتوکاتالیست سنتز شده زمانی خواهد شد که محلول قلیایی بوده ومدت زمان فرآیند ۴ ساعت باشد. میزان حذف تتراسایکلین در این شرایط ۸۰/۹ درصد خواهد بود.

واژه های کلیدی: *فرآیند فوتوکاتالیستی، مالاکیت سبز، تتراسایکلین، نور مرئی.*

مقدمه

در سال های اخیر مشکلات زیست محیطی ناشی از آلودگی منابع آب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. مواد آلی رنگزا به طور گسترده در صنایع مختلف از قبیل داروسازی، نساجی، چرم، پلاستیک ها، کاغذ، صنایع چاپ و غیره مورد استفاده قرار می گیرند. تخلیه اینگونه فاضلاب ها به دلیل سمیت بالای این فاضلاب ها و تجمع احتمالی در محیط زیست، مشکلات زیست محیطی جدی را پدید می آورند. همچنین ساختار آروماتیکی پیچیده این مواد آلی موجب پایداری بیشتر آنها شده و حذف آن را از پساب های تخلیه شده به آب های پذیرنده را مشکل تر می کند[۱].

روش های فوتوکاتالیستی از جمله روش هایی هستند که برای رفع مشکلات ناشی از آلودگی محیط زیست به دلیل هزینه کمتر، کاهش مصرف انرژی و عدم سمیت و پایداری کاتالیست ها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند[۲].

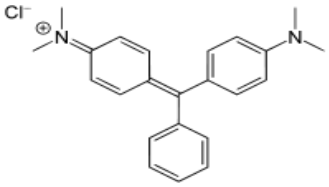
در میان اکسیدهای فلزی که به تازگی گزارش شده است، $CuBi_2O_4$ فوتوکاتالیست جدیدی می باشد که برای تخریب و حذف آلاینده ها از آب به کار برده شده است ودارای باند گپ (ev) ۱/۷ بوده و تحت تابش نور مرئی نیز فعال می باشد[۴،۳]. بر این اساس، این پژوهش با هدف بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات $CuBi_2O_4$ تحت تابش نور مرئی جهت حذف رنگ مالاکیت سبز و آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی انجام شد.

* نویسنده مسئول: mbarzegarznu@gmail.com

بخش تجربی

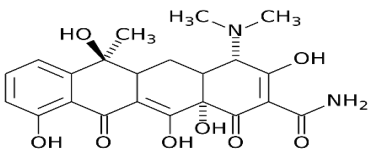
۱) مواد شیمیایی

ماده رنگزای مالاکیت سبز با فرمول شیمیایی $C_{23}H_{25}N_2Cl$ و با نام آیوپاک ۴[(۴- دی متیل آمینو فنیل)- فنیل- متیل] ان- ان دی متیل آنیلین بوده و دارای رنگ سبز و محلول در آب می باشد. مالاکیت سبز یکی از فرآورده های رنگی آنیلین می باشد که در کنترل عفونت های قارچی و انگلی ماهیان در استخرهای پرورش ماهی کاربرد دارد. با این حال این ماده به عنوان یک ترکیب جهش زا و سرطان زا شناخته شده و از طریق بخش پرورش ماهی وارد آبهای سطحی می شود.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ مالاکیت سبز

از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک ها، تتراسایکلین ها دومین گروه شایع آنتی بیوتیک ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند؛که به طور طبیعی از تخمیر برخی قارچ ها یا به وسیله فرآیندهای نیمه سینتیک بدست می‌آیند. وجود این آنتی بیوتیک در محیط آبی می تواند باعث بروز آلرژی های ساده و یا توسعه پاتوژن های مقاوم به آنتی بیوتیک ها شود؛ که می تواند عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید نماید[۷،۵،۶]. تمامی مواد مورد نیاز برای سنتز $CuBi_2O_4$ و تمامی مواد مصرفی در آزمایش ها از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. جهت تنظیمpH نیز از محلول هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ۱ مولار استفاده شده است.



شکل ۲- ساختار شیمیایی آنتی بیوتیک تتراسایکلین

۲) سنتز فوتوکاتالیست

به منظور سنتز $CuBi_2O_4$ به روش همرسوبی، ۰/۰۰۴ مول از نمک $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ به درون بشر حاوی۱۰ ml آب اضافه گردید. در مرحله بعد ۰/۰۰۲ مول از نمک $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ طی همزدن به محلول بالا اضافه شد؛ سپس مقدار مشخصی سدیم هیدروکسید در۷۰ ml آب مقطر حل شد و طی همزدن به محلول بالا اضافه گردید. مخلوط بدست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد همزده شد. پس از گذشت ۱۲ ساعت رسوب قهوه ای رنگ تشکیل شده، چندین بار با آب مقطر واتانول شستو شو داده شد. در نهایت رسوب در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک گردید.

۳) بررسی خصلت فوتوکاتالیزوری $CuBi_2O_4$ سنتز شده

در این پژوهش میزان حذف دوآلاینده ملاکیت سبز و تتراسایکلین از محلول های آبی توسط $CuBi_2O_4$ سنتز شده تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور به ۵۰ml از محلول های آبی حاوی ۱۰ ppm از این دو آلاینده به طور جداگانه، فوتوکاتالیست سنتز شده به غلظت ۴۰ppm در هریک از دو محلول آلاینده اضافه گردید. مخلوط شدن فوتوکاتالیست و محلول آبی آلاینده به کمک همزن مغناطیسی انجام شد. آزمایشات در دو مرحله مورد مطالعه قرار گرفت. بار اول در تاریکی مطلق و بار دوم در زیر مرئی انجام شد. مدت زمان فرآیند

در هر یک ۴ساعت بوده و بعد از این مدت از مخلوط ها نمونه برداری شد؛ فوتوکاتالیست توسط سانتریفیوژ از فاز مایع که محلول آلاینده می باشد، جدا گردید. در نهایت مقدار جذب نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موجه

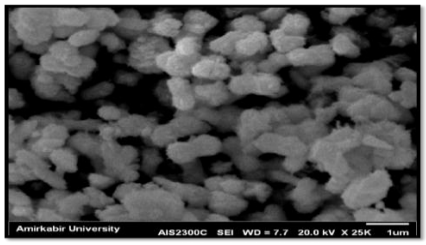
بیشینه هر یک از آلاینده ها به طور جداگانه اندازه گیری شد. مقدار حذف آلاینده از محلول آبی از رابطه زیر بدست می آید:

$$D\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

که A_0 جذب اولیه آلاینده درون محلول و A_t جذب آلاینده درون محلول بعد از گذشت مدت زمان معین می باشد، که در این پژوهش مدت زمان هر فرآیند ۴ ساعت تعیین شد.

نتایج و بحث

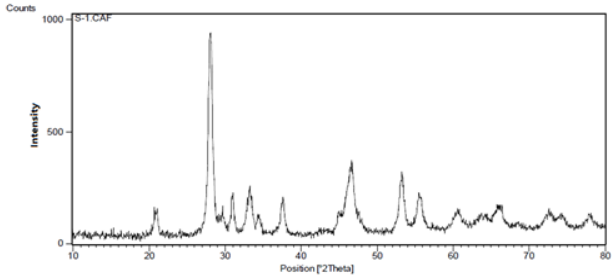
در شکل(۳) تصویر SEM مربوط به فوتوکاتالیست $CuBi_2O_4$ نشان داده شده است.



شکل ۳- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی $CuBi_2O_4$ سنتز شده به روش همرسوبی

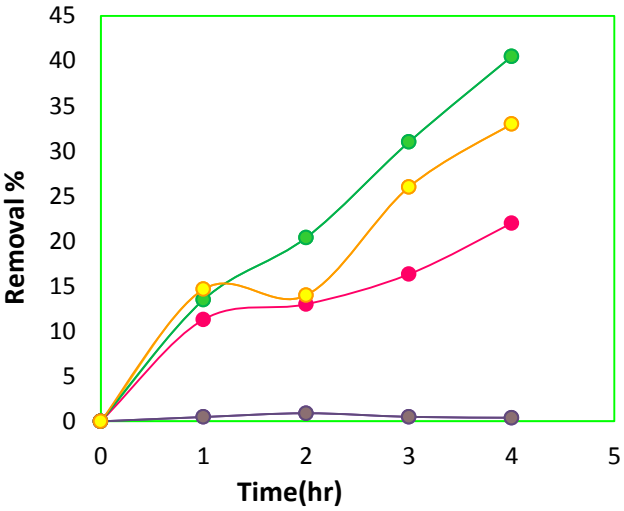
همانطور که مشاهده می‌کنید ذرات $CuBi_2O_4$ سنتز شده از آرایش نسبتاًمنظمی برخوردار است.

شکل (۴) الگوی XRD فوتوکاتالیست ستز شده را نشان می دهد. موقعیت و شدت نسبی پیک های ظاهر شده در الگوی XRD بیانگر سنتز کامل و صحیح این ترکیب می باشد.

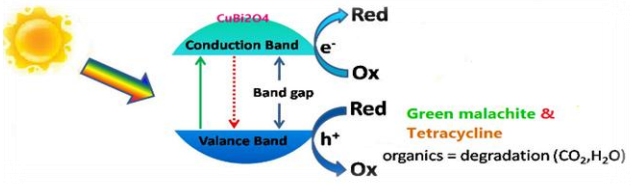


شکل ٤- الگوی پراش اشعه ایکس فوتوکاتالیست سنتز شده

نمودار شماره (۱) فرآیند حذف آلاینده از محلول آبی توسط فوتوکاتالیست سنتز شده طی مدت زمان ۴ ساعت را نشان می دهد. همانطور که در نمودارها مشاهده می شود، آلاینده مالاکیت سبز در این مدت زمان نه تنها جذب سطحی چشمگیری در محیط تاریکی مطلق با فوتوکاتالیست نداشته بلکه فوتوکاتالیست سنتز شده تحت تابش نور مرئی توانسته است آلاینده مالاکیت سبز را به طور قابل توجهی به میزان ۴۰/۵ درصد حذف نماید این در حالی است که آلاینده تتراسایکلین توسط فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی به میزان ۳۰ درصد حذف گردیده است. دلیل افزایش راندمان حذف مالاکیت سبز در حضور نور مرئی، برانگیخته شدن الکترون در حضور نور مرئی و انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت بوده که منجر به تولید جفت الکترون-حفره شده و در نتیجه تولید رادیکال های فعال، به ویژه رادیکال هیدروکسیل می باشد؛ که این رادیکال های فعال تولید شده منجر به تخریب آلاینده ها می شوند. مکانیسم کلی عملکرد این فوتوکاتالیست به صورت شماتیکی در شکل(۵) آورده شده است. همچنین مدت زمان انجام فرآیند نیز نقش مهمی در تخریب آلاینده ها داشته است. هرچه مدت زمان انجام فرآیند بیشتر شود مسلماً میزان حذف آلاینده ها نیز بیشتر خواهد شد. از طرفی آلاینده تتراسایکلین نیز تحت تابش نور مرئی و در حضور فوتوکاتالیست حذف چشمگیری نداشته و میزان حذف آن بیشتر ناشی از فرآیند جذب سطحی با فوتوکاتالیست بوده است.



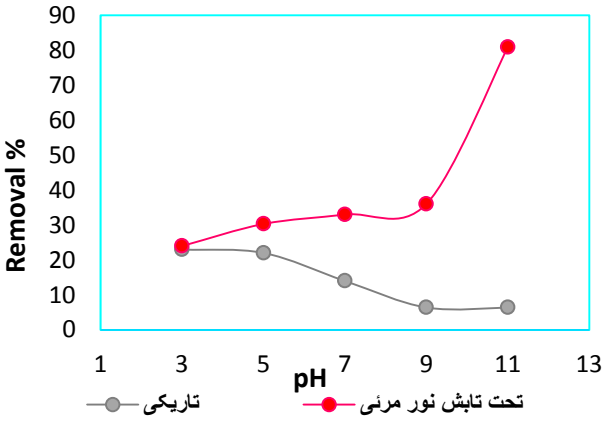
نمودار۱- نقش تابش نور مرئی و ذرات $CuBi_2O_4$ در حذف آلاینده های مالاکیت سبز و تتراسایکلین



شکل ۵- شکل شماتیکی از مکانیسم کلی $CuBi_2O_4$ سنتز شده تحت تابش نور مرئی

به منظور بهبود عملکرد فرآیند تخریب آلاینده تتراسایکلین، تأثیر pH محیط که یکی از مهم ترین و ساده ترین پارامترهای مؤثر در فرآیندهای فوتوکاتالیستی می باشد؛ مورد بررسی قرار داده شد. بدین منظور، محدوده pH ۳،۵،۷،۹،۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در نمودار(۲) مشاهده می شود؛ در شرایطی که pH محیط قلیایی بوده، بازده فرآیند حذف افزایش می یابد و از طرفی میزان جذب سطحی آلاینده با فوتوکاتالیست نیز در محیط های قلیایی کاهش می یابد که این امر تخریب آلاینده تحت فرآیند فوتوکاتالیستی را بهبود می بخشد. علت افزایش راندمان حذف تتراسایکلین در محلول های قلیایی را می توان اینگونه توجیه نمود که با اضافه نمودن OH^- به دلیل وجود یون های هیدروکسید در دسترس در سطح ذرات فوتوکاتالیست، اکسید و رادیکال های هیدروکسیل آسانتری تولید می شوند که در تماس با آلاینده منجر به تخریب آن می شوند در نتیجه کارآیی فرآیند فوتوکاتالیستی افزایش می یابد. نتایج مشابهی در تخریب فوتوکاتالیستی رنگ های آزو و اسیدی گزارش شده است.

همانطور که از نمودار(۲) پیداست هرچقدر میزان pH محیط افزایش می یابد میزان حذف تتراسایکلین از محیط تحت تابش نور مرئی و در حضور فوتوکاتالیست افزایش یافته و به دنبال آن میزان جذب سطحی این آلاینده به وسیله فوتوکاتالیست کاهش می یابد. مقدار بهینه pH برای افزایش راندمان در حذف این آلاینده ۱۱ بوده و میزان تخریب فوتوکاتالیستی زیر نور مرئی و به کمک فوتوکاتالیست در pH=11 ۸۰/۹ درصد و جذب سطحی آن با فوتوکاتالیست در تاریکی ۶/۴ درصد می باشد.



نمودار۲- نقش تابش نور مرئی و pH در حذف آلاینده تتراسایکلین

نتیجه‌گیری

در پژوهش انجام شده، فوتوکاتالیست مورد نظر به روش ساده همرسوبی سنتز گردید. به طور کلی با توجه به آزمایشات انجام گرفته، مشخص شد که با استفاده از نانو ذرات $CuBi_2O_4$ سنتز شده می توان آلاینده مالاکیت سبز را که ترکیبی سمی می باشد تحت تابش نور مرئی به میزان ۴۰/۵ درصد از محلول آبی حذف نمود. علاوه بر این با کمک فوتوکاتالیست سنتز شده می توان آنتی بیوتیک تراسایکلین را نیز تحت تابش نور مرئی و در محیط قلیایی در مدت زمان ۴ ساعت به میزان ۸۰/۹ درصد از محیط

های آبی حذف نمود. راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین تحت تابش نور مرئی با گذشت زمان و در محیط قلیایی بیشتر شده است.

تقدیر و تشکر

از راهنمایی های اساتید آزمایشگاه تحقیقاتی دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی دانشگاه زنجان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

منابع

[1] Mishra, A.k.; Arockiadoss,T.; Ramaprabhu, S., Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes , *J.Chem. Eng.* **2010**, 162(3): 1026-1034.

[2] Lu, Z.; Zeng, L.; Song, W.; (et al.)., In situ synthesis of C-TiO_2/gC_3N_4 heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer, *Appl Catal B: Environ*. **2017**, 202, 489-499.

[3] Muthukrishnaraj, A.; Vadivel, S.; Joni, I.M.; (et al.)., Development of reduced graphene oxide/$CuBi_2O_4$ hybrid for enhanced photocatalytic behavior under visible light irradiation, *J.Ceramics International*. **2015**, 41(5), 6164-6168.

[4] Chen, X.; Dai, Y.; Guo, J.; (et al.)., Hydrothermal synthesis of well-distributed spherical $CuBi_2O_4$ with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *J.Materials Letters*. **2015** ,161, 251-254.

[5] Emad, SE.; Chaudhuri,M.; Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. **2010**, 256: 43-47.

[6] Kummerer, K., Antibiotics in the aquatic environment – A review- Part 1. *Chemosphere*; **2009**, 75(4): 417- 434.

[7] Gad- Alah, TA.; Ali, ME; Badawy, MI., Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight, *J. Hazard. Mater*. **2011**, 186(1): 751- 755.

Survey on removal of Green malachite and Tetracycline from aqueous solutions using by photocatalytic process

Masoume Barzegar[a]*, Mohmmad Hossein Rasoulifard [a], Mir Saeed Seyyid Dorraji[a]

[a] *Applied Chemistry research laboratory, Department of chemistry, Factualy of science, University of Zanjan, Zanjan, Iran*

Abstract*:*

In the present research $CuBi_2O_4$ was synthesized via co-precipitation method as photocatalyst. The synthesized compound was used as a photocatalyst for removal of Green malachite and Tetracycline antibiotic from aqueous solution under the visible light. The obtained results showed that $CuBi_2O_4$ can remove 40.5% of Green malachite and 30% of Tetracycline from the aqueous solution. The pH parameter was evaluated to improve the efficacy of removal of Tetracycline antibiotic. The photocatalytic process efficiency reaches its maximum amount when the solution pH is alkali, and the time is 4 hours. The removal of Tetracycline with these conditions will be 80.9%.

Keywords: Photocatalytic process; Green malachite; Tetracycline; Visible light.

*Corresponding author: mbarzegarznu@gmail.com

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

الکتروفتوراکتور غشائی نور مرئی برای حذف آلاینده آلی از آب

محسن شیدائی*، محمد کریمی، وحید وطن پور

دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران

چکیده

فـر آیـنـد فوتوکاتالیستی یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته ای است که به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرد. در این فرایند ضمن تابش نور UV به نیمه هادی، یک الکترون (e) از باند ظرفیت به باند هدایت آن منتقل شده و جفت الکترون/ حفره و به تبع آن رادیکالهای فعال تولید می شوند. بدلیل برخی مشکلات استفاده صنعتی از فرآیند فتوکاتالیستی چندان مطلوب نیست. در این کار یک راکتور اسمز معکوس / الکترو فوتوکاتالیستی برای تقویت فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی شاخته شد. توانایی رآکتور ساخته شده برای تخریب پیوسته آلاینده مدل در آب مورد مطالعه قرار گرفت. این رآکتور توانایی بهبود عملکرد فرآیندهای تخریب فتوکاتالیستی و اسمز معکوس را داشت.

واژه های کلیدی: *الکترو-فتوکاتالیست، اسمز معکوس، Ag، $N\text{-}TiO_2$، تصفیه پساب.*

مقدمه

در دهه های اخیر تحقیقات گسترده ای برای معرفی و استفاده از روش‌هایی جدیدتر و مؤثرتر تصفیه پساب انجام یافته است که از آن جمله می توان به فرآیندهای جداسازی غشائی و فتوکاتالیستی اشاره کرد [۱, ۲]. در طی فرآیندهای جداسازی غشائی، غشاء به صورت انتخابی، اجازهٔ عبور آب و برخی مواد را از خود داده و آلاینده مورد نظر پشت غشاء می ماند. با این وجود یکی از مشکلات بزرگ استفاده از فرآیندهای غشایی در جداسازی موثر آب از آلاینده، تولید محلول غلیظ آلاینده پشت غشاء است که به نوبت خود مشکلات زیست محیطی فراوانی را ایجاد می کند. در فرآیند فتوکاتالیستی، امواج الکترومغناطیس با انرژی کافی بویژه امواج ماورای بنفش (UV) بر روی نیمه هادی تابانیده می شود که باعث برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت آن شده و در نتیجه منجر به تولید الکترون (e^-) در نوار هدایت و حفره (h^+) در نوار ظرفیت فتوکاتالیست می شوند. حفره تولید شده می‌تواند با گرفتن یک الکترون از

* نویسنده مسئول: mohsen_sheydaei@yahoo.com.

مولکولهای آب یا یونهای هیدروکسید اطراف نیمه هادی منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل شود که رادیکال تولید شده توانایی قابل توجهی در اکسیداسیون و تخریب آلاینده های آلی دارد [۱, ۲].

هدف اصلی از این کار پژوهشی، برطرف کردن بزگترین مشکل فرآیندهای فیلتراسیون غشائی یعنی تولید پساب تغلیظ شده غشاء با استفاده همزمان از فرآیندهای اسمز معکوس و فتوکاتالیستی برای تصفیه موثر پساب شیمیایی می باشد. همچنین تاثیر هم افزایی این فرآیندها در حذف موثرتر آلاینده های شیمیایی از آب آلوده شده ارزیابی شود. به منظور کاهش هزینه های عملیاتی فرآیند مذکور، فعالیت فتوکاتالیستی نیمه هادی مورد استفاده یعنی نانوذرات TiO_2 تقویت شد که برای این منظور از روش دوپه کردن نیتروژن و نقره به نانوذرات TiO_2 استفاده شد. پس از تهیه نانوذرات TiO_2 دوپه شده با نیتروژن و نقره، این نانوذرات بر روی صفحه تیتانیوم تثبیت شد. همچنین از غشاء تجاری بعنوان غشاء اسمز معکوس استفاده گردید. در این پروژه حذف آفت کش بعنوان آلاینده معدنی مهم در راکتور غشائی فتوکاتالیستی پیوسته متشکل از غشاء RO و TiO_2 دوپه شده با نیتروژن و نقره انجام شد. در راستای رسیدن به هدف اصلی کار پژوهشی، بررسی تأثیر متغیرهای مستقل عملیاتی مانند مقدار فتوکاتالیست (مساحت سطح حاوی نانوذرات تثبیت شده)، زمان ماند محلول پساب در راکتور، غلظت آلاینده و شدت تابش نور بر راندمان تصفیه محلول آفت کش جهت تعیین مناسبترین شرایط برای تصفیه موثرتر انجام شد. همچنین ساخت و استفاده از راکتور تلفیقی و پیوسته تخریب الکتروفتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی با فرآیند غشایی اسمز معکوس برای حذف آلاینده آلی مدل انجام شد.

بخش تجربی

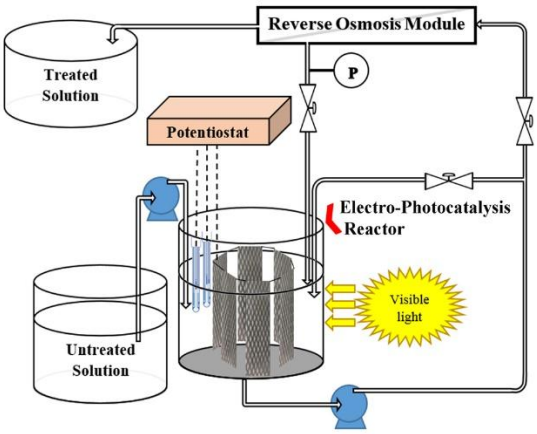
در بخش اول این کار تثبیت همزمان نانوذرات Ag و N-TiO_2 روی صفحه تیتانیوم انجام شد. برای تثبیت نانوذرات Ag و N-TiO_2 روی بستر تیتانیومی از روش الکتروفورتیک استفاده شد. برای این منظور، پس از شستشوی سطح تیتانیوم و تهیه سوسپانسیونی متشکل از ایزوپروپانول، نانوذره نقره، نانوذره N-TiO_2 و نمک $MgNO_3$، مرحله نهایی انجام عمل تثبیت الکتروفورتیک انجام شد. در این مرحله از صفحه تیتانیومی بعنوان کاتد و از ورقه استیل بعنوان آند استفاده شد. پس از انتقال سوسپانسیون به داخل ظرف تثبیت الکتروفورتیک، ولتاژ ۴۰V را به مدت ۷min به الکترودها اعمال شد تا تثبیت انجام شود.

از دستگاه SEM مدل MIRA3 TESCAN-XMU برای بررسی وضعیت توزیع ذرات و همچنین آنالیز عنصری استفاده شد. طیف بازتاب نفوذی (DRS) نمونه با استفاده از دستگاه اسپکترومتر Avantes مدل Avaspec-2048-TEC با AvaLamp DH-S Setup حاصل شد.

به منظور ارزیابی عملکرد الکترود Ag/N-TiO_2 تثبیت شده بر روی صفحه تیتانیوم در فرآیند تخریب الکتروفتوکاتالیستی دیازینون و شناسایی بهترین شرایط عملیاتی یک سری آزمایش طراحی و اجرا شد. برای انجام آزمایشهای تخریب الکتروفتوکاتالیستی، مقدار ۱۰۰mL محلول آلاینده در غلظت-های مختلف در یک بشر تهیه شده و سپس مقدار ۱g سدیم سولفات بعنوان الکترولیت به آن افزوده شد. در مرحله بعدی pH نمونه در مقادیر مورد نظرتنظیم گردید. سپس الکترود Ag/N-TiO_2 تثبیت شده بر روی صفحه تیتانیوم بعنوان الکترود کار، پلاتین بعنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل بعنوان و الکترود مرجع از جنس کالومل وارد محلول شدند. برای تامین نور مرئی لازم برای تخریب الکتروفتوکاتالیستی از لامپ ۳۶W

استفاده شد. در نهایت میزان جذب محلول باقیمانده در طول موج بهینه برای دیازینون یعنی ۲۴۷ nm قرائت شد. با استفاده از رابطه کالیبراسیون غلظت دیازینون در محلول باقیمانده مشخص و تغییرات غلظت نسبت به غلظت نمونه اولیه مقایسه شده و راندمان حذف محاسبه شد. تلفیق فرآیند فتوکاتالیستی با فرآیند غشایی اسمز معکوس این مشکل را تا حد بسیار بالایی رفع می کند. علاوه بر این فرآیند غشایی می تواند آلودگی هایی که توسط فرآیندهای فتوکاتالیستی قابل حذف نیستند بخصوص آلاینده های معدنی را حذف کند. بدین منظور در این پروژه از یک راکتور پیوسته به ظرفیت حدود ۳ L جهت استفاده همزمان از فرآیند تخریب فتوالکتروکاتالیستی تحت تابش نور مرئی و فرآیند اسمز معکوس جهت معدنی سازی آلاینده دیازینون استفاده شد. پکیج تصفیه آب و پساب بر اساس فرآیند های تخریب الکتروفتوکاتالیستی و اسمز معکوس مطابق شکل ۱ از شش قسمت تشکیل شده است که عبارتند از: ۱- مخزن پساب خام، ۲- پمپ برای انتقال پساب به داخل الکتروفتوراکتور، ۳- الکتروفتوراکتور حاوی فتوکاتالیست تثبیت شده و لامپ مرئی برای تخریب آلاینده، ۴- پمپ برای انتقال پساب حاوی آلاینده تخریب شده توسط فرآیند تخریب الکتروفتوکاتالیستی به سل اسمز معکوس، ۵- سل اسمز معکوس برای جداسازی آب از حد واسط های حاصل از تخریب ناقص آلاینده ها و برگرداندن حد واسط ها به الکتروفتوراکتور برای تخریب کامل و ۶- دستگاه پتانسیواستات برای فعالسازی الکتریکی فتوکاتالیست تثبیت شده

در این راکتور، بعد از آنکه مخزن خوراک و همچنین راکتور غشایی به حجم مورد نظر از آلاینده آفت کش رسیدند، الکترودها نصب شده تابش دهی نوری برقرار گردید. در این سیستم دو پمپ تعبیه شده بود. وظیفه پمپ اول مکش خوراک آب آلوده از مخزن به داخل راکتورکاتالیستی بود. پمپ دوم برای مکش جریان خروجی از راکتور کاتالیستی به سمت راکتور غشایی است که پس از عبور از جریان آب سرد به منظور جلوگیری از افزایش دما جریان را به سمت غشا سوق می دهد این جریان پس از ورود به غشاء با دو رفتار مواجه می شود یا آنکه تصفیه گردیده و از مخزن خروجی غشاء خارج می شود و یا آنکه تغلیظ شده و به راکتور کاتالیستی برمی گردد. برای ثابت نگه داشتن حجم محلول در راکتور کاتالیستی، دبی خروجی و ورودی در طول انجام آزمایش تنظیم می گردید. وظیفه لامپ های نوری برانگیختگی الکترونی فعالسازی نور فتوکاتالیست تثبیت شده به منظور تولید الکترون-حفره بود و همچنین به منظور به دام اندازی الکترون های تولید شده از دستگاه پتانسیواستات استفاده شد. به دام افتادن این الکترون ها باعث افزایش کارایی حفرات در تخریب آلاینده آلی می شود.

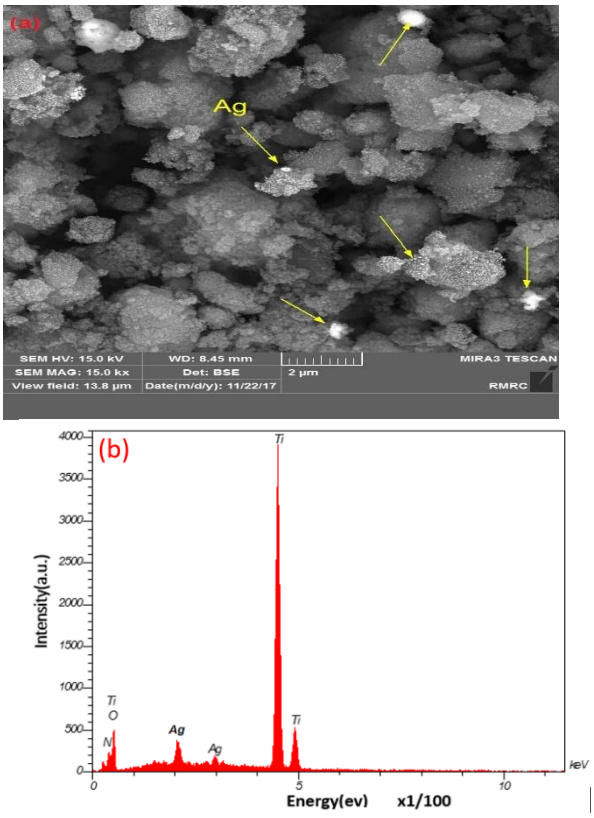


شکل۱- پکیج تصفیه آب و پساب بر اساس فرآیند های تخریب الکتروفتوکاتالیستی و اسمز معکوس.

نتایج و بحث

با توجه به نتیجه حاصل شده از آنالیز عنصری نمونه Ag/N-TiO_2 بر مبنای تصویر برداری SEM که در شکل ۲a، نمایش

داده شده است، مشاهده می شودکه عناصر نیتروژن، اکسیژن، تیتانیوم و نقره در ساختار فتوکاتالیست تثبیت شده وجود دارند. همانطور که از طیف پیداست درصد فراوانی تیتانیوم بیشتر از سایر عناصر است. این طیف همچنین توزیع منطقی از عناصر را نشان می‌دهد.



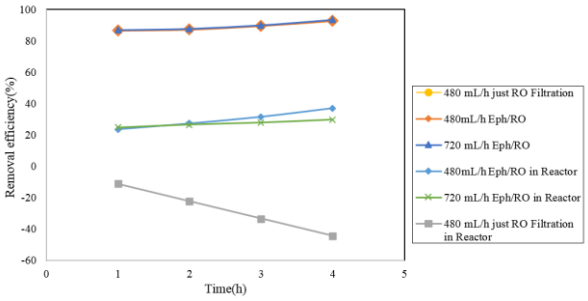
شکل ۲- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار آنالیز عنصری نمونه $Ag/N\text{-}TiO_2$

بر اساس نتایج DRS که در مقاله نمایش داده نشده است و با استفاده از رابطه کوبلکا- مانک[1] میزان باندگپ برای سه نمونه TiO_2، $N\text{-}TiO_2$، $Ag/N\text{-}TiO_2$ به ترتیب ۳/۱، ۲/۸۵ و ۲/۶۵eV می باشد. این نتیجه حاکی از کاهش گاف انرژی لازم برای برانگیخته شدن و جداشدن آن از حفره طی تابش نور بر سطح TiO_2 با افزودن نیتروژن به ساختار کریستالی این فتوکاتالیست و تثبیت همزمان و یکنواخت نانوذرات نقره در کنار ذرات $N\text{-}TiO_2$ می باشد.

بررسی تاثیر عوامل محیطی در تخریب آلاینده دیازینون طی فرآیند الکتروفتوکاتالیستی حاکی از افزایش راندمان تخریب با افزایش سطح فعال کاتالیست، شدت تابش نور مرئی، اختلاف پتانسیل، استفاده از Na_2SO_4 بعنوان الکترولیت و اجرای فرآیند در pH خنثی داشت. پس از بررسی تاثیر عوامل محیطی بر روی راندمان فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی و تعیین شرایط عملیاتی مناسب برای فرآیند، عملکرد کاتالیست $\%10Ag/N\text{-}TiO_2$ در فتوراکتورغشایی متشکل از واکنشگاه فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی و غشاء اسمز معکوس طی فرآیند تصفیه پیوسته انجام شد. هدف از ساخت این سیستم، تخریب کامل آلاینده دیازینون می‌باشد و نقش غشاء اسمز معکوس نیز برگرداندن حدواسطهای تولید شده در اثر تخریب دیازینون می باشد که مجددا به داخل واکنشگاه فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی برگردانده می‌شوند تا تخریب آنها کاملتر گردد. شرایط عملیاتی مورد استفاده در این بخش عبارتند از pH=۷/۵، ۹ صفحه کاتالیست در ابعاد $۱۵\times۵\ cm^2$ (نسبت نانوذره نقره به $N\text{-}TiO_2$ برابر wt٪ ۱۰)، نوع الکترولیت: Na_2SO_4، و پتانسیل اعمالی V ۰/۹. این آزمایشها در ۲ دبی حجمی متفاوت ۴۸۰ و ۷۲۰ mL/h انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده غشاء اسمز معکوس قادر به جداسازی بیش از ۹۰٪ آلاینده از آب تصفیه شده و برگرداندن آن به داخل فتوراکتور می باشد(شکل ۳). همچنین نتایج حاصل از این آزمایشات نشان داد که در صورت عدم استفاده از فرآیند تخریب الکتروفتوکاتالیستی، با گذشت زمان غلظت آلاینده در داخل راکتور افزایش پیدا کرده است که به دلیل برگشتن محلول تغلیظ شده از غشاء اسمز معکوس می

[1] Kubelka–Munk

باشد. همچنین نتایج بدست آمده نشان می دهد در صورت استفاده از فرآیند تخریب الکتروفتوکاتالیستی، نه تنها غلظت آلاینده در داخل راکتور افزایش پیدا نکرده، بلکه کاهش یافته است. در ضمن بر اساس نتایج بدست آمده، بهترین راندمان تخریب برای آلاینده دیازینون با دبی ۴۸۰ mL/h اتفاق افتاد که نشان می دهدکه هر چه مدت زمان ماند آلاینده در سیستم بیشتر بود میزان تخریب بیشتر صورت گرفته است.



شکل ۳- راندمان تخریب نسبت به زمان درسیستم الکتروفتوکاتالیستی در ۲ دبی متفاوت ۴۸۰ و ۷۲۰mL/h.

نتیجه‌گیری

با توجه به هدف اصلی این پروژه که ساخت کاتالیست $Ag/N\text{-}TiO_2$ تثبیت شده بر روی صفحه تیتانیوم و ارزیابی عملکرد الکتروفتوکاتالیستی آن در تخریب آفت کش دیازینون بود نتایج زیر به دست آمد. امکان تهیه نانوذرات Ag و $N\text{-}TiO_2$ و تثبیت یکنواخت آنها بر روی صفحات تیتانیوم با روش تثبیت الکتروفورتیک در این پروژه تایید شد. بررسی تاثیر نسبت وزنی Agبه $N\text{-}TiO_2$ در تهیه کاتالیست تثبیت شده حاکی از افزایش فعالیت الکتروفتوکاتالیستی آن در نسبت نقره به $N\text{-}TiO_2$ برابر با wt10%بود .کاتالیست $Ag/N\text{-}TiO_2$ ۱۰٪ تثبیت شده عملکرد بسیار خوبی در تخریب آفت¬کش دیازینون طی فرآیند الکتروفتوکاتالیستی از خود نشان داد. بررسی تاثیر عوامل محیطی در تخریب آلاینده دیازینون طی فرآیند الکتروفتوکاتالیستی حاکی از افزایش راندمان تخریب با افزایش سطح فعال کاتالیست، شدت تابش نور مرئی، اختلاف پتانسیل، استفاده از Na_2SO_4بعنوان الکترولیت و اجرای فرآیند در pH خنثی داشت. همچنین نتایج بدست آمده حاکی از عملکرد مناسب صفحات $Ag/N\text{-}TiO_2$۱۰٪ تثبیت شده بعنوان الکتروفتوکاتالیست برای تخریب آلاینده در این راکتور پیوسته غشائی الکتروفتوکاتالیستی بود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله حاضر از دانشگاه خوارزمی و صندوق حمایت از پژوهشگران برای حمایت مالی و معنوی تشکر می نمایند.

منابع

[1] Sheydaei M, Fattahi M, Ghalamchi L, Vatanpour V. Systematic comparison of sono-synthesized Ce-, La- and Ho-doped ZnO nanoparticles and using the optimum catalyst in a visible light assisted continuous sono-photocatalytic membrane reactor. Ultrason Sonochem 2019;56:361-71.
[2] Vatanpour V, Karami A, Sheydaei M. Improved visible photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles to use in submerged membrane photoreactor for organic pollutant degradation. International Journal of Environmental Science and Technology 2019;16:2405-14.

Visible light membrane electro-photoreactor for removal of organic pollutant from water

Mohsen Sheydaei*, Mohammad Karimi, Vahid Vatanpour

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran,

Abstract*:*

The photocatalysis is one of the widely used advanced oxidation processes. In this process, an electron (e^-) is excited from the valence band to the conduction band due to the interaction between UV light and semiconductor leading to an e^-/hole (h^+) pair and consequently, reactive radicals production. Because of some main challenges, the photocatalysis is not economically feasible for industrial use. In this work, a reverse osmosis/electro-photocatalysis (RO/EP) reactor was prepared to improve the photocatalysis process. The ability of prepared reactor was studied for continues degradation of a model pollutant in water. The reactor had the ability to improve photocatalysis and reverse osmosis process.

Keywords: photocatalyst; Ag; N-TiO_2; Reverse osmosis.

*Corresponding author: mohsen_sheydaei@yahoo.com

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

سنتز برخی حلال‌های اتکتیک سازگار با محیط زیست و بررسی پنجره‌ی پتانسیل الکتروشیمیایی آن‌ها

مجید کلاته‌بجدی[۱]، منیره باباپیری میرحصاری[۱]، علی رزاعتکارمقدم*[۱]، مهدی شکوریان فرد جهرمی[۲]

۱- خراسان جنوبی، بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، گروه شیمی
۲- خراسان جنوبی، بیرجند، دانشگاه صنعتی بیرجند، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده

اخیراً نسل جدیدی از حلال ها موسوم به حلال های با نقطه اتکتیک (DES) شناخته شده‌اند. این حلال ها با مخلوط کردن ساده‌ی دو یا سه جزء به دست می‌آیند و قادرند در کنار هم به کمک پیوند هیدروژنی قرار گرفته و یک مخلوط، موسوم به DES ایجاد کنند. در این تحقیق از نمک آمونیوم چهارتایی کولین کلراید به عنوان پذیرنده و یکسری ترکیبات دیگر به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی استفاده شد. سنتز برخی DESهای برپایه‌ی کولین کلراید انجام پذیرفت و همچنین پنجره پتانسیل آن‌ها را به کمک ابزارها و روش‌های الکتروشیمیایی، اندازه گیری شد. ابتدا، یک نسبت ۱:۱ مولی از کولین کلراید و یک ترکیب پیوند هیدروژنی از قبیل گلیسرول، گلوکز، ساکارز، فروکتوز یا متیل اوره مخلوط شد و در یک بالن ته‌گرد در حمام روغن با دمای $80^{o}C$ قرار گرفت تا یک مایع هموژن و ویسکوز تشکیل شود. بعد از سنتز DESها، پنجره پتانسیل این DESها با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از پلاتین یا کربه شیشه‌ای به عنوان الکتروهای کار، پلاتین به عنوان الکترود مقابل، و آلومینیم به عنوان الکترود مرجع در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۴- تا ۰/۴+ با سرعت پیمایش ۱۰۰ mV/s بدست آمد. نهایتاً، نتایج مرتبط نشان دادند که DESهای سنتز شده پنجره پتانسیل‌های وسیع و مناسبی برای اهداف الکتروشیمیایی، مخصوصاً برای استفاده در باطری‌ها، را دارا می‌باشند و در میان آنه متیل اوره بهترین پنجره پتانسیل را دارد.

واژه های کلیدی: *حلال‌های با نقطه اتکتیک، کولین کلراید، ولتامتری چرخه‌ای، پنجره پتانسیل، باطری‌ها*

مقدمه

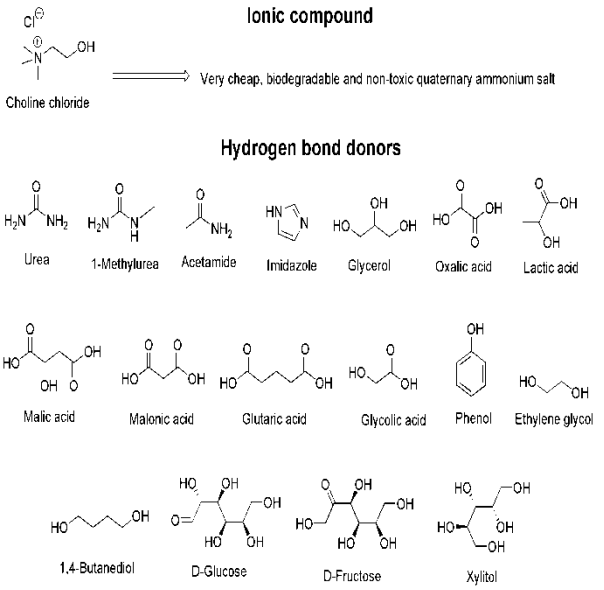
امروزه در صنایع شیمیایی، بهره‌بردن از روش‌هایی که دوستدار محیط زیست باشند از اهمیّت و جایگاه بسیار زیادی برخوردار است. دانشمندان سعی بر آن دارند که با توجه به آثار زیانباری که با گسترش تکنولوژی به محیط زیست و طبیعت وارد شده، راه و رسم‌هایی را ابداع کنند که نه تنها بتواند اهداف آنان در جهت رفع نیازها را انجام دهد که دوستدار محیط زیست نیز باشد و مشکل و چالش جدیدی را ایجاد نکند. در این میان استفاده از مایعات یونی در سال‌های اخیر به طور گسترده‌ای برای اهداف مختلف استفاده شده‌اند [۱و۲]. این ترکیبات نمک‌های آلی سنتزی هستند که حاوی یک یا چند کاتیون و آنیون می‌باشند. در این میان، یک نسل جدیدی از حلال‌ها به نام حلال‌های با نقطه اتکتیک (DES)[1] در شروع این قرن ظهور پیدا کرده است. این حلال‌ها به وسیله مخلوط-

[1] Deep Eutectic Solvents (DES)

* نویسنده مسئول: a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

کردن یک نمک آمونیوم چهارتایی با نمک‌های فلزی یا یک جزء دهنده پیوند هیدروژنی (HBD)[۲] که توانایی تشکیل یک کمپلکس با آنیون هالید نمک آمونیوم چهارتایی را دارند، تشکیل می شود. شکل ۱ ترکیب کولین‌کلراید (ChCl)[۳] به عنوان یک نمک آمونیوم چهارتایی و انواع مختلف جزء دهنده پیوند هیدروژنی را نشان می دهد [۳و۴]. این حلال‌ها به صورت ارزان قیمت، تجدیدپذیر[۴] و زیست تخریب‌پذیر[۵] هستند و قابلیت تجمع در کنار یکدیگر از طریق پیوند هیدروژنی و تشکیل مخلوط اتکتیک را دارند [۵و۶] . همچنین این حلال‌ها نقطه ذوب پایین‌تری از اجزای سازنده خود دارد و بیشتر آن‌ها بین دمای اتاق به صورت مایع می‌باشند [۷و۸]. از طرف دیگر، ترکیبات DES مشتق شده از ChCl مزیت‌های دیگری از جمله ذخیره‌شدن و تهیه آسان (زیرا به راحتی به وسیله مخلوط کردن ساده دو یا سه جزء بدست می‌آیند) را نیز دارا می‌باشند. علاقه به این ترکیبات هم اکنون در سطح آکادمیک و صنعتی دارای رشد زیادی می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی جذابیت این ترکیبات بدلیل خصوصیات فیزیکی-شیمیایی این حلال‌ها می-باشد[۳،۴و۸].

امروزه از این ترکیبات به عنوان الکترولیت در باتری‌ها و ابرخازن‌ها و همچنین سنتزهای الکتروشیمیایی نیز استفاده می-شود. مزیّت متمایزکننده این الکترولیت‌ها نسبت به دیگر الکترولیت‌های استفاده شده در باتری‌ها، رسانایی بالای آن‌ها می‌باشد [۹]. این حلال‌ها دارای ثابت دی الکتریک بالا، ممان دوقطبی بالا، فشار بخار خیلی پایین، هدایت یونی بالا، پنجره الکتروشیمیایی گسترده می‌باشند و واکنش‌های جانبی مثل الکترولیز در مقایسه با حلال‌های آلی و حلال‌های غیرآبی استفاده شده در باتری‌ها را درپی ندارند [۹]. این خاصیت‌ها باعث شده است که استفاده آن‌ها در فرآیندهای الکتروشیمیایی علی الخصوص در باتری‌ها توجیه‌پذیر باشد. در کار حاضر، از نمک آمونیوم چهارتایی ChCl و تعدادی ترکیبات دیگر به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی جهت سنتز یکسری از DESها و بررسی پنجره پتانسیل آن‌ها جهت باطری‌ها استفاده شده است.



شکل ۱) **ساختار کولین‌کلراید و سایر مولکولهای دهنده پیوند هیدروژنی که در این مطالعه بررسی خواهند شد.**

بخش تجربی

در شروع کار نسبت‌های ۱:۱ مولی از ChCl با یک جزء دهنده پیوند هیدروژنی مانند گلیسرول، گلوکز، ساکارز، فرکتوز یا متیل‌اوره در یک بالن ته‌گرد مخلوط گردیده و در حمام روغن با دمای $80^{o}C$ تا تشکیل یک مایع همگن و ویسکوز همزده شد. لازم به ذکر است که در این مرحله، براساس جزء دهنده پیوند هیدروژنی بکار رفته، زمان لازم جهت تک فاز شدن متغیّر است. پس از سنتز حلال‌های DES مدّنظر، پنجره پتانسیل این DESها با تکنیک ولتامتری چرخه-ای[۶] و با استفاده از الکترود کار پلاتین یا کربن شیشه‌ای[۷]، الکترود مقابل[۸] پلاتین و الکترود مرجع[۹] آلومینیوم درمحدودی

[2] Hydrogen Bond Donor
[3] Choline Chloride (ChCl)
[4] Renewable
[5] Biodegradable

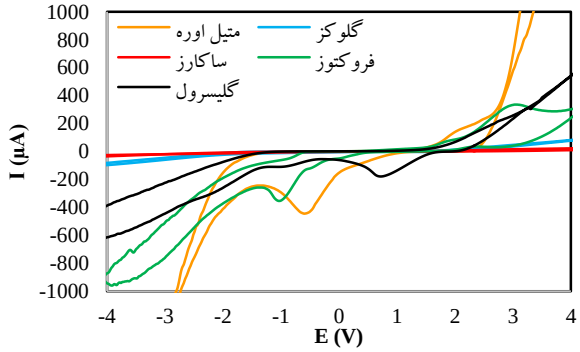
[6] Cyclic Voltammetry
[7] Glassy Carbon Working Electrode
[8] Counter Electrode
[9] Reference Electode

پتانسیل‌های ۰/۴- تا ۰/۴ با سرعت پیمایش ۱۰۰ mV/s بررسی شد (جدول ۱، شکل ۲ و ۳).

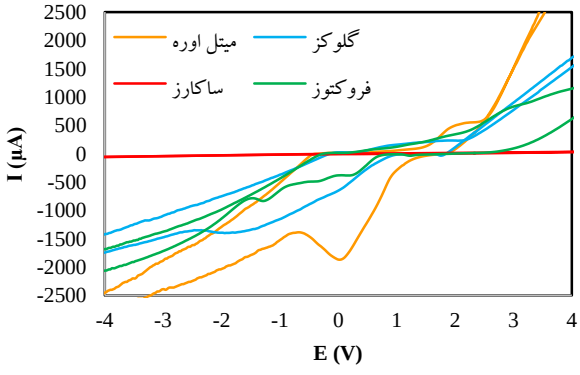
جدول ۱- پتانسیل پنجره ی DES های مختلف برحسب ولت

پنجره پتانسیل کربن شیشه ای		پنجره پتانسیل پلاتین		دهنده پیوند هیدروژنی	پذیرنده پیوند هیدروژنی
۰.۹۸	۰.۴۹	۰.۹۹	-۰.۳۳	فرکتوز	ChCl
۰.۳۳	-۰.۷۵	۰.۴۶	۰.۱۱	گلوکز	ChCl
۰.۹۸	۰.۴۷	۰.۷۰	-۰.۱	ساکارز	ChCl
-۱.۶	۱.۵۴	۱.۴	-۰.۳۰	متیل اوره	ChCl
۱.۲۷	-۱.۲۲	۱.۱۹	-۰.۲۵	گلیسرین	ChCl

در مرحله‌ی بعدی به علت ویسکوزیته‌ی بالای DESها، از حلال دی‌کلرومتان جهت رقیق‌سازی با نسبت‌های مختلف استفاده و تغییرات پنجره پتانسیل مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: ولتاموگرام چرخه‌ای برای ترکیبات DES برپایه‌ی ChCl و اجزاء مختلف دهنده پیوند هیدروژنی با الکترود کار پلاتین، الکترود مقابل پلاتین و الکترود مرجع آلومینیم



شکل ۳: ولتاموگرام چرخه‌ای برای ترکیبات DES برپایه‌ی ChCl و اجزاء مختلف دهنده پیوند هیدروژنی با الکترود کار کربن شیشه‌ای، الکترود مقابل پلاتین و الکترود مرجع آلومینیم

جدول ۲ پتانسیل پنجره ی DES های مختلف قبل و بعد از رقیق سازی با دی کلرومتان بر حسب ولت

پذیرنده	دهنده	نسبت*	پتانسیل پنجره پلاتین		پتانسیل پنجره کربن شیشه ای	
ChCl	فرکتوز	(۰-۱-۱)	۰.۹۹	-۰.۳۳	۰.۹۸	-۰.۴۹
		(۱-۱-۱)	۰.۹۸	-۰.۲۹	۰.۹۶	-۰.۴۶
		(۲-۱-۱)	۰.۹۶	-۰.۲۹	۰.۹۸	-۰.۴۹
		(۳-۱-۱)	۰.۹۶	-۰.۱۲	۰.۹۹	-۰.۵
	گلوکز	(۰-۱-۱)	۰.۴۶	۰.۱۱	۰.۳۳	-۰.۷۵
		(۱-۱-۱)	۰.۴۲	۰.۲۹	۰.۳۵	-۰.۷۷
		(۲-۱-۱)	۰.۶۱	۰.۰۴	۰.۹۳	-۰.۷۶
		(۳-۱-۱)	۰.۸۸	۰.۱۶	۱.۵۸	-۱.۰۸
	ساکارز	(۰-۱-۱)	۰.۷۰	-۰.۱	۰.۹۸	-۰.۴۷
		(۱-۱-۱)	۰.۶۶	- ۰.۱۱	۰.۹۲	-۰.۵۳
		(۲-۱-۱)	۰.۸۷	-۰.۱	۰.۶۴	-۰.۵۸
		(۳-۱-۱)	۰.۹۱	-۰.۰۸	۰.۶۸	-۰.۳۷
	متیل اوره	(۰-۱-۱)	۱.۴	-۰.۳۰	۱.۵۴	-۱.۶۰
		(۱-۱-۱)	۱.۱۴	-۰.۲۹	۱.۴۶	-۱.۲۷
		(۲-۱-۱)	۱.۵۸	-۰.۲۷	۱.۵۳	-۱.۰۷
		(۳-۱-۱)	۱.۶۱	-۰.۲۷	۱.۵۸	-۱.۰۴
	گلیسرین	(۰-۱-۱)	۱.۱۹	-۰.۲۵	۱.۲۷	-۱.۲۲
		(۱-۱-۱)	۱.۲۷	-۰.۲۸	۱.۴۹	-۱.۰۴
		(۲-۱-۱)	۱.۵۱	-۰.۱۴	۱.۳۵	-۰.۹۲
		(۳-۱-۱)	۱.۷	-۰.۲۷	۱.۴۳	-۰.۸۹

*** ترتیب نسب‌ها به صورت کولین کلراید-دهنده پیوند هیدروژنی-دی‌کلرومتان است.**

نتایج و بحث

همانطور که نتایج مربوطه نشان می‌دهند، DESهای سنتز شده دارای پنجره وسیعی برای مقاصد الکتروشیمیایی هستند.

همانطور که در جدول۲ آورده شده است، در مورد DES تهیه شده با فروکتوز وقتی از الکترود کار پلاتینی استفاده شده است بهبودی نسبی در پنجره پتانسیل نسبت به الکترود کار کربن شیشه‌ای مشاهده می‌شود. از طرفی در مورد فروکتوز اضافه کردن DCM تاثیری بر پنجره پتانسیل ندارد. این درحالی است که در مورد گلوکز، ساکارز، متیل اوره و گلیسرول هم نوع الکترود کار و هم اضافه کردن DCM روی پنجره پتانسیل تاثیر غیرقابل چشم‌پوشی داشته است. در مورد این چهار ترکیب بطور کلی می‌توان بیان کرد که الکترود کار کربن شیشه‌ای پنجره پتانسیل‌های بهتری را ارئه کرده است و در رابطه با حالتی که از الکترود پلاتین به عنوان الکتورد کار استفاده می‌کنیم، اضافه کردن DCM نیز علاوه بر اینکه کاهش ویسکوزیته را بدنبال داشته است، باعث بهبودی در پنجره پتانسیل شده است که در مورد گلیسرول و متیل اوره کاملاً واضح است. امّا در حالتی که از الکترود کربن شیشه‌ای استفاده می‌کنیم، نقش DCM کاملاً عکس می‌شود یعنی اضافه کردن DCM کاهش پنجره پتانسیل را بدنبال خواهد داشت. بطورکلی در بین DESهای سنتز و ارائه شده در این کار، متیل اوره به عنوان جزء پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی با نسبت (۱:۱) دارای وسیع‌ترین پنجره الکتروشیمیایی برای هردو الکترودهای کار پلاتین و آلومینیم است. نهایتاً طبق بررسی‌های انجام شده، می‌توانیم DESهای سنتزی را به عنوان جایگزین‌های سازگار با محیط زیست به عنوان یک آنولیت امیدوارکننده برای استفاده در انواع باطری‌ها معرفی کنیم. این آنولیت دارای برگشت‌پذیری مناسب و تراکم انرژی بالا است و به راحتی با استفاده از ChCl تهیه شده و از طرفی می‌توان از دی‌کلرومتان نیز در موارد ضروری جهت کاهش ویسکوزیته استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان سپاسگزار دانشگاه بیرجند به دلیل حمایت‌های مالی و معنوی مجموعه می‌باشند.

منابع

[1] Abbott, A.P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Munro, H.L.; Rasheed, R.K.; Tambyrajah, V., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains, *Chem. Commun*. **2001**, 19: 2010–2011.

[2] Abbott, A.P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies D.L.; Rasheed, R.K., Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, 126: 9142–9147.

[3] Tang, B.; Zhang, H.; Row, K.H., Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples, *J. Sep. Sci*. **2015**, 38: 1053–1064.

[4] Bozzini, B.; Busson, B.; Humbert, C.; Mele, C., Tadjeddine, A., Electrochemical fabrication of nanoporous gold decorated with manganese oxide nanowires from eutectic urea/choline chloride ionic liquid. Part III Electrodeposition of Au–Mn: a study based on in situ Sum-Frequency Generation and Raman spectroscopies, *Electrochim. Acta*. **2016**, 218: 208–215

[5] Zhang, Q; Vigier, K.O; Royer. S.; Jérome, F., Deep eutectic solvents: synthesis, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41: 7108–7146.

[6] Abo-Hamad, A.; Hayyan, M.; AlSaadi, M. A.; Hashim, M. A., Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology, *Chem. Eng. J*. **2015**, 273: 551–567

[7] Li, X.; Row, K.H., Development of deep eutectic solvents applied in extractionand separation, *J. Sep. Sci*. **2016**, 39: 3505–3520.

[8] García-Álvarez, J., Deep eutectic mixtures: promising sustainable solvents for metal-catalysed and metal-mediated organic reactions, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2015**, 31: 5147–5157.

[9] Hammons, J. A.; Ilavsky, J., Surface Pb nanoparticle aggregation, coalescence and differential capacitance in a deep eutectic solvent using a simultaneous sample-rotated small angle X-ray scattering and electrochemical methods approach, *Electrochim. Acta* **2017**, 228: 462–473.

Synthesis of some eco-friendly deep eutectic solvents and investigation of their electrochemical potential window

Majid Kalate Bojdi[a], Monireh Babapiri Mirhesari[a], Ali Zeraatkar moghaddam[a*], Mehdi Shakourian-Fard[b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand, Iran*

[b] *Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran*

Abstract*:*

Recently, a new type of solvents which was known as the deep eutectic solvent (DES) have been identified. These solvents are obtained by simply mixing of two or three components and are able to combine with the help of hydrogen bonding and create a mixture called DES. In this research, quaternary ammonium salts of choline chloride as acceptor and other compounds as donor hydrogen bond were used. The synthesis of some choline chloride-based DESs was performed and their potentials window were measured using electrochemical tools and methods. Firstly, the 1:1 mole ratio of ChCl with and a hydrogen bonding compound such as glycerol, glucose, sucrose, fructose or methyl urea were mixed in a round-bottomed balloon in an oil bath with temperature of 80°C to form a homogeneous and viscose liquid. After synthesizing the DESs, the potential windows of these DESs was obtained via cyclic voltammetry techniques using platinum or glassy carbon as working electrodes, platinum as counter electrode, and aluminum as reference electrode at potential range of -4.0 to +4.0 V with scan rate of 100mV/s. Finally, the relevant results showed that the synthesized DESs have wide and appropriate potential windows for electrochemical purposes, especially for use on batteries, and among them methyl urea has the best electrochemical window.

Keywords: Deep Eutectic Solvents; Choline chloride; Cyclic voltammetry; Potential window; Batteries

*Corresponding author: a_zeraatkar_m@birjand.ac.ir

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

اصلاح و بهبود روش های سنتز نانوکامپوزیت زئولیت LTA مغناطسیی شده

سید علیرضا حسینی لواسانی[۱]، نرجس کرامتی*[۱]، رضوان ترکمان [۲]

۱پردیس علوم و فناوری های نوین، دانشکده ی نانو فناوری دانشگاه سمنان، سمنان.

۲-پژوهشکده مواد و سوخت هسته ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای،تهران.

چکیده

در این پژوهش، روش سنتز هیدروترمال نانوزئولیت LTA و لا یه نشانی مغناطیسی آن به گونه‌ای ساده، بهینه و کارا با موفقیت انجام شد .بدین منظور از تجهیزات مبرد، سیرکولاتور، سانتریفیوژ، همزن مکانیکی و مغناطیسی، حمام اولتراسونیک و همچنین برای مشخصه‌یابی از تکنیک‌های XRD و SEM استفاده شده است. نانوذرات با کیفیت و خلوص بالا در بازه ۲۰ تا ۷۰ نانومتر سنتز شدند، مزایای این روش سنتز در شرایط اتمسفر محیطی، بدون اکسیژن‌زدایی محیط رآکتور و بدون ایجاد خلاء و با استفاده از تکنیک کنترل pH و حفظ تعادل یونی محیط واکنش می‌باشد.

واژه های کلیدی: *زئولیت LTA ، نانوذرات ، سنتز هیدروترمال، لا یه نشانی مغناطیسی*

مقدمه

امروزه جذب سطحی به عنوان یک روش موثر و اقتصادی برای جداسازی فلزات سنگین شناخته می‌شود، فرآیند جذب سطحی دارای انعطاف‌پذیری در طراحی و بهره‌برداری بوده و در بسیاری از حالات یک جریان خروجی تصفیه شده با کیفیت بالا تولید می‌کند. بعلاوه از آنجایی‌که جذب سطحی گاهی اوقات برگشت‌پذیر است، جاذب‌ها را می‌توان با استفاده از فرآیند احیای مناسب بازسازی نمود. [۱].

جذب سطحی به عنوان یک روش اقتصادی و موثر برای حفظ پساب‌های صنعتی از آلودگی یون‌های سرب، پیشنهاد شده است، چرا که روشی ساده، موثر و اقتصادی در حذف فلزات سنگین از ملکولهای آبی است.

ظرفیت جذب وابسته به ویژگی‌های جاذب، خواص شیمیایی جذب شونده، دما، pH و ... است. تعدادی از جاذب‌ها مانند کربن فعال، سیلیکاژل، آمین فعال برای تصفیه پساب‌های صنعتی استفاده شده‌اند. کربن فعال به علت مساحت سطح و ظرفیت جذب بالا برای حذف فلزات سنگین یک جاذب اثبات شده

* narjeskeramati@semnan.ac.ir

است، اما استفاده از کربن فعال به دلیل هزینه بالای آن مقرون به صرفه نیست. بنابراین تحقیقات برای پیدا کردن جاذب‌های ارزان‌تر، توجه محققان را به سمت جاذب‌هایی مانند شلتوک برنج ، خاک اره ، خاکستر و ... برای جذب سرب و کروم جلب کرده است [۲-۳].

در سال‌های اخیر، روش نوآورانه استخراج فاز جامد بر پایه مواد مغناطیسی یا قابل مغناطیس، که به نام استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) شناخته می‌شود، توسعه پیدا کرده است. MSPE بر پایه ترکیب مواد مغناطیسی غیر معدنی و مواد جاذب غیر مغناطیسی بنا نهاده شده است[۶-۴].

زئولیت‌ها جاذب‌هایی ارزان، با ویژگی‌های ساختاری مانند مساحت سطح بالا، قابلیت تبادل یون بالا و ساختار متخلخل چهارضلعی مناسب هستند و به عنوان یک جاذب عالی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌شوند[۷]. زئولیت‌ها به علت ویژگی‌های ارزشمند مانند ظرفیت بالای تبادل یون، در بین دانشمندان به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند[۸]. خواص تبادل یونی زئولیت‌ها، سبب شده است که برای حذف کاتیون‌ها از پساب‌های شیمیایی استفاده شوند. فلزات سنگین و سمی مثل Fe^{3+}، Cu^{2+}، Pb^{2+}، Cd^{2+}، Zn^{2+} و Ni^{2+} با استفاده از خواص زئولیت‌ها قابل بازیابی از پساب‌ها هستند[۹]. از این میان، نانو زئولیت مغناطیسی NaA می‌تواند با توجه به تمایل جذب بالای یون‌های فلزات سنگین، به عنوان یک جاذب خوب با توجه به عملکرد بالا مورد استفاده قرار گیرد[۱۰،۷]. زئولیت NaA یک آلومیناسیلیکات کریستالی محتوی ملکول‌های آب است که در کانال‌های چارچوب آن قرار گرفته‌اند[۹]. روش‌های متفاوتی برای سنتز نانو زئولیت NaA در تحقیقات پیشین گزارش شده است. از آن جمله می‌توان به روش هیدروترمال و سنتز در دمای محیط اشاره نمود [۷،۱۱].

همچنین لایه نشانی نانو ذرات مغناطیسی با زئولیت NaA ، جذب انتخابی یونها را بطور موثر بهبود می‌بخشد. در دهه‌های گذشته، به زئولیت‌های اصلاح شده با اکسیدهای فلزی توجه بیشتری شده است تا به جاذب‌هایی با قدرت انتخابگری بالاتر و کارآمدی بیشتر برای انواع آلاینده‌ها دست یابند [۱۲].

مشکل اصلی استفاده از زئولیتها جداسازی آنها پس از فرآیند حذف آلاینده‌هاست. تهیه زئولیتهای اصلاح شده با خواص مغناطیسی می‌تواند ایده خوبی برای حل این مشکل باشد، درحالی که تمام ویژگیهای مفید زئولیتها حفظ می‌شود و به راحتی نیز می‌توان آن ها را از محیط آبی جدا کرد[۱۳]. اضافه کردن Fe_3O_4 به زئولیت NaA قابلیت مغناطیسی مناسب با پایداری خوبی به آن می‌دهد و از بازده جداسازی بالایی برخوردار است [۱۰]. با توجه به روش های ارائه شده در تحقیقات پیشین، راهکار های ارئه شده از حیث سادگی و بهینگی در سنتز مقرون بصرفه بنظر نمی رسیدند که در این تجربه سعی شده است تا با برداشتن دشواری های کار به روشی ساده و کارا برای سنتز جاذبی با عملکرد بالا دست یافته شود.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این آزمایش به شرح زیر می باشد:

ترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) (Merck %98) ؛ ترا متیل آمونیوم هیدروکسید (TMAOH) (Merck %25) ؛آلومینیوم ایزوپروپوکساید (Merck %98)؛ سدیم هیدروکسید (Merck %98) اتانول (Merck %96)؛ نمک آهن سه بار مثبت شش آبه ($FeCl_3.6H_2O$) (Merck %97)؛ نمک آهن دو بار مثبت چهار آبه ($FeCl_2,4H_2O$) (Merck %96) و آب دیونیزه ۴ بار تقطیر

الف. سنتز نانو زئولیت LTA

نسبت مولی واکنش دهنده ها در سنتز زئولیت به صورت زیر در نظر گرفته شد:

0.86 NaOH : 5 TMAOH : 3.4 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 370 H_2O : 19.6 EtOH

علیرغم روش‌های تجربه شده با توجه به مشاهدات ما در آزمایش و اینکه از اختلاط TEOS و اتانول، سل-ژل تشکیل

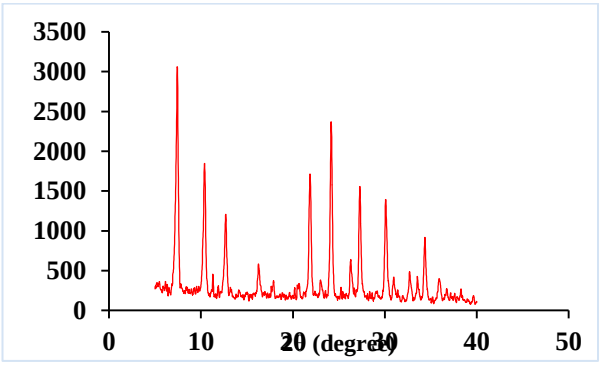
شده و محلول سیلیکاتی به صورت ژل جامد در می آید پیشنهاد ما برای سنتز نانو زئولیت LTA بدین ترتیب است: قرص‌های NaOH و حدود نصف مقدار TMAOH تحت هم زدن مغناطیسی در آب حل شدند، سپس آلومینیوم ایزو پروپوکساید به آن اضافه گردید. محلول تا شفاف شدن کامل هم زده شد و سپس اتانول و باقیمانده TMAOH به آن اضافه شد و TEOS به تدریج و بصورت قطره قطره به آن اضافه گردید ، کریستالیزاسیون زئولیت به روش هیدروترمال تحت رفلاکس به مدت ۵۰ ساعت با دمای 98°C قرار گرفت. محلول حاصل که محلولی شیری رنگ است، بوسیله سانتریفیوژ جداسازی و پس از آن بوسیله حل شدن مجدد در آب دیونیزه و دیسپرس کردن توسط حمام اولتراسونیک شستشو گردید. عمل سانتریفیوژ و اولتراسونیک تا رسیدن به pH نزدیک به ۷ تکرار گردید. پودر حاصل به مدت یک شبانه روز در دمای 70°C در آون خشک گردید و سپس به مدت ۴ ساعت در کوره با دمای 500°C و با نرخ گرمایش و سرمایش 1°C/min کلسینه گردید.

ب. لایه نشانی مغناطیسی:

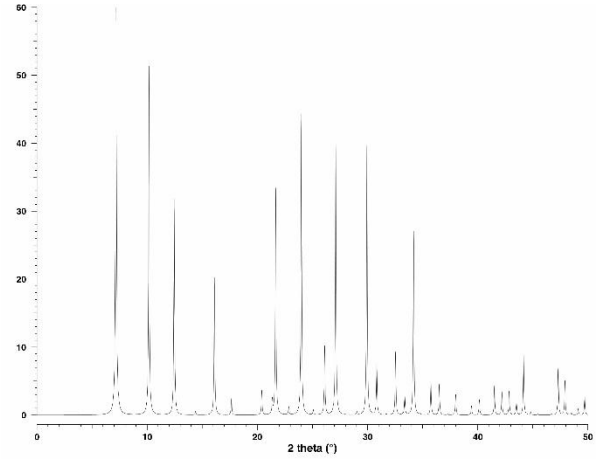
مقدار ۲ گرم زئولیت در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شده و بوسیله حمام اولتراسونیک دیسپرس گردید و تشکیل سوسپانسیون داد. با اضافه کردن محلول نیم مولار سود به سوسپانسیون فوق، pH سوسپانسیون را به حدود ۱۳ می‌رسانیم. محلول نمک‌های آهن به نسبت مولی ۲ به ۱ : (Fe^{2+} 0.114M Fe^{3+}:0.228M) تهیه گردید و تا شفاف شدن کامل محلول هم زده شد و همزمان تا دمای 60°C گرما داده شد. محلول نمک‌های آهن بصورت قطره قطره به سوسپانسیون زئولیت اضافه گردید و همزمان تا انتهای اختلاط کامل دو محلول pH محیط واکنش با اضافه کردن محلول سود 0.5M روی عدد ۱۱ ثابت نگه داشته شد. در انتها محلولی کاملا سیاه رنگ به دست می‌آید که نشان‌دهنده تشکیل فاز Fe_3O_4 بر روی ساختار زئولیت می‌باشد. ترکیب حاصل به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی از محیط واکنش جدا سازی گردید و تا رسیدن به pH حدود ۷ با آب دیونیزه شستشو داده شد و سپس به مدت یک شبانه روز در دمای 70°C در آون خشک گردید.

نتایج و بحث

از مقایسه‌ی الگوی پراش اشعه X نانوزئولیت LTA سنتز شده (شکل.۱) با الگوی پراش شبیه سازی شده پراش اشعه X نانو زئولیت LTA (شکل.۲) بطور واضح مشخص است که نمودارها کاملا بر یکدیگر منطبق می باشند. پیک های مشخصه برای زئولیت LTA در θ۲ که برابر °۷.۱۸ ، °۱۰.۱۷ و °۱۲.۴۶ می باشد به خوبی قابل مشاهده است[۱۴].



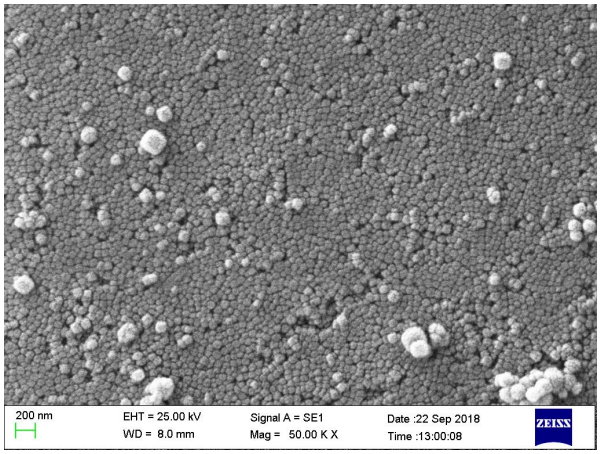
شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نانوزئولیت LTA سنتز شده



شکل ۲- الگوی شبیه سازی شده پراش اشعه X نانوزئولیت LTA

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات در شکل.۳ به خوبی بیانگر تشکیل اندازه ذرات در کران کمتر از ۱۰۰ نانومتر و

در بازه ۲۰ تا ۷۰ نانومتر است که کارایی روش را در سنتز نانومقیاس تائید می کند.

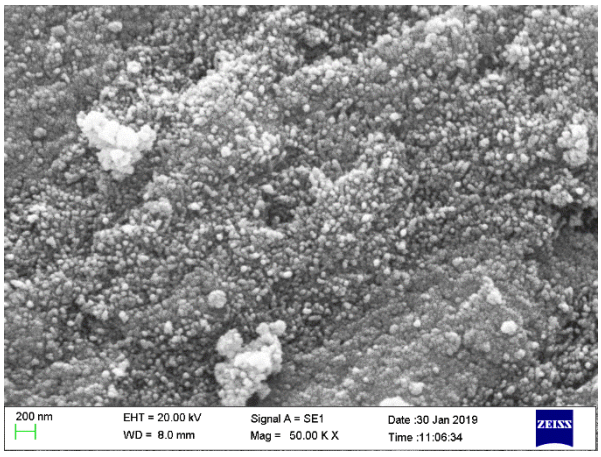


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات زئولیت LTA

در شکل ۴ جداسازی کامل نانوذرات سنتز شده بوسیله میدان مغناطیسی خارجی به خوبی مشاهده می‌شود و در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات LTA لایه نشانی شده با Fe_3O_4 (شکل ۵) حفظ نانومقیاس بودن ذرات پس از لایه نشانی ملاحظه می گردد.



شکل ٤- جداسازی نانوذرات با میدان مغناطیسی خارجی



شکل ٥- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات زئولیت LTA مغناطیسی شده

نتیجه‌گیری

ذرات نانومقیاس زئولیت LTA بصورت موفقیت آمیز به روش هیدروترمال سنتز و در دمای محیط و تحت اتمسفر هوا، لایه‌نشانی مغناطیسی گردید. الگوی پراش اشعه X تشکیل فاز زئولیت LTA با خلوص بالا را تائید کرد و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی موید اندازه ۲۰ تا ۷۰ نانومتری ذرات، مورفولوژی یکنواخت و توزیع اندازه یکدست آنها می‌باشد.

تقدیر و تشکر

در اینجا از دوست و همراه همیشگی‌ام خانم مونا زینلی که در تمام مراحل زندگی در کنار من بوده و هست و همچنین مهندس عبدالله ضرغام پور که در نگارش این مقاله بنده را کمک‌های شایان ذکری نمودند، مراتب امتنان و سپاس را دارم.

منابع

[1] Lofrano, G.; Libralato, G.; Brown, J., Nanotechnologies for Environmental Remediation: Applications and Implications, Springer, New York, **2017.**

[2] Arbabi, M.; Hemati, S.; Amiri, M., Removal of lead ions from industrial wastewater: A review of Removal

ammonium by zeolite NaA, Journal of Colloid and Interface Science, **2013**; 390: 204–210

[11] Zhang, X.; Tong, D.; Jia, W.; Tang, D.; Li, X., Studies on room-temperature synthesis of zeolite NaA, Materials Research Bulletin, **2014;** 52: 96–102

[12] Shakur, H.R.; Rezaee Ebrahim Saraee, KH.; Abdi, M.R.; Azimi, G., Selective removal of uranium ions from contaminated water susing modified-X nanozeolite, Applied Radiation and Isotopes , **2016**; 118: 43–55.

[13] Liu, H.; Peng, S.; Shu, L.; Chen, T.; Bao, T.; Frost, R.L., Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu^{2+}, Pb^{2+}, Chemosphere, **2013**; 91: 1539–1546

[14] Treacy, M.M.J.; Higgins, J.B., Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, Amsterdam (**2001**)

methods, International Journal of Epidemiologic Research, **2015**; 2(2): 105-109

[3] Raut, P.A.; Chahande, A.; Moharkar, Y., Various techniques for the removal of Chromium and lead from Waste water:Review, International Journal of Emerging Trends in Engineering and Basic Sciences (IJEEBS), **2015**; 2(2): 64-67

[4] Fayazi, M.; Taher, M.A.; Afzali, D.; Mostafavi, A.; Ghanei-Motlagh, M., Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead (II) ions, Materials Science and Engineering C, **2016**; 60: 365–373.

[5] Krawczyk, M.; Jeszka-Skowron, M., Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples, Microchemical Journal, **2016**; 126: 296–301

[6] Tokalıog˘lu, S.; Yavuz, E.; Demir, S.; Patat, S., Zirconium-based highly porous metal-organic framework (MOF-545) as an efficient adsorbent for vortex assisted-solid phase extraction of lead from cereal, beverage and water samples, Food Chemistry, **2017**; 237: 707–715

[7] Khodadadi, M.; Ansaritabar, M.; Malekpour, A., Removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solutions by NaA zeolite coated magnetic nanoparticles and optimization of method using experimental design, Microporous and Mesoporous Materials, 10.1016/j.micromeso.**2017**.04.032.

[8] Babel, S.; Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, Journal of Hazardous Materials, **2003**; B97: 219–243

[9] Nibou, D.; Khemaissia, S.; Amokrane, S.; Barkat, M.; Chegrouche, S.; Mellah, A., Removal of UO22+ onto synthetic NaA zeolite: Characterization, equilibrium and kinetic studies, Chemical Engineering Journal, **2011**; 172: 296– 305

[10] Liu, H.; Peng, S.; Shu, L.; Chen, T.; Bao, T.; Frost, R.L., Effect of Fe_3O_4 addition on removal of

Modifying and improving synthesis methods of Magnetic LTA Zeolite Nano particles

Seyed Alireza Hosseini Lavasani[a], **Narjes Keramati**[b]*, **Rezvan Torkaman**[a]

[a] *Nano technology college, New science & technology department, Semnan university; Semnan, Iran*

[b] *Materials & nuclear fuel research school, Nuclear science & technology research institute, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this research nano LTA zeolite was synthesized with hydrothermal method and its magnetic coating carried out simply, efficient and successfully. For this purposes several equipment like, circulator, centrifuge, mechanical and magnetic stirrers, ultrasonic baths, and also for characterization XRD and SEM techniques were used. High-purity nanoparticles were synthesized in the range of 20 to 70 nm. Among the benefits of this method synthesis in atmospheric conditions without oxygenation of the reactor environment and without vacuum, using the pH control technique and maintaining the ionic balance of the reaction environment, can be named.

Keywords: Zeolite LTA; Nano particles; Hydrothermal synthesis; Magnetic coating

* narjeskeramati@semnan.ac.ir

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

حذف آنیلین از محلول آبی با فرایند فوتوکاتالیستی تحت تشعشع نور مرئی توسط اکسیدروی اصلاح شده با نیتروژن و گوگرد

افسانه نیکو، پروانه نخستین پناهی*، محمدحسین رسولی‌فرد

دانشگاه زنجان- دانشکده علوم- گروه شیمی

چکیده

برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی در نور مرئی، اکسید روی با نیتروژن و گوگرد اصلاح شده و فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی اصلاح‌شده ($ZnO_{2-x}N_x$ و $ZnO_{2-x}S_x$) در فرایند حذف آلاینده آنیلین تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اکسیدهای روی اصلاح شده فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به اکسید روی دارند. در ادامه تاثیر دمای سنتز $ZnO_{2-x}S_x$ نیز بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی بررسی شده و مشخص شد که $ZnO_{2-x}S_x$ سنتز شده در دمای ۵۰۰ بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارا است.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست، اکسید روی اصلاح‌شده، آنیلین، نیتروژن، گوگرد*

مقدمه

آنیلین پیش ماده‌ای پرمصرف در ساخت مواد شیمیایی لاستیکی، پلی‌یورتان، آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، مواد منفجره و مواد دارویی است. آنیلین با فرمول شیمیایی $C_6H_5NH_2$ مایع بی-رنگ است و دارای سمیت بالایی است که به سرعت از طریق پوست جذب شده و درصورتی که بلعیده یا بخار آن تنفس شود به طور بالقوه کشنده است[۱]. فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی یکی از روش‌های موثر در حذف آلاینده‌ها می باشد. طی فرآیند فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور و در حضور کاتالیست‌های نیمه‌رسانا مانند تیتانیوم دی‌اکسید و اکسید روی به دی‌اکسیدکربن و آب و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می-شوند[۲]. فوتوکاتالیست‌های تیتانیوم دی‌اکسید و اکسید روی به دلیل دارا بودن شکافت انرژی بالا فقط در ناحیه فرابنفش که تنها ۴٪ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال هستند. بنابراین سعی می شود که با اصلاح کردن فوتوکاتالیست‌ها با فلزات و نافلزات مختلف، شکاف انرژی آنها را کاهش داده و در ناحیه مرئی نیز از خود فعالیت نشان دهند[۳]. بنابراین در مقاله حاضر تلاش شده است که اکسید روی اصلاح‌شده با نیتروژن و گوگرد سنتز

* نویسنده مسئول: panahi@znu.ac.ir

شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها جهت حذف آنیلین تحت تشعشع نور مرئی بررسی شده است.

بخش تجربی

اصلاح اکسید روی با نیتروژن

اکسید روی و اوره (پیش‌ماده نیتروژن) با نسبت‌های مختلف با یکدیگر مخلوط شده و پودر یکنواخت حاصل شده در کوره با دمای ۴۰۰ □ به مدت سه ساعت قرار داده شد. در حین حرارت اوره تجزیه شده و آمونیاک آزاد می‌شود. آمونیاک وارد ساختار اکسید روی شده و درنتیجه نیتروژن در اکسید روی دوپه می‌شود (نیتروژن به‌جای تعدادی از اتم های اکسیژن در اکسیدروی قرار می‌گیرد). سپس پودر حاصل با آب مقطر شستشو داده شده و در دمای ۸۰ □ به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید[۴]. نمونه‌های تهیه شده بصورت $ZnO_{2-x}N_x$(a:b) نشان داده می‌شوند که a و b به ترتیب نسبت اکسیدروی و اوره را در مخلوط اکسید روی و اوره نشان می‌دهند.

اصلاح اکسید روی با گوگرد

اکسید روی و تیواوره (پیش‌ماده گوگرد) با نسبت‌های مختلف به ۳۰ میلی لیترآب مقطر اضافه شده و به مدت دو ساعت در دمای محیط همزده شد تا کاملا در یکدیگر پخش شوند. سپس دما تا ۸۰ □ افزایش یافت تا همه آب بخار شود. خمیر حاصل در دمای ۹۵ □ به مدت ۱۴ساعت در آون قرار داده شد تا خشک شود. در مرحله بعد پودر به‌دست آمده در دمای بالا (... و ۵۰۰ □ ,۴۰۰ ,۳۰۰) به مدت ۳ ساعت داخل کوره قرار داده شد. دمای بالا باعث تجزیه تیواوره و آزاد شدن گوگرد شده و گوگرد آزاد شده وارد ساختار اکسید روی می‌شود. درمرحله آخر پودر حاصل با آب مقطر شستشو داده شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ □ خشک گردید[۵]. نمونه‌های تهیه شده بصورت $ZnO_{2-x}S_x$(a:b) نشان داده می‌شوند که a و b به ترتیب نسبت اکسیدروی و تیواوره را در مخلوط اکسید روی و تیواوره نشان می‌دهند.

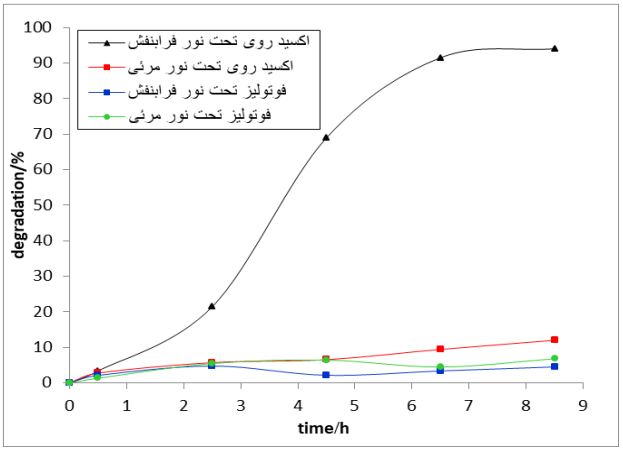
بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی و اکسیدهای روی اصلاح-شده با نیتروژن و گوگرد در فرآیند حذف آلاینده آنیلین تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مقدار مورد نیاز از فوتوکاتالیست (۵۰۰ ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آنیلین (۱۵ ppm) منتقل شده و در حالتی که لامپ خاموش است به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا تعادل جذب- واجذب حاصل شود. سپس لامپ نور مرئی (لامپ نور مرئی کم‌مصرف ۳۲ وات) روشن شد تا واکنش‌های فوتوکاتالیستی شروع شوند. در ادامه در زمان‌های مختلف از ظرف واکنش نمونه برداری کرده و مقدار جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج مشخص اندازه‌گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه‌ی بیر-لامبرت و مقدار جذب اندازه گیری شده، غلظت باقیمانده آلاینده آنیلین محاسبه گردیده و درصد حذف محاسبه شد.

نتایج و بحث

فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی

عملکرد فوتوکاتالیستی اکسید روی جهت حذف آنیلین تحت تشعشع نور مرئی و فرابنفش و همچنین فوتولیز آنیلین در شکل ۱ نشان داده می‌شود.

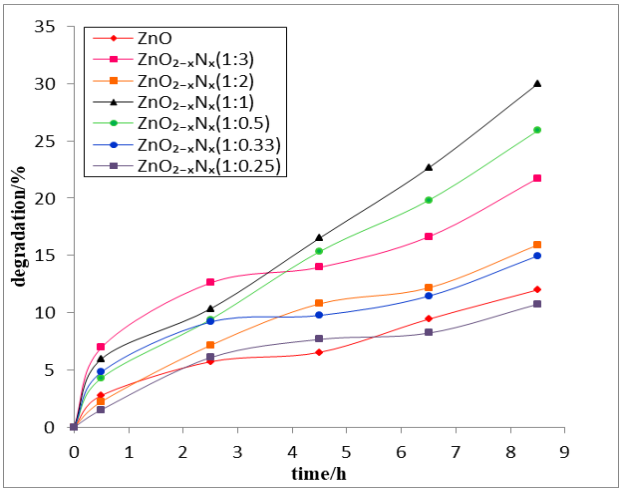


شکل۱- درصد تخریب آنیلین توسط اکسید روی تحت تشعشع نورفرابنفش و مرئی و بدون اکسید روی (فرایند فوتولیز) (غلظت آنیلین : ۱۵ppm و مقدار فوتوکاتالیست : ۵۰۰ppm)

مطابق با شکل ۱ زمانی که محلول آنیلین بدون حضور فوتوکاتالیست تحت تابش نور فرابنفش و مرئی قرار می گیرد، حذف آنیلین کمتر از ۸٪ است که این حذف مربوط به فوتولیز مستقیم محلول آنیلین توسط نور فرابنفش و مرئی می باشد. درصد حذف پایین با فوتولیز نشانگر این است که ساختار آنیلین بسیار پایدار بوده و برای حذف آلاینده آنیلین حضور همزمان فوتوکاتالیست و تابش نور الزامی است. در حضور اکسید روی (فرایند فوتوکاتالیست) درصد حذف آنیلین به‌ترتیب به ۹۴ و ۱۲٪ در نور فرابنفش و مرئی رسید.

فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی اصلاح‌شده

آنالیز EDX (Energy Dispersive X-ray) از اکسیدهای روی اصلاح‌شده انجام گرفته و این آنالیز حضور گوگرد در اکسیدروی اصلاح‌شده با گوگرد و حضور نیتروژن در اکسیدروی اصلاح‌شده با نیتروژن را تایید کرد. فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی اصلاح‌شده با مقادیر متفاوت نیتروژن، در حذف آنیلین در شکل ۲ نشان داده می‌شود.

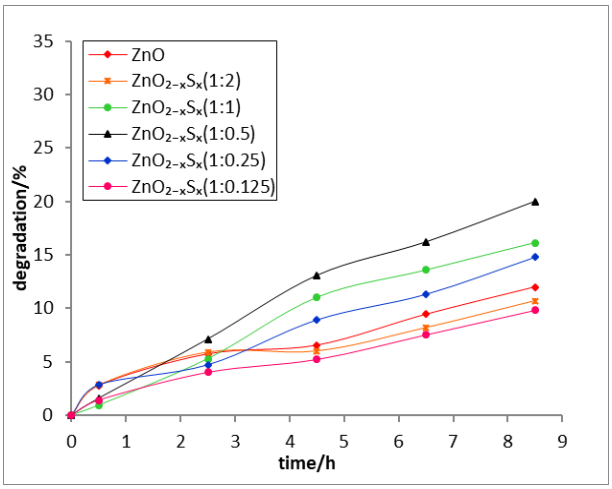


شکل۲- درصد تخریب آنیلین تحت تشعشع نور مرئی توسط اکسید روی اصلاح‌شده با مقادیر متفاوت نیتروژن (غلظت آنیلین : ppm ۱۵ و مقدار فوتوکاتالیست : ppm۵۰۰)

نتایج نشان می دهد که در اثر جایگزین شدن نیتروژن به‌جای تعدادی از اکسیژن، فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی در نور مرئی افزایش می یابد و فوتوکاتالیست $ZnO_{2-x}N_x(1:1)$ بیشترین خصلت فوتوکاتالیستی و درنتیجه بالاترین درصد حذف آنیلین (۳۰٪) را از خود نشان داد. در اثر وارد شدن نیتروژن به شبکه اکسید روی، نیتروژن نیز اوربیتال های 2p خود را در لایه ظرفیت شرکت داده و به دلیل اینکه اوربیتال های 2p نیتروژن بالاتر از اوربیتال‌های 2p اکسیژن قرار دارند، لایه ظرفیت عریض‌تر شده و درنتیجه شکاف انرژی کاهش می‌یابد.

آنالیز DRS (Diffuse Reflection Spectroscopy) کاهش شکاف انرژی اکسیدروی اصلاح‌شده با نیتروژن را تایید کرد.کاهش شکاف انرژی باعث سهولت انتقال الکترون‌ها از لایه ظرفیت به لایه هادی در اثر تشعشع نور شده و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش بیشتر مقدار دوپه نیتروژن، نقص‌های بلوری ایجاد شده به عنوان مراکز ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره عمل کرده و درنتیجه خصلت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد[۴].

فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی اصلاح شده با مقادیر متفاوت گوگرد نیز در شکل ۳ نشان داده می‌شود.

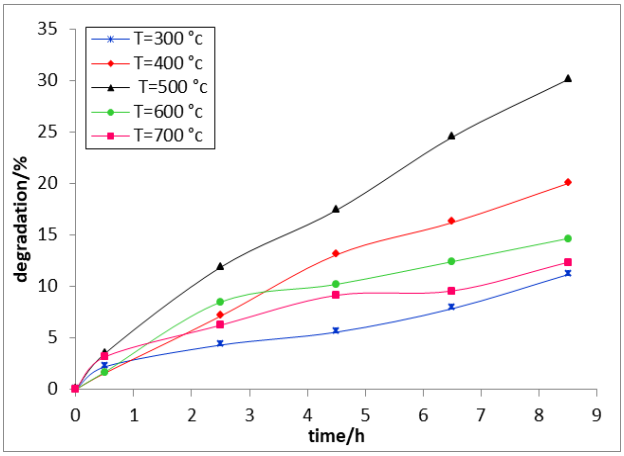


شکل۳- درصد تخریب آنیلین تحت تشعشع نور مرئی توسط اکسید روی اصلاح شده با گوگرد در دمای ۴۰۰ (غلظت آنیلین : ppm۱۵ و مقدار فوتوکاتالیست : ppm۵۰۰)

مطابق با شکل ۳ مشاهده می‌شود که در اثر دوپه گوگرد نیز فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی در نور مرئی افزایش می‌یابد

و فوتوکاتالیست $ZnO_{2-x}S_x$(1:0.5) بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و درنتیجه بالاترین درصد حذف آنیلین (۲۰٪) را از خود نشان داد. در اثر اصلاح اکسید روی توسط گوگرد نیز شکاف انرژی باریک شده و فعالیت فوتوکاتالیسیتی افزایش می-یابد[۵]. اما مقدار بیشتر گوگرد باعث نقص بلوری در اکسید روی شده و درنتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

شکل ۴ تاثیر دمای سنتز را در سنتز اکسید روی اصلاح شده با گوگرد نشان می‌دهد.



شکل٤- درصد تخریب آنیلین تحت تشعشع نور مرئی توسط $ZnO_{2-x}S_x$(1:0.5) سنتز شده در دماهای متفاوت (غلظت آنیلین : ۱۵ppm و مقدار فوتوکاتالیست : ۵۰۰ppm)

مطابق با شکل ۴ $ZnO_{2-x}S_x$(1:0.5) که در دمای ۵۰۰ سنتز شده است، بالاترین درصد حذف آنیلین (۳۱٪) را از خود نشان داد.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی اکسید روی با نیتروژن و گوگرد اصلاح شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها جهت حذف آنیلین تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فوتوکاتالیست $ZnO_{2-x}N_x$(1:1) با ۳۰٪ حذف آنیلین و همچنین فوتوکاتالیست $ZnO_{2-x}S_x$(1:0.5) سنتز شده در دمای ۵۰۰ با ۳۱٪ حذف آنیلین، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را در نور مرئی از خود نشان دادند.

تقدیر و تشکر

مؤلفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به‌خاطر حمایت مالی این پروژه تشکر می‌کنند.

منابع

[1] Zabihi-Mobarakeh, H.; Nezamzadeh-Ejhieh, A.; Application of supported TiO2 onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2, 4-dinitroaniline aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2015** Jun 25;26:315-21.

[2] Chulska, A.; Morawski, W.; Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B.* **2002**, 36: 45-51.

[3] Hu, J.; Ma, a. J.; Wang, L.; Huang, H.; Synthesis and photocatalytic properties of LaMnO3–grapheme nanocomposites, *J. Alloys Compd*. **2014**, 583: 539–545.

[4] Reddy, J.R.; Kurra, S.; Guje, R.; et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on nitrogen doped layered perovskites, CsM2Nb3O10 (M= Ba and Sr), *Ceramics International*, **2015**. 41(2), 2869-2875.

[5] Xia, H.; Zhuang, H.; Xiao D.; Zhang, T.; Photocatalytic activity of La3+/S/TiO2 photocatalyst under visible light, *Journal of Alloys and Compounds*. **2008** Oct 6;465(1-2):328-32.

Removal of Aniline from the aqueous solution with photocatalytic process under the visible light radiation by Zinc oxide modified with nitrogen and sulfur

Afsane Nikoo, Parvaneh Nakhostin Panahi*, Mohammad Hosein Rasouli Fard

Department of Chemistry, Factually of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract*:*

The ZnO was modified with nitrogen and sulfur for increasing ZnO photocatalytic activity in visible light. The photocatalytic activity of modified Zinc oxides ($ZnO_{2-x}N_x$ and $ZnO_{2-x}S_x$) was investigated for removing aniline under visible light radiation. The results showed that modified ZnO has higher photocatalytic activity than ZnO. Further, the effect of $ZnO_{2-x}S_x$ synthesis temperature was also investigated and it was found that $ZnO_{2-x}S_x$ synthesized at 500℃ has the most photocatalytic activity.

Keywords: Photocatalyst; Zinc oxides modified; Aniline; Nitrogen; Sulfur

*Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

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

سنتز سولفیدهای فلزی و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آن‌ها برای حذف ماده رنگزای کنگورد تحت تشعشع نور مرئی

فایزه پیروی، پروانه نخستین پناهی*، افسانه نیکو

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

چکیده

دراین مقاله ابتدا سولفیدهای مس، روی، کادمیم و نیکل به روش هیدروترمال سنتز شده و سپس فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها در حذف آلاینده رنگزای کنگورد تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که سولفیدهای روی و نیکل هیچ فعالیت فوتوکاتالیستی در نور مرئی ندارند اما سولفیدهای کادمیم و مس دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی در نور مرئی هستند. در ادامه تاثیر نوع پیش ماده گوگرد بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی بررسی شده و مطابق با نتایج سولفید مس سنتز شده با پیش ماده گوگرد تیواستامید، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. حذف آلاینده کنگورد با این سولفید مس به ٪۹۸/۵ تحت تشعشع نور مرئی رسید.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست، سولفید فلز، هیدروترمال، کنگورد*

مقدمه

پساب‌های حاصل از صنایع نساجی، تولید کاغذ، مواد غذایی، دارویی و بهداشتی حاوی آلاینده‌های آلی رنگزا هستند که برای محیط‌زیست و سلامت عمومی خطرناک می‌باشند[۱]. فرآیند فوتوکاتالیستی یک تکنولوژی و روش جدید برای حذف آلودگی‌های زیستی است که طی این فرایند، مواد آلاینده در اثر تابش نور و حضور فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا مانند تیتانیم دی اکسید تخریب شده و به دی اکسید کربن، آب و مواد بی‌خطر تبدیل می‌شوند[۲]. تیتانیم دی اکسید معروف ترین فوتوکاتالیست است که به دلیل پایداری شیمیایی، سازگاری با محیط‌زیست و فعالیت فوتوکاتالیستی بالا به طور وسیعی در حذف انواع آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. ولی از طرف دیگر تیتانیم دی اکسید به دلیل دارا بودن شکاف انرژی بالا فقط در ناحیه فرابنفش که تنها ٪۴ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال است. بنابراین لازم است از فوتوکاتالیست هایی که در محدوده نور مرئی فعال می‌باشند، استفاده نمود[۳]. تحقیقات نشان داده است که برخی از سولفیدهای فلزی بخاطر داشتن شکاف انرژی پایین، فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی

* نویسنده مسئول: panahi@znu.ac.ir

هستند[۴]. بنابراین در مقاله حاضر ابتدا یکسری سولفیدهای فلزی با روش هیدروترمال سنتز شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها در حذف ماده رنگزای کنگورد تحت تشعشع نور مرئی بررسی خواهد شد. در ادامه تاثیر نوع پیش‌ماده گوگرد نیز بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

بخش تجربی

سنتز سولفیدهای فلزی

تمام مواد اولیه برای سنتز سولفیدهای فلزی با خلوص بالا از شرکت مرک خریداری شد و سولفیدهای فلزی با روش هیدروترمال سنتز شدند. در این روش از استات کادمیم و استات مس، استات‌روی و نیترات نیکل به عنوان پیش ماده فلز و از تیواستامید، تیواوره و سولفید سدیم نیز به عنوان پیش ماده گوگرد استفاده شد. ابتدا مقدار معینی از پیش ماده فلز به آب مقطر اضافه شده و روی استیرر همزده شد تا به طور کامل حل شود. سپس پیش ماده گوگرد نیز اضافه شده و بعد از تشکیل رسوب سولفید فلز، روی استیرر برای مدت مشخصی هم‌زده شد. در مرحله‌ی بعد رسوب حاصل به اتوکلاو منتقل شده و اتوکلاو برای مدت مشخصی در آون تحت دمای بالا قرار داده شد تا واکنش کامل شود. در نهایت رسوب حاصل توسط دستگاه سانتریفوژ جدا شده و در دمای ۶۰ °C در آون خشک شد[۵].

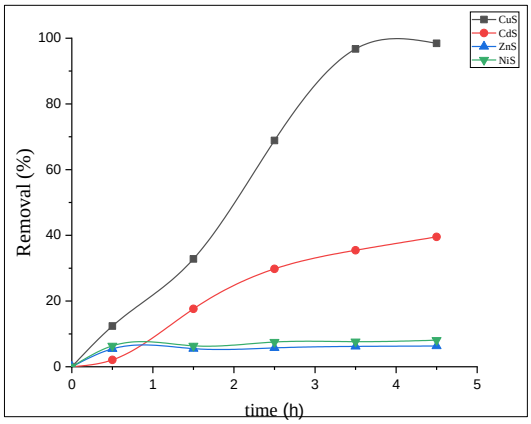
بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی سولفیدهای فلز سنتز شده در فرایند حذف آلاینده رنگی کنگورد تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مقدار مورد نیاز از سولفید فلز (۵۰ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کنگورد (۲۰ppm) منتقل شده و در تاریکی به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا تعادل جذب- واجذب حاصل شود. سپس لامپ نور مرئی (لامپ نور مرئی کم‌مصرف ۳۲ وات) روشن شد تا واکنش‌های فوتوکاتالیستی شروع شوند. در ادامه در زمان‌های مختلف از ظرف واکنش نمونه برداری کرده و مقدار جذب محلول به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج مشخص اندازه‌گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه‌ی بیر- لامبرت و مقدار جذب اندازه‌گیری شده، درصد حذف آلاینده کنگورد محاسبه گردید.

نتایج و بحث

فعالیت فوتوکاتالیستی سولفیدهای فلزی

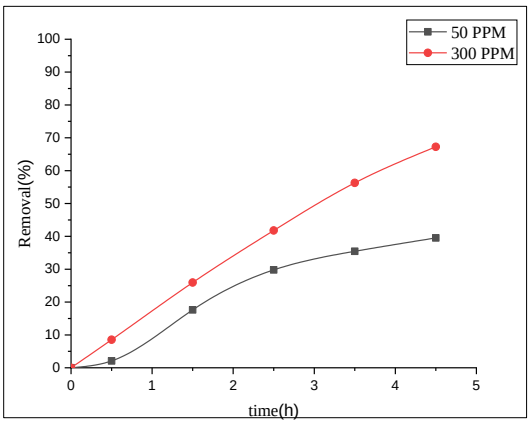
عملکرد سولفیدهای فلزی سنتز شده جهت حذف آلاینده رنگی کنگورد تحت تشعشع نور مرئی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- درصد حذف فوتوکاتالیستی آلاینده کنگورد تحت تشعشع نور مرئی توسط سولفیدهای روی، نیکل، کادمیم و مس (غلظت کنگورد : ۲۰ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰ ppm)

ملاحظه می‌شود که سولفیدهای روی و نیکل در نور مرئی فعالیت فوتوکاتالیستی ندارند اما سولفید کادمیم توانست ٪۳۰ و سولفید مس نیز ٪۹۸/۵ از آلاینده کنگورد را تحت تشعشع نور مرئی حذف کند.

سپس فرایند حذف آلاینده کنگورد با مقدار بیشتر فوتوکاتالیست سولفید کادمیم نیز تست شد که نتایج درشکل ۲ نشان داده می‌شود.

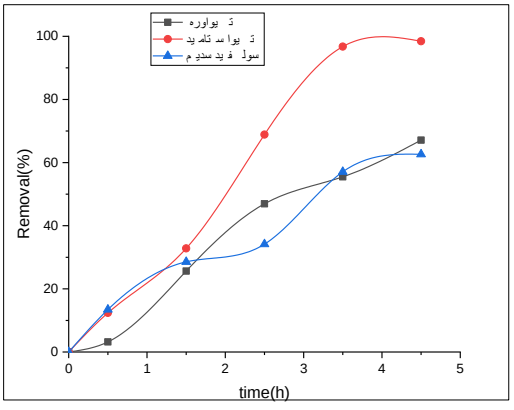


شکل ۲- درصد حذف فوتوکاتالیستی آلاینده کنگورد تحت تشعشع نور مرئی توسط سولفید کادمیم با مقادیر متفاوت (غلظت کنگورد: ۲۰ ppm)

مطابق با شکل ۲ با بیشتر شدن مقدار فوتوکاتالیست سولفید کادمیم ، درصد حذف آلاینده کنگورد افزایش می‌یابد.

فعالیت فوتوکاتالیستی سولفید مس با پیش ماده‌های متفاوت گوگرد

در مرحله بعد تاثیر نوع پیش ماده گوگرد (سولفید سدیم، تیواوره و تیواستامید) بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی مس سولفید (فوتوکاتالیست بهینه) بررسی شده و نتایج در شکل ۳ نشان داده می‌شود.



شکل ۳- درصد حذف فوتوکاتالیستی آلاینده کنگورد تحت تشعشع نور مرئی توسط سولفید مس با پیش ماده‌های متفاوت گوگرد (غلظت کنگورد: ۲۰ ppm مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰ppm)

مطابق با شکل ۳ درصد حذف آلاینده‌ی کنگورد توسط سولفید مس سنتز شده با تیواستامید ٪۹۸/۵، تیواوره ٪۶۷ و سولفید سدیم ٪۶۳ بدست آمد. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که نوع پیش ماده گوگرد، فاکتور تاثیرگذاری بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی می‌باشد و پیش ماده تیواستامید به خاطر اسیدی کردن محیط سنتز، باعث بیشتر شدن فعالیت فوتوکاتالیستی سولفید مس سنتز شده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی سولفید های مس، روی، نیکل و کادمیم به روش هیدروترمال سنتز شده و در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی آلاینده کنگورد تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که سولفید مس بیش‌ترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارا بوده و حذف آلاینده کنگورد با این فوتوکاتالیست به ٪۹۸/۵ رسید. همچنین نتایج نشان داد که نوع پیش ماده گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سولفید سدیم) فاکتور تاثیرگذاری در میزان فعالیت فوتوکاتالیستی سولفید فلز سنتز شده می‌باشد.

تقدیر و تشکر

مؤلفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به‌خاطر حمایت مالی این پروژه تشکر می‌کنند.

منابع

[1] Gupta VK, Jain R, Nayak A, Agarwal S, Shrivastava M. Removal of the hazardous dye—tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. Materials Science and Engineering: C. 2011 Jul 20;31(5):1062-7.

[2] Chang CJ, Wei YH, Kuo WS. Free-standing CuS–ZnS decorated carbon nanotube films as immobilized photocatalysts for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2018 May 23.

[3] Chang CJ, Wei YH, Kuo WS. Free-standing CuS–ZnS decorated carbon nanotube films as immobilized photocatalysts for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2018 May 23.

[4] Adhikari S, Sarkar D, Madras G. Hierarchical design of CuS architectures for visible light photocatalysis of 4-chlorophenol. ACS Omega. 2017 Jul 1;2(7):4009-21.

[5] Liang Q, Jin J, Zhang M, Liu C, Xu S, Yao C, Li Z. Construction of mesoporous carbon nitride/binary metal sulfide heterojunction photocatalysts for enhanced degradation of pollution under visible light. Applied Catalysis B: Environmental. 2017 Dec 5;218:545-54.

[6] Kapinus EI, Viktorova TI, Khalyavka TA. Photocatalytic activity of nanoparticles of metal sulfides in the degradation of organic dyes. Theoretical and Experimental Chemistry. 2006 Sep 1;42(5):282-6.

[7] Vaiano V, Sacco O, Sannino D, Ciambelli P. Process intensification in the removal of organic pollutants from wastewater using innovative photocatalysts obtained coupling Zinc Sulfide based phosphors with nitrogen doped semiconductors. Journal of Cleaner Production. 2015 Aug 1;100:208-11.

[8] Fang Y, Zhu SR, Wu MK, Zhao WN, Han L. MOF-derived In2S3 nanorods for photocatalytic removal of dye and antibiotics. Journal of Solid State Chemistry. 2018 Oct 1;266:205-9.

Synthesis of Metal Sulfides and their photocatalytic properties for the removal of Congo red Dye under irradiation of visible light

Faezeh peyrovi, Parvaneh Nokhostin Panahi*, Afsaneh Nikoo

Department of chemistry, zanjan, university of zanjan

Abstract*:*

In this paper, we synthesized CuS, ZnS, CdS and NiS by hydrothermal method. Then their photocatalytic activity was explored for degradation of congo red under visible light irradiation. The result showed that ZnS and NiS don't have photocatalytic activity under visible light irradiation but CdS and CuS are highly active under visible light irradiation. Further more type of sulfur precursor over photocatalytic activity was exploreded and according to results, the CuS synthesized by thioacetamide has the highest photocatalytic activity. The degradation of congo red pollutant by CuS reached to the 98.5% under the visible light irradiation.

.

Keywords: Photo catalyst; Metal sulfides;Hydrothermal; Congo red

*Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

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

حذف فلزات سنگین از محیط های آبی به کمک ساختارهای هسته–پوسته با فضای درونی خالی (یولک–شل)

علی مهدی نیا[*۱]، رامین نیرومند[۲]، علی جباری[۲]

۱- ایران ،تهران ،پژوهشگاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی.
۲- ایران ،تهران ،دانشگاه خواجخ نصیرالدین طوسی ،دانشکده شیمی

چکیده

در سال‌های اخیر، سنتز نانوذرات با اشکال و ویژگی‌های متنوع، به دلیل خواصی مختلف و منحصر به فردی که به دنبال آن می‌تواند حاصل شود، توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف به سمت خود جلب کرده است. از انواع این نانو ذرات که در خیلی از زمینه‌ها می‌توانند کاربرد داشته باشد، می‌توان به نانوذرات یولک-شل یا هسته-پوسته با فضای خالی اشاره کرد. به دلیل فضای خالی با بین هسته و پوشش خارجی، از این نانوذرات می‌توان در زمینه‌های مختلفی از جمله باطری‌ها، سنسورها و جداسازی استفاده کرد. در این تحقیق، نانوذرات مغناطیسی یولک-شل $Fe_3O_4@ppy$ با استفاده از حذف لایه سیلیکاتی(فدا شونده) از نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@ppy$، سنتز شدند. برای تشخیص حذف لایه‌ی فدا شونده از آزمون‌های شناسایی میکروسکوب الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR) استفاده شد. با بررسی‌های به عمل آمده ما بین نانوذره یولک-شل $Fe_3O_4@ppy$ و هسته-پوسته مربوطه و همچنین مقایسه این دو نانوذره در استخراج آلاینده‌های فلزی مس و سرب از آب دریا، مشخص شد که ایجاد فضای خالی در این نانوذرات می‌تواند باعث افزایش کارایی استخراج شود. تفاوت در برخی ویژگی‌های این دو نانوذره نیز مانند، قدرت مغناطیسی، مساحت سطح موثر و بار سطحی آنها به ترتیب با استفاده از آنالیزهای VSM، BET و پتانسیل زتا انجام گرفت. بعد از مراحل بهینه‌سازی برای فرآیند استخراج، میزان ۵ گرم جاذب، زمان ۱۵ دقیقه و $pH=۶$، به عنوان میزان جاذب، زمان و pH بهینه انتخاب شدند. همچنین برای مرحله‌ی واجذب از هیدروکلریک اسید ۱ مولار و حجم ۱ میلی‌لیتر به عنوان حلال واجذب و زمان ۵ دقیقه، استفاده شد. برای بررسی مقدار مس و سرب در آب دریا، محدوده‌ی خطی $۲ - ۲۵۰ \mu g L^{-1}$ برای مس و $۲/۶ - ۵۰۰ \mu g L^{-1}$ برای سرب، و همچنین حد تشخیص $۰/۵ \mu g L^{-1}$ برای مس و $۰/۸ \mu g L^{-1}$ برای سرب بدست آمد.

واژه های کلیدی: *ساختار هسته-پوسته، فلزات سنگین، آب دریا، مس، سرب، اکسید مغناطیسی آهن*

مقدمه

طراحی مناسب نانوذرات در کنار ویژگی‌های منحصر به فرد آنها به یکی از دغدغه‌های اصلی دانشمندان برای بهبود عملکرد این ذرات در زمینه‌های مختلف از جمله کاتالیز شیمیایی، کاتالیز نوری، حسگرها، فوتونیکس(علم فوتونها)، باتری‌های قابل شارژ، زیست پزشکی و جداسازی تبدیل شده است. در سال‌های

* نویسنده مسئول: mehdinia@inio.ac.ir

اخیر نانو ذرات به خاطر ویژگی‌های منحصر به فرد خود از جمله نسبت سطح به حجم بیشتر و قابلیت پذیرش گروه‌های عاملی بیشتر در مقایسه با مواد توده‌ای،توانسته‌اند از اهمیت به سزایی برخوردار شوند. با گذشت زمان، توسعه و تحقیقات در زمینه‌ی نانوذرات به سمت ایجاد نانو ذراتی با خواص آنیزوتروپی [۱]، نانو ذراتی با فضاهای خالی [۲]، هسته-پوسته [۳-۵]، یولک-شل [۶, ۷]، دو رُخی [۸]، نانوکامپوزیت‌ها [۹] و نانو ذرات دپ شده[۱۰]، سوق پیدا کرده است. نانو ذرات هسته-پوسته از سال ۱۹۹۰ به تدریج توجه‌های زیادی را به سمت خود جلب کردند. نانو ذرات فضا خالی هم به دلیل دارا بودن مساحت سطح زیاد و همچنین فضای خالی درونی، اهمیت زیادی پیدا کردند. یکی دیگر از انواع نانو ذرات، نانو ذرات یولک-شل می‌باشند. این نانوذرات در واقع ترکیبی از نانو ذرات هسته-پوسته و فضا خالی می‌باشند که در واقع ذره‌ای به عنوان هسته در داخل یک پوشش خالی قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات یولک-شل به عنوان جاذب مغناطیسی برای استخراج فلزات سنگین به دلیل بعضی برتری‌ها نسبت به نانوذرات هسته-پوسته رو به گسترش بوده است. وجود فضای خالی در این نانوذرات و همچنین وجود هسته‌ی مغناطیسی متحرک و بدون پوشش در این نوع نانوذره نه تنها باعث افزایش کارایی استخراج می‌شود بلکه قدرت مغناطیسی آن را نسبت به نوع هسته-پوسته خود بهبود می‌بخشد. مثال‌هایی که می‌توان در زمینه‌ی استخراج و جداسازی برای نانوذرات یولک-شل ذکر کرد، استخراج و جداسازی سرب به وسیله‌ی نانو ذرات یولک-شل $Fe_3O_4@Zr(OH)_x$ [۱۱] و استخراج جیوه به وسیله نانوذرات یولک-شل $Fe_3O_4@SnO_2$[۱۲] می‌باشد. در مثال‌های ذکر شده در بالا تفاوت ۳۰ الی ۴۰ درصدی در کارایی نانوذرات هسته-پوسته و یولک-شل مشاهده می‌شود و نشان از برتری نانوذرات یولک-شل در این زمینه دارد. در میان انواع پلی‌مر با گروه‌های عاملی متنوع، پلی‌پیرول با دارا بودن گروه عاملی موثر در جذب انواع مختلفی از فلزات در این زمینه سال‌هاست که مورد توجه محققان در این عرصه قرار گرفته است. همچنین استفاده از این پلیمر به دلیل خواص منحصر به فردی همچون هدایت الکتریکی و پایداری بالا در زمینه‌های مختلف همچون علم مواد، شیمی، فیزیک، جداسازی و پلیمر رو به گسترش می‌باشد.

بخش تجربی

سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هم رسوبی انجام شد. در این روش ۹/۴ گرم فریک کلرید و ۳/۵ گرم فروس کلرید به ۱۶۰ میلی‌لیتر آب اضافه شد. سپس بعد از ۵ دقیقه التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه با گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. با اتمام مرحله‌ی اکسیژن زدایی محلول مورد نظر تا رسیدن به دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و سپس به مقدار ۲۰ میلی‌لیتر آمونیاک ٪۲۵ به محلول در حال هم خوردن اضافه شد. هم زدن واکنش به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. سپس تا دمای اتاق سرد گردید. بعد از اتمام سنتز، نانوذرات مغناطیسی به وسیله‌ی یک آهن‌ربا از محلول مورد نظر خارج شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای C ۶۰ خشک گردیدند[۱۳].

سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$

در این مرحله‌ی برای ایجاد کردن لایه قربانی (SiO_2)، ۶۰۰ میلی‌گرم از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در ۱۶۰ میلی‌لیتر اتانول و ۴۰ میلی‌لیتر آب به وسیله‌ی التراسونیک پخش شد. سپس بعد گذشت ۱۵ دقیقه به مقدار۲/۱ میلی‌لیتر TEOS و ۱۵ میلی‌لیتر آمونیاک ٪۲۵ درصد به محلول اضافه شد. پوشش سیلیکاتی مورد نظر بعد گذشت ۱۲ ساعت هم خوردن بر روی هسته‌ی مغناطیسی قرار گرفت. سپس به مدت ۴ ساعت در دمای $70\ ^{\circ}C$ خشک گردید[۱۴].

سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@ppy$

برای قرار دادن پوشش خارجی بر روی پوشش سیلیکاتی و مهیا کردن شرایط مناسب برای برقراری پیوند بین سطح پوشش سیلیکاتی با پیرول که به عنوان پوشش خارجی درنظر گرفته شده است، ابتدا می‌بایست سطح این پوشش قربانی ، فعال شود.

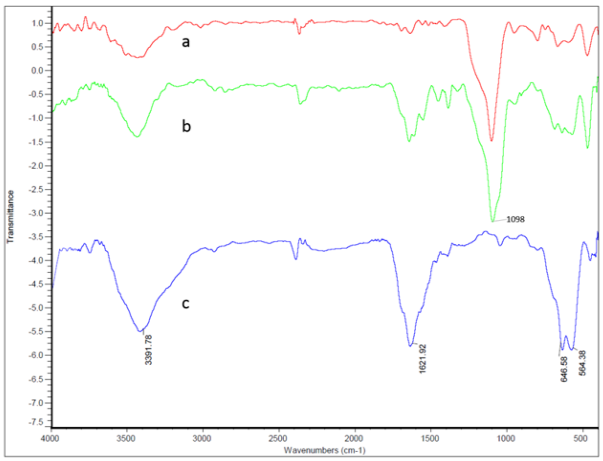
برای این منظور از PVP استفاده شد. ۱۰۰ میلی‌گرم از این سورفکتانت به همراه ۱۶۰ میلی‌گرم از نانوذره $Fe_3O_4@SiO_2$ به مدت ۱ ساعت در ۸۰ میلی‌لیتر اتانول در معرض امواج التراسونیک قرار گرفتند. سپس به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. در ادامه پیرول تازه تقطیر شده به میزان ۷۰ میلی‌لیتر به آن اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس مقدار ۱ گرم $FeCl_3$ به عنوان عامل اکسید کننده و پلی‌مریزه کننده به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت هم زده شد. پس از پایان مراحل سنتز، نانو ذرات هسته-پوسته مغناطیسی به وسیله یک آهن‌ربا از محلول واکنش جدا شد و چند مرتبه با آب و اتانول شست و شو داده شد و در نهایت به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ $^{\circ}C$ حرارت داده شد [۱۵].

۲-۴. سنتز نانوذرات یولک-شل Fe_3O_4 @ppy

در مرحله‌ی آخر برای تبدیل نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@PPy$ به نانوذرات یولک-شل $Fe_3O_4@PPy$ ، به منظور حذف لایه قربانی (SiO_2) این نانوذرات هسته-پوسته به مدت ۱۲ الی ۱۸ ساعت در معرض محلول NaOH ۱ مولار قرار داده شد. در نهایت با حذف لایه‌ی قربانی از بین پوشش خارجی و هسته‌ی مغناطیسی، فضای خالی در این نانوذرات ایجاد شد و نانوذرات هسته-پوسته به نانوذرات یولک-شل تبدیل شدند. بعد از پایان این مراحل نانوذرات مورد نظر به وسیله‌ی آهن‌ربا از محلول جدا و چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ $^{\circ}C$ حرارت داده شد.

نتایج و بحث

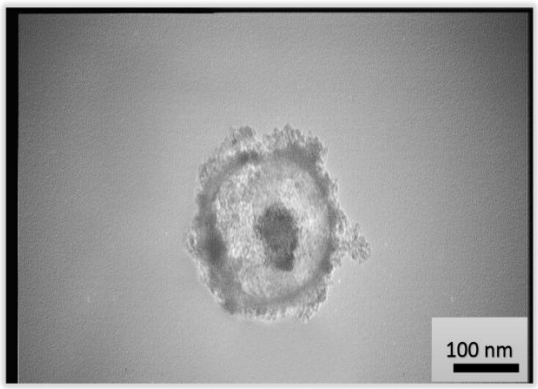
بررسی ساختاری نانوذرات یولک-شل $Fe_3O_4@Ppy$ به وسیله روش‌هایی از جمله، FT-IR و TEM مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق طیف‌های بدست آمده از نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2@PPy$ و همچنین نانوذرات یولک-شل $F_3O_4@Ppy$ با روش قرص سازی به همراه نمک KBr به دست آمده‌اند. همانگونه که در شکل (۲) نشان داده شده است، دو باند جذبی مشاهده شده در ۶۴۶ cm^{-1} و ۵۶۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات حاصل از پیوند Fe-O موجود در Fe_3O_4 می‌باشد که به سمت طول موج‌های بالاتر جابه‌جا شده‌اند. این پیوند در Fe_3O_4 خالص در ۵۸۰ cm^{-1} ظاهر می‌شود. همچنین همان گونه که در شکل (a۲) ملاحظه می‌شود شدت انرژی حاصل از ارتعاشات Fe-O بعد از قرار گرفتن پوشش سیلیکاتی بروی آن به شدت کاهش پیدا کرده است همچنین باند ظاهر شده ۱۱۰۱ cm^{-1} در شکل (b۲) به ارتعاشات کششی حاصل از پیوند Si-O اطلاق می‌شود، کم شدن شدت باند مربوط به Fe_3O_4 در ۵۸۰ cm^{-1} و همچنین ظاهر شدن باند جذبی در ۱۱۰۱ cm^{-1} نشانگر قرار گیری پوشش سیلیکاتی بر روی هسته‌های مغناطیسی Fe_3O_4 می‌باشند. نوار ظاهر شده در cm^{-1} ۱۶۲۱ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C موجود در حلقه‌ی آروماتیکی پیرول و همچنین PVP می‌باشد و نشانگر پلیمریزه شدن موفق پیرول بر روی سطح سیلیکاتی می‌باشد. در مرحله‌ی آخر با توجه به حذف باند جذبی مربوط به ارتعاشات حاصل از پیوند Si-O ، می‌توان به نتیجه رسید که پوشش سیلیکاتی که به عنوان یک لایه‌ی قربانی بر روی هسته‌های مغناطیسی Fe_3O_4 قرار گرفته بود، به طور کامل حذف شده و نانو ذرات هسته-پوسته به نانو ذرات یولک-شل تبدیل شده‌اند.



شکل ۲ **طیف‌های** FT-IR (a $Fe_3O_4@SiO_2$ (b-Fe $Fe_3O_4@PPy$(c $_3O_4@SiO_2@PPy$

. بررسی‌های ریخت شناسی

برای بررسی ریخت شناسی نانوذرات یولک-شل استفاده از روشی همچون TEM (میکروسکوپ الکترونی عبوری) می‌تواند نتایج کلیدی و جامعی را به همراه داشته باشد زیرا این روش از روش‌های اصلی برای مشاهده‌ی فضای خالی ایجاد شده در این نوع نانوذرات می‌باشند. با بررسی‌های به عمل آمده و نتایج حاصل از تصاویر TEM، می‌توان از ایجاد فضای خالی در این نانوذرات اطمینان حاصل کرد. با توجه به تصاویر TEM همان-گونه که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، بخش عمده‌ی پوشش قربانی (فدا شونده) در این نانوذرات بعد از مرحله‌ی آخر سنتز حذف شده‌اند. همچنین با استفاده از این تصاویر می‌توان اندازه ذرات مورد نظر را به طور تقریبی تخمین زد.



شکل ۱- **تصاویر** TEM **از نانوذرات یولک-شل**

بررسی ظرفیت جاذب

برای بررسی توانایی جاذب درجذب آنالیت مورد نظر اعم از مواد آلی یا معدنی در روش SPE و MSPE، ظرفیت آن جاذب محاسبه شد. بدین منظور، ۵ میلی‌گرم از جاذب مورد نظر به غلظت‌های متفاوت از آنالیت در محدوده‌ی ۱ الی ۶۰ $mg\ L^{-1}$ اضافه شد. تمام محلول‌ها در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شدند. تهیه محلول‌های فوق در دمای ۲۵ C° و pH = ۶ صورت گرفت. بعد از اضافه شدن جاذب، محلول استخراج به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و سپس به وسیله‌ی آهنربا از محلول جدا گردید و در نهایت غلظت باقی مانده و تعادلی از Pb^{+2} و Cu^{+2} به وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. مقدار ظرفیت جاذب، از طریق معادله‌ی (۱) محاسبه گردید.

$$Q_e = V(C_0 - C_e)/m \qquad (۱)$$

که در آن Q_e ظرفیت جاذب بر حسب $mg\ g^{-1}$ می‌باشد، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی بر حسب $mg\ L^{-1}$ می-باشند، V حجم محلول استخراجی بر حسب لیتر و M مقدار گرم جاذب استفاده شده در فرآیند جذب می‌باشد. با توجه به داده-های بدست آمده از معادله‌ی بالا، ظرفیت جذب جاذب یولک-شل مورد نظر ۱۰۷/۵ $mg\ g^{-1}$ برای سرب و ۴۵/۹ $mg\ g^{-1}$ برای مس به دست آمد، این در حالی است که ظرفیت جذب برای جاذب هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2@PPy$ برای آنالیت سرب ۲۲ $mg\ g^{-1}$ برای آنالیت مس ۸ $mg\ g^{-1}$ به دست آمد. داده‌های حاصل از ظرفیت جذب عملی برای جاذب یولک-شل نشان دهنده‌ی کارایی جذب بالاتر این جاذب در مقایسه با جاذب هسته-پوسته می‌باشد.

همچنین حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب، به وسیله‌ی مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ محاسبه گردید. بر اساس معادله‌های (۲) و (۳) و همانطور که در جدول (۱) نشان داده شده است، حداکثر ظرفیت به‌دست آمده برای جاذب یولک-شل مورد نظر در مدل لانگمویر برای Pb^{+2} برابر با ۶۵/۰۹ $mg\ g^{-1}$ و برای Cu^{+2} برابر با ۲۵/۱۷ $mg\ g^{-1}$ بدست آمد. در معادله‌های زیر C_e غلظت تعادلی، q_e ظرفیت جذب و q_m ظرفیت جذب حداکثر، K_L و K_F به ترتیب ثابت مربوط به انرژی آزاد جذب سطحی و شاخص ظرفیت جذب نسبی می-باشند.

$$C_e/q_e = 1/(K_L.q_m) + C_e/q_m \qquad (۲)$$

$$Logq_e = logK_F + 1/n(logC_e) \qquad (۳)$$

در مدل لانگمویر فرض بر این است که رفتار گونه‌ی جذب شونده به

	Langmuir			Freundlich	
	q_m	K_L	R^2	n	K_f	R^2
Pb	65.789	12.66	0.991	0.64	2.66	0.7919
Cu	25.316	0.973	0.994	0.73	2.7	0.8143

جدول ۱ – داده‌های حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب

مانند گازهای ایده‌آل است، و همچنین سایت‌های فعال در سطح جاذب متناسب با غلظتشان و ثابت در نظر گرفته شده‌اند[۱۶]. با توجه به تطابق داده‌های حاصل از فرآیند جذب با مدل لانگمویر مشخص شد که جذب آنالیت‌های مورد بررسی بر روی جاذب به صورت چند لایه بوده و همچنین نشان دهنده‌ی توزیع یکنواخت جذب در سرتاسر سطح و حفرات جاذب می‌باشد.

بررسی سینتیک واکنش جذب

بعد بررسی‌های انجام شده بین دو جاذب Fe-$_3O_4$@SiO_2@PPy هسته-پوسته و Fe_3O_4@PPy یولک-شل، و مشخص شدن برتری جاذب یولک-شل در پارامترهایی همچون ظرفیت جذب، ارقام شایستگی و همچنین مساحت سطح جاذب و قدرت مغناطیسی، سینتیک جذب برای این جاذب نیز بررسی شد. مطالعات سینتیک به وسیله دو معادله‌ی شبه مرتبه‌ی اول (۴) و شبه مرتبه‌ی دوم (۵) لاگرگرن که در آن‌ها K_1 و K_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت مرتبه اول و دوم می‌باشند و q_e و q_t به ترتیب مقدار میلی‌گرم گونه جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل و زمان t می‌باشند، صورت گرفت. بر اساس مطالعات صورت گرفته، سینتیک شبه مرتبه‌ی اول برای بررسی سرعت برهم‌کنش در فرآیندهای جذب سطحی، زمانی مناسب است که اولا غلظت یک واکنش دهنده از دیگری به مراتب بیشتر باشد، ثانیا زمان بر هم کنش بیشتر از ۲۰ الی ۳۰ دقیقه نشود. در واقع

جدول ۲ – داده‌های حاصل از بررسی سنتیک فرآیند جذب

	Pseudo-first-order model		Pseudo-second-order model	
	K_1 (h^{-1})	R^2	K_2($g \cdot mg^{1} \cdot h^{1}$)	R^2
Cu	0.0671	0.8369	0.0339	0.9936
Pb	0.0819	0.8854	0.015	0.9955

غلظت یک واکنش دهنده در واحد زمان به دلیل زیاد بودن تغییر نمی‌یابد و سرعت واکنش تحت تاثیر غلظت واکنش دهنده‌ی دوم که به میزان خیلی کم در محیط موجود می‌باشد، قرار می‌گیرد. در حالی که اگر برهم‌کنش مورد نظر از سینتیک شبه مرحله دوم تبعیت کند، می‌تواند به دلیل دخیل بودن فرآیند انتقال الکترون از طریق نیروی والانسی بین جاذب و گونه‌ی جذب شونده باشد[۱۷]. با توجه به داده‌های به دست آمده که در جدول (۲) نشان داده شده است، سرعت فرآیند جذب سرب و مس توسط جاذب یولک-شل Fe_3O_4@PPy، متناسب با سنتیک شبه مرتبه دوم می‌باشد که این می‌تواند نشان دهنده‌ی فرآیند انتقال الکترون در جذب گونه‌های مورد نظر توسط جاذب باشد.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t/2.303 \quad (۴)$$

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e \quad (۵)$$

نتیجه‌گیری

نانوذرات یولک-شل یا هسته-پوسته با فضای خالی، طی پنج مرحله و با حذف لایه سیلیکاتی به عنوان لایه قربانی ، سنتز شدند. با آزمایش‌ها و مطالعات به عمل آمده و با مقایسه بین کارایی دو نوع هسته-پوسته و یولک-شل از این نانوذرات، این نتیجه بدست آمد که نوع یولک-شل از این نانو ذره نه تنها دارای قدرت مغناطیسی بیشتر، مساحت سطح بزرگ‌تر و دارای سطح فعال‌تری می‌باشد، بلکه کارایی به مراتب بیشتری در استخراج گونه‌های مورد نظر (مس و سرب) در مقایسه با نوع هسته-پوسته از خود به نمایش گذاشت. در این بررسی حذف لایه قربانی نه تنها باعث ایجاد فضای خالی می‌شود که در نهایت سطح فعال بیشتری را فراهم می‌آورد، بلکه فرآیند حذف آن باعث فعال‌تر شدن سطح و همچنین افزایش بار سطحی جاذب می‌شود که این عمل باعث تمایل بیشتر این جاذب به گونه‌هایی با بار مثبت از جمله یون‌های فلزی می‌شود. در ادامه از این جاذب برای بررسی میزان سرب و مس موجود در آب دریا استفاده شد. با توجه به ارقام شایستگی به دست آمده از جمله محدوده خطی، LOD، LOQ و فاکتور پیش تغلیض، و همچنین گزینش‌پذیری این جاذب نسبت به سایر یون‌های فلزی دیگر، می‌توان به این نتیجه دست یافت که این روش می‌تواند روش خوبی در استخراج این گونه‌ها در محیط‌های حتی پیچیده‌تر از جمله آب دریا باشد. اما در مقابل مزایایی که جاذب یولک-شل در برابر نوع هسته-پوسته از خود نشان داد، معایی همچون درصد واجذب پایین به دلیل مبحوس شدن آنالیت‌ها در فضای خالی و همچنین کاهش پایداری هسته مغناطیسی Fe3O4 به دلیل حذف پوشش سیلیکاتی نیز، در مقابل نوع هسته-پوسته دارد که به صورت تجربی در این کار بدست آمدند.

منابع

[1] E. Hao, G.C. Schatz, J.T. Hupp, Synthesis and optical properties of anisotropic metal nanoparticles, Journal of Fluorescence 14 (2004) 331-341.

[2] H.P. Liang, H.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, L.J. Wan, C.L. Bai, Pt hollow nanospheres: facile synthesis and enhanced electrocatalysts, Angewandte Chemie 116 (2004) 1566-1569.

[3] J. Lee, Y. Lee, J.K. Youn, H.B. Na, T. Yu, H. Kim, S.M. Lee, Y.M. Koo, J.H. Kwak, H.G. Park, Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts, Small 4 (2008) 143-152.

[4] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, Chemical reviews 112 (2011) 2373-2433.

[5] P. Reiss, M. Protiere, L. Li, Core/shell semiconductor nanocrystals, Small 5 (2009) 154-168.

[6] J. Liu, S.Z. Qiao, J.S. Chen, X.W.D. Lou, X. Xing, G.Q.M. Lu, Yolk/shell nanoparticles: new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries, Chemical Communications 47 (2011) 12578-12591.

[14] A. Mehdinia, S. Dadkhah, T.B. Kayyal, A. Jabbari, Design of a surface-immobilized 4-nitrophenol molecularly imprinted polymer via pre-grafting amino functional materials on magnetic nanoparticles, Journal of Chromatography A 1364 (2014) 12-19.

[15] T. Yao, T. Cui, X. Fang, J. Yu, F. Cui, J. Wu, Preparation of yolk/shell Fe3O4@ polypyrrole composites and their applications as catalyst supports, Chemical Engineering Journal 225 (2013) 230-236.

[16] B.E. Reed, M.R. Matsumoto, Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions, Separation Science and Technology 28 (1993) 2179-2195.

[17] Z. Aly, A. Graulet, N. Scales, T. Hanley, Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, Environmental Science and Pollution Research 21 (2014) 3972-3986.

[7] X.W.D. Lou, L.A. Archer, Z. Yang, Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications, Advanced Materials 20 (2008) 3987-4019.

[8] A .Walther, A.H. Müller, Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications, Chemical Review 113 (2013) 5194-5261.

[9] J. Guo, H. Gu, H. Wei, Q. Zhang, N. Haldolaarachchige, Y. Li, D.P. Young, S. Wei, Z. Guo, Magnetite–polypyrrole metacomposites: dielectric properties and magnetoresistance behavior, The Journal of Physical Chemistry C 117 (2013) 10191-10202.

[10] U.N. Maiti, W.J. Lee, J.M. Lee, Y. Oh, J.Y. Kim, J.E. Kim, J. Shim, T.H. Han, S.O. Kim, Carbon: 25th Anniversary Article: Chemically Modified/Doped Carbon Nanotubes & Graphene for Optimized Nanostructures & Nanodevices, Advanced Materials 26 (2014) 2-2.

[11] S. Pan, J. Li, G. Wan, C. Liu, W. Fan, L. Wang, Nanosized yolk–shell Fe 3 O 4@ Zr (OH) x spheres for efficient removal of Pb (II) from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 309 (2016) 1-9 .

[12] A. Mehdinia, M. Jebeliyan, T.B. Kayyal, A. Jabbari, Rattle-type Fe 3 O 4@ SnO 2 core-shell nanoparticles for dispersive solid-phase extraction of mercury ions, Microchimica Acta 184 (2017) 707-713.

[13] S.Y. Zhao, D.-G. Lee, C.-W. Kim, H.-G. Cha, Y.-H. Kim, Y.-S. Kang, Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe 3 O 4 and CoFe 2 O 4 and their surface modification by surfactant adsorption, Bulletin of the Korean Chemical Society 27 (2006) 237-242 .

Removal of heavy metals from aqueous media by core shell nanoparticles with interior space (yolk shell)

Ali Mehdinia[a], Ramin Niroumand[b], Ali Jabbari[b]
[a] *Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Science, Tehran, Iran*

[b] *K.N. Toosi University, Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this study, magnetic Fe_3O_4@PPy yolk shell nanoparticles were synthesized by eliminating of silicate layer as sacrificial layer from magnetic Fe_3O_4@SiO_2@PPy core shell nanoparticles. The elimination of the sacrificial layer was proved by transmission electron microscopy (TEM) and FT-IR spectroscopy. By comparison between Fe_3O_4@PPy yolk shell NPs and the relevant core shell NPs in separation of heavy metals such as Cu^{2+} and Pb^{2+}, yolk shell species exhibited better efficiency of extraction owing to its higher surface area and more active sites on surface due to the obtained interior hollow space. For indicating differences between both core and yolk nanoparticles various analysis such as VSM, BET and zeta potential were performed. Optimization steps for extraction process illustrate that 5 mg of the sorbent, pH of 6 and 15 min extraction time, provided appropriate situation for extraction of mentioned heavy metals. For desorption process, 1 molar of HCl in volume of 1 mL and time of 5 min has been obtained. Dynamic linear rang of 2-250 µg L^{-1} and 2.5-500 µg L^{-1} for Cu and Pb respectively, and LOD of 0.5 µg L^{-1} and 0.8 µg L^{-1} has been obtained for determination of Cu^{+2} and Pb^{+2} in aqueous media.

Keywords: Core-shell structures, Heavy metals, Seawater, Copper, Lead, Iron (II) oxide

*Corresponding author: mehdinia@inio.ac.ir

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

سنتز کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO و بررسی خصلت فوتوکاتالیستی آن در حذف آلاینده های رنگی آب تحت تشعشع نور مرئی

سهیلا علیمحمدی، پروانه نخستین پناهی*، سمانه بابایی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

چکیده:

کامپوزیت‌های Ag/AgBr/ZnO با پیش ماده های متفاوت برم، با روش هم رسوبی همراه با کاهش نوری سنتز شده و خصلت فوتوکاتالیستی آنها در فرآیند حذف آلاینده های رنگی قرمز مستقیم وآبی اسیدی تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که همه کامپوزیت های سنتز شده فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی را در تخریب آلاینده های رنگی دارند و کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO سنتز شده با پیش ماده CTAB بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. در مرحله ی بعد تاثیر کلسینه کردن نیز بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی بررسی شده و نتایج نشان داد که کلسینه کردن در دمای بالا فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO را کاهش می دهد.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست، کامپوزیت، آلاینده های رنگی آب، نقره*

مقدمه

بیش از ده هزار رنگ‌های تجاری و رنگدانه ها در حال حاضر در تکنولوژی صنعتی با نرخ تولید بیش از۵۰۰۰ تن در سال در سراسر جهان در طی گزارشی تخمین زده شده است که حدود ده تا بیست درصد از کل خروجی‌های این تولیدات به عنوان پساب به شمار می‌آیند. مواد آلی خطرناک تولید شده از پوشش‌ها، تولید لوازم آرایشی و بهداشتی، فرآیند مواد غذایی، فرآیند نساجی، رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها، صنایع نفت و پتروشیمی به فاضلاب تخلیه می شوند. پساب‌های حاصل از صنایع نساجی به دلیل اینکه حاوی آلاینده‌های آلی مانند رنگزاها هستند، منبع عمده‌ای برای آلودگی محیط زیست از نظر طیف وسیع آلاینده-ها هستند. رنگ‌ها با اثرات سمی و سرطان زایی مشکلات زیست محیطی زیادی را ایجاد می‌کنند. وجود حلقه آروماتیک در ساختار رنگ باعث سمیت شده و آن را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می سازد. این مواد باعث جهش های ژنی در انسان و موجودات آبزی نیز می‌شوند. روش‌های مختلفی برای از بین بردن مواد آلی از فاضلاب‌های خروجی صنایع نساجی به کار می‌روند که شامل روش‌های زیستی، انعقاد/لخته‌سازی ، جذب سطحی بر روی کربن و غیره می باشد. این روش‌ها به تخریب ناقص ترکیبات آلاینده منجر

* نویسنده مسئول: panahi@znu.ac.ir

شده و به دلیل تولید آلاینده‌های ثانویه نیازمند تصفیه مجدد می‌باشند. بنابراین استفاده از روش های دیگر مانند روش‌های اکسایش فوتوکاتالیستی مبنی بر تولید گونه‌های بسیار فعالی چون رادیکال‌های هیدروکسیل که به سرعت و به صورت انتخابی، طیف گسترده ای از آلاینده های آلی را اکسید می کنند پیشنهاد می‌گردد. طی فرآیندهای فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور و در حضور کاتالیست‌های نیمه‌رسانا مانند اکسید روی و تیتانیم دی اکسید به دی‌اکسید کربن، آب و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند. در سال های اخیر فوتوکاتالیست‌های بر پایه هالیدهای نقره بخاطر فعالیت بالایشان در تخریب انواع آلاینده‌های آلی تحت تشعشع نور مرئی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند[۱-۴]. بنابراین در مقاله حاضر کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO با روش هم رسوبی همراه با کاهش نوری سنتز شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن جهت حذف دو ماده آلی رنگزای قرمز مستقیم و آبی اسیدی تحت تشعشع نور مرئی بررسی شده است.

۲-تجربی

۲-۱- سنتز کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO

تمام مواد اولیه برای سنتز کامپوزیت از شرکت مرک با خلوص بالا خریداری شد. کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO با روش هم رسوبی همراه با کاهش نوری، با ۴۰ درصد بارگذاری Ag/AgBrبر روی ZnO سنتز شد. در این روش از نیترات نقره به عنوان پیش ماده ی نقره و از NaBr ، KBr و CTAB [۱] به عنوان پیش ماده های برم استفاده شد. ابتدا مقدار معینی از اکسید روی به ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و سوسپانسیون حاصل جهت پخش یکنواخت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. بعد از اضافه کردن نیترات نقره و پیش ماده برم (NaBr یا KBr یا CTAB) رسوبAgBr بر روی ZnO تشکیل شده و سوسپانسیون حاصل روی همزن مغناطیسی برای چند دقیقه هم زده شد. در مرحله‌ی بعد ظرف حاوی سوسپانسیون تحت تشعشع نور فرابنفش قرار گرفت تا مقداری از AgBr به Ag فلزی احیاء شود. در نهایت رسوب حاصل توسط دستگاه سانتریفوژ جدا شده و در آون در دمای ۶۰°C خشک شد. برای بررسی تاثیر کلسیناسیون، مقداری از کامپوزیت سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد [۵].

۲-۲-تست فعالیت فوتوکاتالیستی

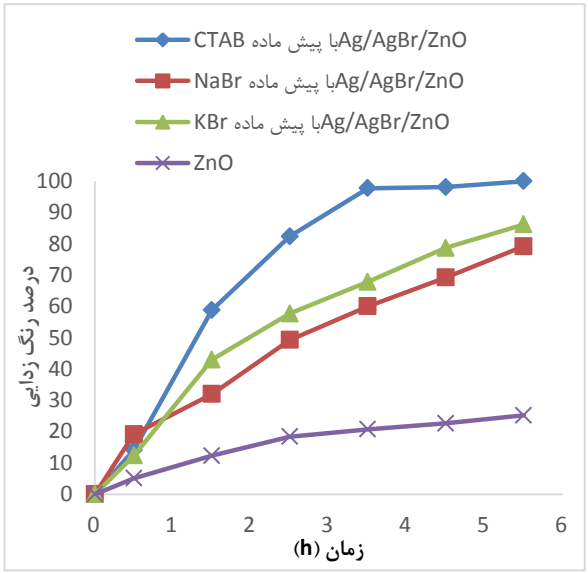
فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت های Ag/AgBr/ZnO سنتز شده با پیش ماده های متفاوت برم، در فرایند حذف آلاینده های رنگی آبی اسیدی و قرمز مستقیم تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مقدار مورد نیاز از فوتوکاتالیست (۱۰۰-۲۰۰ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰میلی لیتر محلول رنگ (۲۰ppm) منتقل شده و در حالتی که لامپ خاموش است، به مدت نیم ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا تعادل جذب- واجذب بین آلاینده و فوتوکاتالیست حاصل شود. سپس لامپ روشن شد تا واکنش های فوتوکاتالستی شروع شوند. در ادامه در زمان های مختلف از ظرف واکنش نمونه برداری کرده و مقدار جذب محلول به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج های ۶۰۲nm و ۵۰۰nm به ترتیب برای آلاینده ی رنگی آبی اسیدی و قرمز مستقیم اندازه گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه بیر- لامبرت و مقدار جذب اندازه گیری شده، غلظت باقیمانده آلاینده ها و درصد حذف آنها محاسبه گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱-فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت های Ag/AgBr/ZnO

[۱] cetyltrimethylammonium bromide

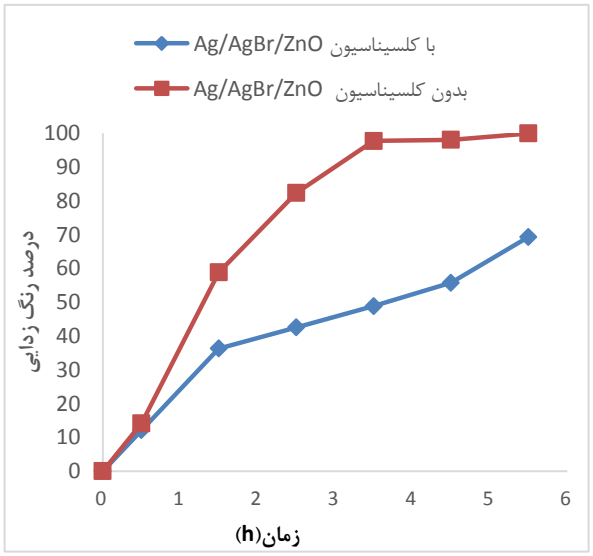
فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO و کامپوزیت های Ag/AgBr/ZnO سنتز شده با پیش ماده های متفاوت برم، در فرآیند حذف آلاینده ی رنگی قرمز مستقیم تحت تشعشع نور مرئی در شکل ۱ نشان داده می شود



شکل۱- درصد حذف رنگ قرمز مستقیم تحت تشعشع نور مرئی توسط ZnO و کامپوزیت‌های Ag/AgBr/ZnO با پیش ماده های متفاوت برم تحت تشعشع نور مرئی (مقدارفوتوکاتالیست با پیش ماده CTAB: ۱۰۰ppm و سایر فوتوکاتالیست ها: ۲۰۰ppm و غلظت قرمز مستقیم (۲۰ppm:

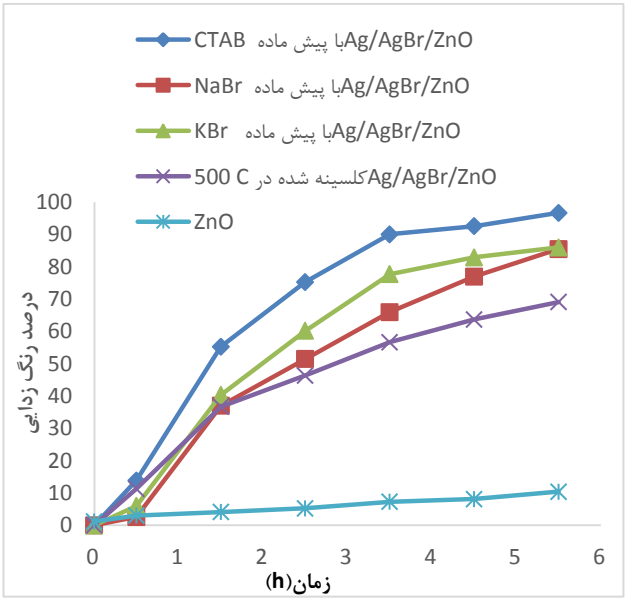
ملاحظه می‌شود که ZnO فعالیت فوتوکاتالیستی خیلی پایینی دارد اما کامپوزیت های سنتز شده (Ag/AgBr/ZnO) فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی را تحت تشعشع نور مرئی دارا هستند. در بین کامپوزیت‌های سنتز شده با پیش ماده‌های متفاوت برم، کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO سنتز شده با پیش ماده CTABبیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد (۱۰۰٪ حذف آلاینده قرمزمستقیم). درصدحذف آلاینده قرمز مستقیم توسط کامپوزیت‌های سنتز شده با پیش ماده‌های KBr و NaBr نیز به‌ترتیب ۸۷٪ و ۷۹٪ به دست آمد. CTAB هم به عنوان پیش ماده برم و هم به عنوان سورفکتانت عمل کرده و در نتیجه ذرات AgBr با سایز کوچک بر روی ZnO تشکیل شده و باعث افزایش فعالیت کامپوزیت می شود [۵].

سپس برای بررسی تاثیر کلسیناسیون، کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO سنتز شده با CTAB در ۵۰۰ °C کلسینه شده و نتایج در شکل ۲ نشان داده می‌شود.



شکل۲-درصد حذف رنگ قرمز مستقیم تحت تشعشع نور مرئی توسط کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO باپیش ماده CTAB بدون کلسینه و کلسینه شده در ۵۰۰°C

مطابق با این شکل در اثر کلسینه کردن در دمای بالا، فعالیت کامپوزیت کاهش می یابد. با کلسینه کردن، رنگ کامپوزیت از نقره ای به سفید تغییر کرده و این نشان می دهد که دمای °C ۵۰۰ باعث وارد شدن نقره فلزی به ساختار ZnO می‌شود و در نتیجه در اثر از بین رفتن نقره فلزی، فعالیت کامپوزیت کاهش می یابد. در مرحله ی بعد فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO و کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO ، جهت حذف آلاینده ی رنگی آبی اسیدی نیز مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در شکل ۳ نشان داده می شود. ملاحظه می‌شود درمورد آبی اسیدی نیز در بین کامپوزیت ها با پیش ماده های متفاوت برم، Ag/AgBr/ZnO با پیش ماده CTAB بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد (۹۷٪ حذف). درصد حذف آبی اسیدی با Ag/AgBr/ZnO با پیش ماده های KBr وNaBr نیز به ترتیب ۸۶٪ و ۸۵.۵٪ و Ag/AgBr/ZnO کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C نیز ۶۹٪ به دست آمد.



شکل۳- درصد حذف رنگ آبی اسیدی با ZnO وکامپوزیت‌های Ag/AgBr/ZnO با پیش ماده های متفاوت برم و کلسینه شده در ۵۰۰°C (مقدارفوتوکاتالیست با پیش ماده CTAB: ۱۰۰ppm و سایر فوتوکاتالیست ها: ۲۰۰ ppm و غلظت آبی اسیدی: ۲۰ppm)

بنابراین درکل نتیجه گرفته می‌شود که کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO با پیش ماده CTAB قابلیت بالایی در حذف آلاینده های رنگی دارد.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی نانوکامپوزیت های Ag/AgBr/ZnO با پیش ماده های متفاوت از برم سنتز شده و جهت حذف آلاینده های رنگی تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که کامپوزیت Ag/AgBr/ZnO سنتز شده با پیش ماده CTAB، بیش‌ترین فعالیت فوتوکاتالیستی را در حذف آلاینده رنگی قرمز مستقیم (۱۰۰٪) و آبی اسیدی (۹۷٪) دارا می باشد.

تقدیرو تشکر

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

منابع

[1] Khataee AR, Karimi A, Soltani RD, Safarpour M, Hanifehpour Y, Joo SW. Europium-doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst: Sonochemical synthesis, characterization and response surface modeling of photocatalytic process. *Applied Catalysis A: General*. **2014** Nov 1;488:160-70.

[2] Mekasuwandumrong O, Pawinrat P, Praserthdam P, Panpranot J. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. *Chemical Engineering Journal*. **2010** Oct 15;164(1):77-84

[3] Chong MN, Jin B, Chow CW, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: *a review*. *Water research*. **2010** May;44(10):2997-3027

[4] Kuai L, Geng B, Chen X, Zhao Y, Luo Y. Facile subsequently light-induced route to highly efficient and stable sunlight-driven Ag− AgBr plasmonic photocatalyst. *Langmuir*. **2010** Nov 29;26(24):18723-7..

[5] Tun P, Wang K, Naing H, Wang J, Zhang G. Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported Ag@ AgBr composites and their enhanced photocatalytic properties. *Applied Clay Science*. **2019** Jul 1;175:76-85

Synthesis of Ag/AgBr/ZnO composites and study of their photocatalytic property to removal dyes pollutants under visible light radiation

Soheila Alimohammadi, Parvaneh Nakhostin Panahi*, Samaneh Babaiee

Department of Chemistry, Factualy of Science, University of Zanjan, Zanjan

Abstract

Ag/AgBr/ZnO composites with different precursors of bromine were synthesized by a precipitation method and then photoreduction reaction.The photocatalytic properties of composites were studied in the process of removing of direct red and acid blue dyes pollutants under the visible light radiation. The results showed that these composites exhibit high photocatalytic activity in the decomposition of direct red and acid blue dyes and Ag/AgBr/ZnO composite synthesized with the CTAB precursor exhibited the most photocatalytic activity. In the next step, the effect of calcination over photocatalytic activity was been investigated and results showed that calcination at high temperature decreases the photocatalytic activity of the Ag/AgBr/ZnO composite.

Keywords: Photocatalyst; Dye pollutant; Composites; Ag

*Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

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

حذف فوتوکاتالیستی فنل از محلول‌های آبی تحت تشعشع نورمرئی توسط اکسید روی بارگذاری شده با نقره

پروانه نخستین پناهی*، سهیلاعلیمحمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

چکیده

دراین کار پژوهشی به منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی درناحیه مرئی، اکسید روی با درصدهای متفاوت از نقره با روش فوتوکاهش بارگذاری شد. عملکرد فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی بارگذاری شده با نقره درفرایند حذف فنل از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در اثر بارگذاری نقره، فعالیت فوتوکاتالیستی در ناحیه مرئی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و اکسید روی بارگذاری شده با ۳۰٪ نقره بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد (۷۰٪حذف فنل در نور مرئی)، اما با بارگذاری بیشتر از ۳۰٪ نقره ، فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. ویژگی‌های اکسید روی بارگذاری شده با نقره نیز توسط پراش اشعه ایکس بررسی شد.

واژه های کلیدی: فوتوکاتالیست، فنل، اکسید روی، نقره

مقدمه

اخیرا مشکل محدودیت آب بزرگتر می‌شود که به علت پیشرفت علم و سرعت بالای رشد صنعت است که باعث پیامدهایی از جمله: آلودگی محیط زیست، کاهش آب‌های زیرزمینی، بالا رفتن دمای کره زمین و غیرقابل کنترل بودن آب‌های سطح زمین می شود. ترکیبات آلی و سموم دفع آفات از هر صنعتی، باعث آلوده شدن آب آشامیدنی و آب رودخانه‌ها و انتشار آن در سراسر جهان می‌شود. فنل و ترکیبات فنلی جزء مواد آلی بسیار پایدار بوده و از آلاینده‌های متداول منابع آبی می‌باشند. به‌طور معمول، سالانه حدود ۶ میلیون تن فنل در سراسر جهان تولید می‌شود. فنل و مشتقات آن، در فاضلاب‌های صنایع مختلفی از قبیل پالایشگاه‌های نفت، کوره‌های زغال سنگ، کک سازی‌ها، کارخانه‌های پتروشیمی، رزین و پلاستیک، کارخانه‌های پارچه و چرم، کاغذ و خمیر کاغذ، فرآیندهای ریخته‌گری و کارخانه-های بازیافت کائوچو وجود داشته و عمدتاً از طریق تخلیه فاضلاب‌های این صنایع وارد محیط می‌شوند. یکی از روش‌های تصفیه که در سال های اخیر به منظور حذف انواع آلاینده‌ها از آب‌های آلوده مطالعه و پیشنهاد شده است، روش‌های اکسایش فوتوکاتالیستی هستند. طی فرآیند فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور و در حضور کاتالیست‌های نیمه‌رسانا به دی-اکسید کربن، آب و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند. در میان نیمه هادی‌های مختلف که کاربرد کاتالیستی دارند، اکسید روی به دلیل سطح ویژه مناسب و خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد، غیرسمی بودن، قابلیت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی، فعالیت فتوکاتالیستی بالا به دلیل راندمان

* نویسنده مسئول: panahi@znu.ac.ir

بالا در تولید فوتوالکترون حفره ها، مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. یکی از راه های افزایش کارایی اکسید روی و افزایش محدوده جذب، اصلاح این نیمه رسانا با فلزاتی مانند تیتانیوم، منگنز، نقره و سیلیس می-باشد [۱-۴]. بنابراین در مقاله حاضر جهت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی، اکسید روی با نقره بارگذاری شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن جهت حذف آلاینده فنل تحت تشعشع نور مرئی بررسی شده است.

۲-بخش تجربی

۲-۱- بارگذاری نقره بر روی اکسید روی

برای بارگذاری نقره با مقادیر متفاوت بر روی اکسید روی از روش فوتوکاهش استفاده شد. ابتدا مقدار معینی اکسید روی به آب مقطر اضافه شده و سوسپانسیون حاصل تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس مقدار مشخصی نقره نیترات اضافه شده و سوسپانسیون تحت تشعشع نور فرابنفش قرار گرفت تا Ag^{+} به Ag^{0} احیاء شود. در نهایت رسوبات حاصل توسط سانتریفوژ جدا شده و در آون در دمای ۶۰ °C خشک شد.

۲-۲-تست فعالیت فوتوکاتالیستی

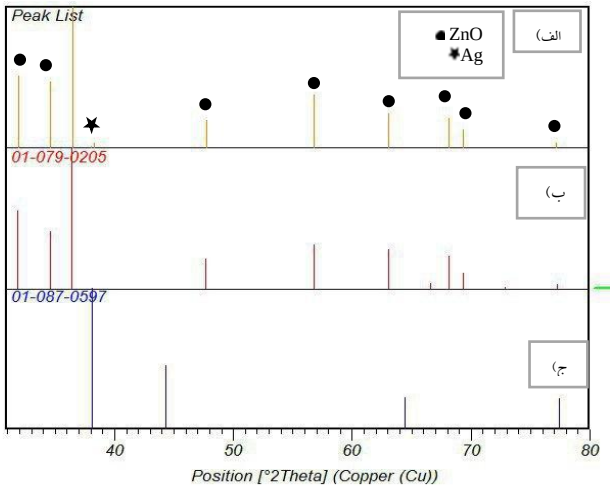
فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی و اکسیدهای روی بارگذاری شده با نقره (Ag/ZnO) در فرایند حذف فنل تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مقدار مورد نیاز از فوتوکاتالیست (۵۰۰ ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰میلی لیتر محلول فنل (۱۵ ppm) اضافه شده و در حالتی که لامپ خاموش است به مدت نیم ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی همزده شد تا تعادل جذب- واجذب بین آلاینده و فوتوکاتالیست حاصل شود. سپس لامپ روشن شد تا واکنش های فوتوکاتالستی شروع شوند. در ادامه در زمان‌های مختلف از ظرف واکنش نمونه برداری کرده و مقدار جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر uv-visible در طول موج ۲۷۰nm اندازه گیری شد. درنهایت با استفاده از رابطه بیر-لامبرت و مقدار جذب اندازه گیری شده، غلظت باقیمانده آلاینده فنل و درصد حذف آن محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۲-شناسایی فوتوکاتالیست Ag/ZnO

۳-۲-۱-آنالیز پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس فوتوکاتالیست (Ag30wt%/ZnO) در شکل ۳ نشان داده می شود.



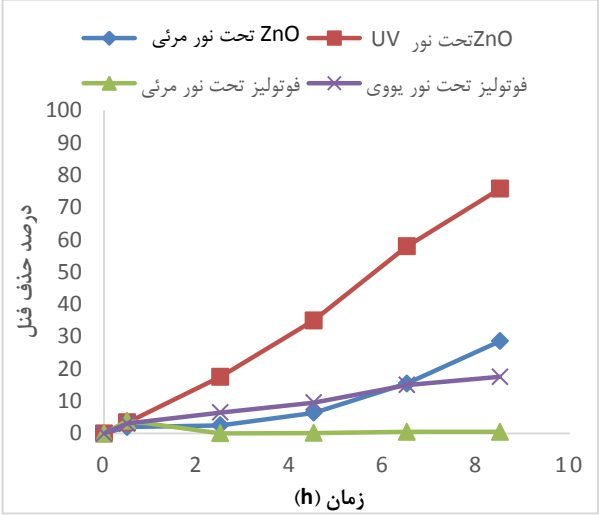
شکل۳- الگوی پراش اشعه ایکس الف) Ag30%wt/ZnO سنتز شده با روش فوتوکاهش ب) ZnO [۵] ج) Ag[۵]

در الگوی پراش اشعه ایکس Ag30%wt/ZnO ، ظاهر شدن پیک در2θ =38.1 تایید کننده بارگذاری نقره فلزی بر روی اکسید روی می باشد [۵و۶].

۳-۱- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

۳-۱-۱-فوتوکاتالیست ZnO

فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی در حذف فنل تحت تشعشع نور فرابنفش و مرئی همراه با فوتولیز فنل در شکل ۱ نشان داده می‌شود.

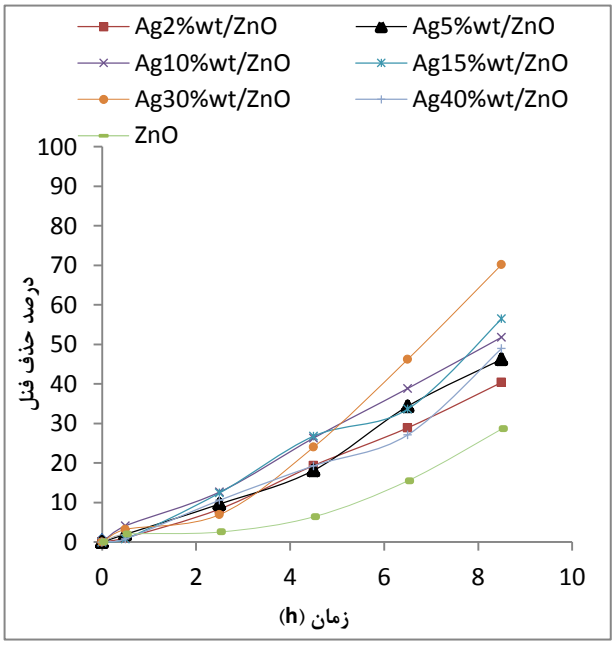


شکل۱- درصد حذف فنل توسط اکسید روی تحت تشعشع نور فرابنفش ومرئی و بدون اکسید روی تحت تشعشع نور فرابنفش و مرئی (فوتولیز) (غلظت فنل: ۱۵ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ppm)

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، فوتولیز فنل در نور مرئی صفر بوده و در نور فرابنفش نیز ۱۷/۵٪ است که نشان دهنده پایدار بودن ساختار فنل می باشد. اما با اضافه شدن اکسید روی به محلول فنل (فرآیند فوتوکاتالیستی)، درصد حذف افزایش می‌یابد. حذف فنل با فرآیند فوتوکاتالیستی توسط اکسید روی در نور فرابنفش (۷۶٪) خیلی بیشتر از نور مرئی (۲۹٪) است و این بخاطر انرژی بیشتر نور فرابنفش نسبت به نورمرئی می باشد [۶و۷].

۳-۱-۲- فوتوکاتالیست های Ag/ZnO

فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی بارگذاری شده با نقره (Ag/ZnO) جهت حذف آلاینده فنل تحت تشعشع نور مرئی در شکل ۲ نشان داده می‌شود. مطابق با این شکل در اثر بارگذاری نقره، فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی و در نتیجه درصد حذف فنل افزایش می یابد. نقره با به دام انداختن فوتوالکترون‌های تولید شده، از ترکیب مجدد فوتوالکترون و حفره جلوگیری کرده و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. در بین اکسیدهای روی بارگذاری شده با مقادیر متفاوت نقره، Ag30%wt/ZnO بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و درصد حذف فنل را از خود نشان داد (۷۰٪ حذف). با بارگذاری بیشتر نقره، (Ag40%wt/ZnO)، نقره به عنوان مراکز ترکیب دوباره الکترون وحفره عمل کرده و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش می یابد [۸].



شکل۲- درصدحذف فنل تحت تشعشع نور مرئی توسط Ag/ZnO با درصد های بارگذاری متفاوت از نقره (غلظت فنل: ۱۵ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ppm)

نتیجه گیری

اکسید روی با درصدهای مختلفی از نقره بارگذاری شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آنها در حذف فنل تحت تشعشع نور مرئی مورد بررسی قرارگرفت. نتایج نشان داد که

فوتوکاتالیست Ag30%wt/ZnO بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را در حذف فنل دارا می باشد (۷۰٪ درصد حذف).

تقدیر و تشکر

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

منابع

[1] Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: *a short review of recent developments. Journal of hazardous materials*. **2008** Dec 30;160(2-3):265-88

[2] Tsang CH, Li K, Zeng Y, Zhao W, Zhang T, Zhan Y, Xie R, Leung DY, Huang H. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: *Overview and forecast. Environment international.* **2019** Apr 1;125:200-28

[3] Tseng YC, Lin YJ, Chang HC, Chen YH, Liu CJ, Zou YY. Effects of Ti content on the optical and structural properties of the Ti-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*. **2012** Feb 1;132(2):491-4

[4] Xie W, Li Y, Sun W, Huang J, Xie H, Zhao X. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **2010** Dec 15;216(2-3):149-55

[5] Jaramillo-Páez C, Navío JA, Hidalgo MC. Silver-modified ZnO highly UV-photoactive. Journal of Photochemistry and Photobiology *A: Chemistry.* **2018** Apr 1;356:112-22

[6] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia JJ, Rojas H, Navío JA, Hidalgo MC. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2018** Jun 5;225:197-206

[7] Peng F, Wang H, Yu H, Chen S. Preparation of aluminum foil-supported nano-sized ZnO thin films and its photocatalytic degradation to phenol under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*. **2006** Nov 9;41(11):2123-9

.

[8] R, Seery MK, Pillai SC. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C.* **2008** Aug 13;112(35):13563-70

.

Photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions under visible light radiation by ZnO loaded with silver

Parvaneh Nakhostin Panahi*, Soheila Alimohammadi

Department of Chemistry, Factualy of Science, University of Zanjan, Zanjan

Abstract

In this research work, The ZnO was loaded with different percentages of silver by photoreduction method to enhance the ZnO photocatalytic activity in the visible region. The photocatalytic activity of the Ag/ZnO photocatalysts was tested in the phenol removal process from the aqueous solution. The results showed that photocatalytic activity in the visible region significantly increases by Silver loading and Ag30/ZnO exhibited the most activity (70% phenol removal of in visible light)، But photocatalytic activity decreases with loading more than 30% silver. The property of ZnO loaded with silver was also investigated by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Photocatalysis; Phenol; ZnO; Silver

*Corresponding author: panahi@znu.ac.ir

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

سنتز تک‌مرحله‌ای مشتقات بیس‌ایمیدازول در حضور تنگستو فسفریک اسید تثبیت شده برروی سیلیکاژل به عنوان کاتالیزور ناهمگن و قابل‌بازیابی در شرایط با حلال و بدون حلال

زهره حریری باخدا، سید مهدی سعادتی*

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

چکیده

ایمیدازول‌ها دسته مهمی از ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار و هسته اصلی بسیاری از سیستم‌های بیولوژیکی هستند که طیف وسیعی از خواص دارویی و بیولوژیکی را دارا می‌باشند. در این پروژه، برای سنتز تک مرحله‌ای مشتقات بیس-ایمیدازول از تراکم بنزیل، آلدهید آروماتیک، بنزیدین و آمونیوم استات برای اولین بار در حضور کاتالیزور تنگستو فسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل استفاده شده است. جهت بررسی تاثیر TPA/SiO_2 در سنتز مشتقات بیس ایمیدازول و پیدا کردن شرایط بهینه، ابتدا یک مشتق به عنوان واکنش مدل انتخاب و تاثیر شرایط مختلف از جمله درصد بهینه مناسب تنگستو فسفریک اسید به سیلیکاژل، مقدار بهینه کاتالیزور، شرایط بهینه باحلال یا بدون حلال و دما مورد بررسی قرار گرفت. سپس سایر مشتقات در شرایط بهینه سنتز شدند.

واژه های کلیدی: *بیس ایمیدازول، تنگستوفسفریک اسید، سیلیکاژل، کاتالیزور اسیدی جامد، ناهمگن، قابل بازیابی.*

مقدمه

سبز، که شیمی پایدار نیز نامیده می‌شود، فلسفه تحقیقاتی شیمی و مهندسی شیمی است که هدف آن طراحی محصولات و فرآیندهایی می‌باشد که با محیط زیست سازگار بوده و خطرات ناشی از مواد شیمیایی را به حداقل برساند. در همین راستا، استفاده از کاتالیزورهای اسیدی جامد از جمله هتروپلی اسیدهای آلی به دلیل سازگاری با محیط زیست، قابلیت بازیافت، غیر سمی بودن و انتخاب‌پذیری بالا در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند[۱]. واکنش‌های چند جزئی به دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی گفته می‌شود که طی آن بیش از دو ماده اولیه با یکدیگر واکنش داده و تشکیل یک محصول واحد را می‌دهد[۲].

واکنش‌های چندجزئی یکی از موفق‌ترین روش‌ها درزمینه افزایش تنوع ساختاری و پیچیدگی مولکولی با استفاده از یک فرایند ساده است. این روش به‌عنوان فرایندی درحال‌توسعه برای تهیه ترکیبات دارویی، امکان گسترش بسیاری از ترکیبات شیمیایی را، با تنوع ساختاری بیشتر می‌دهد؛ بنابراین این واکنش‌ها که باعث تغییر و تحول اساسی در سنتز همه محصولات طبیعی شده؛ با سرعت زیادی در طول چند دهه گذشته گسترش‌یافته است[۲]. ایمیدازول‌ها جزء هتروسیکل‌های آروماتیک محسوب می‌شوند که در تحقیقات پزشکی و دارویی

* نویسنده مسئول: smsaadati@bojnourdiau.ac.ir ; seyedmahdi_saadati@yahoo.com

بسیار با ارزش هستند، زیرا ساختار بسیاری از داروها بر پایه اسکلت ایمیدازولی است.

از آن جمله می توان ترکیبات ضد حساسیت، ضد انگل، ضد سرطان، ضد فشار خون و مسکن درد را نام برد. روش‌های متفاوتی جهت سنتز مشتقات بیس ایمیدازول وجود دارد، اما به طور کلی واکنش شامل تراکم چهار جزئی بنزیل، آلدهید آروماتیک، بنزیدین و آمونیوم استات می‌باشد.[۸-۳]. برخی از این روش‌ها دارای معایبی مانند طولانی بودن زمان انجام واکنش، بازده پایین فرآورده، جداسازی و خالص سازی دشوار فرآورده‌ها و استفاده از کاتالیست‌های سمی و یا گران قیمت هستند [۹]. بنابراین به کارگیری واکنش‌گر ارزان و در دسترس، عدم تشکیل فرآورده‌های جانبی، استفاده از مقادیر بسیار کم مواد، جداسازی آسان کاتالیست، شرایط آسان و قابل فراهم واکنش در محیط بدون حلال که هم از لحاظ اقتصادی و هم زیست‌محیطی حائز اهمیت است، از اهدافی هستند که در این کار دنبال شده‌اند. از این رو در این پژوهش به سنتز تک مرحله-ای مشتقات بیس ایمیدازول با استفاده از تراکم چهار جزئی بنزیل، آلدهید آروماتیک، بنزیدین و آمونیوم استات به کمک کاتالیزور تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل در شرایط بدون حلال و در حضور حلال پرداخته شده است.

بخش تجربی

دستگاه‌ها

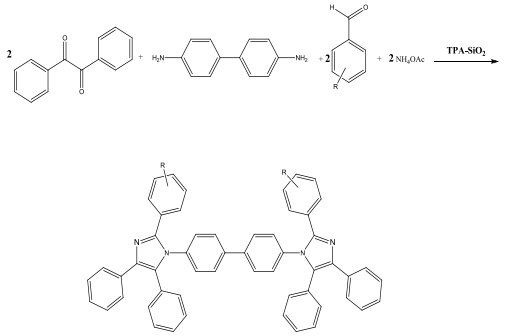
طیف مادون قرمز توسط دستگاه Avatar 370 FT-IR thermo nicolet و با استفاده از قرص پتاسیم برمید ثبت شد. همچنین طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته توسط دستگاه Bruker Avance با قدرت ۳۰۰ مگاهرتز در حلال $CDCl_3$ ثبت گردید. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک با ورقه‌های (TLC Silica gel 60 F254) استفاده شد. اثبات‌ها (لکه مربوط به محصولات) توسط لامپ UV مشاهده شدند. نقاط ذوب محصولات سنتز شده به وسیله‌ی دستگاه نقطه ذوب الکتروترمال مدل ۱۹۰۰ اندازه‌گیری شدند. کلیه‌ی مواد شیمیایی از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شد و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

روش‌ها

تهیه کاتالیزور تنگستوفسفریک‌اسید تثبیت شده بر روی بستر سیلیکاژل

در این مرحله لازم بود تا کاتالیزورهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد از تنگستوفسفریک‌اسید (TPA) بر روی بستر سیلیکاژل برای تعیین نسبت بهینه TPA/SiO_2 در واکنش مورد نظر تهیه شود. نسبت ۳۰ درصد کاتالیزور TPA/SiO_2 به روش زیر تهیه شد: ۰/۳ گرم از کاتالیزور تنگستوفسفریک‌اسید به یک بشر تمیز منتقل و سپس ۰/۷ گرم از سیلیکاژل (SiO_2) به آن افزوده شد. در ادامه ۱۰ سی‌سی آب دو بار تقطیر به بشر افزوده و درب بشر با فویل پوشانده شد. سپس بشر به همراه مگنت به مدت ۱۲ ساعت بر روی هیتر با دور ۵۰۰ قرار گرفته و پس از این مدت درب بشر باز شده و دمای بر روی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. پس از این که محتویات بشر تغلیظ شد بشر را به مدت ۲ ساعت درون آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا محتویات بشر خشک شود. در نهایت محتویات بشر به بوته‌چینی انتقال و درون کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. در ادامه کاتالیزورهای ۲۰ درصد (۰/۲ گرم TPA و ۰/۸ گرم SiO_2) و ۱۰ درصد (۰/۱ گرم TPA و ۰/۹ گرم SiO_2) نیز به همین روش تهیه شدند [۱۰]. جهت بررسی تاثیر TPA/SiO_2 در سنتز مشتقات بیس ایمیدازول و پیدا کردن شرایط بهینه، در تمام موارد ابتدا سنتز مشتقات بیس ایمیدازول با استفاده از بنزیل، بنزیدین، ۴- نیتروبنزآلدهید و آمونیوم استات به عنوان واکنش مدل صورت پذیرفت. تاثیر شرایط مختلف از جمله نسبت بهینه تنگستوفسفریک‌اسید (TPA) بر روی بستر سیلیکاژل، مقدار بهینه کاتالیزور TPA/SiO_2 در واکنش موردنظر، انجام واکنش در شرایط باحلال و بدون حلال و دما با

استفاده از واکنش مدل مورد بررسی قرار گرفت. سپس سایر مشتقات در شرایط بهینه به دست آمده سنتز شدند. فرآیند کلی سنتز مشتقات بیس ایمیدازول در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- واکنش کلی تهیه مشتقات بیس ایمیدازول

تعیین نسبت بهینه اسید به سیلیکاژل

جهت تعیین نسبت بهینه اسید به سیلیکاژل، مقادیر مشخص از بنزیل (۱ میلی‌مول)، بنزیدین (۰/۵ میلی‌مول)، آمونیوم استات (۱ میلی‌مول)، ۴-نیتروبنزآلدهید(۱ میلی مول)را داخل بالن ریخته و سپس ۰/۱ گرم از کاتالیزور تثبیت شده بر روی سیلیکاژل (۱۰، ۲۰ و یا ۳۰ درصد) به مخلوط واکنش در شرایط بدون حلال و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد افزوده شد. جهت کنترل پیشرفت واکنش در بازه‌های زمانی مختلف TLC گرفته شد. پس از گذشت ۳ ساعت از زمان واکنش عمل Work up انجام و محلول دوفاز شده با استفاده از کاغذ صافی، صاف شد. محلول زیر کاغذ صافی را در دمای محیط قرار داده تا حجم آن به یک سوم مقدار اولیه کاهش یافت و رسوب تشکیل شد. مجددا محتویات بشر با استفاده از کاغذ صافی صاف شد. رسوب به دست آمده در دستگاه آون قرار گرفت تا کاملا خشک شود و سپس توزین گردید. با بررسی راندمان محصولات به دست آمده در شرایط واکنش بدون حلال جهت تعیین نسبت بهینه اسید به سیلیکاژل، مقدار بهینه کاتالیزور TPA/SiO_2 تعیین شد.

تعیین نوع حلال

به منظور انتخاب شرایط بهینه حلال، واکنش مدل بدون حلال و نیز در حضور حلال‌های مختلف از قبیل استونیتریل، اتانول و کلروفرم انجام شد. جهت انجام این فرآیند واکنشگرها در واکنش مدل، به همراه مقدار بهینه کاتالیزور اسید-سیلیکا با یکدیگر مخلوط و سپس مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از حلال (اتانول، استونیتریل و یا کلروفرم) به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از انجام مراحل بعدی واکنش و صاف کردن و توزین رسوبات، بهترین حلال جهت انجام واکنش مشخص گردید.

تعیین مقدار بهینه کاتالیزور تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل

در این مرحله مقادیر مشخصی از کاتالیزور (۰/۰۵ ، ۰/۱ و یا ۰/۱۵ گرم از کاتالیزور بهینه اسید- سیلیکا) به همراه واکنشگرها در واکنش مدل استفاده شد. در خاتمه وزن رسوب به دست آمده اندازه‌گیری و راندمان محاسبه شد.

بررسی اثر دما در سنتز مشتقات بیس ایمیدازول

از جمله عوامل موثر در سنتز ترکیبات آلی، دما می‌باشد که می‌تواند در میزان افزایش یا کاهش راندمان نقش بسزایی را ایفا کند. در این پژوهش جهت بررسی اثر دما کلیه مراحل ذکر شده با استفاده از واکنش مدل در دماهای ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ مورد بررسی قرار گرفت و دمای بهینه جهت انجام واکنش مشخص گردید.

سنتز واکنش مدل در شرایط بهینه با استفاده از سیلیکاژل تنها و TPA تنهادر این مرحله به منظور بررسی اثر کاتالیزور تثبیت شده بر روی سیلیکاژل، واکنش مدل در شرایط بهینه یکبار با استفاده از سیلیکاژل و باردیگر در حضور تنگستوفسفریک اسید طبق دستورالعمل های قبلی صورت پذیرفت.

روش سنتز سایر مشتقات بیس ایمیدازول

در مرحله بعدی با اطلاع از شرایط بهینه واکنش، سنتز مشتقات بیس ایمیدازول با استفاده از روشی همانند واکنش مدل انجام شد. با این تفاوت که در سنتز سایر مشتقات بیس ایمیدازول در مخلوط اولیه به جای استفاده از ۴-نیترو بنزآلدهید، سایر آلدهیدهای مورد نظر افزوده و سپس مراحل بعدی اجرا شد.

نتایج و بحث

در ابتدا واکنش ۴-نیتروبنزآلدهید به همراه بنزیل، بنزیدین و آمونیوم استات به عنوان واکنش مبنا انتخاب گردید. سپس این واکنش با مقادیر مختلف کاتالیزور (مقدار ۰/۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ گرم از کاتالیزورهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد اسید-سیلیکاژل) و در شرایط گوناگون (دماهای ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰- حلال‌های استونیتریل، اتانول، کلروفرم و شرایط بدون حلال) مورد بررسی قرار گرفت که بالاترین بازده (۸۰٪) در شرایط بدون حلال، مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیزور ۲۰ درصد اسید – سیلیکاژل، و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. نتایج مربوط به ارزیابی شرایط بهینه واکنش در جداول ۱تا ۴ آورده شده است.

جدول ۱- نتایج مربوط به تعیین بهینه اسید به سیلیکاژل در شرایط بدون حلال

ردیف	درصد کاتالیزور	دما (C)	زمان (دقیقه)	راندمان (٪)
۱	٪ ۱۰	۱۰۰	۱۸۰	۵/۳۸
۲	٪ ۲۰	۱۰۰	۱۸۰	۷۹
۳	٪ ۳۰	۱۰۰	۱۸۰	۲۳

جدول۲- بهینه سازی سنتز مشتق بیس ایمیدازول با استفاده از ٤- نیتروبنزآلدهید بدون حلال و در حلال‌های مختلف

ردیف	نوع حلال	دما (C)	زمان (دقیقه)	راندمان(٪)
۱	کلروفرم	۱۰۰	۱۸۰	۱۶
۲	اتانول	۱۰۰	۱۸۰	۷۰
۳	استونیتریل	۱۰۰	۱۸۰	۶۵
۴	بدون حلال	۱۰۰	۱۸۰	۷۹

ردیف	مقدار کاتالیزور(گرم)	دما (C)	زمان (دقیقه)	راندمان(٪)
۱	۰/۰۵	۱۰۰	۱۸۰	۴۷
۲	۰/۱	۱۰۰	۱۸۰	۷۹
۳	۰/۱۵	۱۰۰	۱۸۰	۷۸

جدول ۳- بهینه سازی سنتز مشتق بیس ایمیدازول با استفاده از ٤- نیتروبنزآلدهید در شرایط بدون حلال و در حضور مقادیر مختلف کاتالیزور

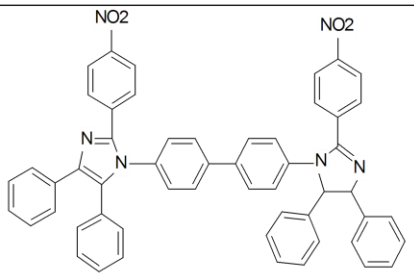
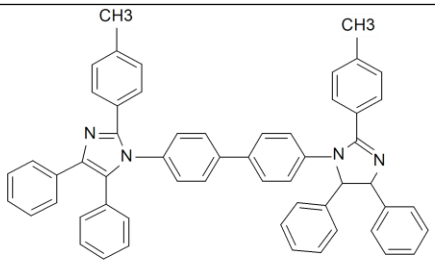
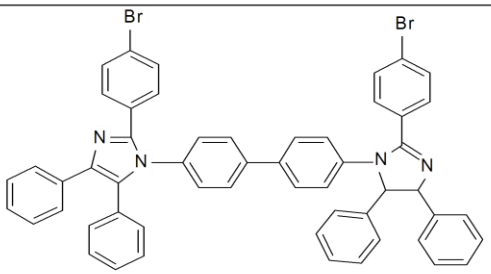
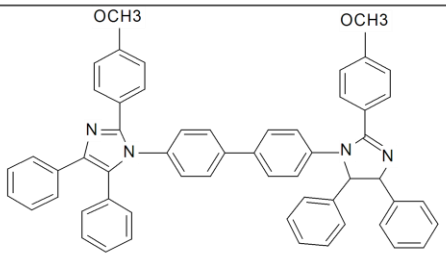
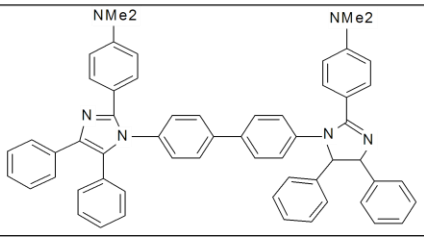
جدول ٤- بررسی اثر دما در سنتز مشتقات بیس ایمیدازول در حضور کاتالیزور TPA/Sio_2

ردیف	دما (C)	زمان (دقیقه)	راندمان (٪)
۱	۲۵	۱۸۰	۰
۲	۵۰	۱۸۰	۲۸
۳	۱۰۰	۱۸۰	۷۹
۴	۱۵۰	۱۸۰	۳۰

ارزیابی راندمان محصولات سنتز شده با استفاده از شرایط بهینه نشان داد که وارد کردن استخلاف‌های مختلف باعث تغییر سرعت واکنش‌های آلی می‌شود. در سنتز مشتقات بیس ایمیدازول با استفاده از کاتالیزور تنگستو فسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل مشاهده گردید چنانچه بنزآلدهید دارای استخلاف الکترون کشنده باشد سرعت واکنش افزایش می‌یابد. نتایج مربوط به ترکیبات سنتز شده در جدول ۵ آورده شده است. تمامی ترکیبات سنتز شده با استفاده از روش‌های متداول مانند MASS, FT-IR و H-NMR شناسایی و تشکیل مشتقات بیس ایمیدازول با استفاده از طیف‌های به دست آمده مورد تایید قرار گرفت. همچنین جهت اطمینان از اثربخشی کاتالیزور تثبیت شده بر روی سیلیکاژل، واکنش مدل یکبار با استفاده از سیلیکاژل و بار دیگر با استفاده از TPA انجام شد. نتایج بررسی

راندمان و زمان واکنش نشان داد که هیچ یک از دو ماده (سیلیکاژل و TPA) به تنهایی قادر به تسریع واکنش و راندمان قابل قبول نیستند و استفاده از تنگستوفسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل تواماً باعث افزایش سرعت و راندمان واکنش می‌شود.

جدول ۵- داده‌های فیزیکی و ساختار مشتقات بیس ایمیدازول سنتز شده

ردیف	آریل آلدهید	محصول	رنگ	زمان (دقیقه)	دمای ذوب (سانتی-گراد)	راندمان (%)
۱	۴- نیترو بنزآلدهید		زرد	۳۰	۲۸۵-۲۸۰	۸۰
۲	۴-متیل بنزآلدهید		سفید	۴۰	۳۴۲-۳۳۸	۶۰
۳	۴- برمو بنزآلدهید		کرم	۴۰	۳۳۶-۳۳۳	۷۰
۴	۴- متوکسی بنزآلدهید		کرم	۴۰	۳۲۰-۳۱۶	۶۲
۵	۴-(دی‌متیل آمینو) بنزآلدهید		سفید	۶۵	۳۸۴-۳۸۰	۶۰

نتیجه‌گیری

در این پروژه با در نظر گرفتن علم شیمی سبز تلاش شد تا با استفاده از کاتالیزور تنگستو فسفریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل به عنوان کاتالیزور غیرسمی، ارزان قیمت، قابل بازیافت و دوست‌دار محیط زیست، تاثیر مواد آلاینده حاصل از واکنش‌های پیشین کاهش داده شود. از سویی دیگر امکان انجام واکنش‌های چند جزئی می‌تواند باعث ساده شدن کار، افزایش گزینش پذیری و کاهش تولید ضایعات شود و کارایی واکنش را از نظر اقتصادی و زیست محیطی بالا ببرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد بجنورد صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] United States Environmental Protection Agency, *Green Chemistry*. 2011, 206-211.

[2] Junior, E.N.S., Multicomponent reactions as a green approach, *J. Chem. Env.* 2007,11: 90-101.

[3] Loev, B.; Snader, K. M., The Hantzsch reaction. I. Oxidative dealkylation of certain dihydropyridines, *J. Org. Chem*. 1968, 30: 1914-1916.

[4] Margarita, S.; Estael, O.; Yamila, V.; Beatriz, P.; Lourdes, M.; Nazario, M.; Margarita, Q.; Carlos, S.; Jose, L.S.; Hector, N.; Norbert. B.; Oswald, M.P., A joint experimental and theoretical structural study of novel substituted 2, 5-dioxo-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroquinolines, *Tetrahedron*. 1999, 55: 875-884.

[5] Ahluwalia, V.K.; Goyal, B.; Das, U.J., *J. Chem. Res*. 1997, 7: 266-266.

[6] Ahluwalia, V.K.; Goyal, B., One-Pot Synthesis of 4-Aryl-5-oxo-1, 4, 5, 6, 7, 8-hexahydro-2, 7, 7-trimethylquinoline-3-carboxylates, *Indian J. Chem. Sect. B*. 1996, 35: 1021-1025.

[7] Sabitha, G.; Reddy, G.S.K.K.; Reddy, C.S.; Yadav, J. S., A novel TMSI-mediated synthesis of Hantzsch 1, 4-dihydropyridines at ambient temperature, *Tetrahedron Lett*. 2003, 44: 4129- 4131.

[8]]Maheswara, M.; Siddaiah, V.; Damu, G.L.V.; Rao, Ch. V., An efficient one-pot synthesis of polyhydroquinoline derivatives via Hantzsch condensation using a heterogeneous catalyst under solvent-free conditions, *Arkivoc*. 2006, 201-206.

[9] Teimouria, A.; Najafi, A., An efficient and one-pot synthesis of 2,4,5-trisubstituted and 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles catalyzed via solid acid nano-catalyst, *J. Mol. Catal. A: chem*. 2011, 346: 39-45.

[۱۰] *خدادادزاده، لیلا. سنتز کینولین‌ها در حضور کاتالیست‌های اسیدی جامد بر پایه‌ی نانو ذرات سیلیکا. دانشگاه یزد. ۱۳۹۰.*

One-pot Synthesis Of Bis-imidazole Derivatives In The Presence Of Silica-supported Tungstophosphoric Acid As A Heterogeneous And Recyclable Catalyst Under Solvent And Solvent-free Conditions

Zohreh Hariri Bakhoda[a], **Seyed Mahdi Saadati**[a*]

[a] *Department Of Chemistry, Bojnourd Branch, Islamic Azad University, Bojnourd, Iran*

Abstract*:*

Imidazoles are Nitrogen Containing Heterocyclic Compounds and core of many of the biological systems with many pharmaceutical and biological activites. In the present study, for single-step synthesis of bise-imidazole derivatives, the condensation of benzyle, aromatic aldehyde, benzidine and ammonium acetate in the presence of Tungsten Phosphoric Acid Stabilized on Silica Gel (TPA) cataiyst have been used. To investigate the effect of (TPA) on the synthesis of Bise-imidazole derivatives and to find optimal conditions one derivative was first selected as the reaction of the model and effect of different conditions such as amount of catalyst, solvent type and temperature was investigated. Then other derivatives were made in optimal conditions.The benefits of this metod compared to other previous methods can de pointed to High interest, less reaction time, Isolation lsolated and Recyclable catalyst.

Keywords: Bis-imidazole, Tungstophosphoric acid, Solid-acid Catalyst, Silical gel, Heterogeneous, Recyclable.

*Corresponding author: smsaadati@bojnourdiau.ac.ir; seyedmahdi_saadati@yahoo.com

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

اثر زمان پلیمریزاسیون برمورفولوژی پلی‌اتیلن حاصل از کاتالیست زیگلر–ناتا

حسین حسن‌پور[۱]، غلامحسین ظهوری[۱*]

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی.

چکیده

پلیمریزاسیون اتیلن در فرایند دوغابی توسط کاتالیست BCE با تری اتیل آلومینیم (TEA) به عنوان کمک‌کاتالیست انجام شد. به دلیل اهمیت پدیده‌ی نسخه‌برداری پلیمر از ذره کاتالیست، رشد و تکامل مورفولوژی پلیمر در مراحل اولیه پلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. در مراحل اولیه پلیمریزاسیون به دلیل فشار هیدرودینامیکی ناشی از پلیمر تشکیل شده در سطح ذره کاتالیست، پدیده‌ی شکفته شدن اتفاق افتاد. اثر زمان از ۱ تا ۶۰ دقیقه بر رشد و تکامل ذرات پلیمر مطالعه گردید. به‌منظور بررسی تغییرات سطح و مورفولوژی از میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. از نمودار سینتیکی کاتالیست و تصاویر SEM مشخص شد که بعد از گذشت ۱۰ دقیقه، پدیده‌ی شکفته شدن و نسخه‌برداری از کاتالیست تقریبا به طور کامل اتفاق افتاده است. مورفولوژی ذرات پلیمر در زمان‌های بعدی پلیمریزاسیون تغییر محسوسی نداشت.

واژه های کلیدی: *مورفولوژی، نسخه‌برداری، پلیمریزاسیون دوغابی، شکفته شدن کاتالیست، پلیمریزاسیون کاتالیستی، کاتالیست زیگلر–ناتا.*

مقدمه

پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن دو دسته از پلیمرهای مرسوم وکاربردی در دنیای پلاستیک‌ها هستند [۱-۳]. این پلیمرها به دلیل خواص مکانیکی، شیمیایی و شیمی فیزیکی از قبیل دانسیته پایین، دمای ذوب بالا، پایداری شیمیایی بالا، ماهیت بی‌اثر و قیمت پایینی که دارند کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند و حجم بالایی از مصرف را به خود اختصاص داده‌اند [۴].

کاتالیست‌های زیگلر–ناتا بر پایه منیزیم‌کلرید نقش انکارناپذیری در صنعت پلی‌الفین دارند [۵-۷]. در این سیستم‌های کاتالیستی کنترل مراحل اولیه پلیمریزاسیون از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. به‌منظور حفظ مورفولوژی کاتالیست و پلیمر حاصله مطالعات زیادی در این زمینه صورت گرفته است [۸, ۹]. در این پروژه، با کنترل دقیق شرایط پلیمریزاسیون تاثیر پدیده‌ی شکفته شدن کاتالیست بر رشد و تکامل مورفولوژی پلیمر در مراحل اولیه پلیمریزاسیون بررسی گردید.

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

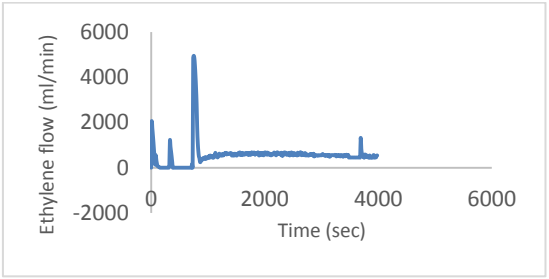
کاتالیست بسیار فعال $TiCl_4$ بر پایه‌ی $MgCl_2$ با نام تجاری BCE از شرکت Sinopec Catalyst Beijing AUDA Division (Ti=۵٪/۲۵) و متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون (از پتروشیمی جم)، محلول تری‌اتیل‌آلومینیم (۹۹٪) و *n*-هگزان (۸۵٪ دکتر مجللی) به‌ترتیب از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و شرکت کیان شیمی خریداری شد. تمامی حلال‌های مورد استفاده باید به‌صورت خشک شده استفاده شوند. تمامی مراحل حساس به رطوبت در گلاوباکس تحت گاز بی‌اثر آرگون انجام شد. آزمایش‌ها در راکتور فلزی Buchi (bmd300) مجهز به همزن مکانیکی انجام و بمنظور تنظیم دمای پلیمریزاسیون از سیرکولاتور Huber (CC380) استفاده شد. برای به حداقل رساندن رطوبت و آلودگی پیش از انجام هر آزمایش، رآکتور به مدت یک ساعت در دمای ۱۱۰ تحت گاز آرگون قرار گرفت. دمای رآکتور تحت گاز آرگون تا دمای محیط توسط سیستم Lauda (RE107) کاهش یافت.

پلیمریزاسیون اتیلن

با انتقال *n*-هگزان (۲۰۰ میلی‌لیتر) به رآکتور، تزریق محلول یک مولار TEA به عنوان کمک‌کاتالیست و تزریق کاتالیست، پلیمریزاسیون آغاز گردید. بعد از رسیدن به زمان مورد نظر محتوی رآکتور به بشر حاوی متانول اسیدی (۵٪) منتقل شد. محصول به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای ۸۰ خشک گردید.

نتایج و بحث

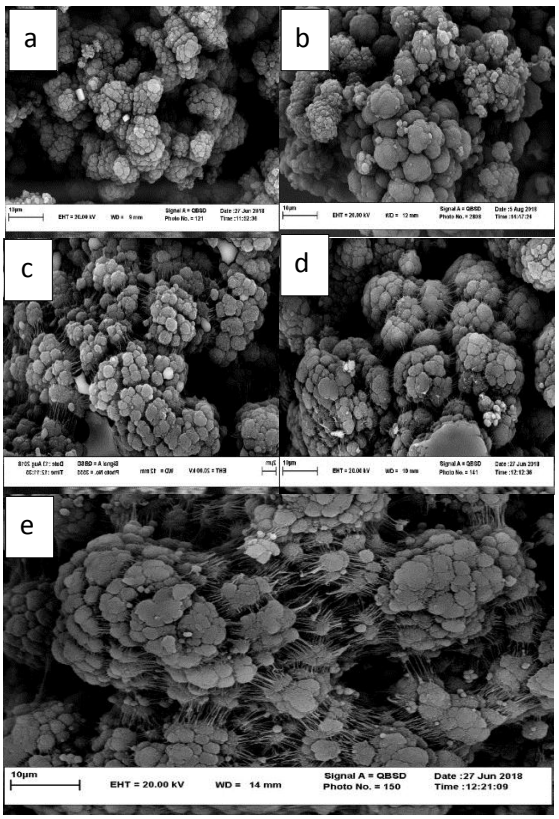
به منظور مطالعه رشد و تکامل مورفولوژی ذرات پلیمر-کاتالیست، پلیمریزاسیون در زمان های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ انجام شد. طبق نمودار مصرف مونومر (شکل ۱) بدست آمده از کاتالیست، در مراحل اولیه پلیمریزاسیون به دلیل شکفته شدن ذرات کاتالیست (شکل ۲) مصرف بالایی از مونومر وجود دارد. کنترل دقیق شرایط پلیمریزاسیون در این مرحله بسیار با اهمیت است [۱۰]. نمودار (شکل ۱) و تصویر SEM (شکل ۲) سینتیک دو مرحله‌ای این سیستم‌های کاتالیستی را مطابق گزارشات منتشر شده تایید می‌کند [۱۱]. در زمان ۱ دقیقه (شکل ۲،a) از پلیمریزاسیون، بدلیل فشار هیدرودینامیکی پلیمر تشکیل شده، کاتالیست شروع به شکفته شدن می‌کند. شکل ۲ (b) نشان می‌دهد در زمان پلیمریزاسیون ۵ دقیقه خلل و فرج سطح کاتالیست-پلیمر(مقایسه سطح شکل ۱، a, b) افزایش یافته است در نتیجه مونومر راحت‌تر به مرکز فعال می‌رسد، بنابراین افزایش در مصرف مونومر مشاهده می‌شود (شکل ۱). این امر باعث شکفتگی بیشتر کاتالیست می‌شود. طبق نمودار مصرف مونومر (شکل ۱) بیشترین مصرف در زمان ۱۰ دقیقه از آغاز پلیمریزاسیون مشاهده می‌گردد. تصاویر SEM نشان داد بعد از گذشت ۱۰ دقیقه (شکل ۲، c) از آغاز پلیمریزاسیون، شکفتگی کاتالیست تقریبا به طور کامل اتفاق افتاد. مشاهده گردید مورفولوژی ذرات بعد از گذشت ۱۰ دقیقه به یک ثبات مناسبی می‌رسد. مورفولوژی ذرات در زمان پلیمریزاسیون ۲۰ و ۶۰ دقیقه (شکل ۲، c, d) تغییر محسوسی را نسبت به زمان ۱۰ دقیقه نشان نمی‌دهد. در فرایند شکفتگی، ذرات پلیمر با مورفولوژی شبیه الیاف باعث حفظ ساختار می‌شود (شکل ۲، c, d).



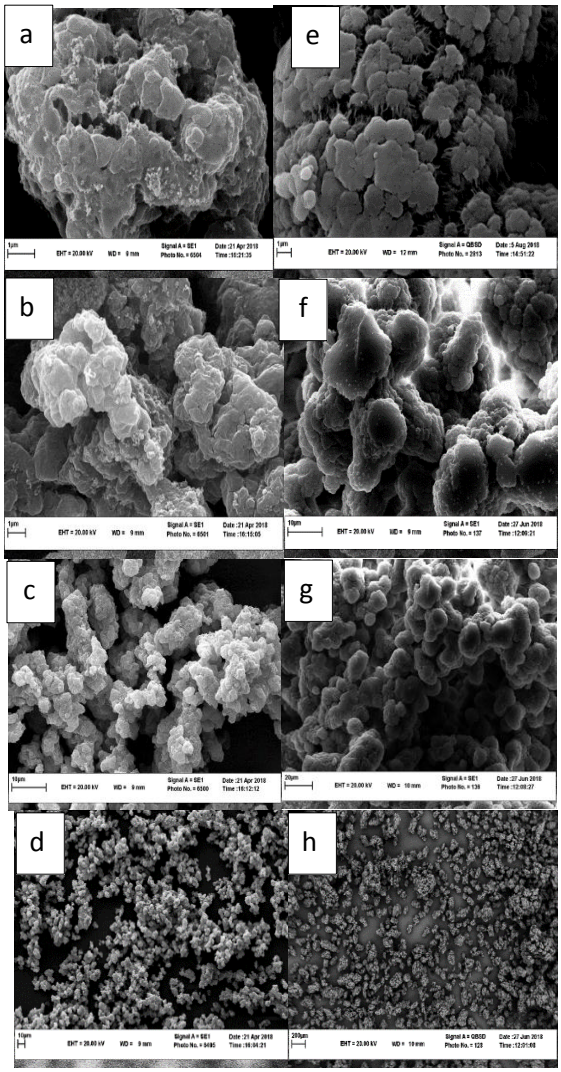
شکل ۱. نمودار مصرف مونومر.

در اثر شکفته شدن، ذرات کاتالیست به عنوان الگو عمل کرده و شکل خود را به پلیمر بدست آمده اعمال می‌کنند [۱۲]. بمنظور بررسی پدیده نسخه برداری، با کنترل دقیق شرایط پلیمریزاسیون تصاویر SEM مربوطه در مدت زمان پلیمریزاسیون ۶۰ دقیقه (شکل ۳، a, e)، ۱۰ دقیقه (شکل ۳، b, f) و ۵ دقیقه (شکل ۳، c, g) تهیه گردید.

تصاویر SEM (شکل ۲ و ۳) نشان می‌دهد کنترل دقیق شرایط در مراحل اولیه پلیمریزاسیون بمنظور شکفته شدن همگن کاتالیست و نسخه برداری مطلوب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.



شکل۲. تصاویر SEM در زمان‌های ۱ (a)، ۵ (b)، ۱۰ (c)، ۲۰ (d)، دقیقه ۶۰ (e).

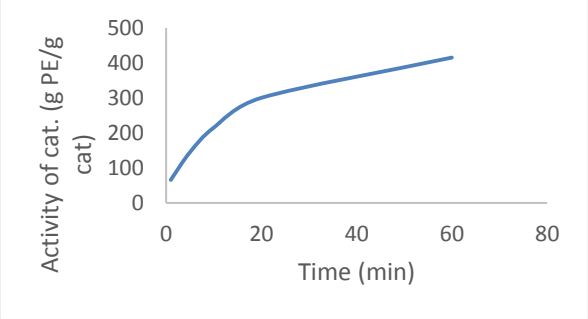


شکل۳. تصاویر SEM نسخه‌برداری پلیمر از کاتالیست (a-d پلیمر، e-h کاتالیست).

طبق فعالیت کاتالیست که در جدول ۱ و نمودار سینتیکی (شکل ۴) ارائه شده، در زمان‌های بعد از ۱۰ دقیقه، راندمان پلیمر تولیدی افزایش می‌یابد ولی مورفولوژی ذرات تفاوت محسوسی ندارد (شکل۲). بنابراین کنترل و مطالعه شرایط واکنش در ابتدای پلیمریزاسیون، برای شکفته شدن همگن کاتالیست بسیار با اهمیت است.

نتیجه‌گیری

در واکنش پلیمریزاسیون، با بررسی اثر زمان بر رشد و تکامل مورفولوژی پلیمر-کاتالیست مشخص گردید در بازه‌ی زمانی ۱۰ دقیقه شکفته شدن کاتالیست تقریبا به طور کامل افتاده است. نتایج SEM نشان داد با کنترل دقیق شرایط پلیمریزاسیون در این بازه زمانی، ذرات کاتالیست به عنوان الگو عمل کرده و شکل خود را به پلیمر حاصله منتقل می‌کنند.



شکل ٤. نمودار سینتیکی پلیمریزاسیون اتیلن.

جدول ۱. میزان تولید پلی‌اتیلن بر حسب زمان.

Time (min)	g PE/g cat.bar.h
1	66
5	144/4
10	214/8
20	300
60	414/8

Polymerization condition: ethene pressure 4 bar, temperature 80□, [Ti] 0.03 mmole, [Al] 0.03 mmol.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد برای تأمین اعتبار مالی این پژوهش به شماره (طرح ۳/۴۷۱۴۷) تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین سپاس از حمایت گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد و تمامی همکاران آزمایشگاه شیمی پلیمر.

منابع

[1] Jinliang, Q.; Meifang, G.; Liangshi, W.; Dongbing, L.; Xiaofan, Z.; Luqiang, Y.; Wenbo, S.; Yiqun, L.; Recent advances in polyolefin technology. *Polymer Chemistry*, **2011**. 2(8): 1611-1623.
[2] Markus, G.; Petar, D.; Luigi, R.; Heterogeneous Ziegler-Natta, metallocene, and post-metallocene catalysis: Successes and challenges in industrial application. *Mrs Bulletin*, **2013**. 38(3): 229-233.
[3] Mortiz, B.; Martin, Z.; Stefan, M.; Post-Metallocenes in the Industrial Production of Polyolefins. *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**. 53(37): 9722-9744.
[4] Chung, T.M., Functional polyolefins for energy applications. *Macromolecules*. **2013**, 46(17): 6671-6698.
[5] Zhao, N.; Ruihua, C.; Xuelian, H.; Zhen, L.; Boping, L.; A Novel SiO_2- Supported Cr–V Bimetallic Catalyst Making Polyethylene and Ethylene/1- Hexene Copolymers with Bimodal Molecular Weight Distribution. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **2014**, 215(18): 1753-1766.
[6] Sami, P.; Kumudini, J.; Peter, D.; tuula, T.P.; Ziegler–Natta catalysts supported on crystalline and amorphous $MgCl_2$/THF complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2014**, 395: 434-439.
[7] Ahmad, Sh.; Mohammed, H. Ch.; Shah, J.; Mohd, A. H.; Walter, K.; Purushothaman, V. A.; Wageeh, A. Y.; The influence of Ziegler-Natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability. Materials. **2014**, 7(7): 5069-5108.
[8] Audrey, D. M.; Guenter, W.; Timothy, F. L. McK.; Contributions to the Experimental Investigation of the Nascent Polymerisation of Ethylene on Supported Catalysts, 1: A Quenched- Flow Apparatus for the Study of Particle Morphology and Nascent Polymer Properties. *Macromolecular Reaction Engineering*. **2007**, 1(1): 165-184.
[9] Fabricio, M.; Enrique, L. L.; Jose, C. P.; Timothy, F. McK.; An experimental study on the early stages of gas- phase olefin polymerizations using supported Ziegler–Natta and metallocene catalysts. *Polymer Engineering & Science*. **2011**, 51(2): 302-310.
[10] Sumant, D.; Toshiaki, T.; Minoru, T.; Understanding the chemical and physical transformations of a Ziegler–Natta catalyst at the initial stage of olymerization kinetics: The key role of alkylaluminum in the catalyst activation process. Macromolecular Chemistry and Physics, **2014**. 215(18): 1698-1706.
[11] Akbar, Kh.; Yintian, G.; Zhisheng, F.; Zhiqiang, F.; Kinetics of short- duration ethylene polymerization with MgCl2- supported Ziegler–Natta catalyst: Two-stage initiation evidenced by changes in active center concentration. *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**. 134(33): 45187.
[12] Jonas, F.; and Anne G.; Support Designed for Polymerization Processes, in Multimodal Polymers with Supported Catalysts. **2019**, *Springer* 55-80

Effect of polymerization time on development of polyethylene morphology using a Ziegler-Natta catalyst

Hossein Hasanpour[a], Gholam Hossein Zohuri[a]*

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.*

Abstract*:*

Polymerization of ethylene was carried out using $TiCl_4/MgCl_2$ Ziegler-Natta catalyst. The study was concerned on the growth and development of the polymer particles morphology in the early stage of the polymerization which is very important. The polymerization was carried out for one to 60 minutes. Scanning Electron Microscopy (SEM) reveal that fragmentation of the catalyst occur at the early stage of the reaction and after about 10 minute of the reaction the fragmentation completed. The replication phenomena was observed with precise control of the polymerization parameter.

Keywords: morphology; replication; slurry polymerization; fragmentation; catalytic polymerization; Ziegler-Natta catalyst**.**

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

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

مطالعه عوامل موثر برمورفولوژی پلی‌اتیلن بدست آمده از کاتالیست زیگلر–ناتا

حسین حسن‌پور[۱]، غلامحسین ظهوری[۱*]

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی.

چکیده

پلیمریزاسیون اتیلن با کاتالیست هتروژن زیگلر–ناتا بر پایه منیزیم کلرید در شرایط مختلف انجام شد. پارامترهایی نظیر دما، فشار و نسبت کمک‌کاتالیست بشدت مورفولوژی پلیمر را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه اثر هر کدام از این متغییرها در مدت زمان پلیمریزاسیون ثابت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد در بین عوامل ذکر شده بر مورفولوژی پلیمر، کمک کاتالیست پررنگ‌ترین نقش را دارد. بالاترین فعالیت کاتالی(850 g PE/g cat. atm. h) با حفظ مورفولوژی قابل قبول (تقریبا کروی شکل) محصول در فشار 4 bar، دمای 90 و نسبت [Al]/[Ti]=500/1 مشاهده گردید.

واژه های کلیدی: *کاتالیست زیگلر–ناتا، پلیمریزاسیون کاتالیستی، پلی‌اتیلن، مورفولوژی.*

مقدمه

دستیابی به مورفولوژی قابل قبول در کنار بازده بالای کاتالیست یکی از بزرگترین موفقیت‌ها در صنعت مدرن پلی الفین‌ها می‌باشد [۱]. با کنترل شرایط پلیمریزاسیون در ابتدای واکنش، پلیمر حاصله مورفولوژی خود را از ذره کاتالیست، نسخه‌برداری می‌کند. به همین دلیل در اکثر فعالیت‌های صنعتی استفاده از کاتالیست با مورفولوژی کروی یا نزدیک به کروی ارجحیت دارد[۲].

در سیستم‌های کاتالیستی مختلف و شرایط پلیمریزاسیون متفاوت، ذرات با مورفولوژی‌های مختلفی نظیر کروی (گلبول‌وار)، کرم شکل، تار گونه و ذرات با مورفولوژی شبیه به تار عنکبوت مشاهده می‌گردد [۱, ۳-۶].

در این مطالعه اثر پارامترهای فشار، دما و نسبت مولی کمک کاتالیست بر مورفولوژی پلیمر بررسی گردید.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

برای پلیمریزاسیون اتیلن در فرایند دوغابی از کاتالیست

* نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir

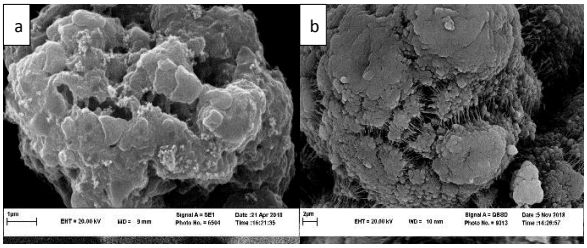
شرکت Sinopec Catalyst Beijing AUDA Division (Ti=5.25%)کمک کاتالیست تری اتیل آلومینیم (99%) از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، مونومر اتیلن (پتروشیمی جم)، n-هگزان (85%، دکتر مجللی) استفاده شد. تمام حلال‌های استفاده‌شده با سدیم یا کلسیم هیدرید کاملاً خشک، سپس تقطیرشده و روی الک مولکولی فعال قرار داده شدند. کار با مواد حساس به رطوبت در گلاوباکس و تحت اتمسفر خنثی (آرگون) انجام شد. به منظور بررسی سطح و مورفولوژی محصول نهایی، تصاویر(SEM) گرفته شد. . تمامی واکنش‌ها در رآکتور پیشرفته Buchiglasuster (bmd300) مجهز به همزن مکانیکی انجام شد. برای تنظیم دمای رآکتور پلیمریزاسیون از سیرکولاتور Huber (CC380) و برای کاهش دما، از دستگاه Lauda (RE10) استفاده شد. قبل از آغاز هر واکنش رآکتور به مدت یک ساعت در دمای □ 110 تحت گاز بی اثر (آرگون) قرار گرفت. در این دما رآکتور چندین مرتبه گاز زدایی شد و تحت گاز بی اثر دمای آن کاهش یافت.

پلیمریزاسیون

با انتقال n-هگزان (200ml) به رآکتور، تزریق محلول یک مولار تری اتیل آلومینیم (TEA) به عنوان کمک کاتالیست و تزریق کاتالیست، پلیمریزاسیون آغاز گردید. بعد از رسیدن به زمان مورد نظر (10min) فشار رآکتور با تخلیه مونومر کاهش یافت و پلیمر حاصل با استفاده از ضد حلال متانول اسیدی 5% از محلول جداسازی شد. محصول به دست آمده به مدت 12 ساعت تحت دمای □ 80 خشک شد.

نتایج و بحث

عوامل مختلفی نظیر نسبت کمک کاتالیست، فشار و دما بر فعالیت کاتالیست و مورفولوژی محصول نهایی تاثیر گذار است. شکفتگی هر سیستم کاتالیستی تحت شرایطی مشخص، از نظر زمانی متفاوت است [۷]. با توجه به مشاهدات (شکل 1)، مشخص شد بعد از گذشت 10 دقیقه کاتالیست تقریبا به طور کامل شکفته شد. بنابراین اثر هر کدام از عوامل ذکر شده، در مدت زمان 10 دقیقه بررسی شد.



شکل ۱. (a) کاتالیست، (b) پلیمر.

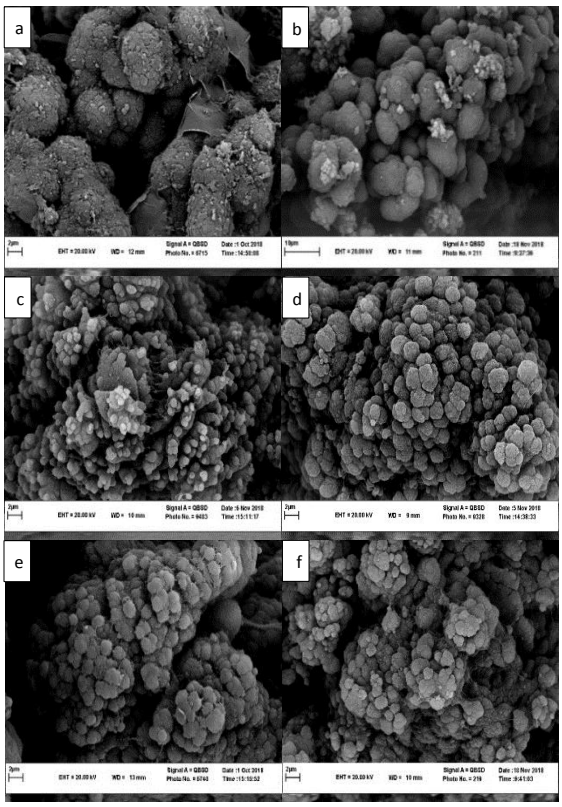
اثر فشار

بمنظور بررسی اثر فشار مونومر در پلیمریزاسیون بر مورفولوژی ذرات پلیمر، پلیمریزاسیون در 1، 2، 4 و 5 اتمسفر انجام و تصاویر SEM مربوطه تهیه گردید (شکل 2). افزایش فشار باعث سهولت رسیدن مونومر گازی شکل به مراکز فعال کاتالیستی می‌گردد. بنابراین می‌توان انتظار داشت با افزایش فشار، قدرت نفوذ مونومر به توده‌ی کاتالیست-پلیمر افزایش یابد. این افزایش فشار نباید باعث شکسته شدن ذرات کاتالیست شود که البته با کنترل دقیق شرایط پلیمریزاسیون این اتفاق رخ نداد (شکل 2). از تصاویر SEM مشخص گردید در فشارهای بالا (c, d)، مونومر بهتر به عمق ذرات کاتالیست نفوذ کرده و باعث شکفته شدن بهتر کاتالیست شده است. نتیجه کلی این اثر بهبود در مورفولوژی پلیمر می‌باشد. در فشار پایین مونومر(a, b) زمان بیشتری برای شکفته شدن کاتالیست و رسیدن به یک مورفولوژی مطلوب از محصول مورد نیاز است (e: 60 min, f: 30 min).

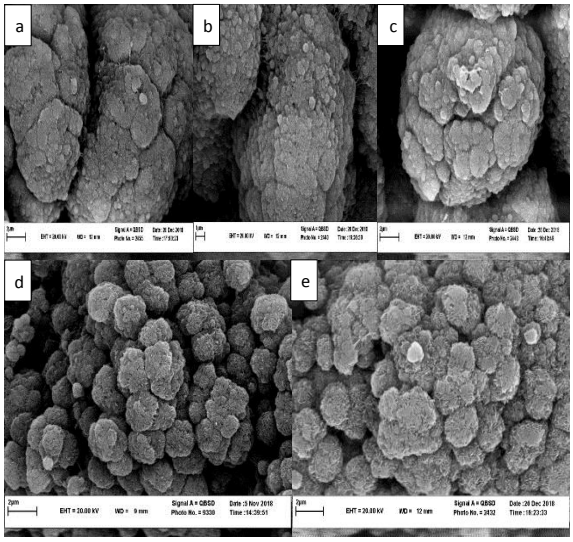
اثر دما

بمنظور بررسی اثر دما بر مورفولوژی ذرات، پلیمریزاسیون در پنج دمای متفاوت انجام شد. از مطالعه SEM ذرات کاتالیست و

پلیمر مشاهده گردید افزایش دمای پلیمریزاسیون از 70 تا □ 90 باعث افزایش خلل و فرج در سطح ذرات پلیمر-کاتالیست می‌گردد(شکل 3). در دماهای پایین‌تر (70 تا □ 80) مشاهده گردید (شکل3، a, b) خلل و فرج بصورت ناهمگن در سطح کاتالیست ظاهر می‌شود. این نوع مورفولوژی ذرات پلیمر بدلیل ضعف در انتقال گرمای حاصل از پلیمریزاسیون می‌باشد[۸]. با افزایش دما (شکل 3، d، e) خلل و فرج همگن در سطح ذرات کاتالیست-پلیمر مشاهده شد. افزایش دما باعث ایجاد ذرات با مورفولوژی تقریبا کروی، همراه با فعالیت بالای (339 g PE/g cat.atm. h) کاتالیست گردید.



شکل ۲. تصاویر SEM پلیمر، زمان پلیمریزاسیون 10 min، فشار مونومر 60 min, 1 ،(d) 5 atm ،(c) 4 atm ،(b) 2 atm ،(a) 1 atm (e)atm و 30 min, 2 atm. (f)

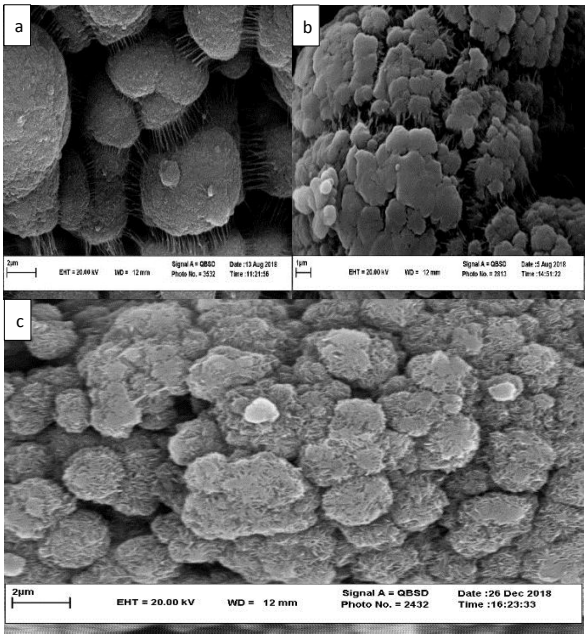


شکل 3. تصاویر SEM پلیمر حاصل در دمای (a)70، (b) 75، (c) 80، (d)85، (e) □ 90.

نسبت کمک کاتالیست

نقش کمک‌کاتالیست پررنگ تر و موثرتر از دیگر عوامل است. در این پژوهش از سه نسبت متفاوت کمک‌کاتالیست استفاده شد. نسبت مولی [Al]/[Ti]= 25:1 بدلیل نزدیکی با شرایط صنعت مطالعه گردید. در شرایط آزمایشگاهی مشاهده شد که این نسبت، به دلیل آلودگی‌های احتمالی سیستم، نسبت پایینی است. در واقع کمک‌کاتالیست نتوانست به خوبی باعث شکفته شدن ذرات کاتالیست شود و همه ظرفیت کاتالیست در پلیمریزاسیون استفاده نگردید. در نتیجه علیرغم داشتن ذرات با مورفولوژی کروی، محصول‌دهی و فعالیت پایینی (83.4 g PE/g cat. atm. h) بدست آمد (شکل3، a).

در نسبت مولی [Al]/[Ti]=100/1 شکفته شدن کاتالیست، افزایش یافته و یک رشد هم‌بافته‌تر در مقایسه با نسبت مولی [Al]/[Ti]=25/1 در محصول مشاهده شد (شکل3، b) و در نسبت مولی [Al]/[Ti]=500/1 بهترین مورفولوژی (ذرات تقریبا کروی) در کنار فعالیت مطلوب کاتالیست (666.6 g PE/g cat. atm. h) حاصل شد (شکل 3).



شکل۳. تصاویر SEM نسبت‌های مولی(a) [Al]/[Ti]:25/1، (b) 100/1، (c) 500/1.

نتیجه‌گیری

اثر پارامترهایی نظیر فشار، دما و نسبت کمک‌کاتالیست بر مورفولوژی پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. افزایش دما (70 تا 90) باعث ایجاد خلل و فرج همگن در سطح کاتالیست-پلیمر گردید. با افزایش فشار مونومر (1 تا 5 atm) بدلیل افزایش قدرت نفوذ مونومر باعث ایجاد ذرات با مورفولوژی تقریبا کروی شد. با افزایش نسبت مولی کمک‌کاتالیست (25 تا [Al]/[Ti] 500) مورفولوژی ذرات و فعالیت کاتالیست به شدت تحت تاثیر قرار گرفت. بالاترین فعالیت کاتالیست *(850 g PE/g cat. atm. h)* همراه حفظ مورفولوژی کروی، در *دمای* 90 ، فشار 4 atm ونسبت مولی [Al]/[Ti]=500/1 مشاهده شد.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد برای تأمین اعتبار مالی این پژوهش به شماره طرح (3/47147) تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین سپاس از حمایت گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد و تمامی همکاران آزمایشگاه شیمی پلیمر.

منابع

[1] Zhen, Z.; Meizhou, Q.; Pengjia, Y.; Zhisheng, F.; Junting, X.; Zhiqiang, F.; Particle morphology and morphogenesis of nascent polyethylene produced with a spherical $MgCl_2$- supported Ziegler–Natta catalyst in slurry process. *Journal of Applied Polymer Science*, **2018.** 135(1): 45679-45687.

[2] Lee, S.;Y.; and Choi, K.;Y.; Kinetics and growth of polyethylene nanofibrils over metallocene catalyst supported on flat silica and spherical nano- silica particles. *Macromolecular Reaction Engineering*, **2014**. 8(11): 755-765.

[3] Sumant, D.; Toshiaki, T.; Minoru, T.; Understanding the chemical and physical transformations of a ziegler–natta catalyst at the initial stage of polymerization kinetics: The key role of alkylaluminum in the catalyst activation process. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2014**. 215(18): 1698-1706.

[4] Toshiki, F.; Patchanee, Ch.; Toshiaki, T.; Minoru, T.; Alternation of pore architecture of ziegler–natta catalysts through modification of magnesium ethoxide. *Macromolecular Reaction Engineering*, **2015**. 9(4): 325-332.

[5] Muhammad, A.; B.; Vincent, M.; Christophe, B.; Timothy, F.;L.; McK.; Silica/methylaluminoxane/(n-BuCp) $2ZrCl_2$ .effect of silica dehydroxylation temperature on HDPE morphology. In *Macromolecular Symposia.* **2016**. 360: 61-68.

[6] Arash, A.; Timothy, F.; L.; McK.; Particle growth during the polymerization of olefins on supported catalysts. Part 2: current experimental understanding and modeling progresses on particle fragmentation, growth, and morphology development. *Macromolecular Reaction Engineering*, **2018**. 12(1): 1700027-1700051.

[8] Akbar, Kh.; Yintian, G.; Zhisheng, F.; Zhiqiang, F.; Kinetics of short- duration ethylene polymerization with MgCl2- supported Ziegler–Natta catalyst: Two-stage initiation evidenced by changes in active center concentration. *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**. 134(33): 45187-45193.

Study of factors affecting on polyethylene morphology obtain from Ziegler-Natta catalyst

Hossein Hasanpour[a], Gholam Hossein Zohuri[a]*

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.*

Abstract*:*

Polymerization of ethylene was carried out using a heterogeneous Ziegler-Natta catalyst of $MgCl_2/TiCl_4$ type. Parameters such as temperature, monomer pressure, and cocatalyst ratio were vigorously affected on the polymer morphology. The effect of these parameters during a constant polymerization period (10 min) was investigated using scanning electron microscopy (SEM) technique. It was found that the cocatalyst has impressive role among the other mentioned factors. The highest catalyst activity (850 g PE/g cat. atm. h) was observed with an acceptable (almost spherical) morphology of the product at pressure of 4 bar, temperature 90 ℃ and a molar ratio of 500:1 [Al / Ti].

Keywords: Ziegler-Natta catalyst; catalytic polymerization; polyethylene; morphology.

*Corresponding author: zohuri@um.ac.ir

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

مطالعه خواص اپتیکی نانولوله آلی فلزی $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ با استفاده از روش FP-LAPW

وحیدی،حسین؛ رهنمای علی آباد،حسین اصغر

دانشکده علوم پایه دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

چکیده

در این مقاله خواص اپتیکی ترکیب نانولوله $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، تابع اتلاف انرژی، ضریب بازتاب و ضریب جذب در فاز ساختاری تتراگونال مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب GGA و با استفاده از نرم افزار Wien2k انجام گرفته است. ضریب خاموشی در انرژی ۳/۰۸ الکترون‌ولت در پایین‌ترین مقدار خود می‌رسد و در این مقدار انرژی امواج به راحتی از ترکیب عبور می‌کنند. با توجه به نمودار تغییرات ضریب خاموشی در انرژی های ۴/۰۸، ۵/۰۸ و ۷/۶۳ الکترون‌ولت در جهت محور x گذار بین نواری رخ داده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که خواص اپتیکی این ترکیب در راستاهای مختلف متفاوت بوده و می تواند دردستگاه‌های سوئیچینگ اپتیکی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: *خواص اپتیکی، ضریب شکست، ضریب بازتاب، تابع اتلاف انرژی*

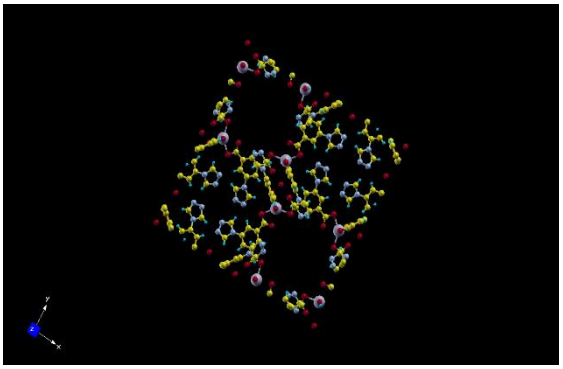
مقدمه

نانولوله‌های کربنی از ارزشمندترین مواد در ابعاد نانو می-باشند که به دو دسته تک جداره و چند جداره تقسیم می-شوند. نانولوله‌های تک جداره دارای سه حالت زیگزاگ، دسته صندلی وکایرال هستند. استفاده از این نوع ماده در ترکیب چارچوب‌های آلی فلزی(MOFs) که به آنها پلیمرهای کئوردینانسی نیز می گویند باعث تشکیل ترکیبات جدیدی شده که از آنها با نام نانولوله‌های آلی فلزی (MONTs) یاد می‌شود.این مواد دارای ویژگی‌هایی همچون استحکام بالا، چگالی پایین، رسانندگی زیاد هستند و از پایداری خوبی برخوردار هستند. این نوع ترکیبات علاوه بر اینکه در ترانزیستورها، قطعات الکترونیکی، حسگرها و دارورسانی استفاده می‌شود، بعنوان کاتالیزور نیز کاربرد دارد.[۱-۳].

بخش نظری

* نویسنده مسئول: hosswinvahidi13@gmail.com

محاسبات این مقاله با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته GGA به روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) [۵،۴] در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و با نرم‌افزار Wien2k [۶] انجام شده است. مرز جدایی حالتهای مغزه از نوار ظرفیت ۶- ریدبرگ در نظر گرفته شده است. پارامترهای شبکه بر حسب آنگستروم به اندازه a=b=۲۷/۴۲ و c=۹/۸۹ انتخاب شده‌اند و زاویه بین آنها α=β=γ=۹۰ است. شکل ۱ تصویر ترکیب را در جهت-های x، y و z نشان می‌دهد.

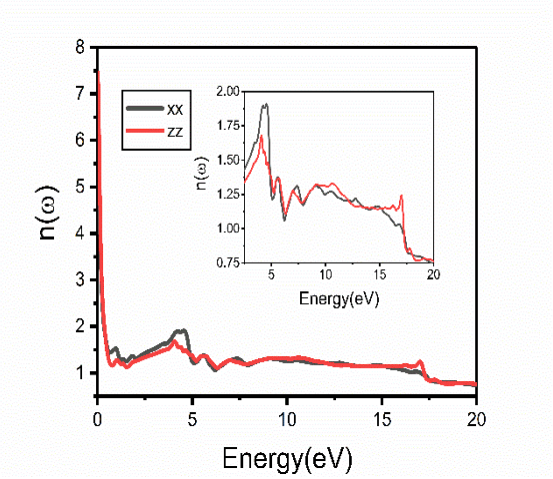


شکل ۱- تصویر ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ در سه جهت x، y و z

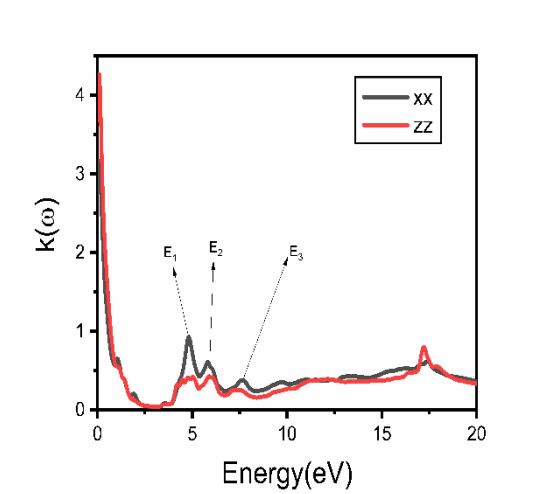
نتایج و بحث

ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست هر ماده رفتار آن ماده نسبت به موج الکترومغناطیس را بیان می‌کند. ضریب شکست به محیطی نسبت داده می‌شود که شکست نور در مرزآن محیط اتفاق می‌افتد. ضریب خاموشی برای یک ماده معیاری از میزان جذب پرتو الکترومغناطیس توسط آن ماده است. اگر پرتو الکترومغناطیس از درون ماده به آسانی عبور کند، ماده ضریب خاموشی پایینی دارد. نمودار ضریب شکست در شکل ۲ و ضریب خاموشی در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲- ضریب شکست ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ در دو راستای قطبش عمودی و موازی بر محور نانولوله



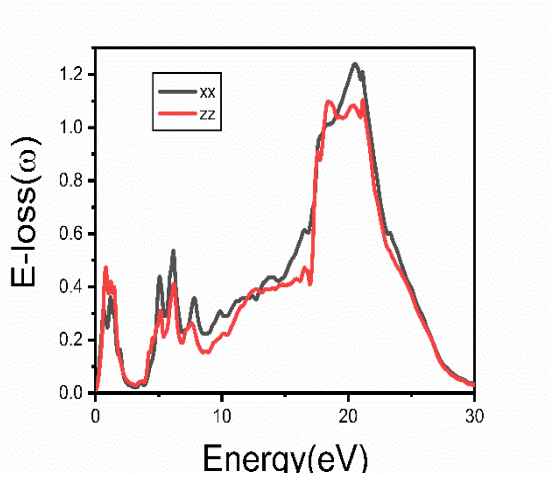
شکل ۳- ضریب خاموشی ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ در دو راستای قطبش عمودی و موازی بر محور نانولوله

با توجه به نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی می‌توان به تشابه نتایج حاصل از تابع دی‌الکتریک پی برد. به این صورت که ضریب شکست رفتاری مشابه با قسمت حقیقی و ضریب خاموشی رفتاری مانند قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک دارد. جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیک می‌شود. با توجه به اینکه نمودار شکل ۲ در مجاورت انرژی صفر یک رفتار مجانب‌گونه دارد می‌توان دریافت که نوارهای انرژی

سطح فرمی را قطع کرده‌اند و ترکیب در این ناحیه انرژی رفتار فلزی از خود نشان می‌دهد. بیش‌ترین مقدار ضریب شکست در جهت x در انرژی ۴/۵۵ الکترون‌ولت و در جهت z در انرژی ۴/۰۶ الکترون‌ولت رخ می‌دهد. تغییرات ضریب خاموشی در نمودار شکل ۳ گذارهای بین نواری را نشان می‌دهد. در انرژی‌های E_1، E_2 و E_3 که قله‌های نمودار ضریب خاموشی در جهت x هستند و به ترتیب مقادیری برابر با ۴/۰۸، ۵/۰۸ و ۷/۶۳ الکترون‌ولت دارند، گذار بین نواری رخ داده است. ضریب خاموشی این ترکیب در انرژی بالاتر از ۳/۹۵ الکترون‌ولت در دو جهت x و z رفتار متفاوتی با هم دارند.

تابع اتلاف انرژی

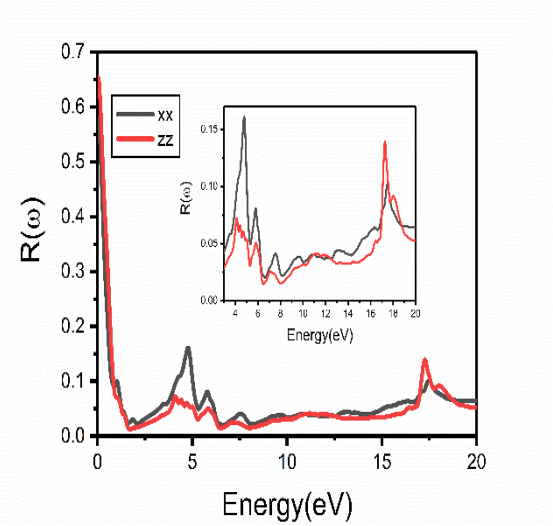
در این طیف می توانیم از روی ماکزیمم پیک‌های بدست آمده انرژی پلاسمونی یا انرژی برانگیختگی دسته جمعی الکترون‌ها را بدست آوریم. بطور کلی دو نوع پلاسمون داریم. پلاسمون سطحی و پلاسمون حجمی. در نمودار اتلاف انرژی پیک های کوچکتر از پیک اصلی و با انرژی کمتر، مربوط به پلاسمون‌های سطحی و انرژی پیک اصلی مربوط به پلاسمون‌های حجمی می‌باشد.



شکل ٤- نمودار تابع اتلاف انرژی ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

اتلاف انرژی الکترون در این ساختار در جهت قطبش عمود بر محور نانولوله (xx) از ۰/۷۲ الکترون‌ولت شروع شده و در ۲۰/۴۷ الکترون‌ولت به بیش‌ترین مقدار خود می رسد. شاخص‌ترین قله در تابع اتلاف انرژی الکترون به عنوان قلهٔ پلاسمونی شناخته میشود که بیانگر برانگیختگی جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است.

ضریب بازتاب

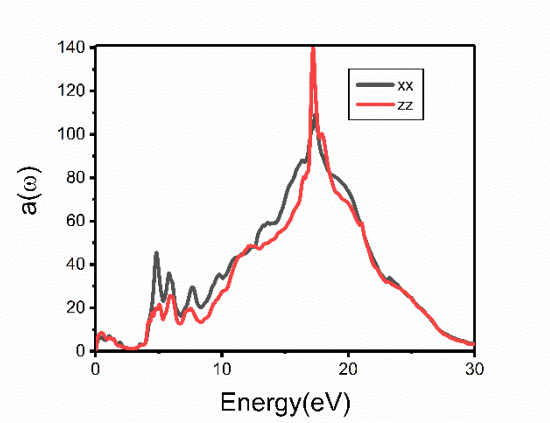


شکل ٥- نمودار ضریب بازتاب ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

ضریب بازتاب تعیین کنندهٔ دامنه موج و یا شدت موج بازتابیده نسبت به موج تابشی است. ضریب بازتاب ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ در شکل ۵ نشان داده شده است. در جهت قطبش عمود بر محور نانولوله(xx)، با انرژی ۴/۷۷ الکترون‌ولت ضریب بازتاب دارای بیش‌ترین مقدار است. بیش‌ترین مقدار انرژی ضریب بازتاب در جهت قطبش موازی با محور نانولوله (zz)، برابر با ۱۷/۲۶ الکترون‌ولت است. در انرژی کمتر از ۲/۱۰ الکترون‌ولت، ضریب تغییرات این ترکیب در دوجهت x و z در انرژی بیش‌تر از ۱/۵۱ الکترون‌ولت متفاوت است.

ضریب جذب

در اثر جذب فوتون الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت برانگیخته می‌شوند. به جذب فوتون توسط الکترون-ها جذب بین نواری می گویند.



شکل٦- تغییرات جذب اپتیکی برای ترکیب $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$

با توجه به شکل ۶ بیش‌ترین مقدار جذب در جهت x در انرژی ۱۷/۴۰الکترون‌ولت و در جهت z در انرژی ۱۷/۳۱ الکترون‌ولت رخ می‌دهد.

نتیجه گیری

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافتهٔ خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی با تقریب GGA و با استفاده از نرم‌افزار Wien2k صورت گرفته است. ضریب شکست در بازه انرژی صفرتا ۵ الکترون‌ولت بیشترین مقادیر را دارد و در محدوده انرژی ۱۹ تا ۲۴ الکترون‌ولت به کمترین مقدار خود می‌رسد. کمترین مقدار ضریب خاموشی در انرژی ۳/۰۸ الکترون-ولت است که در این موقعیت امواج الکترومغناطیس به آسانی از ساختار عبور می‌کنند. اتلاف انرژی این ساختار در هر دو جهت قطبش عمود و موازی با محور نانولوله در انرژی‌های کمتر از ۳/۴۱ الکترون‌ولت شبیه به هم است.

تقدیر و تشکر

از همه کسانی که در گردآوری این مقاله تلاش نمودند تقدیر و تشکر می‌شود.

منابع

[1]R. Zou, Amr I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao and D. D. Hickmott,"Storage and separation applications of nanoporous metal–organic frameworks, CrystEngComm", 12, 2010, 1337-1353

[2] M. J. Zaworotko,Nature, 2008,451, 410; (b)G.Fe´rey,Chem.Soc. Rev., 2008,37, 191; (c) B. Chen, S. Xiang and G. Qian,Acc.Chem. Res., 2010,43, 1115; (d) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang,C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi,Science,2008,319, 939; (e) S. K. M. Nalluri, J. B. Bultema, E. J. Boekemaand B. J. Ravoo,Chem. Sci., 2011,2, 2383

[3]Ramirez, Arthur P. "Carbon nanotubes for science and technology". Bell Labs Technical Journal. 10 (3): 171–185

[4] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-Method: a step-by-step Introduction", Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium 2002.

[5] J. C. Slater, " Wave Function in periodic potential ", Phys. Rev. Vol. 57, pp.846, 1973.

[6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz," WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Karlheinz Schwarz, Techn. Universit€at Wien, Vienna, Austria, 2013.

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

Study of the Optical properties of $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ metal- organic nano-tube by using FP-LAPW

Vahidi, Hossein; Rahnamaye Aliabad, Hossein Asghar

Department of Science, University of Hakim Sabzevari, Sabzevar

Abstract:

In this paper optical properties in tetragonal phase of $C_{20}H_{10}CdN_6O_{8.5}$ such as refractive index, extinction coefficient, electron energy loss function, reflectivity index and absorb index. were studied by using full potential–linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework density functional theory (DFT) with the different approximations such as GGA by Wien2k Package. Extinction coefficient in the energy 3.08 eV is in its lowest value and in this value of energy waves easily pass through the structure. According to the diagram of extinction coefficient in energy of 4.08, 5.08 and 7.63 eV transition between the bands has occurred. The results show that Optical properties this structure in various directions is different and can be used in optical switching devices.

Keyword : Optical properties, refractive index, reflectivity index, energy loss function

*corresponding author: hosswinvahidi13@gmail.com

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

نانوهیدروکسیدهای دولایه ای منیزیم آلومینیوم: نانوحامل مناسب برای جذب ورهایش ناپروکسن

سیدعلی حسینی *، سیده شادی حسینی

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

چکیده

در این مطالعه بررسی عملکرد هیدروکسیدهای دو لا یه ای منیزیم آلومینیم با ساختار نانو در جذب و رهایش ناپروکسن به عنوان یکی از داروهای ضد التهاب غیر استروئیدی مورد بررسی قرار گرفته است. سنتز هیدروکسید دو لا یه ای منیزیم آلومینیم به نسبتهای مختلف مولی توسط روش هم رسوبی انجام گرفته و با استفاده از روشهای آنالیز دستگاهی اعم از FT-IR, SEMEDX, وXRDمشخصه یابی گردید. با استفاده از XRD و FT-IR ساختار لا یه ای و کریستالی جاذب، با استفاده از EDXمحتوی مواد موجود در ماده جاذب و با استفاده ازSEM ساختار نانو مورد تایید و بررسی قرار گرفت. خاصیت جذب و رهایش ناپروکسن در محیط های اسیدی و بازی و خنثی با استفاده از اسپکتروفتومترUV/Visبررسی گردید.بهینه سازی فرآیند با در نظر گرفتن چهار متغییر: میزان نانو جاذب، غلظت دارو، زمان همزدن و دمای کلسیناسیون هیدروکسید دو لا یه ای انجام گرفت.

واژه های کلیدی:*هیدروکسیدهای دو لا یه ای، دارورسانی، داروهای ضد التهاب، نانو ساختارها*

مقدمه

در دنیای امروز با خیل عظیم داروهای پپتیدی و پروتئینی نوترکیب و آنالوگ هورمون‌ها در بدن سروکار داریم که اکثر آنها با تکنیک‌های مهندسی ژنتیک ساخته شده اند قسمت اعظم این داروها برای درمان بیماری‌های مهم مانند سرطان، دیابت و بیماری‌های خود ایمنی وغیره مصرف می‌شوند؛که شامل کشف و توسعه داروهای جدید و در مقابل آن، تهیه شکل‌های نوین دارویی می باشد. طراحی داروهای جدید هزینه بسیار بالایی دارد و مدت زمان طولانی برای ورود به بازار طلب می‌کند در طراحی داروهای جدید محدودیت‌های فراوانی وجود دارد. همچنین از نظر تکنیکی روش‌های مختلفی را در مورد قسمت‌های مختلف می توان بکار برد[۱].

سیستم‌های نوین دارو رسانی به دو گروه اصلی تقسیم می شوند: سیستم‌های با رهایش کنترل شده: در این سیستم‌ها سرعت آزادسازی دارو از شکل دارویی، به طرق مختلف تحت کنترل درآمده و بر اساس مکانیسمی از پیش تعیین شده در محدوده زمانی مشخص و با سرعت معین از شکل دارویی آزاد می گردد. سیستم‌های دارورسانی هدفمند : در این سیستم‌ها دارو به وسیله

* نویسنده مسئول:a.hosseini@urmia.ac.ir

روش‌های گوناگون به بافت‌هایی که از نظر فارماکودینامیکی مطلوب هستند منتقل شده و اثر خود را صرفاً و اختصاصاً در آن منطقه اعمال می نمایند[۲].

در هدف رسانی دارویی دو رویکرد کلی وجود دارد : هدف رسانی غیر فعال و هدف رسانی فعال. در مورد هدف رسانی غیر فعال، کمپلکس دارو- حامل اغلب به ماکروفاژها و دیگر سلول‌های سیستم مونوسیت- فاگوسیت انتقال می یابد. این امر منجر به تخریب تدریجی حامل و آزادسازی آهسته داروی حمل شده از سلول به جریان خون یا در بافت‌های اطراف می گردد. با کنترل اندازه ذره، خروج کمپلکس حامل- دارو از رگ محدود می گردد در نتیجه از توزیع دارو به جایگاه‌های غیر هدف جلوگیری می شود. متعاقب این امر، سمیت دارویی کاهش می یابد. هدف رسانی فعال منجر به غلظت درمانی بالای دارو در جایگاه عمل می گردد. این امر به وسیله انتقال اختصاصی دارو به سلول هدف محقق می گردد. در غالب موارد، هدف رسانی دارویی فعال بر پایه اصول مربوط به هدف رسانی دارویی مبتنی بر گیرنده استوار است که در آن لیگاندهای اختصاصی گیرنده‌ها به کمپلکس حامل دارو یا مستقیماً به خود دارو برای هدف رسانی به سلول‌ها انتخاب می‌شوند. یکی از چالش برانگیزترین بخش‌های سیستم‌های نوین دارورسانی، کپسوله کردن داروها در سیستم‌های کلوئیدی(سیستم‌های ذره‌ایی) می‌باشد. دسته‌ای از این سیستم‌های کلوئیدی کوچک‌تر از میکرون که معمولا از پلیمرهای زیست تخریب پذیر یا غیر زیست تخریب پذیر تهیه می‌شوند، به نانو ذرات موسوم هستند که بسته به نوع فرایند تولید به نانوکره و نانوکپسول تقسیم می شوند [۳].

از حامل های دارورسانی می توان به حامل های کلوئیدی، میسل ها، لیپوزوم ها، دندریمرها، هیدروژلها، نانوذرات و غیره اشاره کرد. ترکیب مواد لایه ای دوبعدی و تکنیک میان لایه سازی دوران تازه ای در توسعه نانوهیبریدها ایجاد کرده است. لایه هیدروکسیدهای مضاعف یا هیدروکسیدهای دولایه ای[1]، موادی معدنی و ساخته شده با بار مثبت و از لایه هایی از نوع بروکیت[2](بروسیتها: مواد معدنی شامل هیدروکسیدمنیزیم آبدار و به رنگهای سفید، خاکستری و سبزرنگ) و مخلوط هیدروکسیدهای فلزی، تشکیل می شوند. چون بیشتربیومولکولها دارای بار منفی هستند، می توانند در فواصلLDHs قرار بگیرند. انواعی از داروها نیز میتوانند باLDHsبه منظور رهایش کنترل شده، حمل شوند. در شکل ۱ شماتیک این نوع از مواد معدنی بررسی می شود.

بخش تجربی

۲-۱- روش تهیه جاذب هیدروکسید دولایه‌ای منیزیم آلومنیوم (Mg-Al CO_3^{2-})

برای سنتز هیدروکسید دو لایه ای منیزیم آلومینیم از روش همرسوبی استفاده شد که بصورت افزایش قطره قطره از محلول نمک های فلزی به محلول بازی می باشد. نسبت مولاری نمک منیزیم به آلومینیم ۲ به ۱در نظر گرفته شد. در نتیجه۶/۴ گرم از منیزیم نیترات ۶ آبه را با ۴/۶ گرم از آلومینیم نیترات ۹ آبه در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و محلول ۱ نام گذاری شد. ۴ گرم از سدیم هیدروکسید را با ۱/۱۲۵ گرم از سدیم کربنات با هم در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و محلول ۲ نام گذاری شد. محلول شماره ۲ را قطره به قطره به محلول شماره ۱ برای حصول pH مشخص اضافه می‌شود. این افزایش قطره ای برای مدت ۳ ساعت ادامه پیدا کرده ومحلول را هم میزنیم. پس از این مدت محلول را با استفاده از پمپ خلاء جداسازی کرده و در آون در دمای ۱۰۰ خشک می‌گردد. ماده حاصل سپس تحت ۳ دمای مختلف ۳۰۰، ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد در کوره کلسینه شده و تحت آزمایش قرار میگیرد .

۲-۲- شناسایی هیدروکسید دولایه ای

ساختار کریستالی و لایه ای نانوهیدروکسید دولایه ای سنتزی با پراش اشعه ایکس مدل دستگاه (Siemens 5000) گرفته شد. گروه های عاملی موجود در نانوهیدروکسید دو لایه ای با دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز (مدل Bruker 27ساخت کشور

[1](Layered double hydroxides =LDH)

[2]brucite

آلمان) محتوی مواد موجود در نانو جاذب ها و همچنین ساختار نانو آنها به ترتیب با استفاده از

(SEM-Mira EDX (HitachiS4800 وTESCAN)مورد برررسی قرار گرفت. طیفهای الکترونی مرئی- فرابنفش با اسپکتروفتومتر دوپرتوی (PG T80) تهیه شد.

۲-۳- دارونشانی روی جاذب هیدروکسید دولایه ای مضاعف مقدار مشخص از دارو را وزن نموده (در طی این پروژه غلظت های متفاوت از ۵۰ تا۱۰۰۰۰ppm دارو در محلول ۰/۰۵۶ مولار از سود سوزآورتهیه شد) و در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵۶ مولار سود ریخته و مقدار مشخص از جاذب هیدروکسید دولایه ای خشک به آن اضافه شد. با توجه به اینکه جاذب انحلال پذیر نیست پس pH محیط را با یک باز مثل محلول سود سوزآور ۰/۰۵۶ مولار قلیایی میکنیم . سپس محلول آماده شده به مدت ۳۰ دقیقه الی ۸ ساعت روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰-۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد. بعد از ته نشین شدن جاذب، جذب محلول در λ_{max}دارو اندازه گیری شد. این کار را تا زمانی ادامه می یابد که مقدار جذب خوانده شده از دستگاه ثابت بماند. در نهایت بعد از ثابت ماندن مقدار جذب که نشان از اشباع ظرفیت پذیرش جاذب برای داروی مشخص دارد، رسوب حاصل توسط قیف بوخنر صاف شده و شستشو شده وخشک می‌شود.

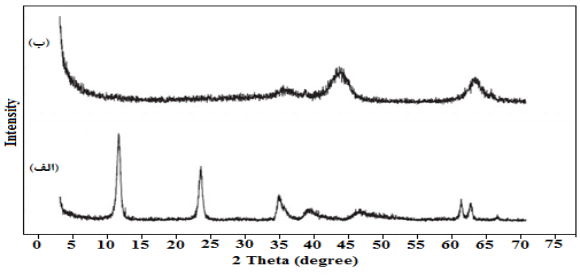
۲-۴- اندازه‌گیری رهایش دارو

در یک بشر ۲۰۰ میلی‌لیتر مقدار ۰/۱ گرم از ترکیب هیدروکسید دولایه ای دارونشانی شده را به دقت وزن کرده و ۱۰۰ میلی‌لیتر از بافر فسفات باpH مطلوب به آن اضافه شد و بلافاصله جذب محلول اندازه گیری گردید. هر ۱۵ دقیقه جذب محلول اندازه گیری شد. فاصله نمونه برداری‌ها بر اساس سرعت رهایش انتخاب شد. همچنین این آزمایش برای محیط بازی، اسیدی و خنثی برای ناپروکسن انجام گرفت. فاکتورهای مورد بررسی شامل دمای کلسینه شدن جاذب هیدروکسیدهای دو لایه ای (۳۰۰،۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد)، غلظت جاذب (مقدار ۱۰۰۰ppm تا ۱۰۰۰۰ppm)، غلظت دارو (مقدار ۵۰ppm تا ۱۰۰۰۰ppm)، pHمحیط آزمایش (از ۲ تا ۱۰)، دمای محیط آزمایش (از دمای اتاق تا ۸۰ درجه سانتی گراد) و سرعت همزدن (از ۱۰۰ دور در دقیقه تا ۲۵۰ دور در دقیقه) می باشد. جذب ناپروکسن در طول موج ۲۲۹ نانومتر اندازه گیری گردید.

نتایج و بحث

۱- **بررسی ساختار** XRD **نانو هیدروکسیدهای دو لایه ای** Mg-Al

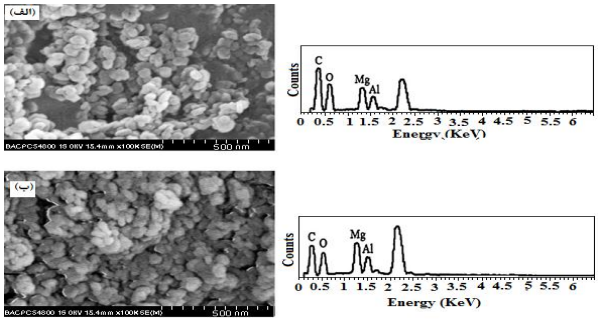
شکل۱الگوی XRD نانو هیدروکسیدهای دو لایه ای منیزیم آلومینیم به دو صورت بدون کلسیناسیون و کلسینه شده را نشان می‌دهد. آنالیز XRD نشان از لایه لایه ای بودن ماده سنتزی دارد. بطوری که به راحتی میزان از پیک های موجود در D003+006+009 فهمید که با تابش نور اشعه ایکس بر روی هیدروکسیدهای دو لایه ای،پیک اول در ۱۲ درجه اولین بازگشت و در ۲۴ و ۳۷ درجه به ترتیب دومین و سومین بازگشت یا رفلکس را داشته است که نشان از سنتز لایه به لایه این ماده سنتزی و تطبیق آن با طیف های مرجع می‌باشد . همان گونه که ملاحظه میشود پس از کلسیناسیون نانو جاذب مورد نظر در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد ساختار هیدروکسید دولایه ای تبدیل به اکسید فلزات مربوط و اکسید فلزات مورد نظر منجر به ایجاد پیک های تیز در طیف XRD می شود.



شکل ۱ – طیف ساختار XRD برای هیدروکسید دولایه ای منیزیم آلومینیوم: الف) بدون کلسیناسیون ب)کلسینه شده

۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از هیدروکسید دو لایه ای منیزیم آلومینیم

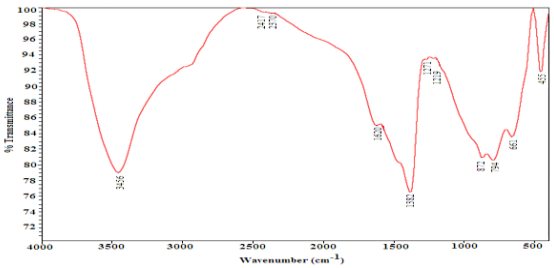
تصاویرSEM و EDX از جاذب در شکل۲نشان داده شده است.اندازه این ذرات در محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر می باشد که نشان از هسته زایی این مواد در طول سنتز در اشل نانومتری است..با استفاده از روش EDXمحتوی مواد موجود در هر دو حالت کلسینه شده و کلسینه نشده مشخص گردید.



شکل ۲ –تصاویر SEM و EDX هیدروکسید دولایه ای منیزیم آلومینیم: الف) بدون کلسیناسیون ب) کلسینه شده

۳– بررسی طیف FT-IR هیدروکسیدهای دو لایه ای

در شکل۳برای شناسایی گروه های عاملی سطحی،از دستگاهFT-IR استفاده کردیم . پیک های زیر cm^{-1} ۱۰۰۰ نشان از وجود باندهای فلز-اکسیژن، پیک های نزدیک cm^{-1} ۱۳۷۰ - cm^{-1} ۱۳۹۰ نشان از وجود گروه های کربناتی و نهایتاً پیک موجود درمحدوده cm^{-1} ۳۰۰۰ تا cm^{-1} ۳۴۰۰ وجود گروه‌های هیدروکسیل و مولکول‌های آب می‌باشد.



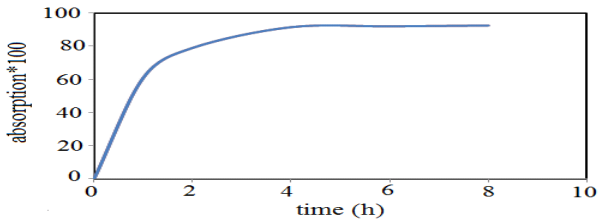
شکل ۳ – طیف مادون قرمز برای هیدروکسید دولایه ای منیزیم-آلومینیم

برای حصول اطمینان از بارگذاری دارو و نیز اطمینان از اینکه جذب‌های گرفته شده در مرحله رهایش مربوط به دارو بوده و نیز اطمینان از عدم تخریب ناپروکسن توسط هیدروکسید دولایه ای (حامل دارو)، پس از بارگذاری مقدار معینی از دارو، مقدار داروی رها شده و درصد رهایش از طریق اندازه گیری غلظت ناپروکسن در محلول توسط UV/Visدرλ_{max}ناپروکسن اندازه-گیری شد که نتایج مربوطه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مقادیر وزن و غلظت و درصد ناپروکسن آزاد شده در pH=5

درصد داروی رها شده	جرم داروی رها شده (گرم)	غلظت(ppm)	زمان بر اساس ساعت
۲	۰/۰۰۲	۸/۶۸×۱۰$^{-۵}$	۰
۱۵	۰/۰۱۵	۶/۵۱×۱۰$^{-۴}$	۰/۳
۲۰	۰/۰۲	۸/۶۸×۱۰$^{-۴}$	۰/۵
٦٦	۰/۰٦٦	۲/۸٦ ×۱۰$^{-۳}$	۰/۸
۸٤	۰/۰۸٤	۳/٦٥×۱۰$^{-۳}$	۱
۸۹	۰/۰۸۹	۳/۸٦×۱۰$^{-۳}$	۲
۹۰	۰/۰۹	۳/۹×۱۰$^{-۳}$	۳
۹۱/۲	۰.۹۱	۳/۹٦×۱۰$^{-۳}$	٤
۹۱/٤	۰/۰۹۱٤	۳/۹٦×۱۰$^{-۳}$	٥
۹۱/۷	۰/۰۹۱۷	۳/۹۸×۱۰$^{-۳}$	٦
۹۲	۰/۰۹۲	۳/۹۹×۱۰$^{-۳}$	۷
۹۲/۱	۰/۰۹۲۱	۳/۹۹۹×۱۰$^{-۳}$	۸
۹۲/۱٥	۰/۰۹۲۱٥	٤/۰۰۱×۱۰$^{-۳}$	۹
۹۲/۲۲	۰/۰۹۹۲۲	٤/۰۰٥×۱۰$^{-۳}$	۱۰

شکل۴میزان جذب دارو نسبت به زمان را نمایش می دهد. همان گونه که مشخص است پس از گذشت تقریبا ۴ ساعت، دارو به ماکزیمم جذب می رسد



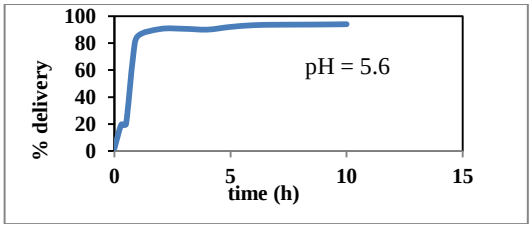
شکل ٤- نمودار میزان جذب ناپروکسن در واحد زمان

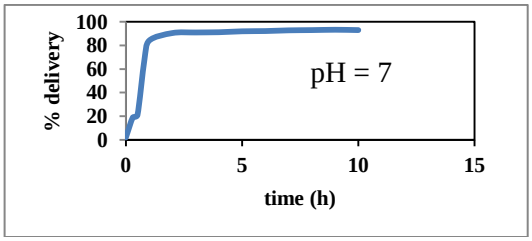
بر اساس روش اندازه گیری بالا مقدار رهایش ناپروکسن از جاذب هیدروکسید دولایه ای-ناپروکسن که با شرایط بهینه دارو بر روی حامل نشانده شده بود در pH های متفاوت اندازه گیری شده و نمودار درصد جذب آنها بر اساس زمان بر حسب ساعت کشیده شد. مقدار اولیه دارو –جاذب ۰/۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول می باشد.بیشتر آزمایشات با محوریت این دارو بوده و نیز این دارودر مورد انحلال نسبت به بقیه دارای حساسیت بیشتری به pH است. بنابراین تاثیر pH های اسیدی، خنثی و قلیایی در رهایش ناپروکسن بررسی شد و نتایج آن در شکل۶ ارایه شده است. در pH های بالا (قلیایی) مقدار داروی آزاد شده نسبت به زمان بسیار کم می باشدو در مدت زمان سه ساعت اولیه تنها ۵۰ الی ۶۰ درصد دارو آزاد می گردد اما در pH های خنثی و اسیدی مقدار بالای ۸۰ درصد از دارو در اولین ساعت آزاد می گردد. و نیز شیب آزادسازی دارو بسیار بالا میباشد.

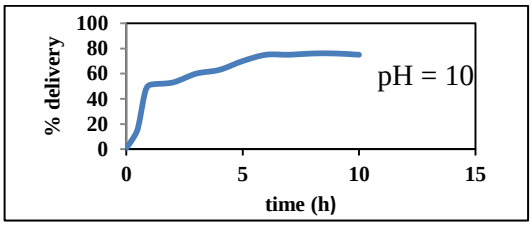
نتیجه‌گیری

دراین پروژه سنتز نانوکامپوزیت با استفاده ازروش همرسوبی موردتحقیق قرارگرفت وسپس نشاندن داروی ضد التهابی غیر استروئیدی ناپروکسن بر روی هیدروکسیددولایه ای و بعد رهایش دارو در محیط های مختلف موردآزمایش قرارگرفت. شرایط بهینه دارورسانی به ترتیب درسرعت همزدن، مقدار دارو،مقدار جاذب وزمان تماس برابر۲۵۰ rpm، و ۱/۵،۵۰۰ ppm گرم و۶ساعت درنظرگرفته شد.

همچنین بهینه ترین جذب دارو بر روی حامل داروی کلسینه شده در ۵۰۰°C بدست آمد. افزایش دمای کلسیناسیون حامل دارو، باعث افزایش میزان حفرههای موجود در ساختار حامل می‌گردد ومنجر به جذب بیشتری ازمولکولهای دارو ونهایتا جذب و حمل میزان بیشتری ازمولکولهای داروازمحیط محلولشان (محیط آبی با pH های متفاوت)میشود.







شکل۵- رهایش داروی ناپروکسن در زمانهای مختلف بصورت تابعی از pH

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ارومیه و حمایتهای تشویقی ستاد توسعه فناوری نانو صمیمانه تشکر می‌نمایند.

منابع

[1] P.Nalawade, B.Aware, V.Kadam, J.Hirlekar, Journal of Scientific & Industrial Research.**68**(2009) 267.

[2] H.Zhang, K.Zou,S .Guo, X.Duan, Journal of **179** (2006) 1792..Solid State Chemistry

[3] B.Li, J.He, D.G.Evans, X.Duan, International **287** (2004) 89..Journal of Pharmaceutics

[4] D. Talmage, M.D.Egan, Anesthesiology **99** (2003) 1214

[5]R.H. MuÈller, K. MaÈder, S. Gohla, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, **50** (2000) 161.
[6] J.K. Vasir, K. Tambwekar, S. Garg, International journal of Pharmaceutics.**255** (2003) 13.
[7] B.N. Singh, K.H. Kim, Journal of Controlled Release.**63** (2000) 235-259.
[8] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, Advanced materials.**18** (2006) 1345.
[9] X. Huang, C.S. Brazel, Journal of controlled Release.**73** (2001) 121.

Magnesium Aluminum Doped Nano Hydroxides: Proper nanoconversion to Absorb Naproxen

Sayyd Ali Hosseini – Sayyda Shadi Hosseini

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

Abstract*:*

In this study, the effect of nanostructure magnesium-aluminum LDH on absorption and release of naproxen as one of the non-steroidal anti-inflammatory drugs was investigated. The LDH was synthesized by co-precipitation method and characterized by XRD, FTIR and FeSEM. XRD and FTIR approved the structure of the layered double hydroxide and Fe-SEM demonstrated the nanoscale of the LDH. The absorption and release properties of naproxen in acidic, basic and neutral environments were investigated using UV/Vis spectrophotometer. Process optimization was carried out taking into account four variables: nano-absorbent amount, drug concentration, mixing time and calcination temperature of double layer hydroxide.

Keywords: Double-layered hydroxides, drug delivery, anti-inflammatory drugs, nano-structures

*Corresponding author: a.hosseini@urmia.ac.ir

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

بررسی انتقال حرارت جوشش استخری در حضور نانوسیال

رامین بیگ پور[*۱]، عرفان رنجبر[۱]، ارسلان پرواره[۱]، رضا بیگ پور[۲]

۱. مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد بروجرد
۲. مهندسی مکانیک دانشگاه خوارزمی تهران

چکیده

هدف از این مطالعه بررسی آزمایشگاهی پدیده جوشش استخری در حضور نانوسیال می باشد که برای این کار یک سیستم پایلوت طراحی و ساخته شده و پدیده جوشش در غلظت های مختلف نانوسیال برسی شده است. نانوسیال مورد مطالعه آب ـ اکسید مس در دمای اشباع با غلظت های حجمی مختلف ۰.۲۵، ۰.۵ و ۱ درصد حجمی تهیه شده است. برای ایجاد سطح داغ از جریان الکتریکی استفاده شده است. ضمن انتقال حرارت بین سطح داغ و سیال با استفاده از یک دوربین دیجیتال نحوه تشکیل، ادغام و فروپاشی حباب ها روی دو سطح استیل و برنج مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر پارامترهای جنس سطح، نوع نانوسیال و غلظت بر ضریب انتقال حرارت مورد مطالعه قرار گرفته است.

مقایسه ی نتایج انتقال حرارت جوششی نانوسیال با آب خالص نشان داد که افزودن نانوذرات اکسید مس باعث افزایش ضریب انتقال حرارت جابه جایی می شود و نانوسیال اکسیدمس_آب نیز در غلظت های ۱، ۵/. و ۰/۲۵ درصد حجمی بر روی سطح استیل، به ترتیب ۳۱/۷۳٪، ۴۱/۶۷٪، ۵۲/۴۸٪ و بر روی سطح برنج، به ترتیب ۲۵/۲۱٪، ۲۹/۷۵ و ۴۸/۴۶٪ ضریب انتقال حرارت جابه جایی را افزایش می دهد.

واژه های کلیدی: جوشش استخری ، نانوسیال اکسید مس ، انتقال حرارت

مقدمه

از دهه‌های گذشته تلاش‌های زیادی با هدف توسعه‌ی تکنیک‌های افزایش انتقال حرارت در مبدل‌های حرارتی صورت گرفته است. هزینه‌های انرژی محرک اصلی برای محققان بوده که در این زمینه کار کنند، زیرا بهبود عملکرد حرارتی مبدل‌ها موجب صرفه جویی در انرژی می شود.

زمانی که بین دو نقطه گرادیان دمایی (اختلاف دما) وجود داشته باشد، بین آنها انتقال حرارت صورت می‌گیرد. به طور کلی حرارت به سه صورت هدایت، جابجایی و تابش منتقل می‌شود. انتقال حرارت هدایتی در اثر تماس فیزیکی جسم سرد با جسم گرم‌تر رخ می‌دهد. در اشل میکروسکوپی، انتقال حرارت به یک جسم، باعث افزایش دامنه‌ی ارتعاش مولکول‌ها و اتم‌های آن می‌شود[1]. انتقال حرارت هدایتی نیز در اثر ارتعاش اتم‌ها و مولکول‌های پرانرژی‌تر و برخورد آنها با اتم‌ها و مولکول‌های کم انرژی‌تر و در نتیجه انتقال بخشی از انرژی به آنها، رخ می-دهد. این نوع انتقال حرارت بیشتر درون اجسام صلب یا بین اجسام صلبی که با هم در تماس هستند رخ داده و کمتر در

[1] Ramin_beigpour@yahoo.com

مورد سیالات (به خصوص گازها) اتفاق می‌افتد. هدایت در سیالات از طریق برخورد و نفوذ مولکول‌های پرانرژی‌تر در بین مولکول‌های کم انرژی‌تر رخ می‌دهد[2].

در انتقال حرارت جابجایی دو مکانیزم سبب انتقال انرژی می-شوند: ۱- برخورد اتفاقی ذرات و انتقال انرژی[۲]

۲- انتقال انرژی بر اثر حرکت کلی سیال[3]

نانوسیالات: تا سال های اخیر بررسی ها بر روی ذرات با اندازه های میلی متری یا میکرومتری صورت گرفته است. در این مقیاس مشکلاتی نظیر ته نشینی سریع، ایجاد سایش در مسیر جریان و افزایش افت فشار دیده می شود . نانوسیالات نسل جدیدی از سیالات شامل ذرات با ابعاد نانو 1(تا) 111 نانومتر هستند که توانایی غلبه بر این مشکلات را دارند. در مقیاس با ذرات میکرو، ذرات نانو مدت طولانی تری در سیال پایدار می مانند. آب، روغن و اتیلن گلیکول معمولا به صورت سیال پایه به کار می روند . مطالعات آزمایشگاهی و عددی بسیاری بر روی عملکرد انتقال حرارت با نانوسیال صورت گرفته است .چویل نشان داد که افزودن مقدار کمی(کمتر از 1 درصد حجمی) از نانو ذره به سیال پایه هدایت حرارتی سیال را تا حدود دو برابر افزایش می دهد[۳]. از نانوسیالات برای خنک کاری تجهیزات تولید در صنایع جوشکاری، خنک کاری موتور خودروها در حمل و نقل، خنک کاری قطعات الکترونیکی مثل لوله های مایکرو و دیودهای لیزر و راکتورهای هسته ای استفاده می شود. نانوذرات مغناطیسی در زیست سیالات به عنوان وسایل حمل دارو به سلول های سرطانی کاربرد دارند[4].

مکانیزم های افزایش انتقال حرارت جابه جایی در نانوسیالات:

افزایش ضریب هدایت حرارتی در نانوسیال ناشی از حضور نانوذره: با توجه به اینکه ضریب انتقال حرارت هدایتی جامدات فلزی بالاتر از مایعات می باشد لذا افزودن کسر بسیار ناچیزی از نانوذرات باعث افزایش ضریب انتقال حرارت هدایتی نانوسیال نسبت به سیال پایه می شود [۵].

۲_ افزایش ضریب هدایت حرارتی ناشی از شرایط جریان برشی : برخی از محققین با اندازه گیری ضریب هدایت سوسپانسیون های شامل ذرات میکرو تحت شرایط جریان برشی افزایش قابل توجهی در مقدار ضریب هدایت مشاهده کردند. ممکن است ذرات نانو نیز تحت جریان برشی رفتار مشابهی نشان دهند [6].

۳_ توزیع غیر یکنواخت تنش برشی در سطح مقطع لوله: در جریان داخلی بیشترین مقدار نرخ برشی در کنار دیواره و کمترین مقدار آن در مرکز اتفاق می افتد. در چنین مواردی دو پدیده رخ می دهد یکی اینکه با توجه به رفتار لایه ی نازک[۴] نانوسیالات، در نزدیک دیواره که نرخ برشی بالاست لزجت کمتر است، در نتیجه ضخامت لایه مرزی کاهش می یابد. پدیده ی دوم اینکه توزیع غیر یکنواخت تنش برشی باعث مهاجرت میکرو ذرات از قسمت تنش بالا به ناحیه ی تنش پایین مرکزی می شود. این خود عاملی بر تشدید غیر یکنواختی لزجت و ضریب هدایت در یک سطح مقطع است. ممکن است رفتار مشابهی در سوسپانسیون های شامل نانو ذرات بروز کند [۶].

٤ـ افزایش ضریب تری[۵]: آزمایشاتی جهت محاسبه ی زاویه ی تماس آب خالص و نانوسیال تیتانیوم-آب بر روی سطح مسی انجام شده است. زاویه ی تماس آب خالص حدود ۷۰ درجه و زاویه ی تماس نانوسیال ۱۵ درجه بوده است [۶].این نشان دهنده ی ضریب تری بیشتر نانوسیال نسبت به سیال پایه است که می تواند عاملی در جهت افزایش ضریب هدایت حرارتی نانوسیال باشد.

۵_ شکل ذرات و کلوخه شدن ذرات : نانولوله‌ها به دلیل ضریب هندسی بالا نسبت به نانوذرات کروی افزایش بیشتری در ضریب انتقال حرارت ایجاد می‌کنند. هم‌چنین به‌هم چسبیدن

[2] diffusion
[3] Advection
[4] Shear thining
[5] Wettability

اولیه‌ی نانوذرات عاملی برای افزایش ضریب هدایت و در نتیجه افزایش ضریب جابه‌جایی معرفی می‌شود [۷].

٦_ حرکات تصادفی نانو ذرات و پخش حرارتی: حرکات تصادفی نانو ذرات داخل سیال باعث پخش حرارتی می گردد که تبادل حرارت داخل سیال را سرعت می بخشد. در این مفهوم یک هدایت ساختگی به نام ضریب پخش حرارتی (با فرض وجود سرعت لغزشی بین نانو ذرات و مایع و فرض ایجاد یک اغتشاش دمایی و سرعتی در اثر حرکت نانو ذرات) به هدایت حرارتی موثر در جریان نانوسیال اضافه می گردد [۸].

۷ـ مهاجرت ذرات : مدلی برای پیش گویی مهاجرت ذرات موجود در نانوسیالات در جریان آرام و فشار محرک داخل لوله به صورت نسبتا دقیق ارائه شده است و نشان می دهد مهاجرت ذرات که ناشی از تنش برشی، گرادیان لزجت وگرادیان غلظت ذرات است، عامل تغییرات زیاد در توزیع شعاعی ذرات، لزجت و ضریب هدایت می باشد [۹].

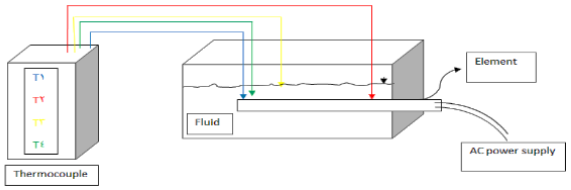
۸- سایر مکانیزم ها : برخی بر این عقیده اند که نفوذ ناشی از حرکات براونی و اختلاف دما، مکانیزم های مهم در جریان آرام و زیرلایه ی لزج جریان مغشوش است. اما در حوزه ی مغشوش گردابه های جریان عامل مهم در جابه جایی نانو ذرات هستند [۱۰].

طراحی و ساخت سیستم آزمایشگاهی

سیستم مورد نظر ظرفی از جنس شیشه بوده که برای ساخت آن قطعاتی با ابعاد ۵×۱۰،۲۰×۱۰ و ۲۰×۵ سانتی متر و ضخامت ۱۰ میلی متر استفاده شد. قطعات شیشه توسط چسب آکواریوم به هم متصل شدند. در یک بعد از ظرف آزمایش، سوراخی به قطر ۲ سانتی متر برای ورود المنت به داخل ظرف تعبیه شد و اطراف سوراخ برای جلوگیری از نشت سیال به وسیله چسب آکواریوم درز گیری شد.

المنت هایی به طول ۲۰ سانتی متر و قطر ۲ سانتی متر از جنس های استیل و برنج با خلوص ۹۹٪ به عنوان سطح انتقال حرارت در نظر گرفته شد. المنت پس از اتصال به منبع تغذیه به برق شهر وصل شد. برای اندازه گیری دما از ترموکوپل استفاده شد، چرا که ترموکوپل قادر است که دمای سطح المنت را نیز نمایش دهد. بنابراین ۴ سیم از ترموکوپل را به دستگاه وصل کرده و هر رشته از سیم ها را به ترتیب در سطح سیال، نزدیک به المنت و دو رشته دیگر بر روی المنت پیچیده شد.

در هر لحظه از انجام این آزمایش توسط دوربین دیجیتال، تصویربرداری به عمل آمد.



شکل ۱. شماتیک سیستم آزمایشگاهی

در این پژوهش با استفاده از موازنه انرژی طبق رابطه ۱ ، میزان انتقال حرارت و ضریب انتقال حرارت جابه جایی را محاسبه شده است.

$$q = \dot{m}\, c_p\ (T_f - T_0) = h\, A(T_w - T_{f_0}) \quad (1)$$

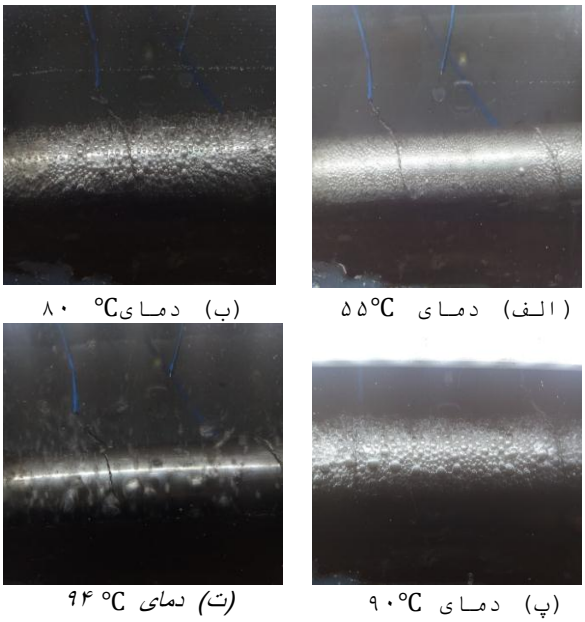
در این موازنه: q میزان انتقال حرارت، $\dot{m}$ دبی جرمی برابر با ۱کیلوگرم ، C_p ظرفیت گرمایی ویژه برابر با ۴.۱۸ (kj/kg°C)، T_fمتوسط دمای سیال، T_0 و T_{f_0} دمای اولیه سیال، T_w متوسط دمای ابتدا و انتهای المنت، h ضریب انتقال حرارت جابه جایی و A سطح انتقال حرارت می باشد که سطح انتقال حرارت معادل $A=\pi DL$ در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث:

تشریح شکل حرکت حباب های نانوسیال اکسید مس روی سطح استیل:

نانوسیال تا دمای ۵۰ درجه سانتیگراد گرم می شود و تا این دما هیچ حبابی در سطح المنت مشاهده نمی شود. در دمای ۵۲ درجه سانتیگراد حباب های بسیار ریزی در سطح انتقال حرارت تشکیل می شوند که با گذشت زمان و رسیدن به دمای ۵۵ درجه سانتیگراد حباب ها درشت تر و تراکم بیشتری پیدا میکنند. شکل ۲ (الف _ ت) حباب های تشکیل شده در غلظت ۰/۲۵ نانوسیال

اکسیدمس_آب در دماهای مختلف بر روی سطح استیل را نشان میدهند.



(الف) دمای ۵۵°C (ب) دمای ۸۰°C

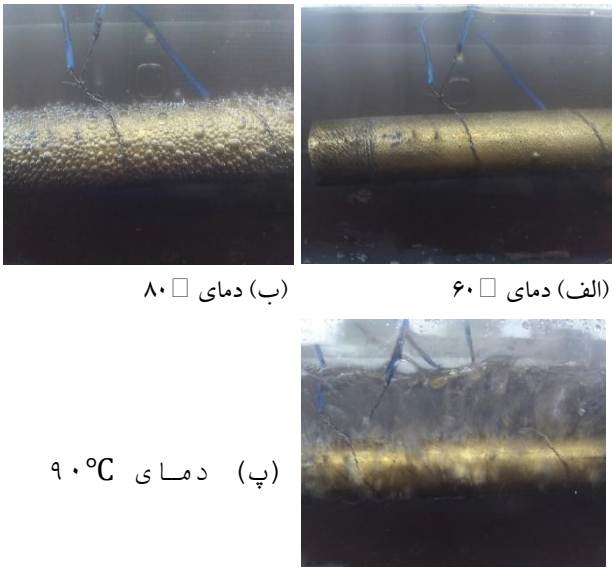
(پ) دمای ۹۰°C (ت) دمای ۹۴°C

شکل۲. پدیده تشکیل حباب در دماهای مختلف و غلظت ۰/۲۵٪ درصد حجمی بر روی سطح استیل

با افزایش دما تراکم حباب ها افزایش یافته وتعداد اندکی از حباب ها از سطح المنت جدا می شوند. با گذشت زمان و افزایش دما تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد همچنان قطر حباب ها رو به افزایش است. زمان اقامتشان بر روی المنت کمتر شده و بر سرعت جدا شدنشان از سطح افزوده می شود.در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قطر حباب ها بسیار ریز می شود و زمان اقامتی بر روی سطح پیدا نمی کنند و به سرعت کنده می شوند. در دمای ۹۴ درجه سانتی گراد تقریبا سطح انتقال حرارت و نانوسیال همدما می شوند و حباب های زیر المنت بسیار درشت، و با سرعت بالایی جریان متلاطمی حول المنت شکل می گیرد.

تشریح شکل حرکت حباب های نانوسیال اکسید مس روی سطح برنج

روی سطح انتقال حرارت برنج، حباب ها با گذشت زمان بیشتری نسبت به استیل تشکیل می شوند در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد حباب های ریز با تراکم بالا بر روی سطح المنت نشکیل می شوند. تراکم حباب ها روی سطح برنج بیشتر از سطح استیل است. شکل ۳ (الف _ پ) حباب های تشکیل شده در غلظت ۰/۲۵ نانوسیال اکسیدمس_آب در دماهای مختلف بر روی سطح برنج را نشان میدهند.



(الف) دمای ۶۰ (ب) دمای ۸۰

(پ) دمای ۹۰°C

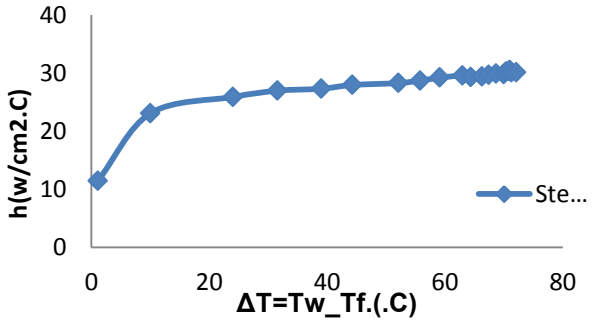
شکل ۳. پدیده تشکیل حباب در دماهای مختلف و غلظت ۰/۲۵٪ درصد حجمی بر روی سطح استیل

با گذشت زمان و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حباب ها به سختی از سطح برنج جدا شده، به طوری که حالت کشیدگی در حباب به وضوح قابل ملاحظه است که این به دلیل کشش در فصل مشترک مایع و سطح گرمایی است و چون کشش زیاد است حباب در امتداد فصل مشترک گسترش می یابد و به جای اینکه از سطح خارج شود و برای سایر حباب ها جا باز کند سطح انتقال گرما را می پوشاند و هر چه دمای نانوسیال به دمای المنت نزدیک شود بر سرعت جدا شدن حباب ها از روی سطح افزوده می شود.

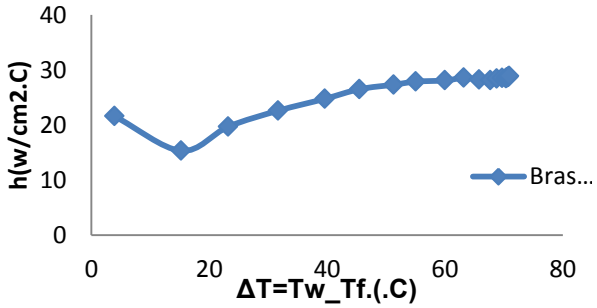
در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد همچنان در کل سطح المنت حباب تشکیل می شود و حباب های زیر المنت درشت تر از حباب های روی المنت می باشند. حباب های ریز ثابت مانده و به ندرت کنده می شوند، اما حباب های درشت زیر المنت به سرعت کنده شده و جریان متلاطمی حول المنت شکل می گیرد.

بررسی انتقال حرارت برای سیال آب روی دو سطح استیل و برنج

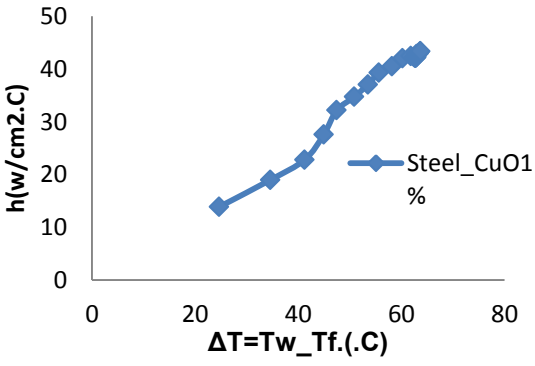
ابتدا آزمایشات با آب(سیال پایه) بر روی سطح انتقال حرارت استیل، و سپس بر روی سطح انتقال حرارت برنج صورت گرفت. پس از گذشت ۲۰ دقیقه جریان الکتریکی از المنت قطع شد و با توجه به دماهای ثبت شده در ترموکوپل و موازنه 1 میزان انتقال حرارت، ضریب انتقال حرارت جا به جایی و گرادیان دما محاسبه گردیدند و به ترتیب در نمودارهای ۱تا۷ ارائه شده است.



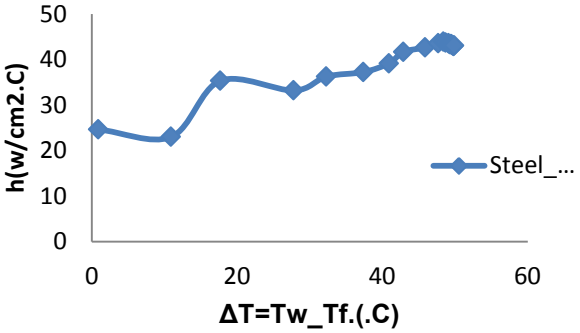
نمودار ۱. ضرایب انتقال حرارت برای سیال آب روی سطح استیل



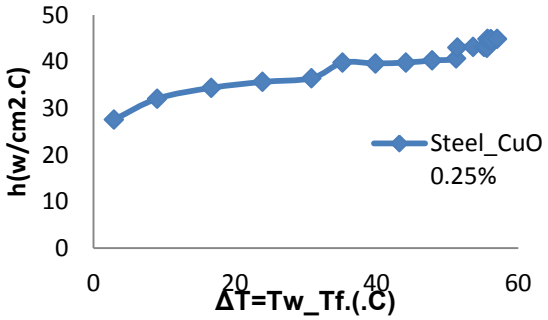
نمودار۲. ضرایب انتقال حرارت برای سیال آب روی سطح برنج



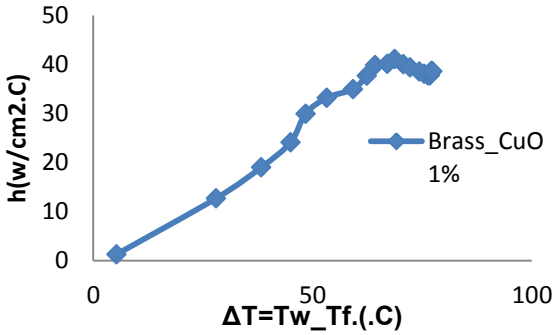
نمودار۳. ضرایب انتقال حرارت ۱ درصد حجمی نانوسیال اکسید مس ـ آب روی سطح استیل



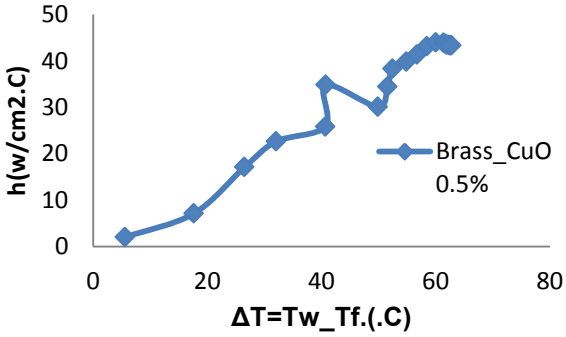
نمودار٤. ضرایب انتقال حرارت ۰/۵ درصد حجمی نانوسیال اکسید مس ـ آب روی سطح استیل



نمودار۵. ضرایب انتقال حرارت ۰/۲۵ درصد حجمی نانوسیال اکسید مس-آب روی سطح استیل



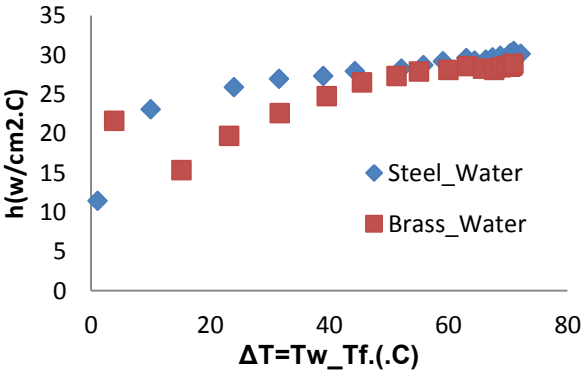
نمودار۶. ضرایب انتقال حرارت ۱ درصد حجمی نانوسیال اکسید مس ـ آب روی سطح برنج



نمودار۷. ضرایب انتقال ۰/۵ درصد حجمی نانوسیال اکسید مس ـ آب روی سطح برنج

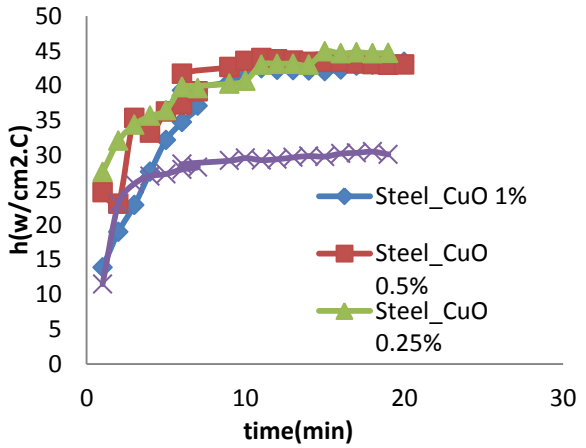
نتیجه گیری:

نتایج نشان میدهد که میزان ضریب انتقال حرارت جابه جایی برای سیال پایه آب در سطح انتقال حرارت استیل حدود ۵/۷٪ بیشتر از سطح انتقال حرارت برنج می باشد که درنمودار۸ نشان داده شده است.



نمودار۸ . مقایسه ضریب انتقال حرارت آب روی دو سطح استیل و برنج

همچنین مطابق نمودار۹ مشاهده میشود که بیشترین میزان ضریب انتقال حرارت جابه جایی نانوسیال اکسید مس نسبت به سیال پایه بر روی سطح انتقال حرارت برنج برای غلظت ۰/۲۵ درصد حجمی ۴۸/۴۶٪ افزایش داشته است . میزان افزایش ضریب انتقال در غلظت های مختلف نیز در جدول ۱ نشان داده شده است.



نمودار ۹. مقایسه ضریب انتقال حرارت نانوسیال اکسید مس_آب در غلظت های متفاوت بر روی سطح برنج

میزان افزایش ضریب انتقال حرارت جابه جایی نسبت به سیال	غلظت های نانوسیال اکسید مس- آب
۲۵/۲۱ %	غلظت ۱ درصد حجمی
۲۹/۷۵ %	غلظت ۰/۵ درصد حجمی
۴۸/۴۶ %	غلظت ۰/۲۵ درصد حجمی

جدول۱. مقایسه افزایش ضریب انتقال در غلظت های مختلف

آنچه که به عنوان نتیجه حاصل شد این است که با افزایش غلظت نانو ذره در سیال پایه، ضریب انتقال حرارت جابه جایی سیال کاهش پیدا کرده است، این افزایش سبب شده که نانوسیال با غلظت کمتر بتواند حرارت را به میزان بیشتری انتقال بدهد. افزایش غلظت نانوسیال موجب کلوخه شدن نانوذرات به دلیل نیروی واندروالس می شود، اندازه و توده های نانوذرات اثرات مهمی در قابلیت هدایت گرمایی دارند. انباشتگی ذرات وابسته به زمان است و با افزایش غلظت، زمان انباشتگی و کلوخه شدن افزایش می یابد که این موجب کاهش قابلیت هدایت حرارتی می شود و کاهش هدایت حرارتی موجب کاهش ضریب انتقال حرارت می شود به همین دلیل بیشترین ضرایب انتقال حرارت مربوط به کمترین غلظت نانوسیال بوده است. نتایج محاسبات نانوسیال اکسید مس ـ آب در سه غلظت ۱ درصد حجمی، ۰.۵ درصد حجمی و ۰.۲۵ درصد حجمی نشان می دهد که افزودن این نانوذرات در هر سه غلظت باعث افزایش ضریب انتقال حرارت جابه جایی نسبت به سیال پایه می شود. غلظت ۰/۲۵ درصد حجمی نانوسیال اکسید مس در سطح انتقال حرارت استیل نشان می دهد که سطح استیل رساننده حرارت بهتری نسبت به برنج می باشد.

منابع

[1] B.C. Pak, Y. Cho, Hydrodynamic and heat transfer "study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particle", Exp. Heat Transfer 11 (1998) 151–170

[2] Boyko-Kruzhilin, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.10, 1967, pp. 361.

[۳] Bang, In Cheol, and Soon Heung Chang. "Boiling heat transfer performance and phenomena of Al2O3_water nano_fluids from a plain surface in a pool", International Journal of Heat and Mass Transfer 48.12, pp. 2407_2419, 2005

[4] Das, Sarit K., Nandy Putra, and Wilfried Roetzel. "Pool boiling characteristics of nano-fluids", International journal of heat and mass transfer 46.5, pp. 851-862, 2003.

[5] P. Keblinski, J.A. Eastman, D.G. Cahill, "Nanofluids for Thermal Transport, Materials" Today (2005) 36-44.

6] H. Chen, W. Yang, Y. He, Y. Ding, L. Zhang, Ch. Tan, A.A. Lapkin, D.V. Bavykin, "Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of titanate nanotubes (nanofluids)", Powder Technology, 183 (2008) 63–72.

[7] M. chopkar, A. K. Das, I. Manna, P. K. Das. "pool boiling heat transfer characteristics of ZrO2_water nanofluids from a flat surface in a pool Heat and Mass Transfer", Vol. 44 No. 8, pp.999_1004, 2006.

[8] Y. Xuana, W. Roetzel, "Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids", Int. J. Heat Mass Trans. 43 (2000) 3701-3707.

[9] Y. Ding, D. Wen, "Particle migration in a flow of nanoparticle suspensions", Powder Technology, 149 (2005) 84–92.

[10] J. Buongiorno, Convective Transport in Nanofluids, J. Heat Transfer, 128 (2006) 240-250.

Study of the heat transfer in pool boiling process in the presence of nanofluids

Ramin beigpour[a] *, erfan ranjbar[b], arsalan parvareh[c], reza beigpour[d]

[a] *M.s.c graduated on process engineering,Islamic azad university of broujerd*
[b] *M.s.c graduated on process engineering,Islamic azad university of broujerd*
[c] *professor assistant of razi university of Kermanshah*
[d a] *M.s.c student on mechanic engineering,kharazmi university*

Abstract*:*

The aim of this study is to investigate the presence of boiling pool in the nanofluid. This work has designed and built a pilot plant, and boiling phenomenon is studied in different density of nanofluids. The copper oxide in water saturated with different volume concentration of 0.25/0.5 and 1% by volume was prepared. An electric current is used to create hot surface. During the heat transfer between the hot surface and the fluid, formation/merge and collapsing of the bubbles on the surface of the steel and the brass was recorded by using a digital camera. The impact of surface texture parameters, nanofluid and density of the heat transfer coefficient is studied. Comparing the results of boiling heat transfer of nanofluid with pure water showed that adding copper oxide nanoparticle increases the coefficient of heat transfer convection. and the copper oxide nanofluid-water in 1 and 5 and 25 percent of density on the steel surface is increasing the coefficient of heat transfer convection by 31.73%,41.67%,52.48% and on the brass surface by 25.21%, 29.75%, 48.46%.

Keywords: pool boiling 1; copper oxide nanofluid 2; heat transfer 3

*Corresponding author: ramin_beigpour@yahoo.com

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

سنتز و شناسایی نانو فیلم های کامپوزیت پرایسلر فلز مخلوط تنگستن –مولیبدن و نانو ذرات پلاتین

فاطمه فراش بامحرم*[۱]، محسن احمدزاده[۱]

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد

چکیده

در این مقاله یک فیلم نانو کامپوزیتی آلی-معدنی بر پایه پلی ونیل الکل و هترو پلی اسید فلز-مخلوط سدیم ۳۰-تنگستو پنتا فسفات (پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن) تهیه شده است و پس از احیا به طریقه فتوشیمیایی، به عنوان یک واکنشگر احیا کننده و میزبان برای سنتز نانو ذرات پلاتین در طی یک واکنش یک مرحله ای استفاده شده است. نانو ذرات سنتز شده در نانو فیلم ها توسط اسپکتروسکپی مرئی-ماورای بنفش و تکنیک‌های EDX، SEM شناسایی شده‌اند. نتایج بدست آمده تشکیل نانو فیلم های یک دست و نانو ذرات پلاتین سنتز شده در ابعاد نانومتر را هم در حضور نور ماورای بنفش وهم نور خورشید تأیید نمود و نشان داد که پلی اکسومتالات بکار رفته در نانو فیلم های کامپوزیتی به خوبی می تواند باعث احیای یون های پلاتین و تبدیل آنها به نانو ذرات پلاتین شود. این روش برخلاف سایر روش هایی که تاکنون برای تولید نانو ذرات ارایه شده دارای مشکلات زیست محیطی، زمان واکنش زیاد و یا فرایند پیچیده نمی باشد و می تواند برای سنتز نانو ذرات دیگر استفاده شود.

واژه های کلیدی: *نانو کامپوزیت، نانو فیلم، هتروپلی اسید، نانو ذره، پلاتین، پرایسلر.*

مقدمه

پلی اکسومتالات‌ها دسته بزرگی از ترکیبات معدنی هستند که از واکنش های تراکمی بین اکسوآنیون های ساده مثل تنگستات ها، مولیبد ات ها، و اناداتها درمحیط اسیدی بوجود می‌آیند [۱]. و دارای ساختاری کلاستری مانند و حاوی پیوندهای فلز-اکسیژن می باشند. به پلی اکسومتالاتها یی که علاوه بر اتم فلزی و اکسیژن دارای اتم دیگری به نام هترو اتم باشند، هترو پلی اکسو متالات گفته می شود [۳و۲]. مهمترین مزیت پلی اکسو متالات ها، توانایی شان در کاتالیز کردن واکنش های سبز می باشد و قادرند ملکول های H_2O_2 و O_2 که به عنوان معرف در واکنش های سبز به کار می روند، را فعال کنند و محصول جانبی آب را که با شیمی سبز سازگار است، ایجاد کنند [۴]. در سال ۱۹۷۰ هنگامی که پرایسلر آنیون زردرنگ $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ را تهیه می کرد، متوجه کریستال های سوزنی سفید رنگی شد که قبل از نمک سبز رنگ داوسون رسوب می کرد. این ترکیب توسط مرجع [۵] شناسایی شد. هترو پلی اکسومتالات پرایسلر دارای تقارن کامل از درجه پنج است (Csv). این آنیون دارای

نویسنده مسئول: abamoharram@yahoo.com

پنج واحد PW6 است که به صورت تاج به هم متصل شده اند. شایان ذکر است که اتم های هتروی فسفر در صفحه ای قرار گرفته اند که در نبود اتم سدیم، صفحه تقارن ملکول را تشکیل داده و بر محور C5 موجود در ملکول عمود می باشند. کاتیون سدیم با حذف صفحه در ملکول تقارن ملکول را از D5h به C5V کاهش می دهد. ساختار پرایسلر از پنج گروه PW6O22 تشکیل شده است که از طریق چهار اتم اکسیژن در هر گروه به هم متصل شده اند. هرگروه شامل یک چهار وجهی مرکزی PO4 می باشد که به شش اتم تنگستن از طریق گوشه ها متصل شده است. اگر چه خصوصیات کاتالیزوری هترو پلی اکسو متالات ها، در حدود ۸۰٪ از تحقیقات کاربردی در این مورد را به خود اختصاص داده اند، اما کاربردهای دیگری در شیمی تجزیه، مواد محافظ خوردگی، جداسازی ها، فرآیند های مربوط به زباله های اتمی، جذب سطحی گازها، در ساختمان غشاها و حسگرها، انتقال دهنده کاتیونها، آلودگی های نساجی و رنگدانه ها، ماتریس های پلیمری، کنترل اشتعال پذیری، نانوتکنولوژی و تولید نانو مواد و پزشکی دارند. پایداری حرارتی ترکیبات هتروپلی اکسو متالات از اهمیت ویژه به جهت کاربرد در سیستم های کاتالیز شده ناهمگن، برخوردار می باشند [۶]. نانو کامپوزیت های پلیمر-خاک رس برای نخستین بار به منظور جایگزین شدن با برخی قطعات اتومبیل که در برابر گرما مقاوم هستند، ساخته شدند. استفاده از نانو ذرات خاک رس در فیلم های پلیمری بکار رفته در بسته بندی مواد غذایی موجب افزایش ماندگاری ماده غذایی در بسته بندی می شود. به علاوه سبب افزایش شفافیت بسته بندی، قابلیت کاربرد آن در فرایندهای ساخت و تولید و همچنین بازیافت آن می گردد [۷].

بخش تجربی

این تحقیق در چهار قسمت، مواد و حلال‌های مورد استفاده، دستگاه‌های استفاده شده، روش تهیه کاتالیزورهای هتروپلی اسید، تهیه فیلم‌های نانو کامپوزیت پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن و نانو ذرات فلزی ارایه می‌شود.

مشخصات مواد و حلال های مورد استفاده:

مواد مورد استفاده

پلی وینیل الکل	PVA
ترا اتیل اورتوسیلیکات	(TEOS) $C_8H_{20}O_4Si \rightarrow Si(OC_2H_5)_4$
تنگستات سدیم دو آبه	$Na_2WO_4.2H_2O$
کمپلکس پلاتین	$K_2[PtCl_6]$
اورتو فسفریک اسید	H_3PO_4 ,83%
هیدروکلریک اسید	HCl
رزین کاتیونی داوکس	
مولیبدات سدیم	$Na_2MoO_4.H_2O$
کلرید پتاسیم	KCl

حلال‌های مورد استفاده اتانول و آب مقطر می‌باشند.

دستگاه های استفاده شده

۱– دستگاه UV-Vis

طیف های UV-Visible مربوطه در محدوده ۹۰۰–۲۰۰ نانومتر با دستگاه UV مدل OPTIZEN۳۲۲۰ اندازه گیری و ثبت شده-اند.



شکل ۱ دستگاه UV-Vis.

۲- دستگاه SEM

تصاویر SEM توسط دستگاه SEM درکارخانه لعاب مشهد تهیه شده است.

۳- دستگاه EDX

EDX یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می رود. این روش به بررسی برهم کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه، استوار است.

۴- دستگاه توزین

این دستگاه ساخت ژاپن و با دقت ۰/۰۰۲ g اندازه‌گیری را انجام می‌دهد.



شکل ۲ دستگاه توزین.

۵- دستگاه پمپ خلاء

برای صاف کردن از این دستگاه استفاده شده است.



شکل ۳ دستگاه پمپ خلاء

۶- دستگاه ساخت فیلم SPIN COATER

برای تهیه فیلم از دستگاه SPIN COATER مدل S.C.S۸۶ استفاده شد.



شکل ٤ دستگاه SPIN COATER.

روش تهیه کاتالیزور هتروپلی اسید

۱- تهیه نمک پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن، $K_{12.5}Na_{1.5}[NaP_5W_{2\ 9}\ MoO_{110}]$ در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، ۳۵ میلی لیتر آب مقطر ریخته و در حال هم زدن ۲۸ گرم سدیم تنگستات دو آبه $Na_2WO_4 .2\ H_2\ O$ به آن اضافه می کنیم تا به خوبی در آن حل شود. سپس به آرامی در حال هم خوردن ۱ گرم $Na_2\ MoO_4$ به آن اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس می گذاریم تا هم زده شود. پس از آن اجازه می دهیم تا به دمای محیط برسد و به آرامی و در حال هم خوردن ۲۲/۵ میلی لیتر اسید اورتوفسفریک $H_3\ PO_4$ به آن اضافه می نمائیم. رنگ محلول به رنگ سبز روشن تغییر می کند.

سپس مخلوط حاصل را به بالن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده و به مدت ۴۸ تا ۷۲ ساعت در شف بالن عمل رفلاکس صورت می گیرد. سپساجازه می دهیم تا به دمای محیط برسد و بعد، محتویات بالن را به یک بشر منتقل کرده و توسط دستگاه پمپ خلاء آن را صاف می کنیم و پس از صاف کردن رسوب حاصل را در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل می کنیم و به آرامی در حال هم خوردن ۱۰گرم کلرید پتاسیم KCl ساییده شده به آن اضافه کرده و در حرارت ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه اجازه می دهیم خوب هم زده شود. سپس محتویات بشر را پس از ۳۰ دقیقه صاف کرده و مجدداً به ۳۵ میلی لیتر آب مقطر در حال جوش اضافه می کنیم تا محلولی شفاف بدست آید. بشر را به مدت ۱ تا ۲/۵ ساعت در محلی ساکن قرار داده تا رسوب ها تشکیل شوند. درحین سرد شدن کریستال های سوزنی سبز رنگی ظاهر می گردد که بوسیله قیف بوخنر، از محیط جدا می شوند. رسوب سبز رنگ صاف شده که حاوی $NaP_5W_{29}MoO_{110}$ (نمک پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن) هستند را جدا می کنیم و سپس رسوب بدست آمده را خشک می کنیم (طیف IR -1).

۲- تهیه اسید پرایسلر $H_{14}[NaP_5W_{29}MoO_{110}]$

آماده سازی رزین

رزین مورد استفاده، رزین مبادله کاتیونی است. به منظور آماده سازی، رزین را چندین بار با آب مقطر شستشو داده، سپس رزین را از آب مقطر خارج نموده و به مدت ۴۸ ساعت داخل اسید هیدروکلریک ۳ مولار قرار می دهیم، تا اسید، کاملاً سطح رزین را بپوشاند. سپس ستون کروماتوگرافی را آماده نموده، و رزین را داخل ستون ریخته و مخلوط داخل ستون را با اضافه نمودن مقدار بیشتر آب مقطر، تا pH=۷ خنثی می کنیم. پس از خنثی سازی رزین مجدداً با اسید هیدروکلریک ۱مولار اسیدی می گردد و به مدت ۲ روز در محیط قرار داده می شود.

تهیه اسید پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن

برای تهیه اسید پرایسلر ابتدا باید ستون رزین را برای خنثی کردن pH آن با آب مقطر شستشو دهیم. سپس جهت تست اسید اصلی محلول نیترات نقره ٪۵ را تهیه می کنیم. در مرحله بعد کریستال های سوزنی هتروپلی را بطور کامل در آب مقطر حل نموده و سپس به آرامی از ستون عبور می دهیم. در زمان جمع آوری، نمونه اسیدی توسط نیترات نقره تهیه شده تست می شود. پس از بدست آوردن محلول حاوی اسید پرایسلر، آن را در دمای ۰C ۷۰ قرار می دهیم تا حلال آن تبخیر گردد. رسوب حاصل همان اسید پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن یا $NaP_5W_{29}[$ $H_{14}[MoO_{110}]$ می باشد.

۴- تهیه فیلم های نانو کامپوزیت پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن و نانو ذرات فلزی

سنتز کامپوزیت

پلی وینیل الکل ۳۰ درصد وزنی (۳۰wt%) در آب مقطر حل شد و سپس به آهستگی ترا اتیل اورتوسیلیکات ۲۰ درصد وزنی (۲۰wt%) و پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن۵۰ درصد وزنی (۵۰wt%) به آن اضافه شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۵۳۰k عمل رفلاکس صورت گرفت تا ژل چسبنده ای به عنوان محصول نهایی بدست آمد. لازم به ذکر است که جهت به دست آوردن شرایط وزنی مناسب تعداد آزمایشات بسیار زیادی با نسبت های وزنی مختلف بصورت: ۱۰:۲۰:۱۰ ، ۱۰:۱۰:۲۰ ، ۱۰:۳۰:۱۰ ، ۲۰:۱۰:۱۰ ، ۳۰:۴۰:۲۰ ، ۳۰:۲۰:۴۰ ، ۳۰:۱۰:۵۰ ، ۵۰:۳۰:۳۰، انجام شد که در نهایت شرایط بهینه در این آزمایش گزارش شده است.

تهیه فیلم های نانو کامپوزیت

ژل چسبنده به دست آمده در قسمت قبل توسط روش لایه نشانی چرخشی (SPIN COATER) لایه نشانی شد. لایه آماده شده توسط این روش نانو فیلم نامیده می شود.

تهیه فیلم های نانو ذرات فلزی

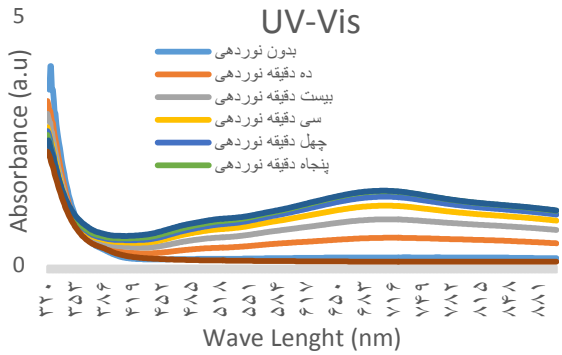
فیلم های آماده شده در قسمت قبل در محلول ۲۰ میلی مولار پلاتین غوطه ور شدند، و پس از چند دقیقه شاهد تغییر رنگ از آبی به بیرنگ هستیم که نشان دهندهٔ تشکیل نانو ذرات پلاتین در لایه کامپوزیتی می باشد.

نتایج و بحث

در این پروژه از هتروپلی اکسومتالات پرایسلر استخلاف شده با مولیبدن در نانو ذرات پلاتین جای گرفته در فیلم های نانو کامپوزیتی پلیمر-پلی اکسومتالات استفاده شده است و بر اساس نتایج این پلی اکسومتالات سبب احیای یونهای پلاتین و تبدیل آن ها به نانو ذرات پلاتین در فیلم های نانو کامپوزیتی می گردند. در ادامه به ارائه نتایج و بحث، روی آن ها می پردازیم.

۱- بررسی احیای نوری فیلم نانو کامپوزیت

کامپوزیت پلیمر-پرایسلر فلز مخلوط جهت تهیه نانو فیلم، بر روی صفحه شیشه ای پوشش داده شد و احیای نوری آن از طریق اسپکتروسکوپی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. چون در پلی اکسو متالات ها باندهای انتقال بار اکسیژن به فلز در ناحیه UV-Vis قرار می گیرند، از این تکنیک برای اثبات احیای نوری پرایسلر استفاده می شود. شکل ۵ حضور یک پیک جذبی در ناحیه ۷۰۰ نانومتر که مربوط به احیای پرایسلر فلز مخلوط در حضور نور خورشید است را در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه نشان می دهد.

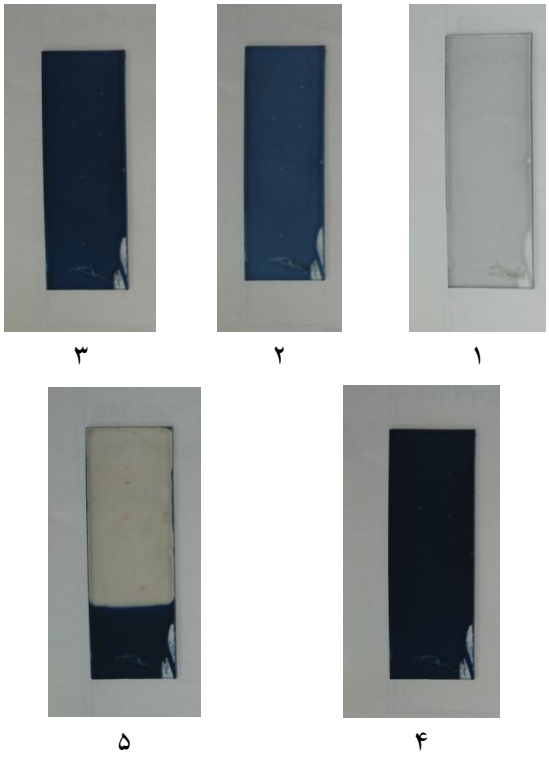


شکل ۵ طیف UV-Vis کامپوزیت احیا شده در فاصله زمانی مختلف

افزایش شدت باند پس از ۳۰ دقیقه نشان دهنده احیای بیشتری از یون های هترو پلی اسید در حضور نور خورشید است. نتایج حاصل از شکل نشان می دهد، که بعد از ۵۰ دقیقه با افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه، افزایشی در شدت باند جذبی وجود ندارد که این در نتیجه احیای کامل تمامی یون های پرایسلر فلز مخلوط در نانو فیلم سنتز شده پس از ۵۰ دقیقه می باشد.

۲- تشکیل نانو ذرات پلاتین

کامپوزیت احیا شده به عنوان احیا کننده، میزبان تشکیل نانو ذرات فلزی پلاتین است. این واکنش نوعی واکنش انتقال الکترون جامد-مایع است و لایه کامپوزیتی احیا شده قادر به انتقال الکترون ها به یون های فلز پلاتین موجود در محلول آبی می باشد. زمانی که نانو فیلم سنتز شده در محلول پلاتین آبی ۲۰ میلی مولار غوطه ور شد، مشاهده گردید که در مدت چند دقیقه رنگ آبی فیلم به تدریج به بیرنگ تغییر می کند که نشان دهنده تشکیل نانو ذرات پلاتین در لایه کامپوزیتی می باشد. نتایج مشاهده شده در شکل ۶ دیده می شود.

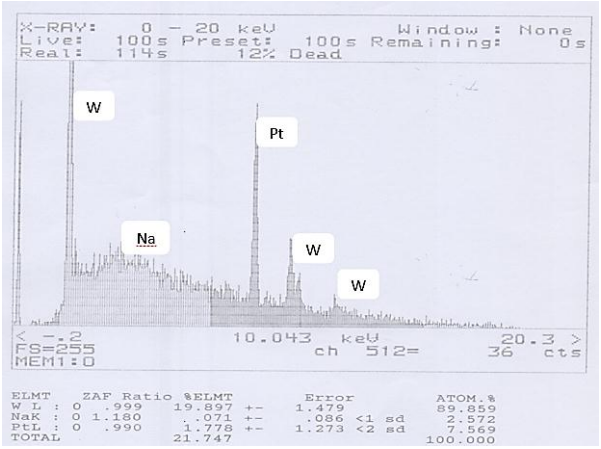


شکل ٦ تغییر رنگ فیلم ها در زمانهای مختلف نوردهی ۱-

بدون نوردهی ۲-ده دقیقه نوردهی ۳-چهل دقیقه نوردهی ٤-شصت دقیقه نوردهی ٥-شصت دقیقه نوردهی و چهار دقیقه در محلول Pt

۳- بررسی طیف EDX

طیف EDX نانو ذرات پلاتین در فیلم نانو کامپوزیتی در شکل ۷ دیده می شود. این شکل حضور نانو ذرات پلاتین را در نانو فیلم به درستی اثبات می کند.



شکل ۷ طیف EDX نانو فیلم بعد از غوطه وری در پلاتین

نتیجه‌گیری

این مقاله، روش جالبی برای ساختن نانو ذرات پلاتین قرار گرفته در لایه های کامپوزیتی آلی-معدنی ارائه می‌دهد. لایه کامپوزیتی حاوی پرایسلر احیا شده به روش فتوشیمیایی، به عنوان عامل احیا کننده در تشکیل نانو ذرات فلزی عمل کرده است، نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات در حد نانومتر بوده و تا حد زیادی در لایه کامپوزیتی پخش می‌شوند. لایه کامپوزیتی احاطه شده با نانو ذرات فلزی پلاتین بی‌رنگ بود و سرعت تشکیل نانو ذرات پلاتین و اندازه ذرات آنها با افزایش زمان نوردهی و غوطه وری در محلول پلاتین افزایش می یابد.

نانو فیلم‌های سنتز شده، نانو ذرات فلزی قرار گرفته در ماتریکس پلیمری را به خوبی نشان می دهند. لذا این روش می‌تواند برای سنتز پلیمرهای هادی دیگر و در نتیجه سنتز و تهیه بسیاری از نانو کامپوزیت های آلی-معدنی با خواص متفاوت به کار رود. این دسته از نانو کامپوزیت ها در زمینه های بسیاری از سنسورها، کاتالیزورها و مواد کامپوزیتی کاربرد دارند.

منابع

[1] Nyman, M. Bomaha, F. Alam, T. M. A. R. Cherry, j. L. Krumbansl, T. M. Nenooff, A. M. Sattler, Sci, 2002, 296, 996.

[2] Souchay. P, Polycation et Polycations, Gauthier Villairs, Paris, 1983.

[3] Souchay. P, Polycatio, Gauthier Villairs, Paris, 1963

[4] Pope. M. T, Hetropoly and Isopolyoxometalates, Springer-Velarge, Newyork. 1983.

[5] Preyssler M., Bull. Soc. Chem, 1970, 30.

[6] Hau, H. Doctoral Dissertation (With eriks and baker), Boston University, 1970; Diss Abstr. Inti.31B 2600.

[7] Lourdes del Valle Carrandia,ppt, Master in nanoscience, 2008.

Synthesis and characterization of preyssler composite nanofilms inclucing Mo and W and Pt nanoparticles

Fatemeh Farash Bamoharram[a*], Mohsen Ahmadzade[a]

[a] *Professor, Faculty of Chemistry, Islamic University of Mashhad*

Abstract*:*

In this paper, an organic nanocomposite films–Mineral based on polyvinyl alcohol and hetero poly acid, metal–a mixture of sodium 30–tngstopentaphosphate (Substituted molybdenum) was prepared, and then restored to the photochemical method, as host a regenerative reagent for the synthesis of Pt nanoparticles in a one-step reaction has been used. Nanoparticles synthesized nano-films by optical spectroscopy–UV and techniques EDX and SEM have been identified. Could well lead to a revival of the Pt ions into Pt nanoparticles. Unlike other methods, this method has so far been proposed for the production of nanoparticles with environmental problems, the response time is not large or complex process and can be applied synthesis of to other nanoparticles.

Keywords: nano composite, nano films, hetero poly acid, nanoparticles, Palatine, preyssler.

*Corresponding author: abamoharram@yahoo.com

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

بررسی خواص ضدباکتری کامپوزیت اپوکسی/نانوذره‌ی مس‌اکسید علیه باکتری استرپتوکوکوس اینیایی به روش تست ماکرودایلوشن

مهناز چنارانی[۱]، نوید رمضانیان*[۱]، ظهیر شکوه سلجوقی[۲]، معصومه مهربان سنگ آتش [۳]

۱-گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲-گروه شیلات، دانشکده‌ی منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران
۳- گروه پژوهشی کیفیت و ایمنی موادغذایی، پژوهشکده‌ی علوم و فناوری موادغذایی، جهاد دانشگاهی خراسان رضوی، مشهد، ایران

چکیده

طی چند دهه‌ی گذشته، صنعت آبزی‌پروری به سرعت توسعه یافته است. به دلیل محدودیت منابع آب جهت توسعه این صنعت، متراکم‌سازی هرچه بیشتر پرورش آبزیان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. کیفیت آب و حذف عوامل بیماری‌زا از آن عامل مهمی در روند تولید وگسترش سیستم‌های پرورش آبزیان است. روش‌های زیادی برای ضدعفونی کردن آب مانند واکسیناسیون، درمان‌های شیمیایی، استفاده از آنتی‌بیوتیک‌ها و غیره وجود دارد که هر یک دارای معایبی است. استفاده گسترده از آنتی‌بیوتیک‌ها منجر به ظهور تعدادی میکروارگانیسم مقاوم به آن شده است. برای غلبه بر مقاومت میکروب‌های بیماری‌زا، باید عوامل ضدمیکروبی مؤثری با روش‌های جدید تولید گردند[۳]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری به کمک رفع این مشکل آمده‌اند. امیدوارکننده‌ترین نانومواد با خواص ضدباکتریایی نانوذرات فلزی و اکسید فلزی هستند، که به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد و همچنین ساختار بلورین آن‌ها، در ارتباط مستقیم با باکتری هستند. . دراین پژوهش خاصیت ضدباکتری کامپوزیت اپوکسی۶۰ میلی گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید، بر روی باکتری استرپتوکوکوس اینیایی، و همچنین تست کمی حداقل غلظت مهارکننده‌ی رشد(MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC) از طریق آزمون ماکرودایلوشن انجام‌گرفت. ازنتایج آزمون ماکرودایلوشن می‌توان نتیجه گرفت که خاصیت ضدمیکروبی این ترکیب به‌دلیل حضور نانوذرات مس‌اکسید موجود در شبکه‌ی پلیمری، قوی می‌باشد زیرا در کمترین غلظت از این ماده و همچنین در کمترین زمان انکوباسیون هیچ کلنی از باکتری رشد نکرده است. این نتایج با داده‌های حاصل از آنالیزFT-IR که بیانگر حضور نانو ذرات مس‌اکسید در شبکه‌ی پلیمری اپوکسی است نیز مطابقت دارد.درصد CFU (واحد غلظت باکتری) برای تمام غلظت‌ها محاسبه شد.

مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمری راهی برای مواد پیشرو به وسیله‌ی ادغام پلیمر آلی قابل انعطاف با اجزای غیرآلی سفت ایجاد کرده است. نانو ذرات به دلیل اندازه‌ی ذاتی و مورفولوژی آن‌ها برای بهبود خواص به پلیمرها اضافه می‌شوند.ترکیب نانوذرات ضدمیکروبی شناخته‌شده داخل ماتریکس پلیمری باعث ایجاد نسل جدیدی از مواد با خواص بهبودیافته و فعالیت ضدباکتریایی شده است. در برخی موارد ماتریکس‌های پلیمری نه تنها از نانومواد پشتیبانی می‌کنند، بلکه عملکرد ضدمیکروبی را افزایش می‌دهند[۵]. نسبت سطح به حجم زیاد نانوذرات به آن‌ها اجازه می‌دهد تا بتوانند پس از انتشار یون‌های فلزی، از نزدیک با غشای سلول باکتری برهم‌کنش داشته باشند و بر

* نویسنده مسئول: ramezanian@um.ac.ir

آن‌ها اثر بگذارند، نانوذرات مس‌اکسید به راحتی با پلیمر مخلوط شده و از لحاظ خواص شیمیایی و فیزیکی نسبتاً پایدار هستند. نانوذرات اکسید فلزی، مانند مس‌اکسید، ممکن است به عنوان عوامل ضدمیکروبی بسیار ارزشمند باشند، زیرا می‌توان آن‌ها را به موادی که دارای نواحی سطحی بسیار زیاد و یا مورفولوژی‌های کریستالی غیرعادی هستند، تلقی کرد[۴].

مس نسبتاً در برابر سلول‌های پستانداران بی‌خطر است، اما نسبت به بسیاری از میکروارگانیسم‌ها سمی است و این امر باعث کاربرد آن در درمان‌های ضدمیکروبی شده است. سمیت نانوذرات مس بستگی به ترکیب چندین عامل از قبیل دما، pH، غلظت نانوذرات و غلظت باکتریایی دارد. درجه حرارت بالا و pH پایین باعث کاهش کلوخه شدن و افزایش سمیت می‌شود. در حقیقت کاهش کلوخه شدن، سطح قابل دسترس بیشتری را برای برهمکنش با غشاهای باکتری و برای حلالیت یون‌های مس فراهم می‌کند که منجر به سمیت بیشتری می‌شود. فلز و یون‌های مس باعث ایجاد رادیکال‌های مس هیدروکسیل می‌شوند که به پروتئین‌های ضروری و DNA باکتری آسیب می‌رسانند[۲و۴].

مواد و روش ها

محیط‌های کشت میکروبی شامل مولر هینتون آگار و مولر هینتون براث، ساخت شرکت مرک آلمان و رزین اپوکسی us AralditeLY 5052 با دانسیته‌ی ۱/۱۷ گرم برسانتی-مترمکعب،ساخت شرکت آمریکایی Huntsman و نانوذره‌ی مس‌اکسید از us Research Nano materialas, lnc. تهیه و استفاده شدند. ابتدا محیط کشت جامد و مایع، به ترتیب باحل‌کردن پودر آگار و براث در آب مقطر و به حجم رساندن آن ساخته شد و به وسیله‌ی اتوکلاو استریل شد. برای فعال‌سازی سویه میکروبی، شیشه حاوی باکتری استرپتوکوکوس اینایی که از دانشکده دامپزشکی دانشگاه تهران تهیه شد، مطابق دستورالعمل به محیط کشت TSB[1] انتقال یافت و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه گردید این سوسپانسیون بیانگر وجود ۲×۱۰^{۶} سلول باکتری در هر میلی‌لیتر است و به عنوان غلظت اولیه باکتری در محاسبات استفاده می‌شود. برای انجام آزمایش نمونه‌ها را به صورت پودر درآورده، ودر ده لوله‌ی آزمایش مقادیر ۰/۱ تا ۱گرم (با میزان افزایش ۰/۱گرم) قرار داده شد و توسط نور UV استریل شد، بعد از آن داخل هر یک از لوله‌های آزمایش مقدار ۷ میلی‌لیترمحیط کشت مایع و۱۰۰ میکرولیتر سوسپانسیون میکروبی ساخته شده، افزوده شد. در ادامه جهت بررسی و اندازه‌گیری توان ضدمیکروبی ترکیب فوق در مدت زمان‌های ۳۰ دقیقه و۱، ۳، ۶و۲۴ ساعت بعد از انکوباسیون به طریقه زیر عمل شد. چون میزان تلقیح اولیه باکتری به هر لوله کاملا معلوم است با شمارش باکتری‌ها بعد از مجاورسازی با کامپوزیت ضدمیکروبی و گذشت زمان‌های مختلف می‌توان به میزان توان ضدمیکروبی ترکیب دست‌یافت لذا به منظور توانایی شمارش کلنی‌ها از هر کدام از لوله‌ها در زمان‌های ذکر شده رقت‌های سریال از ۰/۱ و ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ تهیه و از هر رقت به حجم ۱۰ میکرولیتر و با سه بار تکرار در پلیت‌های حاوی محیط کشت آگار پخش شد. پس از جذب نمونه توسط محیط، پلیت‌ها به انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۸ ساعت منتقل شدند. جهت شمارش کلنی‌ها، پلیت حاوی رقتی انتخاب می‌شود که کلنی‌های رشد کرده در آن‌ها پراکنده و قابل شمارش باشند. در نهایت پس از شمارش کلنی‌ها تعداد آن‌ها را ضرب در عکس ضریب رقت کرده و تعداد نهایی کلنی‌ها بدست می‌آید و در نهایت برای به دست آوردن واحد غلظت باکتری، مقدار غلظت اولیه باکتری را از غلظت نهایی کلونی‌های باکتری کم و بر غلظت اولیه باکتری تقسیم کرده سپس جواب به دست آمده برای به دست آوردن درصدCFU ضربدر صد شده است.

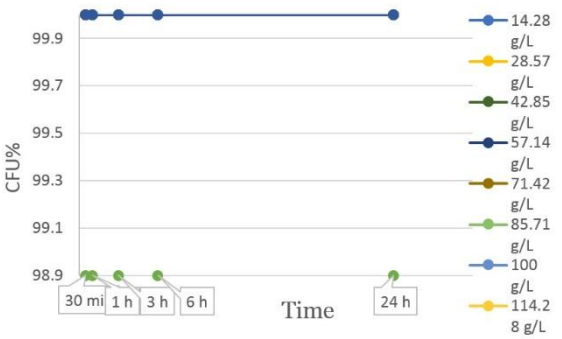
[1] Tryptic Soy Broth

در هر غلظت و هر زمانی که کلنی باکتری تشکیل نشد و در هر سه تکرار(رقت) منفی بود به عنوان غلظت MBC در نظر گرفته می‌شود و غلظت قبل از آن غلظت MIC است[۱].

نمونه‌ها پس از پودر شدن جهت شناسایی گروه‌های عاملی توسط دستگاه FT-IR مورد آنالیز قرار گرفتند.

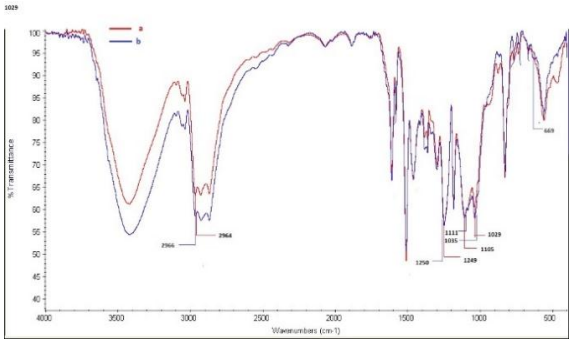
نتایج و بحث

در تمام غلظت‌ها و در همه‌ی زمان‌ها ترکیب کامپوزت اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید دارای خاصیت ضدباکتری بوده است. مقدار غلظت MBC و MIC برابر ۱۴/۲۸گرم بر لیتر و در زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد. درصدCFU در تمامی غلظت‌ها و زمان‌ها برابر صددرصد بوده یعنی ترکیب ضدمیکروبی صددرصد خاصیت ازبین برندگی باکتری را داشته است ونمودار برای تمامی غلظت‌ها یکسان و روی هم افتاده است(شکل۱).



شکل۱: نمودار درصد میزان باکتریایی درغلظت‌ها و زمان‌های مختلف برای باکتری استرپتوکوکوس اینیایی در مواجهه با کامپوزیت اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید

شکل 2a طیف مربوط به شبکه‌ی پلیمری اپوکسی است، جذب های قوی از $1029\ cm^{-1}$ تا $1297cm^{-1}$ مربوط به کششی پیوند COC است. پیک قبل از $3000cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوند CH_2 است در $767cm^{-1}$ خمشی خارج از صفحه پیوند CH_2 مشاهده می‌شود $1363cm^{-1}$ و cm^{-} 1459^{1}مربوط به باند تغییر شکل متیلن است. تمام این پیک‌ها در طیف مربوط به کامپوزیت اپوکسی/ نانوذره‌ی مس‌اکسید(شکل 2b) با اندکی شیفت به سمت چپ طیف مشاهده شده است، که به خاطر وجود ذره‌ی CuO است که در شبکه‌ی پلیمری اپوکسی نفوذ کرده است و در برهم‌کنش بین‌ملکولی تاثیر گذاشته است.پیک مشاهده شده در $669cm^{-1}$ پیک مشخصه‌ی مس‌اکسید می باشد.



شکل۲: طیفa FT-IR) شبکه‌ی پلیمری اپوکسی خالص و b) شبکه‌ی پلیمری اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید

نتیجه‌گیری

در این پژوهش خاصیت ضدباکتری کامپوزیت اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید، بر روی باکتری استرپتوکوکوس اینیایی که از عوامل مهم بیماری‌زا در آبزیان است، توسط آزمون میکروبی ماکرودایلوشن انجام گرفت. آزمون ماکرودایلوشن میزان حساسیت باکتری به ماده‌ی ضدباکتری را نشان می‌دهد.نتایج شمارش کلنی نشان دادکه این نانوکامپوزیت دارای خاصیت ضدباکتری بسیار قوی است، زیرا در کمترین مقدار از غلظت ماده‌ی ضدباکتری و در کمترین زمان انکوباسیون هیچ کلنی از باکتری مشاهده نشده است. طیف FT-IR نانوکامپوزیت اپوکسی و شبکه‌ی پلیمری اپوکسی خالص جهت بررسی ساختار ترکیبات، مورد آنالیز قرار گرفتند، و طیف نانوکامپوزیت اپوکسی حضور نانوذره‌ی مس‌اکسید را در شبکه‌ی پلیمری اپوکسی اثبات کرد. هدف از این آزمایش ایجاد خواص ضدمیکروبی در شبکه‌ی پلیمری اپوکسی، جهت کاربرد در ستون‌های تصفیه‌گر سیستم‌های پرورشی آبزیان می‌باشد و

نانوذره‌ی فلزی مورد استفاده در این آزمایش در یک شبکه‌ی پلیمری قرار دارد و رهایش آن بسیار کند انجام می‌شود.

تقدیر و تشکر

از حمایت معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه فردوسی مشهد و همچنین از همکاری گروه جهاد دانشگاهی مشهد نهایت تشکر را بدین‌وسیله اعلام می‌داریم.

منابع

[1] J. M. Andrews, Determination of minimum inhibitory concentrations. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 48 (**2001**) 5–16.

[2] G. Ren, D. Hu, E. W.C. Cheng, M. A. Vargas-Reus, P. Reip and R. P. Allaker, Characterization of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. International Journal of Antimicrobial Agents, 33 (**2009**) 587–590.

[3] M. A. Jorquera, G. Valencia, M. Eguchi, M. Katayose and C. Riquelme, Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water treatment. Aquaculture, 207 (**2002**) 213-224.

[4] P. J. P. Espitia, N. de Soares, J. S. d. Coimbra, N. de Andrade, R. S. Cruz and E. A. A. Medeiros, Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. Food Bioprocess Technol, 5 (**2012**) 1447–1464

[5]Matharu, R.K., Ciric, L. and Edirisinghe, M., 2018. Nanocomposites: suitable alternatives as

Evaluation antibacteria properties of epoxy composite / nanoparticles of copperoxide, against streptococcus iniae bacteria by macrodilution test

Mahnaz Chenarani[a], Navid Ramezanian[a,*], Zoheir Shokouh saljoghi[b], Massoumeh Mehraban sang atash[c]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran* [b]

[b] *Department of Fisheris, Faculty of Natural Resources, Industrial University of Esfahan, Esfahan, Iran*

[c] *Department of Food Quality and Safety, Research Institute of Food Science and Technology, Khorasan Razavi University Jehad, Mashhad, Iran*

Abstract*:*

Over the past few decades, the aquaculture industry has grown rapidly. Due to limited water resources for the development of this industry Aggregating more aquaculture is especially important. Water quality and the removal of pathogenic agents is an important factor in the production and development of aquaculture systems. There are many ways to disinfecting water such as vaccination, chemical treatments, antibiotics, and so on, each of them has disadvantages. the widespread use of antibiotics has led to appearance of a number of resistant microorganisms. To overcome the resistance of pathogenic microbes, antimicrobial agents should be produced by new methods. Polymeric nanocomposites have come to help removal this problem. The most promising nanomaterials with antibacterial properties are metallic nanoparticles and metal oxides, Because of their high surface-to-volume ratio and their crystalline structure, they are directly related to bacteria. In this study, the antibacteria property of epoxy composite / 60 mg nanoparticles of copper oxide, on *Streptococcus iniae* bacteria, As well as a quantitative test of growth inhibitory concentration minimum (MIC) and spoil concentration minimum (MBC) carry out by macrodilution test. From the results of the microdilution test it can be concluded that the antimicrobial property of this compound is strong due to the presence of copper oxide nanoparticles in the polymeric network Because no bacteria colony has been grown at the lowest concentration of this substance, and also in the smallest time of incubationThese results are also consistent with the data obtained from the FT-IR analysis, which indicates the presence of copper oxide nanoparticles in the epoxy polymer network.The percentage of CFU (bacteria concentration unit) was calculatd for all concentrations.

Keywords Antibacterial; copper oxide nanoparticles; epoxy nanocomposite; macrodilution microbial method

*Corresponding author: ramezanian@um.ac.ir

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

تاثیر نانوذرات مساکسید در شبکه پلیمری اپوکسی و بررسی خواص ضدباکتری آن با روش دیسکی

مهناز چنارانی[۱]، نوید رمضانیان[*۱]، ظهیر شکوه سلجوقی[۲]، معصومه مهربان سنگ آتش [۳]

۱-گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲-گروه شیلات، دانشکده‌ی منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران
۳- گروه پژوهشی کیفیت و ایمنی موادغذایی، پژوهشکده‌ی علوم و فناوری موادغذایی، جهاد دانشگاهی خراسان رضوی، مشهد، ایران

چکیده

آبزی‌پروری مدرن ابزار موثری برای تولید غذاهای دریایی تحت شرایط کنترل شده فراهم آورده است. در طی پرورش تخم و لاروهای آبزیان، واکنش‌های مختلفی بین باکتری‌ها و سطوح بیولوژیکی رخ می‌دهد. این ممکن است اولین گام ایجاد عفونت باشد. توسعه مداوم آبزی‌پروری به بهبود کنترل میکروبی بستگی دارد تا از گسترش عوامل عفونی جلوگیری شود. کامپوزیت‌های پلیمری جدید ضدمیکروبی از اهمیت زیادی برخوردار هستند زیرا بیش از هفتاد درصد از عفونت‌های باکتریایی به یک یا چند آنتی‌بیوتیک که به‌طورکلی برای ریشه‌کن کردن عفونت‌ها استفاده میشود، مقاوم هستند. انتظار می‌رود که نانوفناوری راه‌های جدیدی برای کشف و پیشگیری از بیماری‌ها با استفاده از مواد دردسترس ایجاد کند. در این مطالعه اثر ضدباکتری مقادیر متفاوت از نانوذرات مس‌اکسید در شبکه پلیمری اپوکسی، بر روی میکروارگانیسم باکتری استرپتوکوکوس اینیایی که از عوامل مهم بیماری‌زا در آبزیان است بررسی شده است. خاصیت ضدباکتری این نانوکامپوزیت‌ها با روش دیسک دیفیوژن بررسی شد و با نمونه‌ی شاهد مقایسه شد، نتایج نشان داد که درمیان این نانوکامپوزیت‌ها، نمونه‌ای که دارای ۶۰میلی‌گرم از نانوذرات مس‌اکسید است دارای خواص ضدباکتری بوده است

واژه های کلیدی: *ضدباکتری، نانوذرات مس‌اکسید، شبکه‌ی پلیمری اپوکسی، روش دیسکی*

مقدمه

اپوکسی یک پلیمر گرماسخت است و کاربردهای صنعتی فراوانی دارد. اپوکسی دارای خواص فراوانی مانند چسبندگی عالی، مقاومت شیمیایی و گرمایی، خواص عالی مکانیکی و مقاومت الکتریکی است و می‌تواند در حضور عوامل مختلف مانند بیس فنولیک، فلزات کیلیت‌ساز،نمک‌های آمونیوم چهارتایی دارای خواص ضدباکتریایی باشد، بنابراین یک پلیمر بسیار خوب برای تولید نانو کامپوزیت‌ها است. بسیاری از خواص اپوکسی را با تولید نانوکامپوزیت‌های مختلف می‌توان تغییر داد. هنگامی که یک ماده به فرم نانو در می‌آید تغییراتی در خواص آن ایجاد می‌شود، بعضی از نانوذرات می‌توانند در یک پلیمر خاص، خاصیت ضدباکتریایی داشته باشند. خواص نانوذرات در مقایسه با مواد مشابه آن‌ها با اندازه‌ی بزرگتر ، به‌دلیل نسبت سطح به حجم آن‌ها، که با کاهش اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد، متفاوت است. ترکیب نانوذرات ضدمیکروبی

* نویسنده مسئول: ramezanian@um.ac.ir

شناخته شده داخل ماتریکس پلیمری باعث ایجاد نسل جدیدی از مواد با خواص بهبودیافته و فعالیت ضدباکتریایی شده است. نانوذرات مس به علت اکسیداسیون سریع، کاربردهای آن محدود شده است اما فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات مس‌اکسید علیه باکتری‌های زیادی گزارش شده است. این نانوذرات از طریق عبور از غشای سلولی باکتری و سپس آسیب رساندن به آنزیم‌های حیاتی باکتری باعث مرگ سلول می‌شوند. فعالیت ضدباکتریایی مس‌اکسید بستگی به اندازه، پایداری و غلظت ذرات دارد. نانو ذرات از طریق عبور از منافذ نانومتری در غشاء سلولی وارد سلول باکتری می‌شوند.

بخش تجربی

محیط کشت جامد و مایع از حل نمودن پودر دهیدراته در آب مقطر مطابق دستوالعمل تهیه و در اتوکلاو استریل شده‌اند و پس از سرد شدن و بسته شدن محیط‌ها برای اطمینان از عدم آلودگی، محیط کشت‌های آماده شده تا زمان مصرف در یخچال نگهداری شدند. برای فعال‌سازی سویه میکروبی، شیشه حاوی باکتری استرپتوکوکس اینایی که ازدانشکده‌ی دامپزشکی دانشگاه تهران تهیه شد ، ابتدا تحت شرایط استریل باز شد و سپس به محیط کشت مایع انتقال یافت و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه گردید. این محیط، محیط کشت پایه برای میکروب‌ها بود. برای انجام آزمایش منطقه مهار رشد باکتری، ابتدا ۷ میلی‌لیتراز محیط کشت پایه به محیط کشت جامد اضافه گردیدو سپس در داخل پتری دیش‌های استریل یکبار مصرف ریخته شد. سه قطعه ی کوچک از اپوکسی خالص (به عنوان نمونه ی شاهد) و اپوکسی دارای نانوذرات مس‌اکسید را که قبلا توسط نور UV استریل شده بودند را به آرامی بر روی ژل نیمه جامد در پتری دیش‌ها قرار داده شد و در داخل انکوباتور، در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ تا ۴۸ ساعت قرار داده شد. در طی انکوباسیون، ماده ضدمیکروبی از کامپوزیت به محیط کشت نیمه جامد انتشار می‌یابد. در صورتی که این ماده مؤثر واقع گردد، در اطراف ماده باکتری نتوانسته رشد کند و هاله عدم رشد باکتری به صورت یک دایره روشن تشکیل گردید. سپس قطر هاله‌های ایجاد شده توسط کولیس اندازه گیری شد.

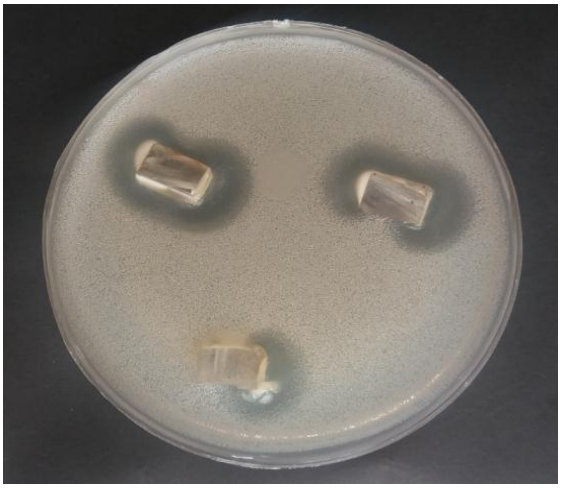
نتایج و بحث

در این پژوهش تاثیر نانوذرات مس‌اکسید بر روی شبکه‌ی پلیمری اپوکسی در برابر باکتری‌های مولد بیماری در آبزیان از جمله باکتری استرپتوکوکوس اینیایی و همچنین شبکه‌ی پلیمری اپوکسی بدون نانوذره به روش آزمون انتشار دیسکی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۱ رشد باکتری در آزمون انتشار دیسکی را برای شبکه ی پلیمری اپوکسی نشان داده است. همانطور که در شکل مشخص است هاله ی عدم رشد در اطراف شبکه پلیمری اپوکسی تشکیل نشده است و هیچ اثر ضد باکتریایی از خود نشان نداده است.

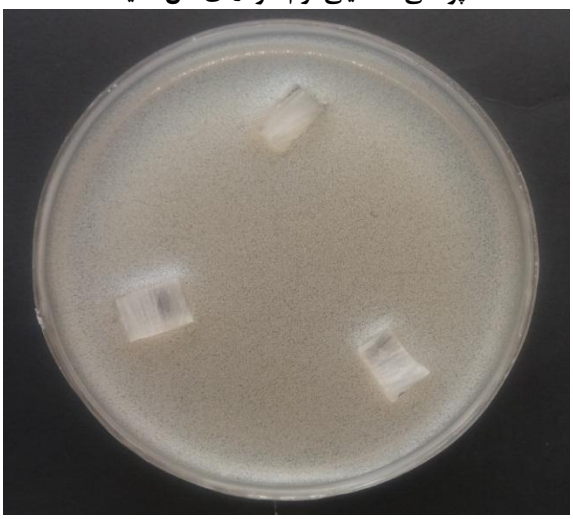


شکل ۱- رشد باکتری در اطراف شبکه پلیمری اپوکسی

شکل ۲ و ۳ به ترتیب تصویر هاله‌ی عدم رشد باکتری را در اطراف شبکه‌ی پلیمری اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید و شبکه پلیمری اپوکسی/ ۲۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس اکسید نشان می‌دهد.



شکل۲: تصویر هاله عدم رشد باکتری در اطرف شبکه پلیمری اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید



شکل۳: تصویر هاله عدم رشد باکتری در اطرف شبکه پلیمری اپوکسی/ ۲۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید

همانطور که در تصاویر بالا مشخص است هاله‌ی عدم رشد باکتری درشبکه‌ی پلیمری اپوکسی با ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید تشکیل شده است یعنی دارای خاصیت ضدباکتری در برابر باکتری استرپتوکوکوس اینیایی بوده است. در صورتی که همین شبکه پلیمری با ۲۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید هیچ خاصیت ضدباکتریای در برابرباکتری مذکور نداشته است، زیرا هیچ اثری از هاله عدم رشد باکتری در آن مشاهده نشده است. دینامیک تشکیل هاله در اطراف شبکه پلیمری اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید به این صورت است که ماده‌ی ضدمیکروبی این نانو کامپوزیت در طی انکوباسیون در محیط کشت نیمه جامد، در داخل پتری دیش‌ها انتشار پیدا کرده است قسمتی از جمعیت میکروبی که دور از تأثیر ماده ضدمیکروبی است با تقسیم سلولی زیاد می‌شود. لبه هاله وقتی تشکیل می‌شودکه غلظت حداقل ماده ضدمیکروبی به حدی باشد که بتواند رشد باکتری‌ها را متوقف کند. بنابراین محل لبه هاله با غلظت ماده‌ی ضدمیکروبی، سرعت رشد میکروارگانیسم و سرعت انتشار ماده ضدمیکروبی تعیین می‌گردد. میانگین قطر هاله‌ی عدم رشد باکتری شبکه پلیمری اپوکسی/ ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید ۸/۱۱۹ میلی‌متر اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌گیری

استفاده گسترده از عوامل ضدمیکروبی منجر به ظهور تعدادی میکروارگانیسم مقاوم به دارو شده است، بنابراین عوامل ضدمیکروبی مؤثری با روش‌های جدید ساخته شدند. نانو مواد با ویژگی‌هایی همچون سطح بسیار زیاد نسبت به حجم، اندازه کوچک، خواص شیمیایی و فیزیکی متغیر، منجر به تولید موادی با ویژگی‌های جدید شده‌اند.در این پژوهش تاثیر نانوذرات مس‌اکسید با مقادیر متفاوت، بر روی شبکه پلیمری اپوکسی و بررسی اثر ضدباکتری بر روی باکتری استرپتوکوکوس اینیایی با استفاده از آزمون انتشار دیسکی انجام گرفت. نتایج این بررسی نشان داد، زمانی که از مقدار ۶۰ میلی‌گرم نانوذره‌ی مس‌اکسید در شبکه پلیمری اپوکسی استفاده می‌شود، این نانو ذرات بر روی فعالیت‌های حیاتی باکتری تاثیر می‌گذارند و رشد باکتری را متوقف می‌کنند. در صورتی که استفاده از ۲۰ میلی‌گرم ازاین نانوذره تاثیر ضدباکتری بر روی شبکه پلیمری اپوکسی ندارد.

تقدیر و تشکر

از حمایت معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه فردوسی مشهد و همچنین از همکاری گروه جهاد دانشگاهی خراسان رضوی – مشهد نهایت تشکر را بدین‌وسیله اعلام می‌داریم

منابع

[۱] Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O.Y., Paridah, M.T. and Hassan, A., 2016. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *35*(6), pp.447-470.

[۲] Dizaj, S.M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M.H. and Adibkia, K., 2014.antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, *44*, pp.278-284.

[۳] W. B. Hugo and A. D. Russel, Pharmaceutical microbiology, 5th ed. London: Blackwell Scientific Publication, (**1992**) 231.

[۴] B. Mounyr, S. Moulay and I. SaadKoraich, Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. Journal of Pharmaceutical Analysis, 6 (**2016**) 71–79.

[۵] J. v. Rijn, The potential for integrated biological treatment systems in recirculating fish culture-A review. Aquaculture 139 (**1996**) 181-201.

[۶] M. A. Jorquera, G. Valencia, M. Eguchi, M. Katayose and C. Riquelme, Disinfection of seawater for hatchery aquaculture systems using electrolytic water treatment. Aquaculture, 207 (**2002**) 213-224.

Effect of copper oxide nanoparticles in epoxy polymeric network and study its antibacteria properties by disk diffusion method

Mahnaz Chenarani[a], Navid Ramezanian[a,*], Zoheir Shokouh saljoghi[b], Masoumeh Mehraban sang atash[c]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran* [b]

[b] *Department of Fisheris, Faculty of Natural Resources, Industrial University of Esfahan, Esfahan, Iran*

[b] *Department of Food Quality and Safety, Research Institute of Food Science and Technology, Khorasan Razavi University Jehad, Mashhad, Iran*

Abstract*:* Modern aquaculture has provided an effective means of producing seafood under controlled conditions. During breeding of eggs and aquatic larvae, various reactions occur between bacteria and biological levels. This may be the first step in the infection. Continuous development of aquaculture will depend on improving microbial control to prevent the spread of infectious agent. New antimicrobial polymer composites are important because more than seventy percent of bacterial infections are resistant to one or more antibiotics that are generally used to eradicate infections. Nanotechnology is expected to create new ways to detect and prevent of illness to using available materials. In this study, the antibacteria effect of different concentrations of copper nanoparticles in a polymeric epoxy network on microorganisms of *Streptococcus inaiae* which is one of the most important pathogens in aquatic organisms has been investigated. Antibacteria properties of these nanocomposites were tested by disk diffusion method and compared with the control sample; the results showed that among these nanocomposites, a sample containing 60 mg of copper oxide nanoparticles has antibacteria properties.

Key words: Antibacteria; copper oxide nanoparticles; epoxy polymeric network; diffusion disc method

*Corresponding author: ramezanian@um.ac.ir

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

تهیه‌الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نقاط کوانتومی گرافن/کیتوسان و کاربرد آن دراندازه‌گیری الکتروکاتالیستی استامینوفن

کریم اسدپور زینالی*، خدیجه بیگدلو

۱-ایران ،تبریز، دانشگاه تبریز ، دانشکده شیمی،گروه شیمی تجزیه

چکیده

در کار پژوهشی حاضر رفتار الکتروشیمیایی استامینوفن برروی الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت نقاط کوانتومی گرافن-کیتوسان (GQDs-CS) موردمطالعه قرار گرفته و مشاهده شد که این حسگر رفتار الکتروکاتالیستی خوبی در جهت اکسایش این دارو دارد. فعالیت الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده نسبت به اکسایش استامینوفن بااستفاده از ولتامتری پالس تفاضلی و ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفت. برای سنتز اصلاحگر ۰.۷ گرم گلوکز در ml ۵۰ آب حل شدوبه داخل اتوکلاو فولادی ضدزنگ انتقال داده شد. پس از حرارت دادن در کوره در دمای ۱۸۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۴ساعت محلولی به رنگ زرد طلایی به دست آمد که نشان دهنده‌ی تشکیل GQD بود .در مرحله‌ی بعدی ۰.۱گرم کیتوسان در ml ۱۰ استیک اسید یک درصد حل شد وبه داخل GQD ریخته وبه مدت ۰.۵ساعت در دمای ۳۰ درجه‌ی سلسیوس حرارت داده شد تا نانوکامپوزیت GQDs-CS بدست آید.

واژه های کلیدی: *الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده، نانوکامپوزیت نقاط کوانتومی گرافن-کیتوسان، استامینوفن، ولتامتری پالس تفاضلی، ولتامتری چرخه ای*

مقدمه

استامینوفن یکی از رایجترین ومؤثرترین داروهای ضددرد درسراسر جهان است. با توجه به افزایش مصرف در چنددهه گذشته اکنون در غلظت های بالا درمنابع آب وجود دارد بنابراین نظارت برآن ضروری است[۱]. استامینوفن اگرچه نسبتا بی خطر است ولی مصرف بیش از حد آن موجب سمیت می شود بنابراین تشخیص دقیق آن در نمونه‌های دارویی می‌تواند برای کنترل کیفیت دارو مفید باشد[۲]. در این راستا روش‌های الکتروشیمیایی برای تجزیه وتحلیل دارو دارای مزایای مهمی از جمله سرعت بالا، سادگی، هزینه کم وحساسیت بالا است و انتخابی جذاب برای تجزیه دارو می باشد. در روش های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای الکترود نقش به سزایی دارد. الکترود کربن شیشه‌ای به دلیل داشتن خواص مکانیکی والکتریکی خوب ،گستره پتانسیل وسیع، بی‌اثری شیمیایی(مقاومت دربرابر حلال) وکارائی نسبتا" تکرارپذیر بسیار معروف است که می‌توان با اصلاح کردن آن با انواع مختلف اصلاحگرهای آلی یا معدنی جهت اندازه‌گیری و تشخیص موادالکتروفعال به کاربرد[۳]. درسال‌های اخیر گرافن که بصورت شبکه لانه زنبوری باهیبریدسیون sp^2 می‌باشد به دلیل خواص منحصربفرد از جمله سطح زیاد، سرعت بالای انتقال الکترون، سمیت کمتر و

* نویسنده مسئول: asadpour@tabrizu.ac.ir

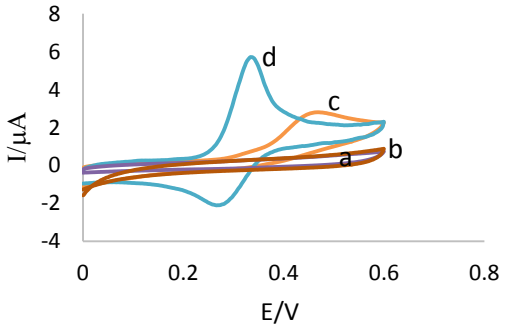
هدایت الکتریکی عالی توجه بیشتری را به عنوان عنصرحسگر درتشخیص های الکتروشیمیایی به خود جلب کرده است[۴]. در کار پژوهشی حاضر، الکترود کربن شیشه‌ای با استفاده از نانوکامپوزیت $GQDs$-CS اصلاح گردید و رفتار الکتروشیمیایی الکترود تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های مختلف موردبررسی قرارگرفت وکارایی آن به منظور الکتروکاتالیز ونیز اندازه‌گیری استامینوفن بااستفاده از ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

در این کار پژوهشی از تکنیک سه الکترودی استفاده شد. الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت $GQDs$-CS به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود شاهد استفاده گردید. بعداز تهیه اصلاحگر با استفاده از سمپلر ۱۰میکرولیتر از آن در سطح الکترود کربن شیشه‌ای قطره گذاری شد و اجازه داده شد تا در دمای محیط خشک شود.

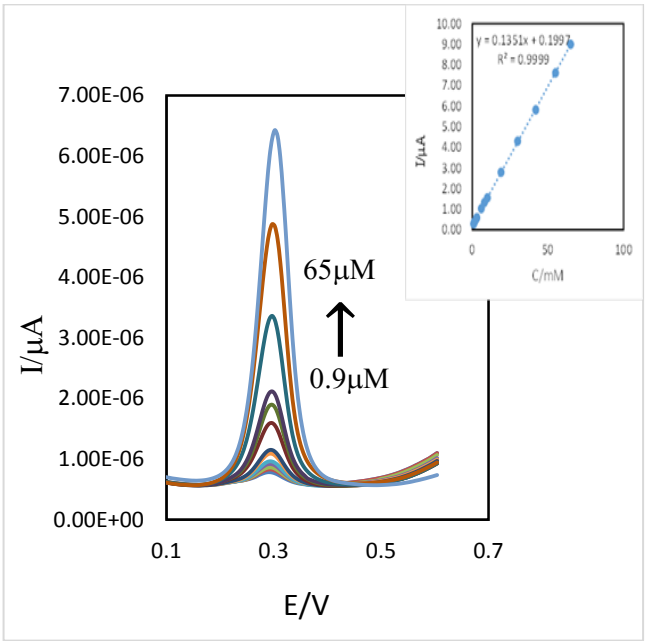
نتایج و بحث

برای مقایسه پاسخ دهی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای عاری از اصلاحگر و الکترود اصلاح شده در حضور و در غیاب استامینوفن ۰.۵ میلی مولار در محلول بافر فسفات ۰.۱ مولار با pH = ۷ به عنوان الکترولیت زمینه ودر شرایط کاری بهینه ثبت گردید. شکل ۱.



شکل ۱-ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده درغیاب استامینوفن(a)،الکترود اصلاح شده درغیاب استامینوفن(b)،الکترود اصلاح نشده در حضور ۰.۵ میلی مولار استامینوفن(c)،الکترود اصلاح شده در حضور ۰.۵ میلی مولار استامینوفن(d).

شکل ۲-ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت $GQDs$-CS حاصل از افزایش غلظت‌های مختلف استامینوفن را نشان می‌دهد. نمودار معیارگیری رسم شده از نتایج ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) نشان می‌دهد که تغییرات جریان دماغه نسبت به غلظت استامینوفن در محدوده ۰.۹ الی ۶۵ میکرومولار از حالت خطی تبعیت می‌کند ونیز حد تشخیص این روش ۰.۷ میکرومولار بدست آمد.



شکل ۲-ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی بر روی الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت GQDS-CS با افزایش غلظت استامینوفن از ۰.۹ الی ٦٥ میکرومولار در بافر فسفات ۰.۱ مولار با pH= ۷ با سرعت روبش $50\ mvs^{-1}$

شکل ضمیمه : تغییرات جریان دماغه بر حسب غلظت استامینوفن

نتیجه‌گیری

الکترود اصلاح شده رفتار الکتروکاتالیستی وحساسیت خوبی برای اندازه گیری استامینوفن از خود نشان داد ونیز از روش ولتامتری پالس تفاضلی برای محاسبه حدتشخیص روش استفاده گردید.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تبریز بخاطر

حمایت‌های مادی ومعنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

[1]. Alam, A.U., et al., Electrochemical sensing of acetaminophen using multi-walled carbon nanotube and β-cyclodextrin. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **254**: p. 896-909.

[2]. Zhang, X., et al., Phosphorus-doped graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of acetaminophen. Analytica chimica acta, 2018. **1036**: p. 26-32.

[3]. Majidi, M.R. and K. Asadpour-Zeynali, Resolution of Differential Pulse Voltammetric Peaks Using Genetic Algorithm Based Variable Selection-Partial Least Squares and Principal Component-Artificial Neural Networks. Journal of the Chinese Chemical Society, 2005. **52**(1): p. 21-28.

[4]. Mollarasouli, F., et al., Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on graphene quantum dots-chitosan/methylene blue hybrid nanostructures. Electrochimica Acta, 2017. **246**: p. 303-314.

Preparation of modified glass carbon electrode with graphene / chitosan quantum dots and its application in electrocatalytic measurements of acetaminophen

Karim Asadpour- Zeynali*, Khadijeh Bigdeloo

Department of analytical , faculty *Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In the present work, the electrochemical behavior of acetaminophen (AC) on a glassy carbon electrode modified with graphene-chitosan quantum dot nanocomposite (GQDs-CS) was investigated it was observed that this sensor has good electrocatalytic behavior in order to oxididation (AC). The electrochemical activity of the modified electrode was studied relative to the oxidation of acetaminophen by differential pulse voltammetry and cyclic voltammetry techniques. For the synthesis of the modifier, 0.7 g of glucose was dissolved in 50 ml of double distilled water and transferred to a stainless steel autoclave. After heating in a furnace at 180 ° C for 4 hours, a yellow solution was obtained, indicating the formation of GQD. In the next step, dissolved 0.1 g of chitosan in 10 ml of acetic acid, 1% and distilled into GQD, and heated for 0.5 h at 30 ° C to obtain the GQDS-CS nanocomposite.

Keywords: Modified glass carbon electrode;Nanocomposite graphene-chitosan quantum dots; Acetaminophen; Differential pulse voltammetry; Cyclic voltammetry

*Corresponding author: asadpour@tabrizu.ac.ir

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

سنتز غشاهای نانوکامپوزیت پلی اتر سولفون به منظور حذف فلزات سنگین از آب آشامیدنی در pH=7.5-9

یعقوب منصورپناه[*۱]، احمد رحیم پور[۲]

۱- دانشگاه لرستان، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی.
۲- دانشگاه صنعتی انوشیروان بابل، گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی.

چکیده

در این پژوهش از غشاهای نانو کامپوزیت PES حاوی نانو ذره ی گرافن اکساید - سیتریک اسید (GO-CA) ، که از طریق روش وارونگی فاز تهیه شده اند، به منظور حذف فلزات سنگین از آب شرب در pH=7.5-9 استفاده شده است. آبدوستی غشاهای پلی اتر سولفون با افزایش محتوای GO-CA افزایش یافت. مطالعات مورفولوژی غشاهای نانو فیلتراسیون تهیه شده نشان داد که منافذ انگشت مانند بزرگ در لایه ی sub-layer به دلیل افزده شدن مقادیر کم GO–CA ظاهر شدند که سبب افزایش فلاکس آب شد. نتایج نشان دادند که غشاهای اصلاح شده با نانو ذره ی GO–CA دارای ظرفیت حذف Pb^{2+} و Cr^{3+} بالاتری نسبت به غشای اصلاح نشده بودند. به نظر می رسد که تغییر در بار سطحی غشاها تعیین کننده میزان پس دهی باشد.

واژه های کلیدی: *غشای PES، گرافن اکساید – سیتریک اسید ، پس دهی ، آبدوستی ، حذف فلزات سنگین.*

مقدمه

کاهش نزولات جوی و خشکسالی های اخیر، افت دبی منابع تامین آب اعم از سطحی و زیرزمینی، ادامه روند افزایشی مواد معدنی در آب و نبود منابع پایدار تامین کننده آب در کشور، همچنین هزینه بر بودن تامین آب از منابع جدید که شعاع تامین آنها از شهرها روز به روز دورتر می گردد لزوم استفاده از روش های جدید جهت کاهش آلاینده ها از منابع آب موجود در دسترس را ضروری می سازد. یون های فلزی یکی از خطرناکترین آلاینده ها می باشند که می توانند سبب آلوده شدن منابع آبی شوند. فلزات سنگین زیست تخریب نا پذیر بوده و تمایل به زندگی تجمعی دارند. از میان فلزات سنگین، سرب و کروم جز پنج آلاینده ی خطرناک در آب آشامیدنی می باشند. اثرات مخرب سرب بر کسی پوشیده نیست. این فلز سنگین و سمی باعث اختلال در سیستم عصبی کودکان شده و باعث کم خونی ، تشنج و حتی مرگ می شود. سرب یکی از عناصر سمی قابل تجمع در بدن است و جایگزین کلسیم در استخوان ها می گردد که ایجاد ناراحتی استخوانی می کند. سرب از طریق لوله های سربی آب و حتی لوله هایی که با سرب لحیم شده اند وارد آب آشامیدنی می شود. قرار گرفتن در معرض کروم می تواند باعث سرطان معده، نارسایی کلیه و کبد، کند ذهنی و ... شود.

* نویسنده مسئول: mansourpanah.y@lu.ac.ir

کرومات ها اغلب در صنایع چرم سازی، رنگ ساختمان و برخی از مصالح ساختمانی استفاده شده و از همین راهها وارد محیط زیست و آب های زیرزمینی می شوند. تکنیک های سنتی برای حذف یونهای فلزی شامل: کاهش، هم رسوبی، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی می باشند. که بهترین روش از میان روشهای ذکر شده حذف یونهای فلزی به روش فیلتراسیون می باشد . فرایند غشایی به خاطر سریع بودن و مصرف کم انرژی یک تکنولوژی جالب توجه جداسازی است که نیازی به تغییر فاز ندارد و گزینه جذابی برای تصفیه آب خصوصا حذف ترکیباتی که از نظر شیمیایی و بیولوژیکی پایدار هستند می باشد[1]. نانوفیلتراسیون (NF) یک فرایند غشایی است که ما بین فرایندهای اسمز معکوس (RO) و التراfیلتراسیون (UF) قرار دارد و دارای مزیت‌های زیادی از قبیل عملکرد در فشار پایین و جریان تراوشی خوب و توانایی پس دهی یونهای چند ظرفیتی می‌باشد[2]. پلی‌اترسولفون، به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای بالا ($T_g \cong 220°C$)، پایداری مکانیکی و بیولوژیکی بالا [3]، همچنین مقاومت شیمیایی در برابر اسیدها و دیگر مواد تهاجمی، ارزش بالای استحکام کششی و ازدیاد طول در برابر شکست برای تهیه‌ی غشای NF یک پلیمر معمول است. نقطه‌ی ضعف PES آب‌گریزی بالای غشای تهیه شده است، که برای این منظور سطح غشا PES را با مواد خاصی آبدوست می کنند. برای بهبود آبدوستی چندین روش مانند پلیمریزاسیون با مونومرهای آبدوست[4]، پوشش غشا با پلیمر آبدوست [5] یا نانوذرات [6]، ترکیب کردن با نانو ذرات[7] و...استفاده شده است. نا نو مواد نقش مهمی در این زمینه دارند و از میان آنها نانو مواد مبتنی بر کربن یکی از بهترین مواد هستند که کاربرد بالقوه ای در سیستم تصفیه خانه های آب و فاضلاب داشته اند[8,9] . فرایند عامل دار کردن گرافن اکساید با سیتریک اسید، شامل وارد کردن گروههای عاملی زیادی مانند: COOH-، C=O- و OH روی سطح GO می باشد که در واقع این گروهها اسکلت های شیمیایی ضروری برای یک جاذب ایده ال هستند.

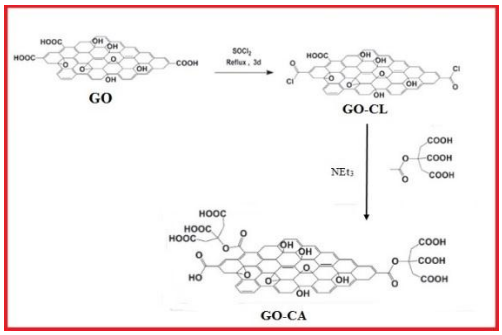
بخش تجربی

مواد

در این پژوهش از پلی اتر سولفون (با وزن مولکولی ۵۸/۰۰۰ گرم بر مول) تهیه شده از شرکتBASF آلمان، پلی وینیل پیرولیدون (PVP ۰۰۰/ ۲۵ گرم بر مول)، دی متیل فرمامید(DMF) به عنوان حلال پلیمر استفاده شده است. برای سنتز نانوذره GO-CA از پرمنگنات پتاسیم، اسیدسولفوریک، تیونیل کلراید و تتراهیدروفوران از شرکت Merck استفاده شده است. برای تست رجکشن از محلول استاندارد $Pb(No_3)_2$ و $Cr(No_3)_3$ از شرکت Merck استفاده شده است همچنین در تمام مراحل کار از آب مقطر دو بار تقطیراستفاده شد.

سنتز گرافن اکساید- سیتریک اسید

ابتد GO-CL از گرافن اکساید با کمک تیونیل کلراید سنتز گردید و در مرحله ی دوم گرافن اکساید- سیتریک اسید با کمک سیتریک اسید از GO-CL سنتز شد شکل ۱ [10].



شکل ۱- تبدیل گرافن اکساید به GO-CA

ساخت غشاها

غشا های پلی اتر سولفون با دیسپرس کردن نانو ذره در حلال دی متیل فرمامید (DMF) با سه درصد مختلف 0.0 % W GO-CA (M_0)، 0.01% W GO-CA (M_1) و 0.05 % W GO-CA(M_2) ، با استفاده از روش وارونگی فاز تهیه شدند[11]. سطح غشا های اصلاح شده با نانو ذره گرافن اکساید-سیتریک اسید، براق تر، صاف تر و تیره تر از غشای اصلاح نشده بودند.

نتایج و بحث

زتا پتانسیل

زتا پتانسیل نشان‌دهنده‌ی بار سطحی غشا است. بار غشا به طور قابل توجهی عملکرد غشا را نشان می دهد. زتا پتاسیل برای تمامی غشاها در pH=7 اندازه گیری شد و در جدول ۱ نشان داده شده است، با توجه به اینکه بار سطح غشاهای تهیه شده منفی می باشد در نتیجه پس دهی به صورت زیر می باشد:

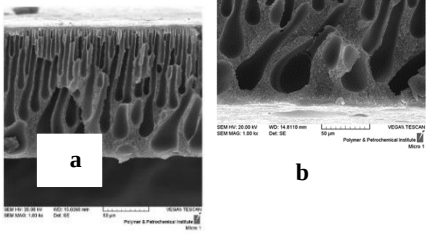
$$Pb(NO_3)_2 > Cr(NO_3)$$

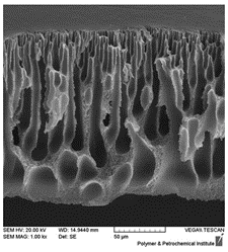
جدول-۱ زتا پتانسیل

Membranes	Zeta potential (mV)
M_0	-20.3
M_1	-22.9
M_2	-23.7

تصاویر SEM غشاهای تهیه شده

مورفولوژی غشاهای تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا غشاها به تکه های کوچک بریده شدند و به مدت ۶۰ تا ۹۰ دقیقه در نیتروژن مایع غوطه ور و منجمد گردیدند. سپس آنها را با طلا به منظور افزایش هدایت غشا پوشش داده و بعد از آنها تصاویر SEM گرفته شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود همه غشا ها یک ساختار نامتقارن متخلخل را نشان می دهند که از دولایه تشکیل شده است: Skin Layer و Sub Layer. Skin Layer کاملا متراکم ولایه Sub Layer آنها متخلخل و در آن حفره هایی شبیه انگشت وجود دارد. تفاوت عمده ای در ساختار عرضی غشاها دیده نمی شود و همه دارای کانالهای انگشت مانند می باشند. کانالهای انگشت مانند برای غشاهایی که حاوی نانو ذره می باشند نسبت به غشای اصلاح نشده گستره تر شده اند. و ا[illegible]وهای آبدوست در بافت غشا است.



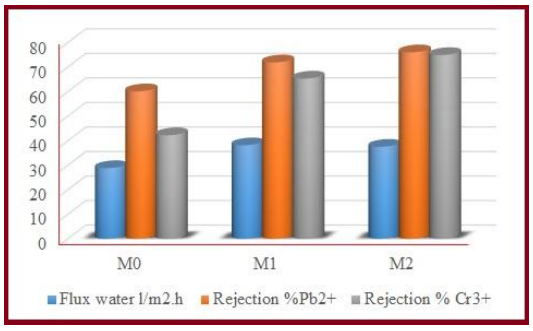


c

شکل۲- تصاویر مقطع عرضی SEM از غشاهای a) M_0 b) M_1, c) M_2

عملکرد غشاهای تهیه شده

عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون تهیه شده به وسیله اندازه گیری فلاکس آب خالص و پس دهی محلولهای $Pb(No_3)_2$ و $Cr(No_3)_3$ (شکل ۳) در pH=7.5-9 با استفاده از سل dead-end بررسی گردید. همانطوری که در شکل ۳ مشاهده می شود با افزایش غلظت نانوذره ی GO-CA در بافت غشا میزان پس دهی $Pb(No_3)_2$ و $Cr(No_3)_3$ نسبت به غشای اصلاح نشده افزایش یافت و این به دلیل حضور گروههای عاملیCOOH– حاصل از افزودن نانو ذره ی GO-CA در بافت غشا بود.



عملکرد غشاهای تهیه شده

آبدوستی غشاها با اندازه گیری زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفت. غشای PES (۶۹/۶°) مقدار زاویه تماس بیشتری را نشان داد، در حالی که غشاها با ۰/۰۱ و ۰/۰۵ درصد وزنی گرافن اکساید- سیتریک اسید دارای زاویه تماس کمتری (به ترتیب ۶۴/۹° و۶۳°) بودند. کاهش زاویه‌ی تماس نشان دهنده-

ی افزایش میزان آب دوستی سطح غشا بوده شود. و این به دلیل حضور گروه‌های عاملی آب‌دوست OH- روی سطح غشاها است .گروههای عاملی OH- از GO-CA به سمت بالای غشا مهاجرت کرده و این مهاجرت سبب بهبود آبدوستی غشاها گردید. نتایج زاویه تماس و فلاکس آب خالص به خوبی بهبود خاصیت آبدوستی غشا های تهیه شده را نشان داد. با افزایش نانو ذره GO-CA به عنوان یک ذره ی آبدوست در بافت غشا ،آبدوستی و به دنبال آن فلاکس آب خالص نیز افزایش یافت.

.

نتیجه‌گیری

نانوذره ی GO-CA طی دو مرحله سنتز شد، سپس غشاهای PES وسیله ی دیسپرس کردن نانوذره ی سنتز شده در سه غلظت متفاوت در محلول غشا تهیه شدند. اثر اضافه شدن نانو ذره روی مورفولوژی و عملکرد غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه شده به وسیله فلاکس آب خالص و پس دهی محلول $Pb(No_3)_2$ و $Cr(No_3)_3$ در pH=7.5-9 مورد بررسی قرار گرفت. گروههای عاملی کربوکسیل و کربوکسیلیک اسید که سایت های مورد نیاز جهت حذف فلزات سنگین از محلول می باشند روی سطح گرافن اکساید تشکیل شده اند. و این سبب افزایش خاصیت آبدوستی در غشاها شده است. عملکرد غشا به وسیله تست Rejection محلول $Pb(No_3)_2$ و $Cr(No_3)_3$ اندازه گیری شد، نتایج نشان دادکه با افزایش نانو ذره آبدوست در بافت غشاها میزان حذف یونهای سرب وکروم نسبت به غشای اصلاح نشده افزایش یافته است. زتا پتاسیل برای تمامی غشاها در pH=7 منفی بود و وقتی بار غشا منفی باشد این بارهای منفی ، آنیونهای منفی را دفع کرده اما کاتیونهای مثبت بخصوص کاتیونها با شعاع بزرگتر را جذب می کند لذا پس دهی سرب بیشتر از کروم بود.

تقدیر و تشکر

از شرکت آب و فاضلاب شهری استان لرستان که در اجرای این پروژه با حمایت مالی ما را یاری دادند کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* **2010,** 177 (1), 70-80.
[2] Petersen, R. J.; Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science.* **1993,** 83 (1), 81-150.
[3] Shi, Q.; Su, Y.; Zhu, S.; Li, C.; Zhao, Y.; Jiang, Z., A facile method for synthesis of pegylated polyethersulfone and its application in fabrication of antifouling ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science.* **2007,** 303 (1), 204-212.
[4] Abu Seman M.N., Khayet M., Hilal N., Development of antifouling properties and performance of nanofiltration membranes modified by interfacial polymerization, *Desalination.* **2011**, 273:36-47.
[5] Ba C., Economy J., Preparation and characterization of a neutrally charged antifouling nanofiltration membrane by coating a layer of sulfonated poly(ether ether ketone) on a positively charged nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science.***2010**, 362:192-201.
[6] Rahimpour A., Madaeni S.S., Taheri A.H., Mansourpanah Y., Coupling TiO2 nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science.* **2008**, 313:158-169.
[7] Ahmad A.L., Majid M.A., Ooi B.S., Functionalized PSf/SiO2 nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation. *Desalination.* 2011, 268:266-269.
[8] Shi, F.; Ma, Y.; Ma, J.; Wang, P.; Sun, W., Preparation and characterization of PVDF/TiO2 hybrid membranes with different dosage of nano-TiO2. *Journal of Membrane Science.* **2012,** 389, 522-531.
[9] Zinadini, S.; Zinatizadeh, A. A.; Rahimi, M.; Vatanpour, V.; Zangeneh, H., Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *Journal of Membrane Science.* **2014,** *453*, 292-301.
[10] Namvari, M.; Namazi, H., Synthesis of magnetic citric-acid-functionalized graphene oxide and its application in the removal of methylene blue from contaminated water. *Polymer International*. **2014,** 63 (10), 1881-1888.
[11] Mansourpanah, Y.; Madaeni, S. S.; Rahimpour, A.; Adeli, M.; Hashemi, M. Y.; Moradian, M. R., Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: Property changes and morphological studies. *Desalination.* **2011,** 277 (1), 171-177.

Synthesizes of nanocomposite membranes of polyethersulphone to remove heavy metals from drinking water at pH = 7.5-9

Yaghoub Mansourpanah[a]*, Ahmad Rahimpour[b]

[a] *Membrane Research Laboratory, Lorestan University, Khorramabad, Iran*

[b] *Membrane Research Laboratory, Babol University of Technology, Iran*

Abstract*:*

In this study a polyethersulfone (PES) nanocomposite membrane containing graphene oxide-citric acid (GO-CA) nanoparticle was prepared via phase inversion method for the removal of heavy metals from drinking water at pHs=7.5-9. The hydrophilicity of the PES membrane increased with the increasing of GO-CA concentration. The morphology studies of the prepared NF membrane showed that large finger-like pores appeared in sub-layer by addition of low amount of GO-CA leading to increase of pure water flux. The results indicated that the modified membrane with GO-CA nanoparticle showed higher Pb^{2+} and Cr^{3+} removal capacity than that of the unmodified membrane. It seems that alteration in surface charge of the membrane determined the value of rejection.

Keywords: PES memberane; Graphene oxide-citric acid; Rejection; Hydrophilicity; Remove heavy metals.

*Corresponding author: mansourpanah.y@lu.ac.ir

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

سنتز میکرو گل‌های اکسید روی و بررسی خواص نوری و ضد باکتری کامپوزیت پلی وینیل کلراید/ اکسید روی

سهیل ازنیر [۱]، علیرضا گودرزی*[۱]، امیر بابایی[۱]، محسن شهروسوند[۲]، راضیه پرتوی[۳]

۱- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
۲- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی کاسپین، دانشگاه تهران، رضوانشهر، ایران
۳- گروه بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه تخصصی فناوری های نوین امل، امل، ایران

چکیده

در این مطالعه ابتدا میکروگل‌های اکسید روی به روش هیدروترمال و سپس فیلم‌های پلی وینیل کلراید حاوی میکرو گل‌های اکسید روی به روش اختلاط محلولی و ریخته‌گری تهیه گردید. بررسی خواص نوری و ضدمیکروبی کامپوزیت تهیه شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی و اسپکتروفوتومتر انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که میکروگل‌های تهیه شده زمانی که در بستر پلی وینیل کلراید قرار می‌گیرند ساختارهای خود را حفظ کرده و همچنین پلی وینیل کلراید حاوی ۱۰ درصد اکسید روی دارای خواص ضدباکتریایی در برابر دو باکتری لیستریا مونوسیتوژنز و اشرشیا کلی می باشد.

واژه های کلیدی: پلی وینیل کلراید، اکسید روی، ضد باکتری، هیدروترمال

مقدمه

امروزه استفاده از نانو ذرات در پلیمرها کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف ایجاد کرده است. پلی وینیل کلراید یک پلیمر گرما نرم است که در دو نوع سخت وانعطاف‌پذیر ساخته می‌شود و تولید آن به بیش از ۳۵ میلیون تن در سال رسیده و ازلحاظ مقدار تولید، دومین جایگاه را پس از تولید پلی‌اتیلن در جهان به خود اختصاص داده و در صنایع مختلف به دلیل فرایندپذیری آسان و قیمت ارزان کاربرد دارد{۱}.

یکی از روش‌های گسترش دامنه کاربرد پلی وینیل کلراید می‌توان به افزودن نرم‌کننده‌ها، روان‌سازها، تثبیت‌کننده‌ها و نیز استفاده از نانو ذرات اشاره کرد{۲}.

نانو ذرات اکسید روی یکی از مهمترین مواد نیم رسانایی هستند که دارای باند گپ پهن ۳.۲ الکترون ولت بوده که قابلیت کاربردی بسیار متنوعی دارند از جمله در کاتالیزورها، سنسورها، و دستگاه‌های اپتیکی و الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین دارای ویژگی حفاظت از پرتو فرابنفش و ضدباکتریایی هستند{۳}. اثر فتو کاتالیستی نانو ذرات اکسید روی در نور مرئی باکتری‌های گرم منفی اشیرشیا کلی و باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس ارئوس را غیرفعال می‌کند. بعلاوه استفاده از اکسید روی در فن‌آوری بسته‌بندی مواد غذایی می‌تواند در

* نویسنده مسئول: goudarzi.alireza@gmail.com

حل چالش فاسد شدن غذاهای بسته‌بندی و افزایش طول عمر و ماندگاری آن مفید باشد {4}.

اشعه فرابنفش موجود در تابش نور خورشید یکی از عوامل مؤثر بر تخریب و ناپایداری پلیمرها و همچنین یکی از عوامل فاسد شدن مواد غذایی موجود در بسته‌بندی‌های پلاستیکی می‌باشد. از آنجایی که نانو ذرات اکسید روی با توجه به انرژی شکاف نوار آن ویژگی جذب پرتوهای فرابنفش را دارند استفاده از این نانو ذرات در تهیه پوشش‌ها و فیلم‌های پلیمری می‌تواند باعث افزایش طول عمر و پایداری پلیمرها مانند: روکش سیم‌های برق، پوشش‌ها پلیمری، کف‌پوش‌ها در برابر نور خورشید و همچنین باعث افزایش زمان نگه‌داری مواد غذایی در بسته‌بندی پلاستیکی می‌گردد {4}. در این تحقیق ابتدا میکرو گل‌های اکسید روی را به روش هیدروترمال سنتز کرده سپس به روش محلولی کامپوزیت پلی وینیل کلراید/ اکسید روی را تهیه کرده و خواص نوری و ضد باکتری کامپوزیت‌های تهیه شده را بررسی می‌کنیم.

مواد و روش‌ها

مواد

پلی وینیل کلراید نوع صنعتی از شرکت پتروشیمی بندر امام، استات روی از شرکت سیگما آلدریچ و آمونیاک و تتراهیدروفوران با خلوص بالا از شرکت مجللی تهیه گردید. باکتری‌ها به همراه محیط کشت مصرفی از مرکز کلکسیون میکروبی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران خریداری شد.

سنتز هیدروترمال نانو ذرات اکسید روی

برای تهیه نانو ذرات اکسیدروی به روش هیدرو ترمال، ابتدا ۱۰ میلی لیتر محلول یک مولار استات روی با ۱۰ میلی لیتر آمونیاک و ۲۳۰ میلی لیتر آب مقطر درون ارلن ریخته شد. پس از مخلوط کردن این مواد، محلول را به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه ماکروویو با توان ۱۸۰ وات قرار داده شد. سپس رسوبات سفید ظاهر شده در کف ارلن سه بار با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت با کاغذ صافی، صاف شده و به مدت ۴ ساعت درون آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. نمونه بدست آمده میکروگل‌های اکسید روی است. روش تهیه‌ی نانوکامپوزیت پلی وینیل کلراید / اکسید روی کامپوزیت پلی وینیل کلراید/ اکسید روی به روش حلالی تهیه شدند بدین منظور ابتدا به این صورت که ۱.۵ گرم پلی وینیل کلراید در حلال تترا هیدروفوران در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد حل کرده سپس میکرو گل‌های اکسید روی (۰.۱۵ گرم) را در تترا هیدروفوران پخش کرده و به پلی وینیل کلراید حل شده اضافه می‌کنیم محلول را به مدت ۱۵ دقیقه التراسونیک می کنیم سپس محلول را در ظرف شیشه‌ای ریخته در آون تحت دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا حلال آن تبخیر شود. فیلم تشکیل شده در کف ظرف کامپوزیت پلی وینیل کلراید/ اکسید روی است.

آنالیز نوری

برای بررسی شکل و اندازه اکسید روی و کامپوزیت پلی وینیل کلراید/ اکسید روی تولید شده از میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی HITACHI S-4160 استفاده شد.

آنالیز ضد باکتری

اندازه‌گیری فعالیت ضدباکتریایی کامپوزیت‌ها در مقابل رشد بعضی از پاتوژن‌های خوراکی با روش کشت میکروبی در محیط کشت مایع ارزیابی شد. دو باکتری لیستریا مونوسیتوژنز به عنوان یک باکتری گرم مثبت و اشرشیاکلی به عنوان یک باکتری گرم منفی در محیط کشت مایع به مدت یک شبانه روز در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد رشد کردند، این باکتری‌ها در ادامه فرآیند استفاده شدند. فیلم‌های تهیه شده در ابعاد ۱ در ۱ سانتی‌متر مربع در لوله‌های آزمایشی که از قبل آماده گردیده قرار گرفتند. ۸ میلی‌لیتر از سوسپانسیون باکتری به هر لوله آزمایش اضافه شد. کنترل لازم در بین نمونه‌ها قرار گرفت. نمونه‌ها در انکباتور

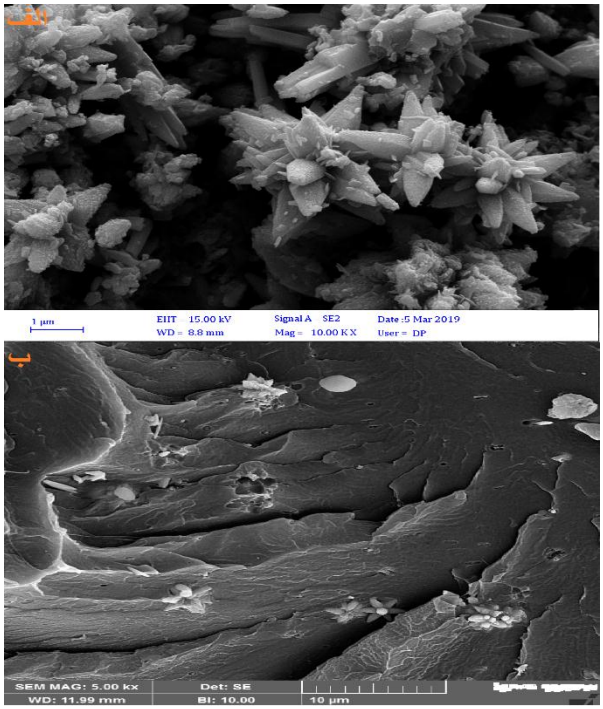
تحت دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت قرار انکوبه شدند. جذب نور محیط کشت در مدت زمان ۲۴ ساعت پس از تلقیح در طول موج ۶۰۰ نانومتر توسط یک اسپکتروفوتومتر برای اندازه‌گیری چگالی کشت میکروب‌ها خوانده شده و در نهایت درصد بازداری گزارش شد. آزمایش‌ها برای هر نمونه با ۳ بار تکرار انجام شد.

نتایج و بحث

خواص نوری

اکسید روی و کامپوزیت پلی وینیل کلراید/ اکسید روی مطابق با روش ذکر شده تهیه شد. آنالیز میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی برای بررسی مورفولوژی و ابعاد اکسید روی و همچنین پخش اکسید روی در بستر ماتریس پلی وینیل کلراید مورد استفاده قرار گرفت.

شکل ۱ الف تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی میکرو گل‌های اکسید روی می‌باشد که این میکرو گل‌ها از اتصال نانو میله‌های اکسید روی تشکیل شده‌اند، که ساختاری منظم دارند. شکل ۱ ب تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی میکرو گل‌های اکسید روی در بستر ماتریس پلی وینیل کلراید را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل پیداست میکرو گل‌ها با قرار گرفتن در پلی وینیل کلراید ساختار هندسی خود را حفظ کرده و همچنین ماتریس پلی وینیل کلراید مانع از کلوخه شدن میکروگل و نانو میله‌ها در هم شده است.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی الف) میکرو گل‌های اکسید روی ب) کامپوزیت حاوی ۱۰ درصد اکسید روی در ماتریس پلی وینیل کلراید

خواص ضد باکتریایی

جدول ۱ نتایج تست ضدباکترایی کامپوزیت پلی وینیل کلراید حاوی ۰ و ۱۰ درصد میکروگل اکسید روی را بر روی دو باکتری لیستریا مونوسیتوژنز و اشرشیا کلی نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود کامپوزیت پلی وینیل کلراید حاوی ۱۰ درصد اکسید روی خواص ضد باکتری خوبی نسبت به نمونه بدون اکسید روی از خود نشان داده است. که این خواص ضد باکتری مناسب را می‌توان به مورفولوژی و همچنین امکان تشکیل ترکیبات ضدباکتری در حضور نانو ذرات اکسید روی و رطوبت مانند رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید و .... در سطح سلول‌های باکتریایی وجود دارد که موجب آسیب به پروتئین و لیپیدهای سطحی سلول و افزایش نفوذپذیری سلول و در نهایت مرگ باکتری می‌گردد {۵}.

جدول ۱- خواص ضدباکتری کامپوزیت‌های پلی وینیل کلراید حاوی ۰ و ۱۰ درصد اکسید روی

Bacteria	ZnO %	Percentage of growth inhibition
L.monocytogenes	0	2.5
	10	22.7
E. coli	0	1.7
	10	16.0

نتیجه‌گیری

میکروگل‌های اکسید روی به روش هیدروترمال تهیه شده و سپس در بستر پلی وینیل کلراید قرار گرفتند. آنالیز میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی نشان داد که میکرو گل‌های اکسید روی به طور منظم شکل گرفته و زمانی که در بستر پلی وینیل کلراید قرار می‌گیرند ساختار خود را حفظ می‌کنند، همچنین این کامپوزیت‌ها خواص ضدباکتریایی خوبی از خود نشان داده و می‌توانند به عنوان فیلم‌های ضدباکتری مورد استفاده قرار گیرند.

منابع

[1] Sil, D.; Chakrabarti, S., Photocatalytic degradation of PVC–ZnO composite film under tropical sunlight and artificial UV radiation: A comparative study. Solar Energy **2010**, 84 (3), 476-485.
[2] Tamri, Z.; NAVID, F. M.; Semsarzadeh, M., Investigation of PVC and PVC/NBR Microporous Sheets and their Application in Production of Synthetic Paper. **2006**, 19, 175-184.
[3] Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of applied physics **2005**, 98 (4), 11.
[4] Zabihi, E.; Majidi, H. J.; Pasarvi, S. K.; Shahrampour, D.; Goudarzi, A.; Khomeiri, M.; Hajiabdolrasouli, M.; Babaei, A., Fabrication and Characterization of Polyethylene Nanocomposite Films Containing Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Synthesized by a Cost-Effective and Safe Method. Journal of Macromolecular Science, Part B **2018**, 57 (10), 645-659.
[5] Fang, M.; Chen, J.-H.; Xu, X.-L.; Yang, P.-H.; Hildebrand, H. F., Antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections by two susceptibility tests. International Journal of Antimicrobial Agents **2006**, 27 (6), 513-517.

Synthesis of ZnO Micro-Flowers and investigation of Optical and Antibacterial Properties of PVC / ZnO Composite

Soheil Aznir[a], Alireza Goudarzi[a]*, Amir Babaei[a], Mohsen Shahrousvand[b], Razieh Partovi[c]

[a] *Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Gorgan, Iran*

[b] *Department of Polymer Engineering, Caspian Faculty of Engineering, Tehran University, rezvanshahr, Iran,*

[c] *Department of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran*

Abstract*:*

In this study, first ZnO Micro-Flowers and Polyvinyl chloride (PVC) including ZnO were prepared by hydrothermal and solution mixing. The composite were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Spectrophotometer. The results shows that when the ZnO Micro-Flowers dispersed in PVC matrix and their construction remain unchanged, and also PVC containing 10% ZnO has antibacterial properties against *Listeria monocytogenes* and *Escherichia coli* bacteria.

Keywords: PVC; ZnO; Antibacterial; Hydrothermal;

*Corresponding author: goudarzi.alireza@gmail.com

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

حذف آلاینده دارویی فنازوپیریدین از آب‌های آلوده با استفاده از الکترود آند DSA و کاتد پلاتین

طلا بابایی[۱]، محمود زارعی*[۱]، میرقاسم حسینی[۲]

۱-آزمایشگاه پژوهشی پالایش محیط زیست، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- آزمایشگاه پژوهشی الکتروشیمی، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده

آب یکی از اساسی ترین نیازهای موجودات زنده است که آلودگی آن میتواند برای سلامتی این موجودات مشکلات زیادی ایجاد کند. آلودگی‌های آب شامل ترکیبات دارویی پایدار یکی ازمشکلات چالش برانگیز عصر حاضر است. آلاینده دارویی فنازوپیریدین یکی از ترکیبات دارویی آزو و بسیار پایدار در محیط های آبی است. در بین روش های مختلف حذف آلودگی آب‌ها، فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) در تخریب آلودگی‌ها به‌خصوص آلودگی‌های دارویی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. سازگاری با محیط زیست، کارایی بالا و راحتی عمل از جمله ویژگی های بارز این فرایند است. کارآمدترین گروه از فرآیندهای اکسایش پیشرفته، اکسایش آندی (AO) می‌باشد. پیشرفت‌های موفقیت‌آمیز اخیر در زمینه ساخت الکترودهایی تحت عنوان آندهای با ابعاد پایدار (DSA) موجب استفاده بیشتر از آنها در فرآیند تصفیه آب شده است. در کار پژوهشی حاضر از الکترود آندی با ابعاد پایدار حاوی مخلوط اکسید فلزات Ti/IrO_2-Ta_2O_5 حاوی ۵۰٪ ایریدیوم به عنوان کاتالیست برروی بستر Ti در حضور کاتد Pt برای حذف آلاینده دارویی فنازوپیریدین استفاده شده است. این الکترود با روش هیدروترمال در دمای ۴۵۰°C تهیه شد. ویژگی این الکترود دارا بودن پتانسیل حذف اکسیژن بالا و پایداری در محیط های خورنده است. میزان حذف آلاینده دارویی فنازوپیریدین در مراحل مختلف فرایند با استفاده از روش UV-Vis بررسی شد. ساختار و مورفولوژی سطح الکترود با آنالیز SEM تعیین گردید. همچنین تاثیر pH بر راندمان و سنتیک فرآیند بررسی شد.

واژه های کلیدی: تصفیه آب، اکسایش الکتروشیمیایی، آند IrO_2، فنازوپیریدین

مقدمه

فعالیت‌های انسانی شمار زیادی از ترکیبات سنتزی شیمیایی اعم از داروها را تولید می‌کند که باعث آلودگی آب‌ها و تاثیرات سوء در محیط زیست می‌شود. وجود نانوگرم از مواد دارویی در منابع آبی موجب نگرانی در مورد سلامت آب‌های آشامیدنی می‌شود؛ ازاین رو حذف آلاینده‌های آبی به یک مسئله جهانی مهم تبدیل شده است [۱،۲]. درسال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای تصفیه آب‌های آلوده ارائه شده است که از بین این

* نویسنده مسئول: mzarei@tabrizu.ac.ir

روش‌ها می‌توان به انعقاد[1] [۳]، ته‌نشینی[2] [۴]، جذب سطح[3] [۵] و اکسایش پیشرفته[4] (AOP) [۶] اشاره کرد.

دربین این روش‌ها، فرآیندهای اکسایش پیشرفته نتایج جالبی در تخریب آلودگی‌های میکرو نظیر آنتی‌بیوتیک‌ها نشان داده است [۷]. این روش نخستین باردر سال ۱۹۷۸ توسط آقای گیلز[5] به کار برده شده [به نقل از منبع شماره۸] و به دلیل سادگی عمل، اقتصادی بودن فرایند، ایمنی بالا و سازگاری با محیط توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۹].اساس روش AOPs، بر پایه تشکیل گونه اکسنده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) است که این گونه اکسنده آلاینده‌های دارویی را تخریب می کند [۱۰].اکسایش آندی یکی از زیر شاخه‌های AOP است که با استفاده از الکتریسته آلاینده‌های دارویی به طور کامل تخریب می‌کند.در فرآیند اکسایش آندی مهم‌ترین عامل در راندمان فرایند ماهیت مواد آندی است .

الکترودهای با ابعاد پایدار[6] DSA با پوشش حاوی اکسیدهای فلزی بر روی بستر Ti هستند که میزان تولید رادیکال های هیدروکسیل بر روی سطح این الکترودها به خواص کاتالیزوری اکسید فلزات گنجانده شده در سطح الکترود بستگی دارد[۱۱]. هر اندازه خواص الکتروکاتالیتیکی فلزات گنجانده شده در بستر الکترودها قوی‌تر باشد میزان الکترولیز آب و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر خواهد بود.آندها در فرایند (AO) به دو نوع آندهای فعال و غیر فعال طبقه‌بندی می‌شوند. در هر دو نوع الکترود، فرایند با جذب گونه الکتروفعال آغاز می‌شود ولی آندهای فعال در فرایند با تشکیل گونه الکتروفعال و زوج ردوکس در فرایند شرکت می‌کنند در حالیکه آندهای غیرفعال فقط به عنوان بستر برای حذف آلاینده عمل می‌کنند.

فرایند AO علاوه بر تولید گونه‌ی $OH^{\bullet}$ تعداد زیادی ازگونه‌های اکسنده‌ی دیگر را نیز تولید می‌کند که به‌طور گسترده در واکنش شرکت می‌کنند. گستردگی این گونه‌ها به ماهیت الکترولیت بستگی دارد. برای مثال استفاده از Na_2SO_4 به عنوان الکترولیت در محلول اکسنده قوی $S_2O_8^{-2}$ تولید می‌کند. با توجه به اینکه در فرایند اکسایش آندی نقش مواد آندی در تولید گونه‌های اکسنده قوی نظیر رادیکال هیدروکسیل پر اهمیت است[۱۲] . به‌همین دلیل الکترودهای DSA باتوجه به دارا بودن پوشش‌هایی حاوی اکسید فلزی برروی بستر فلزات رسانا مانند Ti درحضور کاتد Pt در فرایند حذف آلاینده‌های دارویی آبی بسیار مطلوب می‌باشند [۱۳].

سطح این الکترود با استفاده از اکسید فلز ایریدیوم و تانتالیوم با فعالیت الکتروکاتالیتیکی مختلف برای اکسایش سریع آلاینده‌های دارویی اصلاح گردیده است. همچنین استفاده از اکسید فلزات به جای فلزات بر روی سطح الکترود باعث چسبندگی بهتر و همچنین تشکیل یک لایه محافظ که مانع جذب یون‌هایی مانند Pb(II) می‌گردد [۱۴]. افزودن اکسید ایریدیوم باعث کاهش تعداد سایت های خالی به عنوان اصلی ترین ماده ی الکتروکاتالیستی در این پوشش ها می شود. با تغییر نوع اکسید فلز مورفولوژی سطح و همچنین خاصیت الکتروکاتالیتیکی الکترود تغییر می‌کند.

فنازوپیریدین هیدروکلراید یک ترکیب آزو و آلاینده پایدار با ساختار آروماتیک هتروسیکلی به عنوان مولکول هدف برای این فرآیند اکسایش پیشرفته انتخاب شده است. میزان حذف آلاینده فنازوپیریدین با استفاده ازاسپکتروفوتومتر (UV-Vis) بررسی شده است. همچنین ساختار و مورفولوژی سطح الکترود با تصاویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفته است.

[1] Coagulation
[2] Sedimentation
[3] Adsorption
[4] Advanced Oxidation process
[5] Glaze
[6] Dimentionally Stable Anode

بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش‌ها

نمکهای کلریدی (IrO_2 (٪۹۸) و Ta_2O_5 (٪۹۸)، سدیم سولفات۱M، اسید کلریدریک (٪۳۶)، اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک تهیه گردید. ورقه تیتانیوم با ابعاد ۱ سانتی‌متر مربع برش داده شد.

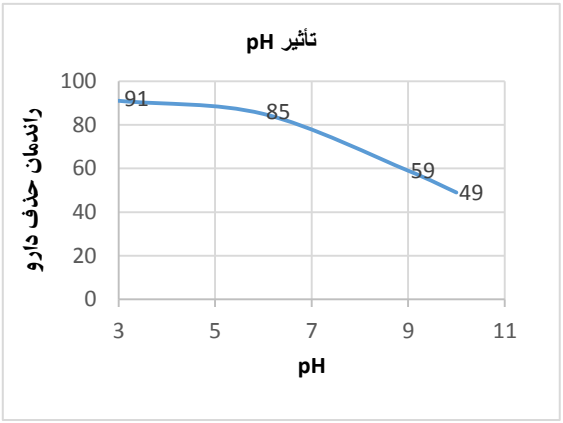
وسایل و دستگاه های مورد نیاز در این پروژه دستگاه شیکر، انکوباتور، دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS، آنالیز SEM، ترازوی دیجیتالی، pH متر، منبع تغذیه، سیم‌های رابط الکترود آند وکاتد و همزن مغناطیسی می باشد.

۲-۲- تهیه پوشش‌های مخلوط اکسیدی

ورقه تیتانیومی برش داده شده در ابعاد ۱ سانتی‌متر مربع ابتدا توسط استون روغن زدایی و سپس در محلول اگزالیک اسید $g.L^{-1}$ ۱۸۰ قرارداده شد. پوشش حاوی ایریدیوم اکسید روی ورقه تیتانیم به روش سل_ژل و با روش قلم‌مو زدن تهیه شد. و این پوشش‌ها در دمای ۴۵۰ درجه سیلسیوس تحت تجزیه حرارتی قرار گرفت. نمکهای کلریدی ایریدیوم و تانتالیوم در داخل اسید کلریدریک حل شده سپس mL ۲۵ از بوتانول به محلول بالا اضافه شد مخلوط حاصل به مدت ۱ساعت در یک ظرف سربسته هم‌زده شد سپس تانتالیوم ۳۰٪ مولار قطره قطره به محلول در ظرف سربسته اضافه گردید و دوباره در ظرف سربسته در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت هم‌زده شد بعد از آماده‌سازی محلول را به روش بالا بر روی بستر به صورت چندلایه اضافه شد. پوشش‌های حاصل از هر مرحله ابتدا در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت نیم ساعت در داخل کوره حرارت داده شد.

۲-۳- واکنشگاه مورد استفاده درفرایند اکسایش آندی

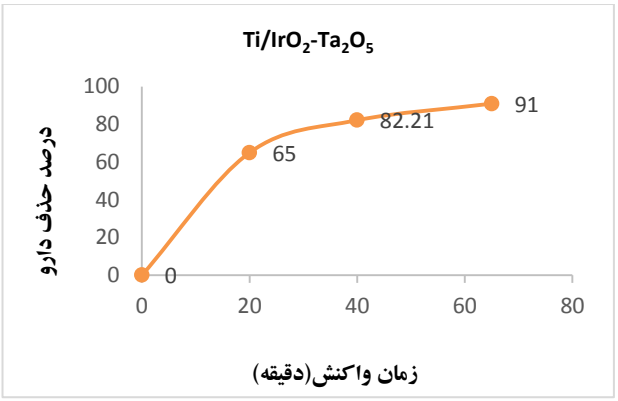
در این پروژه از یک سل تک خانه mL ۵۰ دو الکترودی شامل الکترود DSA به عنوان آند والکترود Pt بعنوان کاتد که با سیم‌های رابط به منبع تغذیه متصل شده مورد استفاده قرار گرفت. محلول شامل الکترولیت، آلاینده فنازوپیریدین و آب دیونیزه در مقادیر pH ۳ و ۹ تثبیت شد شکل ۱ و با انجام آزمایشات مختلف pH ، ۳ به عنوان بهینه انتخاب گردید. محلول اولیه فنازوپیریدین در غلظت $mg.L^{-1}$ ۱۰۰۰ تهیه شد و تا رسیدن به غلظت نهایی $mg.L^{-1}$ ۲۵ رقیق شد.



شکل ۱- تأثیر pH بر راندمان حذف دارو

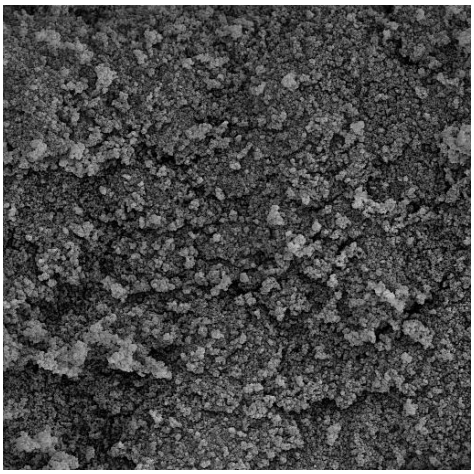
نتایج و بحث

تخریب آلاینده فنازوپیریدین بر سطح الکترود آند DSA در پتانسیل ثابت بررسی شد. کاهش غلظت آلاینده با استفاده از نتایج UV-Vis در بازه‌های زمانی مختلف در شکل ۲ مشاهده می‌شود. طبق نتایج بدست آمده با توجه به شکل ۲ در ۵۰ دقیقه اول فرایند الکترولیز بسیار زیاد است، در نتیجه تخریب فنازوپیریدین با سرعت بالا با راندمان ٪۹۱ درمحیط pH= ۳ بر روی بستر الکترود با شدت جریان mA ۳۰۰ صورت گرفته است.



شکل ۲- نمودار راندمان حذف دارو در ٦٥ دقیقه

تصویر SEM شکل ۳ الکترود که در دمای بالا با روش هیدروترمال تهیه شده است به صورت بی شکل و ترک‌خورده می باشد با توجه به اینکه کاتالیست IrO2 تمایل زیادی به جایگیری در ترک‌های حاصل دارد در نتیجه فضای‌های خالی موجود را پر کرده و سطح یکنواختی ایجاد کرده است. همین سطح یکنواخت باعث پایداری بیشتر الکترود حاوی ایریدیوم ۵۰٪ نسبت به نوع ۳۰٪ شده است.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترود DSA

منابع

[1] Lin, A. Y. C., Yu, T. H., & Lin, C. F. (2008). Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. Chemosphere, 74(1), 131-141.

[2] Fockedey, E., & Van Lierde, A. (2002). Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. Water research, 36(16), 4169-4175.

[3] Bratby, J. (2006). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. IWA publishing.

[4] Song, Z., Williams, C. J., & Edyvean, R. G. J. (2000). Sedimentation of tannery wastewater. Water Research, 34(7), 2171-2176.

[5] Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. Nature protocols, 1(6), 2661.

[6] Choi, H., Al-Abed, S. R., Dionysiou, D. D., Stathatos, E., & Lianos, P. (2010). TiO2-based advanced oxidation nanotechnologies for water purification and reuse. Sustainability science and engineering, 2, 229-254.

[7] Jojoa-Sierra, S. D., Silva-Agredo, J., Herrera-Calderon, E., & Torres-Palma, R. A. (2017). Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO_2 anodes. Science of the Total Environment, 575, 1228-1238.

[8] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis today, 53(1), 51-59.

[9] Sharma, S., Ruparelia, J. P., & Patel, M. L. (2011, December). A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment. In *Nirma University International Conference, Ahmedabad, Gujarat*.

[10] Costa, C. R., & Olivi, P. (2009). Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. Electrochimica Acta, 54(7), 2046-2052.

[11] Mousty, C., Foti, G., Comninellis, C., & Reid, V. (1999). Electrochemical behaviour of DSA type

electrodes prepared by induction heating. Electrochimica acta, 45(3), 451-456.

[12] Aquino, J. M., Rocha-Filho, R. C., Ruotolo, L. A., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2014). Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO2 and DSA® anodes. Chemical Engineering Journal, 251, 138-145.

[13] Xing, J., Chen, D., Zhao, W., Peng, X., Bai, Z., Zhang, W., & Zhao, X. (2015) Preparation and characterization of a novel porous Ti/SnO_2–Sb_2O_3–CNT/PbO_2 electrode for the anodic oxidation of phenol wastewater. RSC Advances, 5(66), 53504-53513.

[14] Hosseini, M. G., & Hosseini, M. M. (2018). Evaluation of the Electrochemical Activity and Stability of Ti/IrO_2–Ta_2O_5 Electrode as Anode in the Cathodic Protection Systems via Impressed Current. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 54(4), 700-708.

Electrochemical elimination of phenazopyridine drug waste by DSA anode and Pt cathode

Tala Babaei [a], ***Mahmoud Zarei*** [a,*], ***Mir Ghasem Hosseini*** [b]

[a] *Research Laboratory of Environmental Remediation, Department of Applied Chemistry, Faculty of chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*
[b] *Electrochemistry Research Laboratory, Department of Physical Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract:

The electrochemical degradation of Phenazopyridine (Php) was investigated at Ti-based multilayer mixed metal oxide Ti/IrO_2-Ta_2O_5 anode so-called DSA and Pt cathode. This coating was prepared by thermal decomposition in high temperature. It is argued that anodic materials not only effect the reaction pathway but also alters the rate of each step of reaction mechanism, so that using IrO_2 as a catalyst in Php degradation provides the anode with desirable electro catalytic properties for rapid degradation process by generation of hydroxyl radicals from water electrolysis. Php was mineralized at the Ti/IrO_2-Ta_2O_5 anode in acidic media at a current density of 30 mA cm^{-2}. Samples during the electrolysis were characterized by UV-Vis spectrophotometer. The surface structure and cracked morphology of anode was assessed by SEM images.

Keywords: water treatment, electrochemical oxidation, IrO_2 anode, Phenazopyridine.

*Corresponding author: mzarei@tabrizu.ac.ir

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

ساخت غشاهای پلی آمیدی دولایه با شرایط برای پلیمریزاسیون درفصل مشترک به منظور استفاده در اسمز مستقیم

نیلوفر عبدالحسینی روزبهانی[*۱]، یعقوب منصورپناه[۲]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی غشا، دانشگاه لرستان، خرم آباد

چکیده

امروزه پلاریزاسیون غلظتی داخلی یکی از موانع اصلی توسعه فرایند اسمزمستقیم (FO) در زمینه های تحقیقاتی و صنعتی مختلف است به خصوص در استفاده مجدد از آب (یا تصفیه آب) و آب شیرین سازی به شمار می رود. هدف از این مطالعه کاهش قطبش غلظت داخلی است که در نتیجه عملکرد و کارایی FO را بهبود می بخشد. برای این منظور لایه های نازک پلی آمید به طور مستقیم بر روی یک بستر پلی استر بدون حضور لایه ی نگهدارنده پلیمری معمول (به عنوان مثال پلی سولفون، پلی استر سولفون و سلولز تری استات) ودرخلال پلیمریزاسیون در فصل مشترک باشرایط اصلاح شده تشکیل شده است. شار آب و شار معکوس نمک از ۳۰ تا ۴۲ $L/h.m^2$ و ۸۳/۲۴ تا ۶۷ $mML/h.m^2$ به ترتیب ،برای غشاهای اصلاح شده بهبود یافته است. ساختار غشاء و خواص شیمیایی توسط طیف های ATR IR و ، توپوگرافی سطح و مقاطع توسط تصاویر SEM و AFM مشخص شده اند.

واژه های کلیدی: *پلی آمید، غشاهای لایه نازک*، اسمز مستقیم، پلاریزاسیون غلظتی داخلی

مقدمه

تقاضا برای منابع تامین آب با افزایش جمعیت و آلودگی منابع مرسوم برای تامین آب ، افزایش یافته است. کاهش منابع و ذخایر آب خصوصاً در نواحی خشک و نیمه خشک سبب شده است تا بررسی هایی برای یافتن روش های پر بازده و در عین حال مقرون به صرفه جهت استفاده از منابع غیر مرسوم آب انجام شود. یکی از این منابع نمک زدایی از آب دریا می باشد[۱]. روش های متعددی برای این امر پیشنهاد شده است اما یکی از روش های با بازدهی بالا و هزینه ی عملیاتی نسبتاً پایین فناوری اسمز مستقیم است. در فرایند اسمز مستقیم نیرو محرکه فرآیند، اختلاف فشار اسمزی بین محلول خوراک و محلول اسمزی می‌باشد. فشار اسمزی، فشار هیدرواستاتیکی است که توسط حرکات مولکولی استفاده از FO این است که در فشار هیدرولیکی پایین یا بدون حضور آن عمل می کند[۲]. مزیت دیگر پس زنی بالا برای طیف گسترده ای از آلاینده هاست و در عین حال گرفتگی غشای کمتر در مقایسه با سایر فرآیند های فشار رانده است. به این علت که تنها فشار محتمل در فرآیند FO مربوط به مقاومت جریان در ماژول غشا است[۳].

تا کنون، یک مانع مهم در راه توسعه FO، طراحی ویژه غشا برای این روند است [۴]. در غشای TFC متعارف، لایه فعال نازک بر روی یک لایه نگهدارنده پلیمری ضخیم تشکیل شده است [۵]. هنگامی که آب از طرف خوراک به روی لایه نگهدارنده نفوذ می کند، محلول کشنده در طرف دیگر غشاء رقیق می شود، در حالی که نفوذ معکوس حلال ها را در لایه ی نگهدارنده برای اصلاح حل شونده های رقیق شده حرکت می کند، که سبب تشکیل یک لایه قطبیده در داخل لایه ی نگه دارنده و این پدیده (ICP) نامیده می شود.در غشاهای معمول لایه نازک, خصوصا در غلظت های بالا از محلول کشنده افت شار به عنوان پیامد (ICP) به دلیل کاهش فشار اسمزی عملی نسبت به مقدار تئوری روی می دهد. غشاء ایده آل باید دارای لایه ی نگهدارنده نازک، متخلخل و با انحنای حفرات کم باشد، در نتیجه مسیر سریع حرکت محلول در غشا به سمت لایه فعال غشا فراهم می شود، و این به معنای لایه ی قطبیده ی نازک تر است[۴]. همانطور که ذکر شد ICP یک پدیده طبیعی در فرآیند اسمز است، وبسته به جهت گیری غشا به دو نوع غلیظ شونده و رقیق شونده نامیده می شود[۶].

در غشاهای طراحی شده در این پژوهش لایه نگهدارنده غشا، که اغلب یک فیلم پلیمری نسبتا ضخیم و در عین حال متخلخل است از ساختمان غشاهای TFC حذف و یک لایه نازک پلی آمیدی با ضخامت نانومتری جایگزین آن شده و فرآیند پلیمریزاسیون در فصل مشترک مستقیماً روی بستری از جنس الیاف فشرده پلی‌استر انجام می‌شود. این جایگزینی دو مزیت عمده برای ساختار دارد: یکی کاهش قابل توجه ضخامت زیر لایه غشا که پیش‌بینی می‌شود که به شکل قابل توجهی سبب کاهش ICP شود و دیگری اصلاح مورفولوژی سطح بالایی لایه پلی آمید از طریق اصلاح شرایط واکنش پلیمریزاسیون در فصل مشترک است.

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 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.

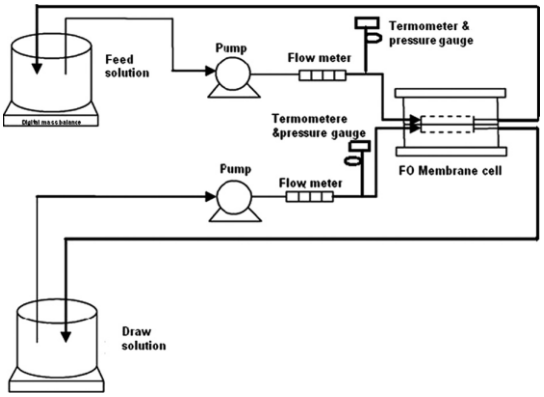
تغییر در متغیرهای مؤثر در واکنش به منظور اصلاح لایه پلی‌آمیدی:

همانطور که پیش‌تر مطرح شد، عوامل بسیاری در واکنش پلیمریزاسیون موثر است، در این پژوهش تاثیر این عوامل بر روند ساخت و خصوصیات تراوایی و شار این غشاها بررسی شد. این عوامل عبارتند از: غلظت مونومرها, زمان پلیمریزاسیون و ترکیب شستشوی لایه نازک. با توجه به نتایج حاصل از ارزیابی عملکردFO غشاهای دارای لایه نازک‌های ساخته شده در

شرایط متفاوت پلیمریزاسیون، شرایط واکنش بهینه سازی شد و نهایتا غشای حاصل از این شرایط نیز ارزیابی شد.

تعیین مشخصات غشاهای چند لایه پلی‌آمیدی:

برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده در فرآیند FO از یک سیستم جریان عرضی مطابق شکل۱ استفاده شده است.



شکل۱- سیستم جریان متقاطع 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 ۲-۵ نشان داده شده است، اندازه-گیری شدند. آب مقطر به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. همچنین غلظت‌های مختلفی از محلول کلرید سدیم (0.5 – mol) 2به منظور تولید فشارهای اسمزی مختلف مورد استفاده قرار گرفت. با اندازه‌گیری تغییرات وزن و یا حجم خوراک در یک بازه زمانی مشخص شار آب در فرآیند FO، با استفاده از رابطه زیر اندازه‌گیری شد:

$$J_w = \frac{\Delta V_{feed}}{A_m \times \Delta t} \qquad (L/m^2.h)$$

کهA_m سطح ویژه غشا، Δt زمان اندازه‌گیری و ΔV تغییرات حجم خوراک در زمان مورد نظر می‌باشد. شار نمک‌های FO با اندازه‌گیری تغییرات میزان هدایت الکتریکی محلول خوراک و تبدیل آن به غلظت نمک، از طریق رابطه زیر، تعیین شد[۱۱۰]:

$$J_s = \frac{V_t \,.\, C_t - V_0 \,.\, C_0}{A_m \times \Delta t} \qquad (mol/m^2.h)$$

در رابطه بالا V_t و C_t به ترتیب حجم نهایی و غلظت نهایی خوراک، و V_0 و C_0 به ترتیب حجم اولیه و غلظت اولیه خوراک می‌باشد.

بررسی غشاها با FT-IR ومیکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM

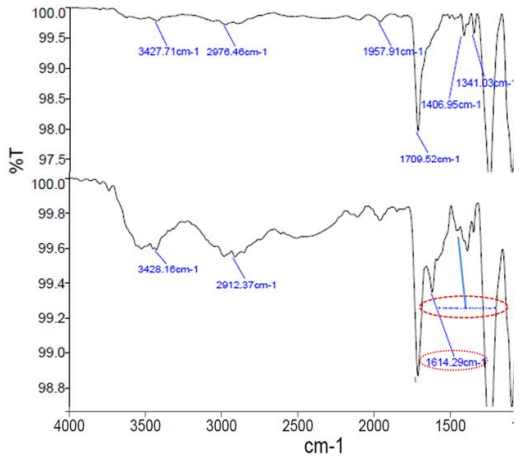
تغییرات شیمیایی غشاهای لایه نازک با استفاده از یک طیف سنج FT-IR مجهز به یک دستگاه انعکاس دهنده (ATR) که دستگاه را قادر به بررسی سطوح غیر شفاف می کند، بررسی شد.

بخشهای سطحی غشاها با استفاده از آزمایش SEM بررسی شد .نمونه های غشایی در اندازه کوچک بریده شد و توسط یک اسکالپر برای تهیه مقطع عرضی بریده شده است، پس از پوشش دادن با طلا، آنها با یک میکروسکوپ SEM مشاهده شدند.

نتایج و بحث

آنالیز FT-IR

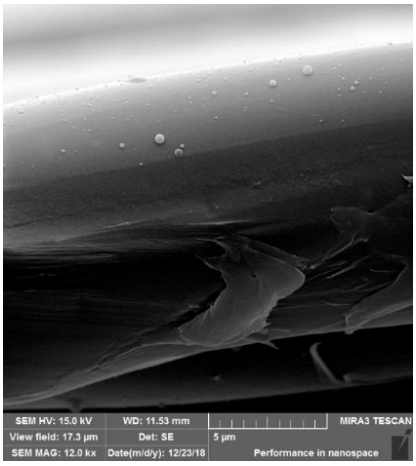
برای اثبات تشکیل لایه نازک روی بستر پلی‌استر، ساختار شیمیایی بستر پلی استر و لایه پلی‌پیپرازین آمید توسط دستگاه FT-IR مجهز به انعکاس دهنده ATR شناسایی شد. پیک های ۱۶۵۰ و cm^{-1} ۱۵۹۰به ترتیب به ارتعاشات کششی C-N و C=N مربوط است(شکل ۲). این طیف کاملا متعلق به لایه نازک پلی آمید است و در طیف مربوط به بستر پلی‌استر دیده نمی‌شود(شکل۳-۱(b)). پیک ضعیف در ناحیه حدود cm^{-1} ۳۵۰۰ دلالت بر حضور گروه‌های عاملی COOH در لایه نازک پلی پیپرازین دارد. چنین طیفی تشکیل لایه نازک پلی‌پیپرازین را روی بستر پلی استر تایید می‌کند.



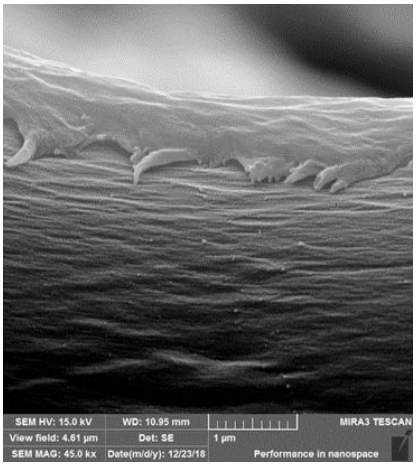
شکل۲- مقایسه طیف ATR-FTIR پلی استرخام و غشای‌پلی آمیدی

بررسی تصاویر SEM از سطح و مقطع عرضی

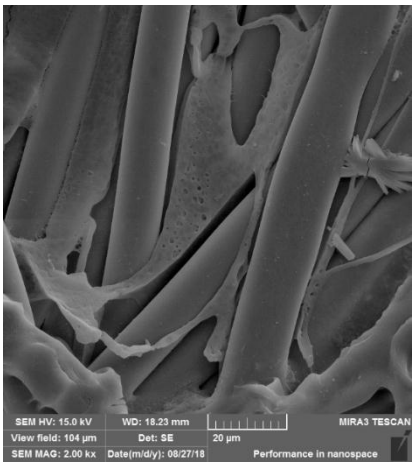
علاوه بر آنالیز ATR-IR که تشکیل لایه نازک روی بستر پلی-استر را اثبات می‌کند، میکروگراف‌های SEM به طور واضحی لایه‌های نازک تشکیل شده را نشان می‌دهند. شکل ۳تصاویر مقطع عرضی این غشاها را نشان می‌دهد. به دلیل ضخامت پایین لایه های تشکیل شده، ساختار آنها تنها در بزرگنمایی‌های بالا نمایان می‌شود. تصویر a مربوط به بستر پلی‌استر بدون حضور لایه نازک است. رشته های آن با مقطع عرضی دایره‌ای به وضوح نمایان است. تصویر b نشان‌دهنده غشا دو لایه است. در این تصاویر تشکیل چند لایه پلی‌آمیدی کاملا مشخص است تشکیل لایه اول پیپرازین از منافذ باز پلی‌استر باز نشر می‌شود اما در تشکیل لایه دوم، زیر لایه پلی آمید با حفرات ریزتر و منظم انتشار پیپرازین در فصل مشترک را کنترل می‌کند، و این امر منجر به تشکیل لایه نازک صاف با ضخامت کم می‌شود. شکل c تصاویر سطح این غشاها را نشان می‌دهد، ازین تصاویر نیز به وضوح تشکیل لایه به لایه پلی آمید قابل مشاهده است. از سوی دیگر مشخص بودن رشته های پلی استر مشخص کننده ضخامت کم لایه ها است. ساختار صاف لایه نازک نیز در این تصاویرمشخص است .



a



b

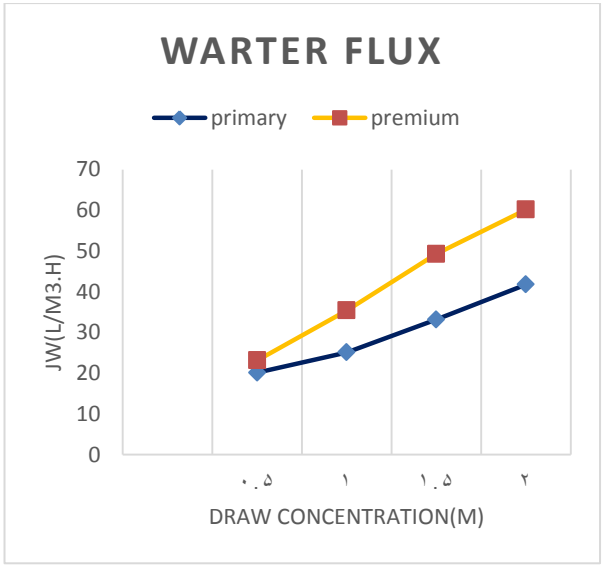


c

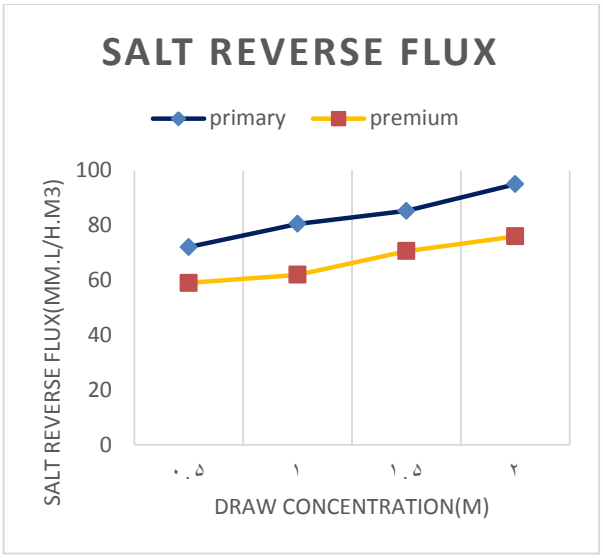
شکل ۱- تصاویرFE-SEM برای سطح مقطع (a) پلی است خام (b) غشای دولایه و(c) سطح بالایی غشای دولایه

بررسی عملکرد غشاهای چند لایه پلی‌آمیدی در فرآیند FO

نمودارهای ۱ و ۲ به ترتیب شار آب و شار معکوس نمک را برای غشاهای ساخته شده در شرایط معمول با شرایط اصلاح شده را مقایسه می کنند.افزایش شار در غشاهای اصلاح شده عملکرد بهتر آنها را نشان می‌دهد. نکته ای که بیشترین اهمیت را دارد رشد منظم شار آب به عنوان تابعی از غلظت محلول اسمزی ، نسبت به غشاهای اولیه است. این میزان رشد با رگرسیون مربع R^2 منحنی های رسم شده اثبات می‌شود که خود دلیل دیگری برای غلبه بر ICP است.در خصوص شار معکوس نمک، بر خلاف شار آب کمتر بودن مقدار آن نشان از عملکرد بهتر غشا در پس دهی نمک است.که در غشاهای ساخته شده صدق می-کند.



نمودار ۱- مقایسه شار آب غشاها قبل و بعد از اصلاح واکنش



نمودار۲-مقایسه شار معکوس نمک غشاها قبل و بعدازاصلاح واکنش

نتیجه‌گیری

غشاهای چندلایه پلی‌آمیدی 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 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

Fabrication of double-skinned polyamide membrane formed during modified interfacial polymerization for forward osmosis

Nilufar Abdolhosseini Roozbehani[a]*, Yghoub Mansourpanah[b]

[a] *Membrane Research Laboratory, Lorestan University, Khorramabad, 68137-17133, Iran*

[b] *Membrane Research Laboratory, Lorestan University, Khorramabad, P.O. Box 68137-17133, Iran*

Abstract*:*

Today, internal concentration polarization is one of main preventives for development of forward osmosis (FO) process in different research and industrial fields particularly in water reuse (or water treatment) and desalination. The aim of this study is to decrease internal concentration polarization which consequently improved FO performance and efficiency. For this purpose polyamide thin layers were directly formed on a polyester nonwoven backbone without presence of common polymeric support (e.g. Polysulfone, polyether sulfone and cellulose triacetate) and with modified conditions for interfacial polymerization. Water flux and salt reverse flux was improved from 30 to 42 L/m2.h and 83.24 to 67 mmol/m2h, respectively for modified membranes. Membranes structure and chemical properties were characterized by ATR IR spectra, SEM surface and cross-section images and Surface topographic AFM images..

Keywords: Internal concentration polarization, multi-layer thin film, polyamide, forward Osmosis

*Corresponding author: nilufar.roozbeh@gmail.com

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

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست‌های جدید و بررسی عملکرد کاتالیستی آنها در سنتز فیشر- تروپش و بهینه سازی شرایط عملیاتی

احمد مقدمی[۱]، علیرضا رضوانی[۱*]، سانیا ساحلی[۱]

۱- دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده

عملکرد کاتالیستی کاتالیزورها برای سنتز فیشر-تروپش در میکرو راکتور بستر ثابت بار مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، نانوکاتالیست تهیه شده از تخریب حرارتی پیش‌ساز معدنی دارای فعالیت کاتالیتیکی بالاتری نسبت به کاتالیست تجاری تهیه شده بوسیله روش تلقیح هستند. این نتایج به دلیل روش سنتز به کار رفته برای تهیه نانوکاتالیست سنتزی است، که موجب افزایش مساحت سطح ویژه، کاهش اندازه ذرات، تراکم کمتر و توزیع همگن فاز فعال می‌شود.

واژه های کلیدی: نانوکاتالیست، سنتز فیشر-تروپش، پیش‌ساز معدنی و تلقیح.

مقدمه

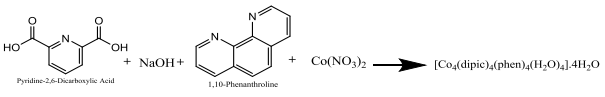
درسال۱۹۲۲میلادیدودانشمندآلمانیبهنام‌هایفرانس فیشر و هانس تروپش طی پژوهش‌های خود درآزمایشگاه انستیو شیمی کایزر ویلهلم دریافتند با عبور گاز سنتز (مخلوط هیدروژن و کربن مونوکسید) از بستر گرما داده شده حاوی کاتالیست فلزات واسطه، ترکیبات هیدروکربنی متفاوتی شامل سوخت دیزل، بنزین و اولفین سبک تولید می‌گردد. انگیزه اصلی آنها از انجام این فرآیند، یعنی تبدیل گاز سنتز به دست آمده از فرآیند گازی کردن زغال سنگ به سوخت مایع، منجر به کشفی بزرگ گردید به طوری که در سال ۱۹۴۰ میلادی، آلمان یک میلیون تن از سوخت مایع مصرفی خود را با این سنتز تولید نمود[۸]. در سال ۱۹۵۵ میلادی شرکت ساسول در آفریقای جنوبی، سنتز فیشر تروپش را بر اساس کاتالیست آهن در راکتورهای فاز دوغابی در مقیاس صنعتی گسترش داد. آنها توانستند با استفاده از این فرآیند بیشتر نیاز خود به سوخت مایع را مرتفع سازند. نتایج به دست آمده توسط ساسول سبب توجه روزافزون کمپانی‌های بزرگ نفتی به این فرآیند گردید. از سال ۱۹۸۰ میلادی به بعد کمپانی‌های بزرگی مانند شل و آکسون موبیل سرمایه گذاری‌های وسیعی در این صنعت نمودند[۹]. با افزایش بهای سوخت‌های مایع و توسعه‌ی فرآیندهای پلیمریزاسیون، نیاز

نویسنده مسئول Ali@hamoon.usb.ac.ir

جهان به تأمین خوراک اولیه موردنیاز برای تولید پلیمرهای پرکاربرد مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن بیش از پیش تشدید گردید. در این میان سنتز فیشر تروپش به عنوان منبعی مناسب برای تأمین گستره وسیعی از ترکیبات آلی، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفت. تاکنون مطالعات گسترده ای برروی جوانب مختلف سنتز فیشر تروپش صورت پذیرفته است [۸و۱۰]. همچنین نتایج مطلوبی از کار برخی محققان گزارش گردیده است از این‌روست که شناخت ساختاری این فرآیند ضروری به نظر می‌رسد.

بخش تجربی

مقدار ۱۶۷میلی‌گرم (۱میلی‌مول) پیریدین ۲،۶- کربوکسیلیک اسید در۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۸۰ میلی‌گرم (۲میلی‌مول) سود ضمن همزدن به آن اضافه شد. محلول فوق به مدت نیم ساعت در دمای محیط به همزده شد. پس از آن مقدار ۹۹ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) ۱،۱۰- فنانترولین در اتانول ۹۶٪ حل شد و به محلول فوق افزوده شد و به مدت نیم ساعت در دمای محیط به هم خورد. سپس ۰/۲۹۱ گرم (۱ میلی‌مول) کبالت (II) نیترات شش آبه در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به محلول ذکر شده اضافه گردید. محلول واکنش به مدت نیم ساعت در دمای محیط همزده شد. سپس محلول حاصل به مدت ۲روز رفلاکس شد. بعد از مدت زمان واکنش، به منظور بلورگیری در دمای محیط قرار گرفت. بعد از گذشت چندین روز، بلورهای مناسبی برای پراش پرتو ایکس به دست آمد. طرح (۱) سنتز کمپلکس (۱) را نشان می‌دهد.



طرح (۱). سنتز کمپلکس (۱)

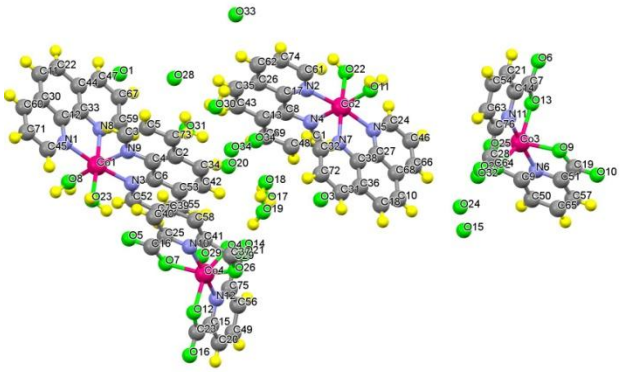
برای تهیه پیش‌ساز $[Co_4(dipic)_4(phen)_4(H_2O)_4(O)_{10}]/SiO_2.4H_2O$، ۰/۳ گرم سیلیکا به محلول آبی شامل ۸/۱۵ گرم کمپلکس $[Co_4(dipic)_4(phen)_4(H_2O)_4(O)_{10}].4H_2O$ اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در دستگاه روتاری در دمای ۶۰°C هم خورد تا تبخیر شود. رسوب حاصل (پیش‌ساز) بعد از صاف کردن مخلوط واکنش، در آون به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۲۰°C خشک گردید.

جهت تهیه نانوکاتالیست Co/SiO_2، پیش‌ساز $[Co_4(dipic)_4(phen)_4(H_2O)_4(O)_{10}]/SiO_2.4H_2O$ به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۵۰°C در کوره الکتریکی تحت حرارت قرار داده شد، تا پیش‌ساز ذکر شده کلسینه شود. نانوکاتالیست به دست آمده توسط روش‌های FT-IR، BET، SEM و XRD مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت.به منظور تهیه کاتالیست تجاری بر پایه سیلیکا، مقدار ۰/۳ گرم سیلیکا به محلول آبی شامل ۴/۹۳ گرم کبالت (II) نیترات شش آبه اضافه شد. مخلوط حاصل در دستگاه روتاری در دمای ۶۰°C به مدت ۴ ساعت به هم زده شد. پس از تغلیظ، مخلوط حاصل صاف شد و رسوب به دست آمده در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک گردید. پیش‌ساز کاتالیست در دمای ۶۵۰°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد.

نتایج و بحث

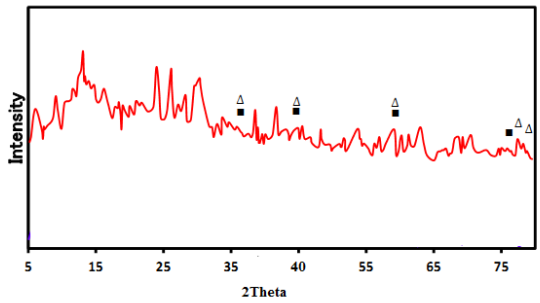
کمپلکس (۱) در سیستم بلوری تری‌کلینیک با گروه فضایی *P-1* متبلور می‌شود. شکل (۱) ساختار بلوری این ترکیب را نشان می‌دهد. واحدهای فرمولی سازنده سلول ۲ می‌باشد، این کمپلکس چهار هسته‌ای بوده و عدد کوئوردینانسیون برای هر مرکز فلزی شش می‌باشد. این ترکیب از چهار کمپلکس مجزا تشکیل شده است. دو کمپلکس که با هسته‌های Co(1) و Co(2) مشخص شده‌اند، ساختار شبیه به هم دارند ولی از نظر

کریستالوگرافی باهم متفاوتند. این مسئله در مورد مراکز فلزی Co(3) و Co(4) نیز صادق است. در کمپلکس‌های Co(1) و Co(2)، دو لیگاند ۱،۱۰- فنانترولین به صورت دودندانه به فلز کوئوردینه شده است و مابقی فضای کوئوردیناسیون توسط دو لیگاند آب اشغال شده است. در کمپلکس‌های Co(3) و Co(4) دو لیگاند ۲،۶- دی کربوکسیلیک اسید از طریق اتم‌های اکسیژن گروه کربوکسیلات و اتم نیتروژن حلقه به صورت سه دندانه به مرکز فلزی متصل شده است.



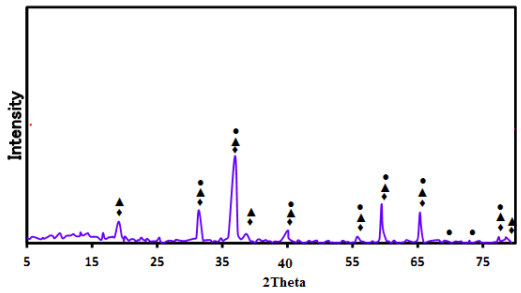
شکل ۱- ساختار بلوری کمپلکس(۱)
$[Co_4(dipic)_4(phen)_4(H_2O)_4(O)_{10}].4H_2O$

شناسایی نانوکاتالیست تهیه شده بوسیله تجزیه حرارتی پیش‌ساز معدنی، با استفاده از تکنیک XRD صورت گرفت. دیفراکتوگرام کاتالیست‌کبالت بر پایه سیلیکا در شکل (۲) مشاهده می‌شود. نانوکاتالیست Co/SiO_2 سنتز شده از پیش‌ساز کمپلکس معدنی، پیک‌های XRD مشخصه Co_3O_4 (۰۱-۰۷۸-۱۹۶۹) را در 2Θ = ۳۶/۸، ۴۴/۸، ۵۹/۳، ۷۷/۳ و ۷۸/۳° و مشخصه $CoCo_2O_4$ (۰۰-۰۰۱-۱۱۵۲) در 2Θ = ۳۶/۹، ۴۴/۸، ۵۹/۱، ۷۶/۸° نمایش می‌دهد. عدم وجود پیکی که بتوان به سیلیکات‌ها نسبت داد، مشخص می‌کند که برهمکنشی بین کاتالیستCo و ساپورت سیلیکا وجود ندارد.



شکل ۲- الگو XRD کاتالیست های تهیه شده از تجزیه حرارتی پیش ساز معدنی.(■:$CoCo_2O_4$, Δ: Co_3O_4)

در الگوی XRD نانوکاتالیست تجاری (شکل ۳)، الگوی XRD نانوکاتالیست Co/SiO_2 تجاری تهیه شده به وسیله روش تلقیح، پیک‌های XRD مشخصه فازهای $CoCo_2O_4$(۰۱-۰۷۱-۰۸۱۶) و Co_3O_4(۰۱-۰۷۶-۱۸۰۲)در ۷۸/۶°، ۷۷/۵، ۷۴/۳، ۶۵/۳، ۵۹/۴، ۵۵/۷، ۴۴/۹، ۳۸/۶، ۳۶/۹، ۳۱/۳، ۱۹= 2Θرانشان می‌دهد. همچنین، پیک‌های پراش در ۷۸/۳°، ۷۳/۹، ۶۹/۵، ۶۵/۱، ۵۹/۱، ۵۵/۶، ۴۴/۸، ۳۶/۹، ۳۱/۲= 2Θ را می‌توان به فاز $CoO!Co_2O_3$(۰۰-۰۰۲-۱۰۷۹)برای این کاتالیست نسبت داد.

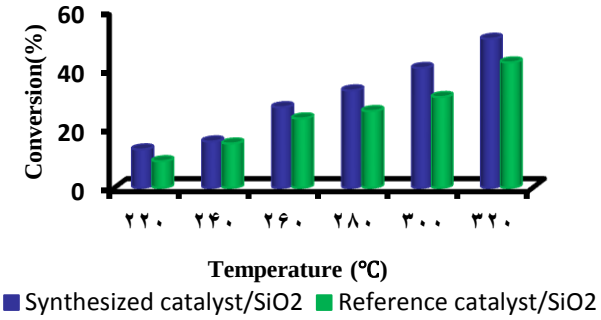


شکل ۳ - الگو **XRD** کاتالیست تجاری **Co/SiO_2**

(●: $CoO!Co_2O_3$, ▲: Co_3O_4, ♦: $CoCo_2O_4$)

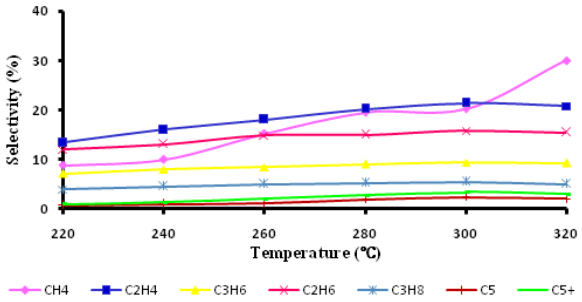
هیدروژناسیون کربن مونواکسید بر سطح نانوکاتالیست Co/SiO_2، در فشار ۵ بار، محدوده‌ی دمایی ۲۲۰-۳۲۰ °C و نسبت H_2/CO =۲:۱ از گاز خوراک انجام شد.

همان طور که در شکل۴ مشاهده می‌شود درصد تبدیل CO نانوکاتالیست تهیه شده از پیش‌ساز معدنی و نانوکاتالیست تجاری با افزایش دما از ۲۲۰ تا ۳۲۰ درجه سلسیوس بیشتر می‌شود. درصد تبدیل CO در تمامی دماهای مطالعه شده، در نانوکاتالیست سنتزی در مقایسه با نانوکاتالیست تهیه شده به روش تلقیح بیشتر می‌باشد.

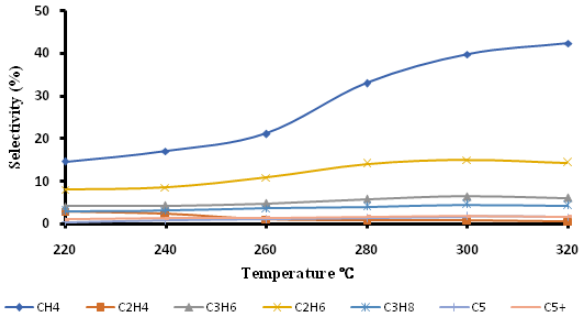


شکل٤-اثر دمای واکنش بر میزان درصد تبدیل CO در کاتالیست های سنتزی و تجاری.

با افزایش دما عملکرد کاتالیزوری کاتالیست‌های تهیه شده با هر دو روش بیشتر می‌شود. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود نانوکاتالیست‌های سنتزی در دمای ۳۰۰°C میزان گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌هابیشترین مقدار و میزان گزینش‌پذیری به متان کم می‌باشد. لذا این دما به عنوان دمای بهینه واکنش انتخاب گردید. با ادامه افزایش دما (بالاتر از ۳۰۰°C) گزینش‌پذیری نسبت به متان افزایش یافته، اما در مورد سایر محصولات هیدروکربن روند معکوسی دارد و گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در نانوکاتالیست تجاری میزان تولید متان نسبت به کاتالیست سنتزی بیشتر بوده و همچنین میزان تولید پارافین‌ها و اولفین‌ها کمتر می‌باشد، به گونه‌ای که متان بخش اصلی محصولات را به خود اختصاص می‌دهد که از لحاظ سنتزی دارای ارزش کمتری است. به دلیل کاهش اندازه ذرات فاز فعال، افزایش مساحت سطح ویژه، توزیع یکنواخت فلزات روی ساپورت و نسبت‌های مشخص و معین فلزات، کاتالیست‌های سنتزی نسبت به کاتالیست‌تجاری فعالیت کاتالیزوری بهتری دارند.



شکل ٥- اثر دمای واکنش بر روی عملکرد کاتالیزوری کاتالیست سنتزی.



شکل ٦- اثر دمای واکنش بر روی عملکرد کاتالیزوری کاتالیست تجاری.

نتیجه‌گیری

تحقیق انجام شده شامل سه بخش می‌باشد. قسمت اول تهیه و شناسایی پیش‌ساز معدنی، قسمت دوم تهیه و شناسایی نانوکاتالیست با استفاده از تخریب حرارتی پیش‌ساز معدنی و نانوکاتالیست تجاری بررسی شد. در بخش سوم عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند فیشر-تروپش بررسی گردید. با توجه به بررسی نتایج مشاهده گردید کهنانوکاتالیست سنتزی دارای اندازه ذرات کوچکتر و توزیع ذرات یکنواخت‌تر و مساحت سطح بیشتر در مقایسه با نانوکاتالیست تجاری هستند. عملکرد نتایج حاصل از تست کاتالیستی نشان داد که نانوکاتالیست

سنتزی دارای عملکرد بهتری در مقایسه با کاتالیست‌های تجاری هستند. در واقع درصد تبدیل CO در کاتالیست سنتری بیشتر بود. همچنین گزینش‌پذیری آن‌ها نسبت به اولفین‌ها و پارافین‌ها در مقایسه با متان بیشتر می‌باشد.

تقدیر و تشکر

این کار تحقیقاتی تحت حمایت مالی دانشگاه سیستان و بلوچستان انجام شده است و از حمایت‌های حوزه پژوهشی صمیمانه قدردانی می‌شود.

منابع

1. Li, T., Wang, H., Yang, Y., Xiang, H. and Li, Y., Study on an iron–nickel bimetallic Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Fuel Processing Technology*, *118*, pp.117-124, 2014.
2. Kempegowda, R.S., del Alamo Serrano, G., Güell, B.M. and Tran, K.Q., Techno-economic Analysis of Biomass to Fischer-Tropsch Diesel Production With and Without CCS under Norwegian Conditions. *Energy Procedia*, *61*, pp.1248-51,2014.
3. Melaet, G., Ralston, W.T., Li, C.S., Alayoglu, S., An, K., Musselwhite, N., Kalkan, B. and Somorjai, G.A., Evidence of highly active cobalt oxide catalyst for the Fischer–Tropsch synthesis and CO_2 hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(6), pp.2260-2263, 2014.
4. Pendyala, V.R.R., Jacobs, G., Ma, W., Klettlinger, J.L., Yen, C.H. and Davis, B.H., Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle (sieve) size range on activity, selectivity, and aging of a Pt promoted Co/Al_2O_3 catalyst. *Chemical Engineering Journal*, *249*, pp.279-284, 2014.
5. Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T. and Hirata, S., Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of crystal phase and pore structure of alumina support. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *394*, pp.22-32, 2014.
6. Klaigaew, K., Samart, C., Chaiya, C., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. and Reubroycharoen, P., Effect of preparation methods on activation of cobalt catalyst supported on silica fiber for Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal*, *278*, pp.166-173, 2015.
7. Parnian, M.J., Khodadadi, A.A., Najafabadi, A.T. and Mortazavi, Y., Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, *470*, pp.221-231,2014.
8. Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K. and Gu, S., A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science & Technology*, *4*(8), pp.2210-2229, 2014.
9. Krylova, A.Y., Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review). *Solid Fuel Chemistry*, *48*(1), pp.22-35, 2014.
10. Filot, I.A., van Santen, R.A. and Hensen, E.J., The optimally performing Fischer–Tropsch catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, *53*(47), pp.12746-12750, 2014.

Preparation, characterization of the novel nanocatalysts and study of their catalytic performance in the Fischer-Tropsch synthesis and optimizing operating conditions

Ahmad Moghaddami[a], Alireza Rezvani[a]*,Sania Saheli[a]

[a] *Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, P. O. Box 98135-674, Zahedan, Iran*

Abstract*:*

In the present study, novel nanocatalysts prepared by thermal decomposition of inorganic complexes were used for the Fischer–Tropsch synthesis. New complex used in this research, $[Co_4(dipic)_4(phen)_4(H_2O)_4].4H_2O$ (1) (H_2dipic= 2,6-pyridine dicarboxylic acid and phen= 1,10-phenanthroline)was synthesized under reflux condition. The structure of the complex was distinguished by single crystal X-ray diffraction For comparison with synthesized nanocatalyst, the reference nanocatalyst was constructed by impregnation method. The physicochemical characteristics of nanocatalysts was carried out using X-ray diffraction. Catalytic performance tests for the Fischer-Tropsch reaction were conducted in a fixed bed micro reactor. In general, the nanocatalysts constructed by thermal decomposition of inorganic precursor has premier catalytic performance in comparison with the findings achieved for the reference catalyst prepared by impregnation method. These results due to the synthetic route used for the synthesized catalyst allows it having high BET specific surface area, small particle size, low degree agglomeration and homogeneous dispersion of active phase.

Keywords: Nanocatalyst; Fischer-Tropsch synthesis; Inorganic precursor; Impregnation.

*Corresponding author: Ali@hamoon.usb.ac.ir

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

حذف همزمانی رنگ‌های متیلن بلو و رودامین بی با استفاده از نانوکامپوزیت Ag/CNT/g-C_3N_4 و اندازه‌گیری با روش اسپکتروفوتومتری مشتقی

حمید عباسی اصل[۱]، مهراورنگ قائدی*[۱]، زهره مرادی[۲]، محمد مهدی سبزه میدانی[۳]

۱- گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج
۲- گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج
۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج

چکیده

یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای حذف آلاینده‌های رنگی از محلول‌های آبی، جذب سطحی می‌باشد. یکی از معایب جاذب‌ها، دشوار بودن بازیابی آن‌ها و استفاده مجدد از آن‌ها است. در این پژوهش حذف همزمان رنگ‌های متیلن بلو(MB) و رودامین بی (RhB) توسط نانوکامپوزیت Ag/CNT/g-C_3N_4 مورد آزمایش قرار گرفته است. جهت مشخصه یابی نانوکامپوزیت Ag/CNT/g-C_3N_4 از میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است. نتایج پراش اشعه ایکس حضور همزمان فازهای CNT، Ag و g-C_3N_4 را در ساختار نشان می‌دهد. پس از تعیین پارامترهای تاثیرگذار، به کمک روش CCD آزمایش‌ها طراحی و به دلیل مناسب بوده مدل، بهینه‌سازی متغیرها صورت گرفت. تحت شرایط بهینه، رنگ MB و RhB با غلظت ۱۵ و ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر، در مدت زمان ۸ دقیقه به ترتیب حدودا ۹۱ و ۹۳ درصد حذف شدند. فرآیند جذب از سینتیک مرتبه دوم و ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند. عملکرد بازیابی جاذب در حذف رنگ‌ها نشان داد که جاذب مورد نظر پایداری خوبی دارد.

واژه های کلیدی: *جاذب ، طراحی آزمایش، بهینه سازی، بازیابی، g-C_3N_4*

مقدمه

آلودگی آب‌ها به یکی از موضوعات جهانی تبدیل شده است زیرا باعث تغییرات زیادی در چرخه هیدرولوژیکی می‌شود[۱]. از بین آلاینده‌های مختلف آب‌ها، رنگ‌های نساجی منجر به مشکلات بزرگی برای اکوسیستم‌ها می‌شوند. این موضوع باعث شده که محققان روش‌های مختلفی از قبیل جذب، انعقاد شیمیایی، انعقاد الکتروشیمیایی، فرآیندهای غشایی، روش‌های بیوشیمیایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته را برای حذف این نوع آلاینده‌ها استفاده کنند[۲]. از بین این روش‌ها جذب به دلیل تولید کمتر مواد شیمیایی، سادگی و راحتی فرآیند و ارزان بودن نسبت به سایر روش‌ها بیشترین کاربرد را دارد[۳]. بر این اساس جاذب Ag/CNT/g-C_3N_4 تهیه و خواص فیزیکی و شیمیایی آن ارزیابی شده است. با استفاده از این نانوکامپوزیت، رنگ‌های MB و RhB که بر ساختار DNA و کروموزوم‌ها اثر می‌گذارند و باعث جهش‌های ژنتیکی می‌شوند، حذف شدند [۴]. پارامترهای متعددی همچون دما، pH، مقدار کاتالیزور، زمان جذب و غلظت آلاینده بر راندمان فرآیند جذب موثر است. وجود این عوامل مختلف و متعدد درگیر در فرآیند جذب سطحی باعث افزایش تعداد آزمایشات و در نتیجه صرف هزینه‌های زیاد و زمان طولانی می‌شود. بنابراین برای بررسی میزان اثر این پارامترها بر بازده فرآیند با

* پروفسور مهراورنگ قائدی: m_ghaedi@yu.ac.ir
حمید عباسی اصل

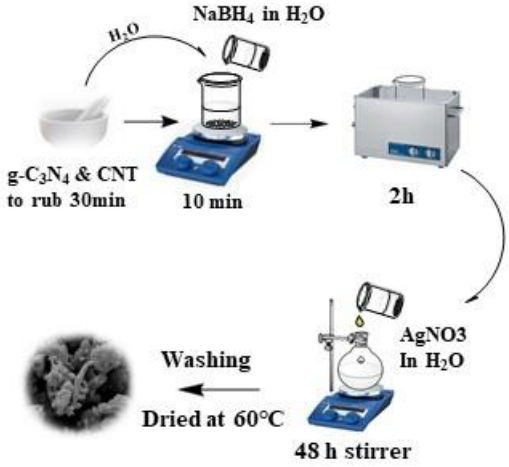
روش پاسخ سطح (RSM) بر اساس طراحی کامپوزیت مرکزی (CCD) طراحی آزمایش بر مبنای اثر متقابل فاکتورهای انتخابی در ۵ سطح، طراحی و آزمایش‌ها در آزمایشگاه انجام شدن و بر اساس نتایج به دست آمده به آنالیز واریانس پرداخته شد. هدف از انجام آزمایش‌ها بهینه کردن متغییرها می‌باشد. همچنین از عوامل مهم فرآیند سینتیک و ایزوترم فرآیند جذب می‌باشند که مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

ابتدا غلظت‌های متفاوتی از رنگ‌ها تهیه و جذب آن‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر بررسیگردید. سپس به محلول‌ها مقداری جاذب اضافه شد و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد . بعد از گذشت زمان‌های مورد نظر با استفاده از دستگاه سانترفیوژ، محلول‌ها صاف و دوباره میزان جذب محلول صاف باقی‌مانده خوانده و سپس از روی اختلاف غلظت دو محلول براساس منحنی کالیبراسون تهیه شده در همان شرایط، میزان درصد حذف محاسبه گردید.

روش تهیه $Ag/CNT/g\text{-}C_3N_4$

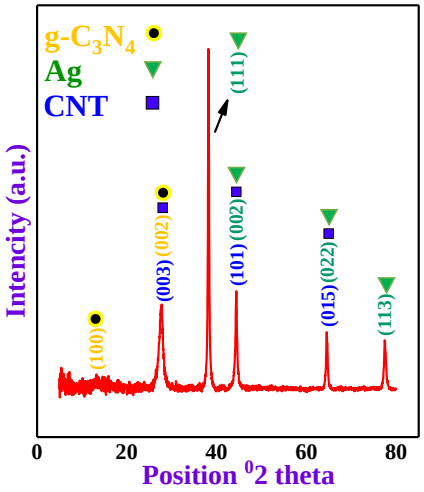
کلیه مواد مصرف شده در این پژوهش از شرکت مرک یا سیگما آلدریچ تهیه شدند. مقداری $g\text{-}C_3N_4$ و CNT را در هاون آسیاب کرده، ودرآب دوبار تقطیر پراکنده گردید و بعد از ۱۰ دقیقه استیرر، مقداری $NaBH_4$ در ۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل و به سوسپانسیون اضافه کرده سپس بعد از ۲ ساعت قرار گرفتن سوسپانسیون در معرض امواج فراصوت، مقداری $AgNO_3$ در ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل و قطره قطره روی استیرر شدید به آن اضافه گردید و در دمای محیط، ۴۸ ساعت استیرر شد. بعد رسوبات حاصل شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.



شکل ۱: روش تهیه نانوکامپوزیت $Ag/CNT/g\text{-}C_3N_4$

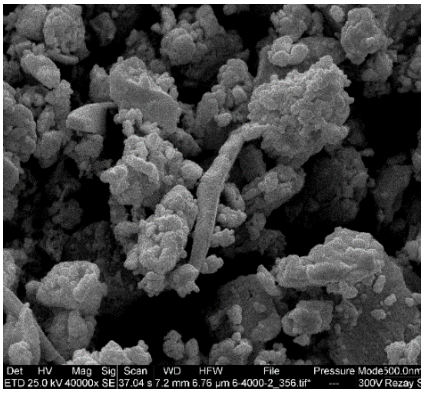
نتایج و بحث

ساختار کریستالی نانوکامپوزیت $Ag/CNT/g\text{-}C_3N_4$ با استفاده از آنالیزXRD (شکل ۲) بررسی گردید. پیک‌های مشاهده شده در 2θ های مشخص شده با الگوهای مرجع مطابقت داشتند.



شکل ۲: آنالیز XRD مربوط به نانوکامپوزیت $Ag/CNT/g\text{-}C_3N_4$

ریخت شناسی نانوکامپوزیت نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) درشکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳: تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوکامپوزیت Ag/CNT/g-C_3N_4

پیک جذبی بیشینه برای رنگ MB در طول موج ۶۶۵ نانومتر، و برای RhB در طول موج ۵۵۴ نانومتر به دست آمد[۳]. برای محاسبه رگرسیون و افزایش دقت و صحت اندازه‌گیری‌ها بعد از فرآیند تخریب، جمع‌پذیری و گزینش‌پذیری برای طیف رنگ‌ها بررسی شد. طیف(سیگنال) این رنگ‌ها جمع‌پذیری خوبی داشته ولی به دلیل گزینش‌پذیری کم RhB (۰/۹۲) در حضور MB از روش اسپکتروفوتومتری مشتقی (که باعث افزایش جداسازی نوارهای طیفی و ظاهر شدن جزئیات بیشتری از طیف‌ها می‌شود) استفاده شد. بر این اساس از طیف‌ها مشتق اول گرفته شد و به منظور رفع مزاحمت برای رنگ RhB، اندازه‌گیری آن در طول موج ۵۰۶ نانومتر انجام گرفت. برای اندازه‌گیری میزان غلظت نمونه‌ها پس از انجام فرآیند حذف، منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های مختلفی از رنگ‌ها رسم گردید. پس از انجام آزمایش‌های اولیه طراحی آزمایش به کمک نرم افزار Design expert بر مبنای طرح مرکب مرکزی انجام و به دلیل مناسب بودن مدل(درجه دو)، بهینه‌سازی متغیرها صورت گرفت. شرایط بهینه برای فرآیند حذف، pH=۹، مقدارجاذب ۰/۰۵ گرم، غلظت رنگ MB و RhB به ترتیب ۱۵ و ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان حذف ۸ دقیقه و حجم محلول ۳۵ میلی‌لیتر با ضریب تابع مطلوبیت برابر ۰/۹۹۴ می‌باشد که در این شرایط بهترین پاسخ سیستم(بیشترین میزان درصد تخریب) توسط نرم‌افزار برای رنگ‌های MB و RhB به ترتیب ۹۴/۸۷ و ۹۸/۷۴ پیش‌بینی شده است. به منظور اعتبار سنجی مدل ریاضی ارائه شده توسط نرم افزار، آزمایش‌های تجربی در شرایط بهینه تکرار شدند. عدم وجود اختلاف چشمگیر بین میزان تخریب پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار و میزان تخریب به دست آمده طی آزمایش‌های تجربی در شرایط بهینه، نشانگر اعتبار و صحت مدل ارائه شده در این مطالعه بود.

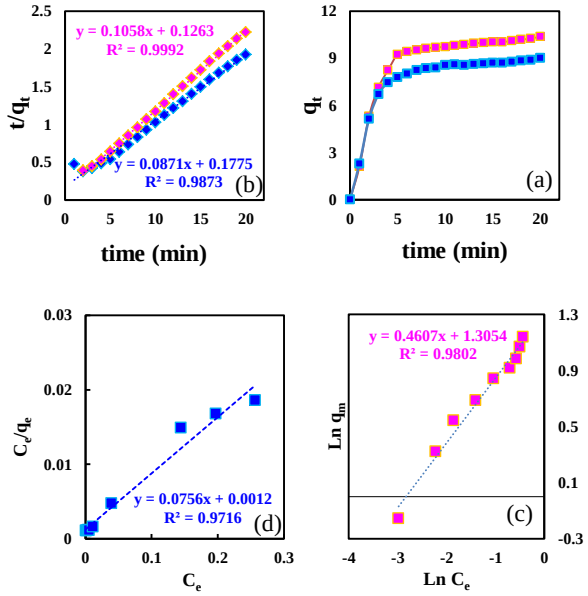
پژوهشگران به دنبال جاذب‌های ارزان با روش تهیه آسان هستند تا در حداقل زمان، به طور کارا با دقت و صحت بالا فرآیند حذف را انجام دهند. برای رسیدن به این منظور انجام آزمایش-های ایزوترمی و سینتیکی حائز اهمیت هستند. بر این اساس آزمایش‌های سینتیکی و ایزوترمی در این تحقیق انجام و نتایج درجدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: پارامترهای به دست آمده از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی

سینتیک	پارامترها	MB	RhB
مرتبه اول	K(mg/g)	۰/۱۹۴۳	۰/۱۹۴۱
	q_e(mg/g)	۵/۳۹۸	۴/۴۵۸
	R^2	۰/۹۱	۰/۹۲
مرتبه دوم	q_e(mg/g)	۱۱/۴۸	۹/۴۵
	k(g/mg.min)	۰/۰۴۳	۰/۰۸۸
	R^2	۰/۹۸	۰/۹۹
نفوذ درون ذره ای	K_{dif}(mg/g.min)	۶/۱۷۹	۳/۸۲۷
الویچ	a(mg/g.min)	۴۹	۰/۵۵۱۲
	B(g/mg)	۱۷/۱۳۹	۰/۱۶۳
ایزوترم			
لانگمویر	q_m(mg/g)	۱۳/۲۲	۱۳/۳۱
	k(L/mg)	۶۲/۷۹	۱۸/۳۳
	R^2	۰/۹۷	۰/۹۲
فرندلیچ	n(L/g)	۲/۳۸	۰/۴۶
	K_f	۳/۹۳	۳/۶۸۹
	R^2	۰/۸۵	۰/۹۸
تمکین	B	۲/۰۷۵	۲/۰۲۱
	K_t	۲۰/۰۱۶	۱۷/۳۳
	R^2	۰/۹۶	۰/۸۸
D-R	B	-۸E-۹	-۹E-۹
	Qm	۱۵/۷۹	۱۱/۳۵
	E	-۷۹۵۰.۷	-۷۴۵۳.۵۶
	R^2	۰/۹۴	۰/۹۷

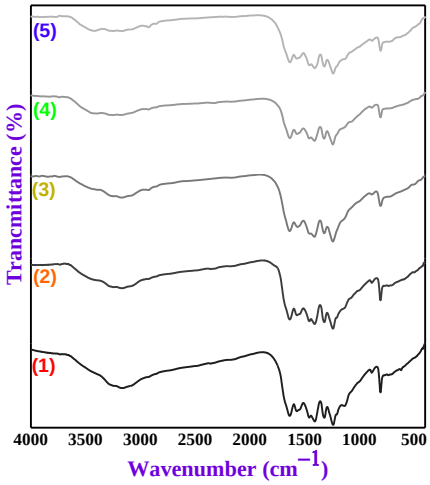
با توجه به ضرایب همبستگی و تطابق داده‌های مدل سینتیکی میتوان نتیجه گرفت که حذف این رنگ‌ها با نانوکامپوزیت مورد نظر از مدل سینتیکی مرتبه دوم تبعیت می‌کند(شکل ۴(b)).

همچنین نتایج ایزوترم‌ها بیان کننده جذب تک لایه MB وچند لایه RhB توسط نانوکامپوزیت بوده که به ترتیب از مدل لانگمویر و فرندلیچ پیروی می کنند.

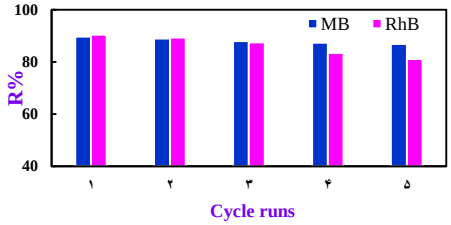


شکل ٤: (a,b) **فرآیند جذب و سینتیک مرتبه دوم** (c) **ایزوترم فرندلیچ** (RhB) **و** (d) **ایزوترم لانگمویر** (MB)

به منظور پایداری و تکرار پذیری جاذب بعد از هر بار فرآیند جذب، جاذب با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شده و با آب و اتانول شسته وخشک و از نمونه IR گرفته و دوباره استفاده می-شد. شکل ۶ فعالیت کاتالیستی و IR نانوکامپوزیت Ag/CNT/g-C_3N_4 در پنج بار بازیابی برای حذف رنگ‌های MB و RhB را نشان می‌دهد.



شکل ٥: FT-IR **نانوکامپوزیت بعد از هر بار بازیابی**



شکل ٦: عملکرد بازیابی جاذب برای جذب رنگ‌های MB و RhB در شرایط بهینه آزمایش

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر حذف همزمان رنگ‌های MB و RhB با استفاده از نانوکامپوزیت Ag/CNT/g-C_3N_4 به کمک روش CCD مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط بهینه مدل اعتبار سنجی شده شامل pH= ۹، مقدارجاذب ۰/۰۵ گرم، غلظت رنگ MB و RhB به ترتیب ۱۵ و ۱۳ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان حذف ۸ دقیقه و حجم محلول ۳۵ میلی‌لیتر با ضریب تابع مطلوبیت برابر ۰/۹۹۴ می‌باشد.که درصد حذف برای رنگ MB و RhB به ترتیب ۹۲/۸۷ و ۹۴/۷۴ می‌باشد. فرآیند جذب از سینتیک مرتبه دوم و ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند. همچنین جاذب تهیه شده پایداری خوبی را نشان می‌دهد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از اساتید عزیز و گران قدر که مرا در انجام این تحقیق یاری نمودندکمال تشکر را دارم.

منابع

[1] Xiong, P., L. Wang, X. Sun, et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **52**(2013): p. 10105-10113.

[2] Gopinathan, R., A. Bhowal, and C. Garlapati, *Journal of Chemical & Engineering Data*. **62**(2016): p. 558-567.

[3] Ahmed, T., W. Noor, O. Faruk, et al. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. IOP Publishing.

[4] Uma, R., K. Ravichandran, S. Sriram, and B. Sakthivel, *Materials Chemistry and Physics*. **201**(2017): p. 147-155.

Simultaneous Removal of MB and RhB Dyes using Ag/CNT/g-C_3N_4 nanocomposite and measuring by derivative spectrophotometric method

Hamid abbasi asl[a], Mehrorang Ghaedi [a]* Zohreh Moradi[b] Mohammad Mehdi Sabzehmeidani[c]

[a] *Department of Analytical Chemistry, Faculty of basic Sciences, Yasouj University, Yasuj*
[b] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of basic Sciences, Yasouj University, Yasuj*
[c] *Chemical Engineering Department, Yasouj University, Yasuj*

Abstract*:*

One of the most useful methods for removing color contaminants from aqueous solutions is adsorption. One of the disadvantages of absorbents is the difficulty of retrieving and reusing them. In this research, simultaneous removal of methylene blue (MB) and rhodamine bromide (RhB) was investigated with Ag / CNT / g-C3N4 nanocomposites. This nanocomposites was characterized by XRD and FE-SEM methods. X-ray diffraction results show the presence of CNT, Ag and g-C3N4 phases in the composite. After determining the effective parameters using the CCD method, the experiments were designed and due to the suitability of the model optimization of the variables performed. Under optimal conditions, MB and RhB at concentration of 15 and 13 mg / L, were eliminated 91 and 93% respectively in about 8 minutes, Th adsorption process follows from the second-order kinetics and Langmuir adsorption isotherm. The absorbent recovery function in removing dyes showed that the adsorbent has a good stability.

Keywords: Absorbent, nanocomposite, Experimental Design, Optimization, Recovery

*Corresponding author: m_ghaedi@yu.ac.ir

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

سنتز کاتالیزوری آزودی کربن آمید

پرویز احمدی اول*[۱]، الهه بهلول بندی[۱]

۱- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دانشگاه تهران

چکیده

عوامل فوم زا ترکیباتی هستند که تحت شرایط خاص به گاز تبدیل می شوند. این خاصیت عوامل فوم زا سبب شده که از آنها در تهیه فوم ها و یا اسفنج های مختلف که ساختار گسترده سلولی دارند و یا دارای نسبت وزن به حجم کمی هستند؛ استفاده شود. مواد فوم زا بخصوص فوم های پلاستیکی کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف دارند. از جمله مواردی که به کار می روند شامل عایق های حرارتی، زیره های کفش ها و ... می باشد. آزودی کربن آمید یکی از این مواد فوم زای شناخته شده است. این ماده آلی در دمای بین ۱۶۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد تبدیل به گاز می شود. درصد زیادی از گازهایی که تولید می کند نیتروژن است. در این پژوهش آزودی کربن آمید در حضور اکسنده هیدروژن پراکسید و پتاسیم برماید به عنوان کاتالیزور تهیه شد. بدون حضور کاتالیزور بازده واکنش صفر بوده و هیچ محصولی بدست نیامد.

واژه های کلیدی: ماده کف زا، آزودی کربن آمید، فوم.

مقدمه

آزودی کربن آمید(ADCA) یک پودر زرد رنگ است و به طور گسترده ای در صنعت به عنوان عامل پف‌زا در تولید انواع محصولات مختلف به کار برده می‌شود. ADCA برای اولین بار در سال ۱۸۹۲ ساخته شد و در دهه ۱۹۳۰ به عنوان یک عامل فوم دهنده در تولید PVC به دنیا معرفی شد [۱].

استفاده از ADCA در طول دهه ۱۹۷۰ با افزایش تولید پلاستیک و محصولات لاستیکی، به طور چشمگیری افزایش یافت. این ماده براساس دستورالعمل اتحادیه اروپا دیگر در اروپا تولید نمی شود بلکه در حال حاضر به طور عمده از آسیا وارد می‌شود؛ حجم این واردات حدودا ۲۰۰۰۰۰ تن در سال تخمین زده شده است [۲].

* نویسنده مسئول: pchemco@gmail.com

در عوامل پف‌زای شیمیایی، ویژگی مهم دمای تجزیه این مواد و مقدار گاز حاصل از تجزیه است. عوامل پف‌زا قبل از آزاد کردن گاز به طور یکنواخت در پلیمر پراکنده می‌شوند. اگر دمای تجزیه عامل پف‌زا بسیار نزدیک به دمای فرایند پلیمر باشد، آزاد شدن زودرس گاز منجر به انبساط پیش از موعد پلیمر خواهد شد. از سوی دیگر بیشتر بودن دمای تجزیه عامل انبساط، آزاد شدن گاز به مقدار کافی را با اشکال مواجه می‌کند [۳]. آزودی کربن آمید بیشترین بازده گاز را در بین تمام عوامل پف‌زا دارد (۲۳۰ ml/g در دمای ^{0}C ۱۲۰) [۴]. گازهای حاصل از تجزیه ADCA، گاز نیتروژن ۶۵٪، کربن مونوکسید ۲۴٪، کربن دی اکسید ۵٪ و آمونیاک ۵٪ می‌باشد. از طرفی دمایی که ADCA تجزیه می‌شود خیلی بالاست (^{0}C ۲۳۰). این دما خیلی از دمای مورد نیاز برای ساخت پلیمرهای معمولی (مانند P-PVC, U-PVC, EVA, PLA) بالاتر است. با استفاده از افزودنی هایی (مانند روی استئارات، اکسید روی، نفتالین، اوره و بنزوات) محدوده دمای تجزیه ای می‌تواند به کمتر از ^{0}C ۴۰ کاهش یابد[۵].

متوسط سایز ذرات ADCA بین ۲تا ۲۰ میکرومتر می‌باشد. ذرات ریزتر در دمای پایین تری نسبت به ذرات بزرگتر تجزیه می‌شوند. اندازه ذرات تاثیر زیادی بر روی ساختار ماده تولیدی در مواردی که فشار پایین است می‌گذارد؛ این درحالیست که در فرایندهایی که فشار زیاد است از قبیل قالب گیری تزریقی و یا اکستروژن اثر اندازه ذرات کمتر اهمیت دارد. اثر فعال کننده ها نیز به اندازه ذرات ADCA بستگی دارد؛ ذرات ریز راحت تر ذرات درشت فعال می‌شوند.

روشی که برای تهیه ADCA وجود دارد اکسیداسیون هیدرازین دی کربن آمید در حضور یک اکسنده می‌باشد. با مخلوط کردن هیدرازین سولفات و اوره، هیدرازین دی کربن آمید تهیه می‌شود و در ادامه با افزودن اکسنده می‌توان ADCA را تهیه کرد [۶].

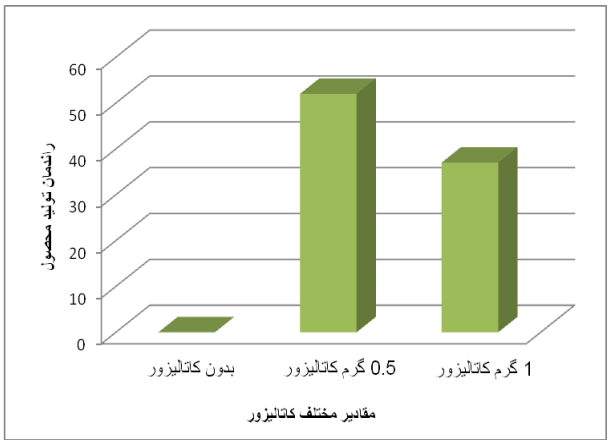
در این پژوهش از آب اکسیژنه به عنوان اکسنده اسفاده شده و نیز تاثیر مقدار کاتالیزور پتاسیم برماید بر میزان بازده محصول مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

تهیه آزودی کربن آمید: در مرحله اول، مخلوطی از ۲۰۰ قسمت وزنی از هیدرازین سولفات، ۲۷۰ قسمت وزنی از اوره و ۳۰۰ قسمت وزنی از آب در بالن دو دهانه را تحت رفلاکس حرارت دهید. بعد از دو ساعت جوشاندن، pH باید تا ۴ باشد با افزودن ۶۳ قسمت وزنی از اسید سولفوریک غلیظ به صورت قطره قطره ای، pH را بین ۲ تا ۲/۵ نگهدارید. افزایش اسید باید در مدت زمان ۴۵ دقیقه انجام شود و پس از افزودن تمام اسید، اجازه دهید مخلوط به مدت ۱۵دقیقه دیگر بجوشد. مخلوط واکنش بعد از سرد شدن باید صاف شود و رسوبات با آب شسته شود (دو بار). در مرحله دوم با افزودن ۱۵۰ گرم از هیدرازین دی کربن آمید در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب سوسپانسیونی تشکیل دهید، اسید هیدروکلریک ۴ مولار افزوده شود، پتاسیم برماید به عنوان کاتالیزور افزوده شود، تا دمای ۵۰ درجه گرما داده و هم زده شود. در ادامه ۱۸۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده افزوده تا معرف کف کننده ADCA تشکیل شود.

نتایج و بحث

بررسی تاثیر مقدار کاتالیزور: همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، بدون افزودن کاتالیزور محصولی تشکیل نمی شود. با افزودن ۰/۵ گرم کاتالیزور ۵۲٪ بازده محصول خواهیم داشت در حالی که با افزایش کاتالیزور بازده تولید آزودی کربن آمید کاهش می‌یابد.



شکل ۱. بررسی تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در بازده تولید ADCA

نتیجه‌گیری

از آنجایی که هیدرازین ماده ای گران قیمت می‌باشد تلاش های زیادی صورت گرفته تا بازده تولید آزودی کربن آمید را افزایش دهند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد افزودن مقدار مناسبی پتاسیم برماید به عنوان کاتالیزور می‌تواند تاثیر خوبی در افزایش بازده تولید ADCA داشته باشد.

تقدیر و تشکر

پژوهشگران از سازمان جهاد دانشگاهی تهران به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع

[1] Stehr. J., Chemical blowing agents in the rubber industry. past – present – and future?, *International Polymer Science and Technology*, **2016,** 43: 1-9

[2] Arts, J.; Kimber, I., Azodicarbonamide (ADCA): A reconsideration of classification as a respiratory, sensitiser *Regul. Toxicol. Pharm*. **2017**, 89: 268-278

[۳] *خلخالی زاویه، طلعت؛ حسین خانلی، همایون؛ سرابی، فرح. طراحی حدیده تولید اسفنج پلی اتیلن به روش اکستروژن با عامل پف‌زای آزودی کربن آمید، مجله علمی – پژوهشی علوم و تکنولوژی پلیمر*، **۱۳۸٦**، (۱) ۲۰: ۳ تا ۹.

[4] Prasad, A.; Shanker, M., Quantitative analysis of azodicarbonamide, a chemical-blowing agent for foamed plastics by differential scanning calorimeter, *Cell.Polym.* **1999,** 18: 35-51

[5] Kmetty, Á.; Litauszki, K.; Réti, D., Characterization of different chemical blowing agents and their applicability to produce poly(lactic acid) foams by extrusion, *Appl. Sci*. **2018**, 8: 1-17

[6] Qi, M.; Guo, R.; Su, M.; Cheng, X.; Zhang, L.: The discussion on synthesis process of biurea by hydrochloric acid, *Appl. Mech. Mater.* **2014**, 448: 464-467

Catalytic synthesis of Azodicarbonamide

Parviz Ahmadi Avval[a,]*, Elaheh Bohloulbandi[b]

ACECR - Applied Chemistry Research Group, Faculty of Chemistry, Tehran University,

Abstract*:*

Blowing agents are chemical compounds which under certain conditions evolve into a gaseous phase. This property of blowing agents is utilized in the manufacture of various foams and sponges which are characterized by their extensive cellular structure and low ratio of weight to volume. Foam materials, especially plastic foams, have wide application, including such familiar uses as thermal insulation, life jackets, seat cushions, and package fillers. Azodicarbonamide is a well-known blowing agent. It is an organic compound which at between about l60- 200 ˚C evolves into a gas, the principal constituent of which is nitrogen. Modified azodicarbonamides suitable for use as a blowing agent for high molecular substances having low softening points are prepared by oxidizing hydrazodicarbonamide in aqueous suspension by means of hydrogen peroxide in the presence of a bromine compound.

Keywords: Azodicarbonamide; Blowing agents; foam; catalytic oxidation.

*Corresponding author: pchemco@gmail.com

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

بررسی کارایی نانوذرات اکسیدآهن برپایه‌ی کلاژن در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول های آبی

احسان روفه گری نژاد[*۱]، آرزو نجائی [۲]

۱- گروه مهندسی شیمی ، دانشکده مهندسی شیمی ، دانشگاه صنعتی ارومیه ، ارومیه ، ایران
۲- گروه محیط زیست ، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز ، ایران

چکیده

تتراسایکلین‌ها یکی از شایع‌ترین گروه آنتی‌بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان می‌باشند که ورود آن‌ها به محیط از طرق مختلف از قبیل فاضلاب صنایع داروسازی، بیمارستان‌ها و مواد دفعی انسان و حیوانات منجر به آلودگی منابع آب می‌شود. هدف از مطالعه حاضر، تهیه ترکیب کلاژن-نانوذرات اکسیدآهن (Fe_3O_4)، یک پلیمر طبیعی زیست تجزیه‌پذیر و غیرسمّی به‌عنوان جاذب نانومغناطیسی و برای حذف تتراسایکلین از محلول‌های آبی است. مشخصات جاذب توسط تکنیک‌های تخصصی اسپکتروفوتومتری تبدیل فوریه مادون قرمز(FTIR) ، اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اسپکتروسکوپی تفرق اشعه ایکس (XRD) تعیین گردید. پارامترهایی از قبیل مقدار جاذب (۵ – ۰/۰۰۵ گرم) و pH اولیه محلول (۳-۱۳) بر روی کارایی حذف تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که جاذب مورد استفاده، کارایی بالا یی در جذب تتراسایکلین از محلول‌های آبی دارد. نانوذرات تولید شده، تقریبا کروی شکل و اندازه متوسط آن‌ها ۴۳ نانومتر بود. برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین، بیشترین بازده حذف در pH معادل ۱۳ و جاذب ۱/۲۵ گرم مشاهده شد. به‌طورکلی نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که نانو ذرات اکسیدآهن برپایه‌ی کلاژن به‌عنوان یک جاذب بسیار مؤثر برای تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد.

واژه های کلیدی: *آنتی بیوتیک، تتراسایکلین، کلاژن، محلول‌آبی، نانوذرات اکسیدآهن.*

مقدمه

کلاژن، فراوان‌ترین پلیمر پروتئین حیوانی بوده و نزدیک به ۳۰٪ از کل پروتئین موجود در بدن حیوان را تشکیل می‌دهد. کلاژن، پروتئین الیافی غیر حل‌شونده اصلی در محیط خارج از سلول‌های مختلف و در بافت‌های پیوندی گونه های مختلف موجودات است. به طور معمول، کلاژن دارای بازه کاربرد وسیعی در لوازم آرایشی، زیست‌پزشکی، داروسازی، چرم‌سازی و صنایع غذایی است [۱-۳].

تتراسایکلین‌ها (TCs) به طور گسترده در درمان عفونت های پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این آنتی‌بیوتیک‌ها غالبا پس از رهاسازی از مراکز تصفیه فاضلاب وارد آب‌های سطحی شده و به دلیل سمی بودن، سبب نگرانی-های زیست محیطی می‌شوند. پیش‌بینی دقیق اینکه چه مقدار از این آنتی‌بیوتیک‌ها دفع خواهند شد، دشوار است. مقدار مواد آنتی‌بیوتیکی دفع شده با توجه به ترکیب، نوع مصرف کننده و نوع استفاده، متغیر است. پیشنهاد شده است که احتمالا تا ۹۰٪ آنتی‌بیوتیک‌های مصرف شده از طریق ادرار و مدفوع دفع می-شوند [۴و۵]. متوسط جهانی مصرف سالانه آنتی‌بیوتیک‌ها تقریبا ۲۰۰.۰۰۰ تن است. در حال حاظر، آنتی‌بیوتیک‌هایی که به طور معمول استفاده می‌شوند عبارتند از: سولفونامیدها،

* نویسنده مسئول e.roofegari@gmail.com

فلوروکینولون‌ها، ماکرولیدها و داروهای آنتی‌بیوتیکی، که در بین آنها، داروهای آنتی‌بیوتیکی شایع‌ترین ضد میکروب شناسایی شده در آب هستند. در فرآیند متابولیسم بیولوژیکی، بخش عمده‌ای از این داروهای آنتی‌بیوتیکی به طور مستقیم از طریق ادرار و مدفوع از بدن خارج و در نهایت وارد آب می-شوند. این حالت موجب آسیب به اکوسیستم آبی و تحریک تولید ژن‌های مقاوم در محیط و در نتیجه آلودگی مداوم می‌شود [۶-۱۱]. در سال های اخیر، روش های متعددی از جمله خاک کائولینت ، دانه های کیتوزان ، اکسید رافن، اکسید آلومینیوم ، ژئوتیت و کوارتز پوشش داده شده با اکسید آهن ، برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. در این مقاله، سنتز ، خصوصیات و کاربرد کلاژن بارگذاری شده با نانوذرات اکسید آهن در حذف آنتی-بیوتیک تتراسایکلین از فاضلاب بررسی شده است.

بخش تجربی

روش استخراج کلاژن

کلاژن از پوست گاو استخراج شد.پوست خام گاو از شرکت چرمسازی صدرا تبریز خریداری و فرآیند معمول دباغی به منظور شستشو، آهک دهی، لش زدایی، موگیری و آهک‌گیری بر روی پوست خام انجام شد.

خیساندن و شستشو: پوست به مدت ۴۸ ساعت در آب خیسانده شد که از خون و آلودگی پاک و پروتئین های محلول در آب (کروی) از پوست جدا شوند. همچنین دراین روش مواد شیمیایی به کار رفته ، به منظور نگهداری و گندزدایی پوست از آن جدا می شوند. آهک دهی: عمل آهک دهی برای سست کردن ریشه مو- بالا بردن pH و از بین بردن یا کمک به از بین بردن پروتئین های زاید و چربی های موجود در پوست استفاده می‌شود. آهک آب دیده هر چند که انحلال پذیری کمی در آب دارد می تواند pH محلول را تا ۱۲/۵ افزایش دهد. این محیط بدون اینکه به کلاژن پوست آسیبی وارد کند موجب شکسته شدن مولکولهای کراتینی مو و حل شدن آنها شده و ریشه مو را به حد مطلوبی سست می کند. لش زدایی: لش گیری برای حذف تمامی بافت های غیر ضروری پوست که در سطح درونی و بدون موی پوست تجمع یافته به کار می‌رود و باعث می شود مواد شیمیایی که در مرحله بعدی به پوست داده می شود به طور یکنواخت و به خوبی داخل پوست نفوذ کنند. موگیری: برای مو گیری پوست روش مو زدایی همراه با تجزیه ساختار مو به کار گرفته می شود که در این روش محلول سولفید سدیم و آب در غلظت مناسب جهت موزدایی به کار می‌روند. آهگ گیری: به منظور حذف آهک اضافی و تنظیم pH از محلول آمونیوم سولفات ۱٪ به نسبت پوست استفاده می شود و پوست به مدت ۲ساعت در محلول آمونیوم سولفات نگهداری می شود(جهت از بین بردن مواد زاید و سولفید سدیم جذب شده ، پوست قبل از آهک گیری به مدت ۲ساعت در آب خیسانده شد).بعد از اینکه نتیجه کار با استفاده از محلول شناساگر فنل فتالئین مشخص شد پوست به مدت ۲ ساعت در اسید فرمیک خیسانده شد.به منظور آهک زدایی و شستشوی کامل، پوست به ترتیب در محلول استون ۳۵٪ ، استون ۷۰٪ و متانول خیسانده شد و هر کدام از مراحل به مدت ۳-۲ ساعت و ۵ بار تکرار شد و نهایتاً پوست خشک و آسیاب شد [۱۳].



شکل ۱- پوست خشک شده قبل از آسیاب

سنتز کلاژن بارگذاری شده با نانو ذرات اکسید آهن

نانو ذرات اکسید آهن در آب مقطر دوبار تقطیر حل وسپس به مدت پانزده دقیقه در دستگاه سونیکاتور قرار داده شد تا نانو ذرات اکسید آهن در آب مقطر حل شوند. مقدار ۱ گرم کلاژن

با ۲۰ میلی لیتر آب مخلوط شد و با ۰/۵ گرم نانوذره (۵میلی لیتر محلول ۰/۱ گرم بر میلی لیتر) برای ۲ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی بهم خورد. مخلوط حاصل فیلتر شد تا نانوترکیب از حلال جدا گردد، سپس خشک شده و نگه داری شد.

تعیین خصوصیات نانوذرات اکسید آهن برپایه کلاژن

به منظور تعیین گروه های عاملی و تشکیل پیوندهای شیمیایی نانو ذرات از دستگاه طیف سنج مادون قرمز Thermo Nicolet FTIR - USA (4000-400 cm^{-1}) استفاده شد. ریخت شناسی سطح با یک میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. میکروگراف های اسکن الکترونی روبشی(SEM) نمونه ها با میکروسکوپ اسکن الکترونی روبشی (EM3200, KYKY) در ولتاژ ۲۵ kV بدست آمد. بلورینگی نمونه ها در حالت پودر توسط روش تفرق اشعه ایکس (X-ray Diffraction) با تیوپ کبالت در kV ولتاژ۴۰ و ۳۰mA در ناحیه 2θ از ۱۰ تا ۸۰ مطالعه شد.

آزمایشات جذب

ابتدا مقدار ۱ گرم از پودر تتراسایکلین برای تهیه محلول استوک ۱۰۰۰میلی گرم بر لیتر به آب مقطر اضافه شد و سپس برای رسم منحنی کالیبراسیون، محلول مذکور رقیق شده و محلول های استاندارد با غلظت های ۲۰۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید. کلیه آزمایشات جذب در محیط بسته و در داخل ارلن های با حجم ۱۰۰ میلی لیتر حاوی ۵۰ میلی لیتر از غلظت های مشخصی از تتراسایکلین و جاذب در pH و زمان های تماس مختلف انجام شد. نمونه ها سپس در داخل شیکر (همزن) با دور ۱۵۰ rpm به منظور اختلاط مناسب جاذب و ماده جذب شونده، قرار داده شدند و پس از زمان مشخصی، جاذب به روش مغناطیسی از طریق تماس آهنربا، از محلول جدا و محلول از فیلتر سرسرنگی عبور داه شد و غلظت های باقی مانده آنتی بیوتیک با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۶۱ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت. pH محلول ها، نیز با استفاده از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار تنظیم گردید. داده های حاصل از ترسیم منحنی های کالیبراسیون تتراسایکلین در محدوده غلظت mg/L ۱۰-۲۰۰ در ماتریس آب نشان دهنده ی خطی بودن روش اندازه گیری بود و مقدار ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۴۶۶ به دست آمد. هر مرحله آزمایش سه بار تکرارشد و میانگین آن ها به صورت نتایج نهایی ارایه گردید. در این مطالعه، تأثیر پارامترهای مورد بررسی در جذب تتراسایکلین توسط نانوذرات اکسیدآهن برپایه کلاژن به ترتیب زیر بود: ۱- مطالعه اثر مقدار جاذب ۲- مطالعه اثر pH . برای محاسبه بازده جذب نانوذرات اکسیدآهن برپایه کلاژن از رابطه ی (۱) استفاده شد [۱۴].

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

که در آن R بازده جذب، C_0 غلظت اولیه تتراسایکلین در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر و C_e غلظت ثانویه تتراسایکلین در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشد.

اثر مقدار جاذب

به منظور تعیین مقدار جاذب مناسب،آزمایشات Batch در۱±۲۵ درجه سانتی گراد توسط همزن در ۱۵۰rpmبا مقادیر مختلف جاذب g(۵-۰/۰۰۵) در تماس با ۵۰ میلی لیتر از محلول تتراسایکلین آماده شده سنتزی (۲۵ میلی گرم بر لیتر) انجام شد. pH محلول جذب شونده در شروع آزمایش روی ۷ تنظیم شد. پس از ۱۲۰ دقیقه نمونه ها از روی همزن برداشته شدند و نانو جاذب توسط آهنربا جداسازی ونمونه ها از فیلترهای سرسرنگی عبور داده شدند. درصد حذف تتراسایکلین از محلول آب بعد از ۱۲۰ دقیقه با دوزهای متفاوت جاذب ازطریق تفاوت در جذب در ۲۶۱nm با اسپکتروفتومتر(UV-Visible) تعیین شد.

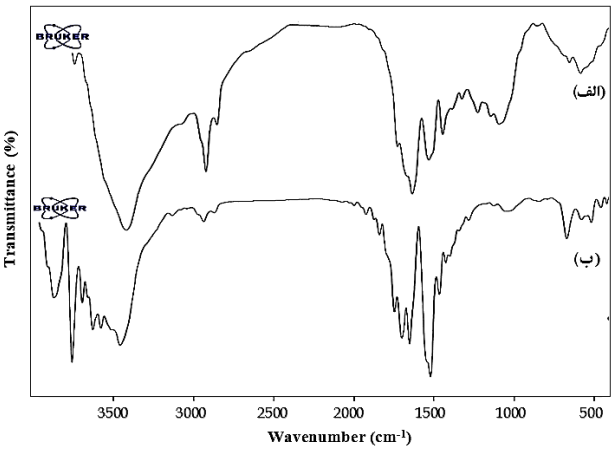
اثر pH بر جذب

به منظور بررسی اثر pH روی بازده جذب تتراسایکلین توسط نانوذرات اکسیدآهن برپایه کلاژن، ظرف های نمونه کاملاً تمیز و باآب مقطر شستشو داده شدند. مقدار ۵۰ml از محلول حاوی ۲۵mg/l تتراسایکلین در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با مقادیر pH= ۳-۱۳ با استفاده از محلول های NaOH و HCL ۰/۱ مولار تنظیم شد و جاذب در مقدار ۱/۲۵ گرم به ظرف های نمونه اضافه گردید. محتویات ظروف نمونه به مدت ۱۲۰ دقیقه در همزن با دور ۱۵۰rpm هم زده شدند. در پایان نانوذرات اکسیدآهن برپایه کلاژن با استفاده از آهن ربا جداسازی و نمونه ها از فیلتر سر سرنگی عبور داده شدند و غلظت باقی مانده تتراسایکلین توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد.

نتایج و بحث

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز(FTIR)

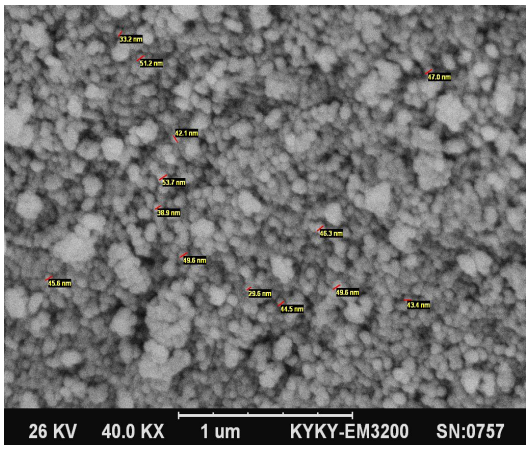
شکل ۲-الف، طیف مربوط به کلاژن و شکل ۲-ب، طیف مربوط به ترکیب کلاژن- نانواکسید آهن را نشان می دهد. در ساختار کلاژن وجود پیوند آمیدی به راحتی در طیف IR قابل تشخیص می باشد. باند آمید(I) در ناحیه $1640-1660 cm^{-1}$ قابل مشاهده است که مربوط به فرکانس ارتعاش پیوند کربونیل آمید C=O است. آمید(II) ناشی از فرکانس ارتعاش پیوند N-H است که در ناحیه $3300-3450 cm^{-1}$ قابل مشاهده است. سیگنال‌های منطقه جذبی $1200-1400 cm^{-1}$ عمدتاً مربوط به آمید (III) ناشی از ارتعاش C-N و N-H در صفحه متصل به اتصالات آمیدی است. ارتعاش کششی C-N پرولین حلقوی می تواند همچنین مربوط به جذب در $1457 cm^{-1}$ باشد. جذب دیده شده در $1338 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش حرکتی CH_2- پرولین زنجیر جانبی است. در $3420 cm^{-1}$ به دلیل ازدیاد پیوند های آمیدی پیک مربوطه پهن شده است. فرکانس ارتعاش پیوند Fe-O نیز در ناحیه $671 cm^{-1}$ قابل مشاهده است. نتایج نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسیدآهن برپایه کلاژن می باشد.



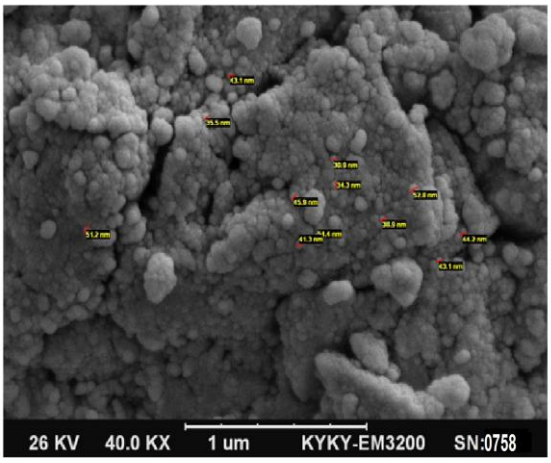
شکل ۲- نمودار طیف FTIR نمونه (الف) کلاژن ، (ب) نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با کلاژن

تصویر میکروسکوپ اسکن الکترونی روبشی(SEM)

میکروسکوپ اسکن الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی ریخت شناسی سطح نانو ذرات اکسید آهن و نانو ترکیب اکسید آهن- کلاژن استفاده شد. عکس های گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۴۰ هزار برابر در شکل‌های ۳و۴ نشان داده شده است. نانوذرات با اندازه متوسط حدود ۴۳ نانومتر مشاهده می شوند (شکل۳). مطالعات SEM حاکی از سطح کروی متخلخل کلاژن- نانواکسید است که نشان از تشکیل نانوبیوترکیب کلاژن- نانو اکسید آهن دارد (شکل۴)، هرچندکه برخی از انباشتگی ها هم در نانوذرات (احتمالاً به دلیل حضور عامل پوششی) دیده شد و سطح تا حدودی ناصاف بود. باید توجه شود که ذرات بطور غیر یکنواخت در ماتریس کلاژن پخش شده اند.



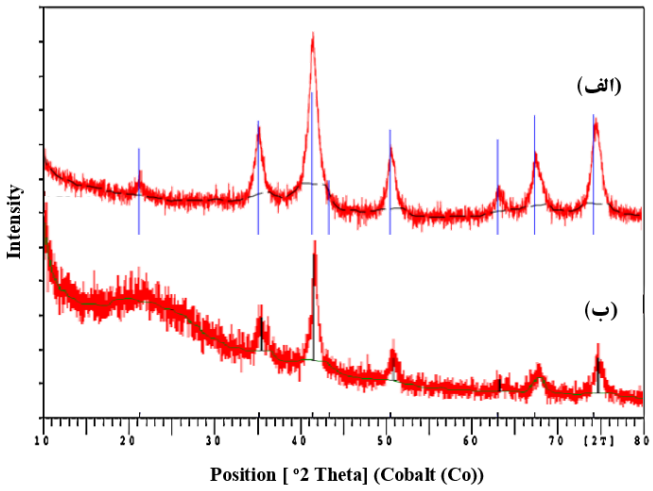
شکل ۳- تصویر SEM نانو ذرات اکسید آهن



شکل ٤- تصویر SEM ترکیب کلاژن- نانو ذرات اکسید آهن

آنالیز طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)

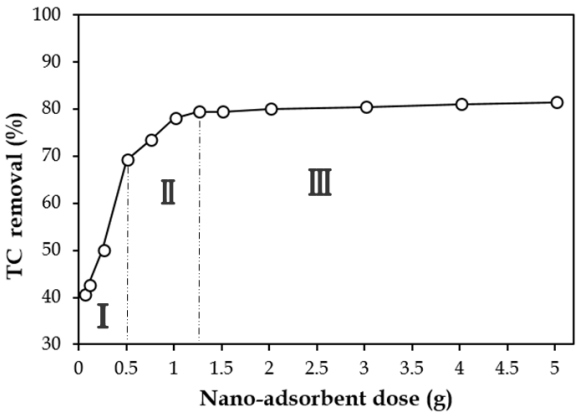
شکل ۵-الف، طیف XRD نانو ذرات اکسید آهن را نشان می دهد.طیف پراش اشعه ایکس مبین حضور Fe_3O_4 در نمونه است، و همچنین با الگوی پراش X یک نمونه مرجع مقایسه شد. شکل۵-ب، طیف XRD نانو ذرات تثبیت شده با کلاژن را نشان می دهد.مقایسه الگوی پراش اشعه X برای نانو ذرات اکسید آهن با نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با کلاژن شبیه نانو ذرات اکسید آهن است. به بیان دیگر ساختار بلور نانو ذرات Fe_3O_4 پس از قرار گرفتن پوشش کلاژن حول آن دستخوش تغییر نشده است.



شکل۵- نمودار پراش اشعه x برای (الف) نانوذرات اکسیدآهن ،(ب) نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با کلاژن

تعیین تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب تتراسایکلین با استفاده از نانوذرات اکسیدآهن برپایه کلاژن

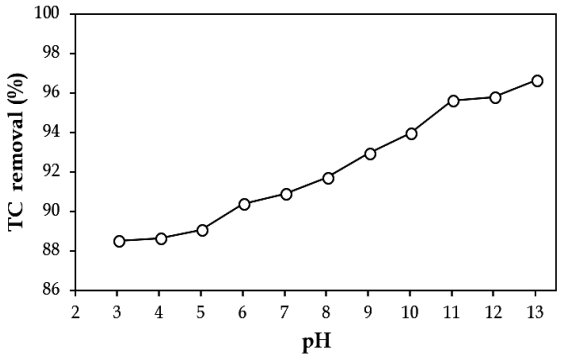
مقدار جاذب ، پارامتری مهم در تعیین بازده جذب می باشد. شکل۶ ، بازده جذب تتراسایکلین را با تغییر در میزان جاذب نشان می دهد. با افزایش میزان جاذب تغییرات ۳ فازی در بازده جذب مشاهده شد به‌نحوی که در فاز اول بازده جذب با افزایش میزان جاذب به شکل خطی و با سرعت زیادی افزایش یافت به‌طوری که با مصرف جاذب به میزان ۰/۰۰۵گرم تا ۰/۵ گرم ، بازده جذب از ۴۰/۵ تا ۶۹/۲ درصد افزایش یافت. درفاز دوم بازده جذب با افزایش میزان جاذب با شیب کمتری نسبت به فاز اول رشد کرد. بیشترین بازده جذب ۷۹/۵ درصد بود که در حضور ۱/۲۵ گرم از جاذب حاصل شد. با افزایش میزان جاذب از ۱/۲۵ تا ۵ گرم تغییر چندانی در بازده جذب مشاهده نگردید (فازIII). بنابراین جرم ۱/۲۵ گرم به عنوان جرم بهینه جاذب برای جذب تتراسایکلین انتخاب گردید.



شکل٦-تغییرات بازده حذف تتراسایکلین برحسب مقدارنانوجاذب (گرم)

تأثیر pH محلول بر جذب تتراسایکلین به نانوذرات اکسیدآهن برپایه کلاژن

در شکل۷، نتایج تأثیرpH محلول نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، حداقل بازده جذب در غلظت ۲۵mg/l برابر ۸۸/۵۱ درصد و در pH برابر ۳ اتفاق افتاده است. با افزایش pH، بازده جذب تتراسایکلین افزایش یافت، به طوری که در pH برابر با ۱۳، بازده جذب به حداکثر ۹۶/۶۱ درصد رسید. براساس نتایج به‌دست آمده، حداکثر جذب می‌تواند در محیط قلیایی قوی حاصل شود.



شکل۷-تغییرات بازده حذف تتراسایکلین برحسب میزان pH

نتیجه‌گیری

در این مطالعه کلاژن بارگذاری شده با نانوذرات اکسیدآهن(Fe_3O_4) سنتز شده و جهت حذف تتراسایکلین مورد استفاده قرار گرفت. تصاویر SEM نشان داد میانگین اندازه نانوذرات، ۴۳ نانومتر و به شکل کروی است. طیف های مادون قرمز نیز وجود باندهای جذبی فعال را نشان داد. به طور کلی نتایج بیانگر این است که با افزایش میزان جاذب، بازده حذف تتراسایکلین افزایش می یابد، همچنین جذب تتراسایکلین با استفاده از نانوذرات اکسید آهن-کلاژن تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد، به طوری که بیشترین میزان حذف تتراسایکلین در pH برابر ۱۳ اتفاق افتاد. در پایان طبق نتایج به دست آمده، نانوذرات اکسیدآهن-کلاژن می تواند به عنوان یک جاذب کارآمد جهت تصفیه فاضلاب استفاده گردد.

منابع

[1] Sujithra, S.; Kiruthiga, N.; Prabhu MJ.; Kumeresan, R., Isolation and determination of type I collagen from Tilapia (Oreochromis niloticus) waste. *International Journal of Engineering and Technology*. **2013**, 5(3): 2181–2185

[2] Lee, K.J.; Park, H.Y.; Kim, Y.K.; Park, J.I.; Yoon, H.D., Biochemical characterization of collagen from the starfish Asterias amurensis. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*. **2009**, 52(3): 221–226

[3] Ho, H.O.; Lin, L.H.; Sheu, M.T., Characterization of collagen isolation and application of collagen gel as a drug carrier. *Journal of controlled release*. **1997**, 44: 103–112

[4] Choi, K.J.; Kim, S.G.; Kim, S.H., Removal of tetracycline and sulfonamide classes of antibiotic compound by powdered activated carbon. *Environmental Technology*. **2008**, 29(3): 333–342

[5] Figueroa, R.A.; Leonard, A.; MacKay, A.A., Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays. *Environmental science & technology*. **2004**, 38(2): 476–483

[6] Jung, C.; Son, A.; Her, N.; Zoh, K.D.; Cho, J.; Yoon, Y., Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2015**, 27: 1–11

[7] Yu, F.; Li, Y.; Han, S.; Ma, J., Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*. **2016**, 153: 365–385

[8] Rattanachueskul, N.; Saning, A.; Kaowphong, S.; Chumha, N.; Chuenchom, L., Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. *Bioresource technology*. **2017**, 226: 164–172

[9] Kümmerer, K., Antibiotics in the aquatic environment–a review–part II. *Chemosphere*. **2009**, 75(4): 435–441

[10] Zhang, Q.Q.; Ying, G.G.; Pan, C.G.; Liu, Y.S.; Zhao, J.L., Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. *Environmental science & technology*. **2015**, 49(11): 6772–6782

[11] Homem, V.; Santos, L., Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices–a review. *Journal of environmental management.* **2011**, 92(10): 2304–2347

[۱۲] نوری سپهر، محمد ؛ محبی، سمیرا ؛ عبداللهی واحد، شیوا ؛ ضرابی، منصور. بررسی کارایی لیکای خام در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های سنتیتیک، مجله مهندسی بهداشت محیط. **۱۳۹۳**، (٤) ۱ : ۳۰۱ تا ۳۱۱.

[۱۳] ملاردی، محمدرضا ؛ کارگربهبهانی، فرحناز. شیمی و تکنولوژی چرم ، انتشارات مبتکران، تهران، **۱۳۸۱**، ص ۲۳۱ تا ۲۴۰.

[14] Roufegari-Nejhad, Ehsan.; Sirousazar, Mohammad.; Abbasi-Chiyaneh, Vahid.; Kheiri, Farshad., Removal of methylene blue by poly (vinyl alcohol)/MMT nanocomposite hydrogel from aqueous solutions: kinetic study. *The 10th International Chemical Engineering Congress & Exhibition.*

Survey on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions by Iron oxide nanoparticles-loaded collagen

Ehsan Roufegari-Nejhad[a]*, Arezoo Nejaei[b]

[a] *Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran*

[b] *Department of Environment, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran*

Abstract:

Tetracyclines are one of the most commonly used antibiotics in terms of production and consumption throughout the world and their entry into the environment leads to contamination of water resources in various ways, such as wastewater from pharmaceutical industries, hospitals and humans and animal waste. The purpose of the present study was to prepare a mixture of iron-oxide collagen-nanoparticles (Fe_3O_4), a natural biodegradable and non-toxic polymer as a nanoparticle absorbent, and to remove tetracycline from aqueous solutions. The collagen-iron oxide nanoparticles were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) methods. Various parameters such as initial adsorbent mass (0.005–5 g) and initial solution pH (3–13) were investigated. The results of present work showed the high removal efficiency of the adsorbent for adsorption of Tetracycline from aqueous solution. Higher removal efficiency was observed for Tetracycline at pH=13 and 1.25 g of adsorbent dose. This study showed that the collagen-iron oxide nanoparticles could be used as a highly efficient and promising adsorbent in water and wastewater treatment systems.

Keywords: Antibiotic; Tetracycline; Collagen; Aqueous solution; Iron oxide nanoparticles.

*Corresponding author: e.roofegari@gmail.com

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

بررسی کارایی فرایند فتوراکتور غشایی غوطه‌وری حاوی نانوفتوکاتالیست TiO_2 در تخریب آلاینده آلی در آب

وحید وطن پور*، نرگس درودی، محسن شیدایی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

چکیده

در این کار پژوهشی، عملکرد فتوراکتور غشایی که غشا در آن به‌صورت غوطه‌ور در سوسپانسیون فتوکاتالیست هست، برای تصفیه پساب رنگی مورد بررسی قرار گرفت. غشای پلیمری و فتوکاتالیست مورد استفاده برای این منظور به ترتیب پلی وینیلیدن فلوئورید (PVDF) و نانوذرات TiO_2 می باشد. ابتدا غشای PVDF، محتوی نانوذرات TiO_2 با ترکیب درصدهای مختلف از پلیمر و نانوذره ساخته شد و با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد محلول حاوی آلاینده رنگزای رودامین B (RhB) با استفاده از فرآیند UV/TiO_2/PVDF رنگزدائی شد. با اعمال شرایط بهینه غلظت پلیمر ۱۸٪، غلظت TiO_2 غشا ۱۰٪، دما ۴۰ درجه سانتی‌گراد، pH ۵ و مقدار هوادهی ۱/۶ L/min در راکتور پیوسته بعد از ۳۲۰ دقیقه از شروع فرایند، درصد حذف ۷۰٪ از آلاینده رنگزای RhB مشاهده شد و این مقدار برای مدت طولانی در سیستم به‌صورت پایدار باقی ماند.

واژه های کلیدی: *فتوراکتورها، غشا، دی اکسید تیتانیم، تصفیه آب و پساب.*

مقدمه

تصفیه آب یک امر حیاتی و اساسی برای حیات بشر است. بااین وجود، آب در صورت ناخالص بودن و آلودگی، می¬تواند آسیب های جدی به بدن انسان وارد کند و باعث بیماری¬های گوناگونی شود. برای اینکه آب رودخانه ها و دریاچه ها قابل استفاده برای آشامیدن باشد، نیاز به استفاده از مراحل مختلف تصفیه هست. امروزه با پیشرفت تکنولوژی، روشهای مختلفی برای از بین بردن و یا کاهش آلاینده هایی مثل نیترات ها، آفت کش ها، فلزات سنگین، مواد آلی و حذف طعم نامطبوع آب طراحی و استفاده شده است.

در طی سال‌های گذشته، استفاده از غشا به عنوان یکی از روشهای کارآمد تصفیه آب و پساب توانسته است جایگزین روشهای قدیمی تر بشود [۱]. فیلتراسیون غشایی کاربرد فزاینده ای در تصفیه آب/پساب صنعتی و شهری دارد. این روش باوجود مزایایی از قبیل انرژی مصرفی پایین، مواد شیمیایی مصرفی کم و تولید آب تصفیه شده با کیفیت بالا معایبی نیز دارد که گرفتگی و رسوب غشا و همچنین نیاز به تصفیه یا دفع مناسب آلاینده های پس‌زده شده یک مشکل جدی در این

* نویسنده مسئول: vahidvatanpour@khu.ac.ir

روش است [۲].

با توجه به مزیت‌های سیستم فتوراکتور غشای غوطه‌وری (SPMR)، شامل ترکیب دو فرایند فتوکاتالیستی و غشایی که موجب حل مشکل جداسازی نانوذرات ار آب و کاهش گرفتگی غشا می گردد، این روش می تواند جایگزین خوبی برای روشهای سنتی در زمینه تصفیه پساب باشد. در این پژوهش از نانوذرات TiO_2 به دلیل کارایی بالا و قیمت مناسب و تجاری بودن آن استفاده شد.

در مرحله نخست این کار پژوهشی غشا PVDF سنتز و مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در مرحله دوم آزمایشهای ارزیابی توانایی فرآیند $UV/TiO_2/PVDF$ در تخریب آلاینده رنگزای رودامین B انجام گردید. در این آزمایش‌ها تأثیر عوامل مؤثر بر این فرآیند بررسی و شرایط بهینه تعیین گردید.

بخش تجربی

فتوراکتور مورد استفاده در این کار پژوهشی، راکتوری از جنس استیل به حجم ۵/۶ لیتر بود که به‌وسیله یک بافل از جنس استیل به دو ناحیه تقسیم شده بود که شامل: ۱) ناحیه ای که در آن فرایند تخریب فتوکاتالیستی رخ می‌دهد، ۲) ناحیه ای که غشا PVDF به‌وسیله مدول غشایی در آن قرارگرفته است و جداسازی غشایی انجام می‌شود. نقش بافل موردنظر جلوگیری از تخریب غشا توسط نور ماورابنفش می باشد.

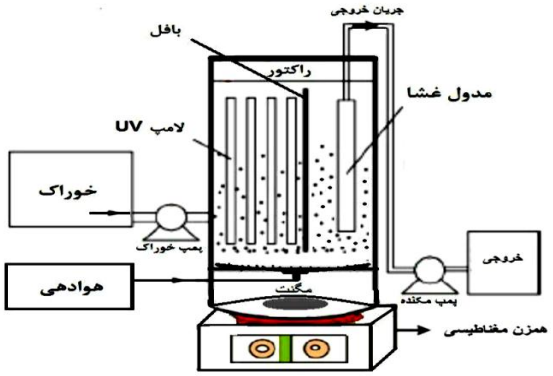
مدول غشایی به کار رفته از نوع صفحه‌ای تخت که جنس غشای آن PVDF به مساحت $141\ cm^2$ بود و جریان هوا به‌وسیله پمپ هوادهی از زیر مدول وارد راکتور می شد که این هوادهی به سه دلیل زیر انجام گرفت:

۱) فراهم کردن اکسیژن موردنیاز واکنش فتوکاتالیستی

۲) کمک به پایداری نانوذرات TiO_2 در محلول به حالت معلق

۳) جلوگیری از تشکیل لایه کیک بر روی غشا و کاهش گرفتگی

در ناحیه دیگر فتوراکتور دو عدد لامپ UV-C قرارداده شد. محلول هر دو ناحیه در طول واکنش به‌وسیله همزن مغناطیسی و مگنت هم خورده و یکنواخت شد. شکل (۱) شماتیکی از فتوراکتور را نشان می دهد.



شکل ۱- شماتیکی کلی از فتوراکتور غشایی (PMR) استفاده شده

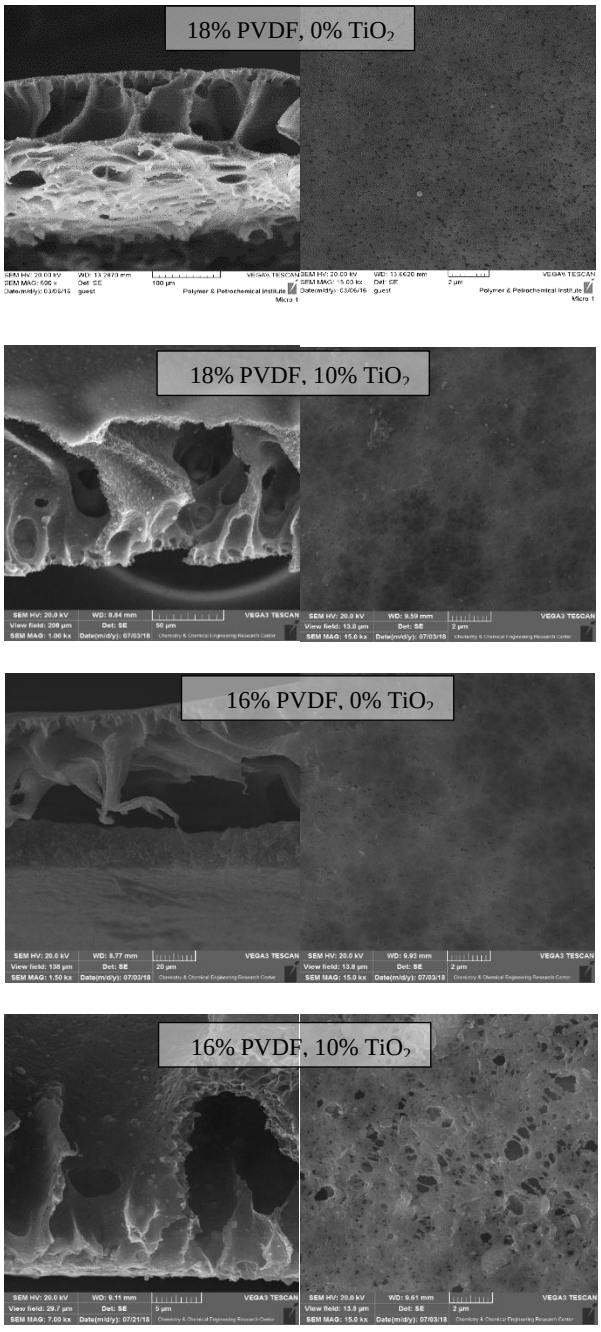
غشای اولترافیلتراسیون پلی وینیلیدین فلوراید از محلولی شامل دو درصد وزنی ۱۶ و ۱۸ درصد وزنی پلیمر در حلال NMP ساخته شد. تیتانیوم دی اکساید (TiO_2) با درصد وزنی ۱۰٪ و ماده حفره‌زا به غلظت ۱٪ وزنی پلی وینیل پیرولیدون (PVP) نیز اضافه شد. پس از آنکه پلیمر بطورکامل حل شد، بر روی پارچه بافته نشده‌ای که بر روی شیشه مسطح قرارداده شده بود به ضخامت ۱۷۰ µm به‌وسیله فیلم کشی با عرض ۱۰ cm ریخته‌گری شد و سریعاً داخل حمام انعقاد در دمای محیط ۲۵ °C غوطه‌ور شد [۳].

کلیه آزمایش‌ها در این قسمت از کار پژوهشی با استفاده از ۵۶۰۰mL محلول آلاینده رنگزای RhB با غلظت ۱۰ ppm در سیستم با جریان پیوسته انجام شد. مقدار ثابت ۰.۵۶ گرم از فتوکاتالیست به آن اضافه گردیده و پس از ۱۰ دقیقه زمان برای جذب سطحی و روشن کردن پمپ ساکشن (برای جداسازی و خارج کردن آب تصفیه‌شده از راکتور به‌وسیله غشای غوطه‌وری) و سپس تنظیم مقدار فشار (۰/۴ bar)، فرآیند تصفیه با روشن کردن لامپ و پمپ هوادهی شروع شد.

نتایج و بحث

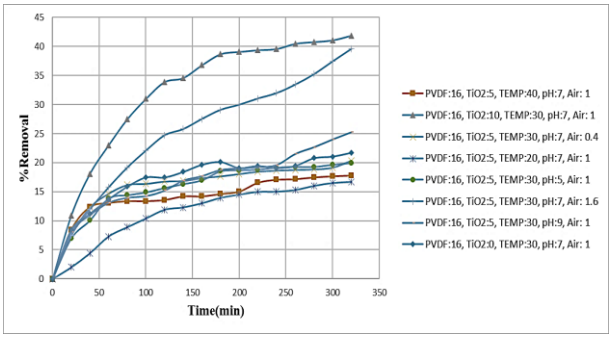
نمایی از برش عرضی و سطح غشاهای ساخته شده در شکل ۲ نمایش داده شده است. زمانی که مقدار پلیمر ۱۸٪ است، در

مقایسه با غشای ۱۶٪ منافذ ریزتر و کوچک‌تر هستند. غشای ۱۶٪ از تخلخل بالایی برخوردار است. همچنین زمانی که نانوذره در ساختار غشا بکار رفته است در مقایسه با زمانی که غشا از پلیمر خالص ساخته شده است منافذ بسته تر و ریزتر شده اند.



شکل ۲-تصویر SEM از سطح غشاهای ساخته شده

شکلهای ۳ و ۴ به ترتیب نمودارهای راندمان حذف آلاینده رودامین B را با استفاده از غشاهای ۱۶٪ و ۱۸٪ حاوی غلظت های مختلف نانوذره TiO_2 در شرایط مختلف را نشان می دهند. در واقع این نمودارها مقایسه ای بین شرایط مختلف عملیاتی است که تأثیر هر یک از پارامتر ها را بر راندمان حذف نشان می‌دهد. برای بهینه کردن فرآیند PMR، از پنج فاکتور عامل موثر غلظت پلیمر PVDF، غلظت نانوذره TiO_2 در غشا، دما، pH و مقدار هوادهی استفاده شد.



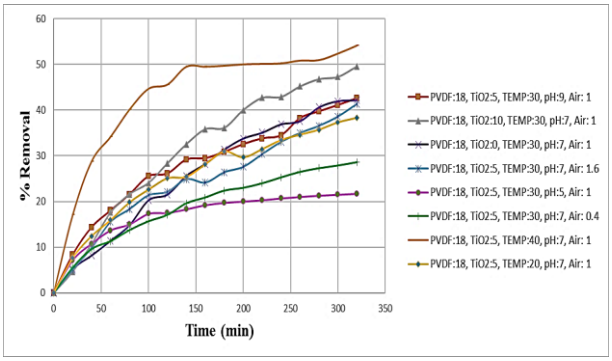
شکل ۳- نمودار راندمان حذف برای فتوآکتور با غشا ۱۶٪ وزنی با غلظت های مختلف نانوذره

نتایج نشان داد که با افزایش مقدار پلیمر به دلیل کوچک‌تر شدن منافذ غشا، شار عبوری کاهش می یابد و زمان ماند پساب در راکتور افزایش می‌یابد و بنابراین با افزایش مقدار غلظت پلیمر میزان حذف رنگ رودامین افزایش می یابد. با افزایش مقدار نانوذره TiO_2 در ساختار غشا، شارعبوری کاهش می یابد و زمان ماند در راکتور افزایش می یابد و در نتیجه میزان حذف افزایش‌یافته است؛ همچنین می‌توان گفت که TiO_2 در فعالیت فتوکاتالیستی شرکت کرده است و میزان حذف را افزایش داده است. به‌طورکلی در بیشترین مقدار PVDF و نانوذره TiO_2، بیشترین مقدار حذف انجام‌شده است.

در شکل ۳ و ۴ ملاحظه می گردد با افزایش دما میزان حذف رنگ افزایش‌یافته است که نشان می‌دهد، دمای بالا برای حذف پساب رنگی مناسب است. به‌طورکلی در بالاترین مقدار دما و پلیمر بیشترین حذف انجام‌شده است. با افزایش دما فعالیت

فتوکاتالیست بیشتر شده و حذف آلاینده با نسبت بیشتری صورت می‌گیرد [۴].

در مورد اثر pH می‌توان گفت که تأثیر pH محلول در pH های قلیایی بیش از محیط اسیدی است. TiO_2 در محیط خنثی دارای بار سطحی ۶/۸ هست [۵]. در محیط اسیدی بار سطحی آن مثبت و در محیط بازی بار سطحی آن به سمت مقادیر منفی سوق می یابد. در نتیجه این فتوکاتالیست در محیط های اسیدی، آنیون ها و در محیط های بازی کاتیون ها را بیشتر جذب میکند. از آنجایی‌که آلاینده RhB یک آلاینده کاتیونی است در نتیجه در محیط بازی به‌خوبی آلاینده و فتوکاتالیست یکدیگر را جذب کرده و راندمان تجزیه فتوکاتالیستی را افزایش داده است.



شکل ٤- نمودار راندمان حذف برای فتورآکتور با غشا ۱۸٪ وزنی با غلظت های مختلف نانوذره

همچنین با افزایش مقدار هوادهی، میزان حذف رنگ افزایش یافته است. افزایش هوادهی باعث افزایش اکسیژن در محیط می‌شود و فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می یابد و در نتیجه مقدار حذف زیاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از نانوذرات فتوکاتالیست TiO_2 تحت تابش UV و در حضور غشا PVDF، آلاینده رنگزای رودامین B در فتوراکتور غشایی حذف شد. برای حذف این آلاینده با بیشترین راندمان و همچنین کمترین گرفتگی غشا، اثر پنج فاکتور غلظت پلیمر غشا، غلظت نانوذره غشا، pH محلول، دمای محلول و میزان هوادهی در سه سطح مختلف مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه شامل۱۸٪ از PVDF، ۱۰٪ از TiO_2، pH برابر ۵، دمای ۴۰ درجه سلسیوس و هوادهی ۱/۶ L/min به دست آمد. در نهایت با اعمال شرایط بهینه در سیستم پیوسته ۹۰٪ از آلاینده رنگزای RhB حذف گردید.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه خوارزمی بابت حمایت مالی از این پروژه قدردانی می گردد.

منابع

[1] Aslam M.; Charfi A.; Lesage G.; Heran M.; Kim J. Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling, *Chem. Eng. J.* **2017**, 307: 897–913.
[2] Zhang W.; Ding L.; Luo J.; Jaffrin M.Y.; Tang, B.; Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review, *Chem. Eng. J.* **2016**, 302: 446–458.
[3] Arefi-Oskoui S.; Vatanpour V.; Khataee A., Development of a novel high-flux PVDF-based ultrafiltration membrane by embedding Mg-Al nanolayered double hydroxide, *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 41: 23–32.
[4] Vatanpour V.; Karami A.; Sheydaei M., Improved visible photocatalytic activity of TiO_2 Nanoparticles to use in submerged membrane photoreactor for organic pollutant degradation, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2019**, 16:2405–2414.
[5] Pirkanniemi K.; Sillanpää M., Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere* **2002**, 48: 1047–1060.

Investigation of immersed membrane photoreactor process ability containing TiO_2 nanophotocatalyst in degradation of organic pollutant in water

Vahid Vatanpour*, Narges Daroudi, Mohsen Sheydaei

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

Abstract*:*

In this research, performance of immersed membrane photoreactor with suspension photocatalyst was investigated for treatment of textile wastewater. The used polymeric membrane and the photocatalyst were polyvinylidene fluoride (PVDF) and TiO_2 nanoparticles, respectively. First, PVDF membranes containing different percents of polymer and TiO_2 nanoparticles were fabricated and examined by scanning electron microscopy (SEM). Next, the solution containing Rhodamine B dye pollutant was decolorized by UV/TiO_2/PVDF process. By applying optimum conditions i.e. 18 wt% PVDF polymer concentration, 10 wt% TiO_2 in membrane matrix, 40 °C temperature, pH 5 and 1.6 L/min air bubbling in continuous reactor, 70% Rhodamine B removal was achieved after 320 min and was stable for long time.

Keywords: Photoreactors, Membrane, Titanium oxide, Water and wastewater treatment,

*Corresponding author: vahidvatanpour@khu.ac.ir

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

بررسی کارایی غشاهای پلی اتیلنی پوشش داده شده با لایه ZnO در فیلتراسیون آلاینده های رنگی

وحید وطن پور*، غلامحسین نظری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

چکیده

از روش های موثر برای افزایش آبدوستی غشاهای پلیمری و کاهش گرفتگی آنها، پوشش نانوذرات معدنی بر روی غشاهای پلیمری است. در این پژوهش، اثر رشد نانوذره ZnO بر عملکرد فیلتراسیون و رفتار گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی پلی اتیلن با چگالی بالا بررسی شد. غشاها با استفاده از روش جدایی فاز با القای گرمایی ساخته شدند و از روش های مختلف شامل FESEM و اندازه گیری شار آب خالص و پس زنی محلول رنگی و فیلتراسیون پروتئین برای تعیین عملکرد غشاها استفاده شد. تصاویر FESEM نشان داد تمام غشاهای ساخته شده دارای ساختار برگی شکل بوده و لایه ZnO به خوبی رشد کرده است. شار آب خالص عبوری از غشاها با افزایش زمان رشد کاهش یافت و زمان ۲ ساعت بهینه بود. غشاهای حاصل عملکرد مناسبی در فیلتراسیون محلول های رنگی با پس زنی بالا از خود نشان داد و گرفتگی غشا کاهش یافت.

واژه های کلیدی: *غشاهای پلی اتیلنی، دی اکسید روی، تصفیه آب و پساب.*

مقدمه

پلی اتیلن به عنوان یکی از مهمترین محصولات پتروشیمی شناخته شده، پلیمری گرمانرم است که به دلیل مقاومت شیمیایی عالی در برابر اسیدها و بازهای قوی، کاربرد فراوانی در صنایع مختلف پیدا کرده است.پلی اتیلن پلیمری نیمه بلوری است و خواص فیزیکی آن به مقدار بلورینگی، وزن مولکولی، چگالی و شاخه دار بودن زنجیر اصلی آن بستگی دارد. با توجه به خواص شیمیایی و مکانیکی بیان شده، انتظار می رود، این ماده گزینه مناسبی برای ساخت غشاهای متخلخل باشد. غشاهای پلی اتیلنی معمولا به روش جدایی فاز با القای گرمایی تهیه می شوند. بسته به نوع رقیق کننده، نوع جدایی فاز در این غشاها می تواند جامد-مایع یا مایع-مایع باشد و بنابراین ساختار غشاهای حاصل با تغییر نوع رقیق کننده تغییر می کند. تعداد رقیق کننده های به کار رفته برای تهیه غشای پلی اتیلنی به روش جدایی فاز با القای گرمایی، بسیار محدود است که از جمله آنها می توان به پارافین مایع، فتالات ها و روغن سویا اشاره کرد [۱]. اندازه حفره ها در غشاهایی که از پلی اتیلن-فتالات ها و پلی اتیلن-روغن سویا ساخته می شوند، بزرگ تر از غشای حاصل از پلی اتیلن-پارافین

* نویسنده مسئول: vahidvatanpour@khu.ac.ir

مایع است. دلیل آن ناشی از رفتار فازی متفاوت رقیق کننده های مزبور است.

غشاهای پلی اتیلنی در صنایع مختلف جداسازی مانند میکرو کردن، تقطیر غشایی، استخراج غشایی و تراوش تبخیری کاربرد شایان توجهی پیدا کرده اند [۲]. با وجود این، تراوایی کم این غشا که ناشی از ساختار غیرقطبی و آبگریز آن است، مانع اصلی توسعه هر چه بیشتر این غشا به ویژه در صنایع تصفیه آب و فاضلاب شده است. بنابراین امروزه مشاهده می شود، در مقایسه با غشاهای پرکاربرد مانند پلی سولفون و پلی اتر سولفون، حجم استفاده از غشاهای پلی اتیلنی در صنعت ناچیز است. پدیده گرفتگی به عنوان مهم ترین چالش در صنایع غشایی و اصلی ترین مانع در توسعه آن برای فرایندهای مرتبط با فاز مایع شمرده می شود [۸].

گرفتگی غشاها را می توان با دو راهکار عمده کاهش داد. راهکار نخست، اصلاح و تغییر هیدرودینامیک محلول خوراک در اطراف سطح غشاست که باعث کاهش قطبش غلظتی و انتقال ذرات به فاصله ای دورتر از سطح غشا می شود. چنین تغییری را می توان با افزایش تنش برشی و ایجاد آشفتگی و گردابه در نزدیک غشا انجام داد [۳]. راهکار دوم، اصلاح غشا به گونه ای است که چسبندگی عوامل گرفتگی روی سطح یا داخل حفره های غشا را کاهش دهد.

پژوهشگران مواد معدنی مختلفی را به عنوان پر کننده های اصلاح کننده آبدوستی غشاهای پلیمری استفاده کرده اند که از جمله آنها می توان به آلومینا، زیرکونیا، سیلیکا، نانولوله های کربنی، اکسید مس، خاک رس، دی اکسید تیتانیم، روی اکسید و برخی از زئولیت ها مانند زئولیت نوع A و برخی از فلزات واسطه مانند نقره و آهن اشاره کرد. از میان نانوذرات معدنی متعددی که در ساخت غشاهای هیبریدی استفاده می شوند، ZnOاز اهمیت ویژه ای برخوردار است. این ماده به عنوان اکسید از گروه فلزات واسطه به دلیل داشتن خاصیت نیمه رسانایی فلزات واسطه، قابلیت تجزیه مولکولهای آلی به کمک نور را دارند و خصلت آبدوستی از خود نشان می دهد [۴].

در این پژوهش، نانوذرات ZnO آبدوست برروی غشای پلی اتیلنی رشد داده شد و عملکرد آن در تصفیه پساب رنگی بررسی گردید.

بخش تجربی

پلی اتیلن با دانسیته بالا گرید HD3840UA به صورت گرانول از شرکت پتروشیمی تبریز و پارافین مایع از شرکت Merck تهیه شد. دی اکتیل فتالات، پتاسیم پرمنگنات، اتانول آمین، اتانول، بوتانول و زینک نیترات ۶ آبه از شرکت مرک خریداری شد. پروتئین BSA و ماده رنگی نیل آبی (Blue indigo) از شرکت آلدریچ خریداری شد.

غشای پلی اتیلنی به روش جدایش فازی TIPS با ضد حلال ساخته شدند. حلال مورد استفاده در این پژوهش، پارافین مایع بود که یک حلال مناسب برای پلی اتیلن با تراکم بالا می باشد. ابتدا مقدار ۴ گرم از پلیمر پلی اتیلن را به ظرفی اضافه شد و سپس به آن مقدار ۱۴/۴ گرم پارافین و ۱/۶ گرم نرم کننده ی دی اکتیل فتالات اضافه گردید و یک مگنت در آن قرار داده شد. برای تهیه محلول پلیمری از سیستم رفلاکس استفاده شد تا حلال واکنش تبخیر نشود و دمای محلول تا دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد بالا برده شد و به مدت یک شبانه روز هم زده و رفلاکس شد تا حل گردد. بعد از حل شدن، یک فیلم به ضخامت ۱۵۰ میکرون روی شیشه داغ کشیده شده و بعد در حمام اتانول غوطه ور گردید.

برای فعال سازی سطح غشای پلی اتیلنی از محلول پتاسیم پرمنگنات با غلظت های ۰.۵، ۵ و ۵۰ میلی مولار به همراه یک قطره بوتانول بکار برده شد. سپس غشا در محلول قرار داده شده و درب ظرف شیشه ای بسته شد و در یک حمام آب با دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. بعد از ۲۰ دقیقه محتوی درون ظرف و غشا با آب مقطر شستشو داده شد.

در مرحله بعد برای اینکه فیلمی از ZnO بر روی غشا ایجاد شود باید محلولی با غلظت مشخصی آماده شود. برای تهیه این محلول از نمک روی نیترات استفاده شد و محلول هایی با غلظت

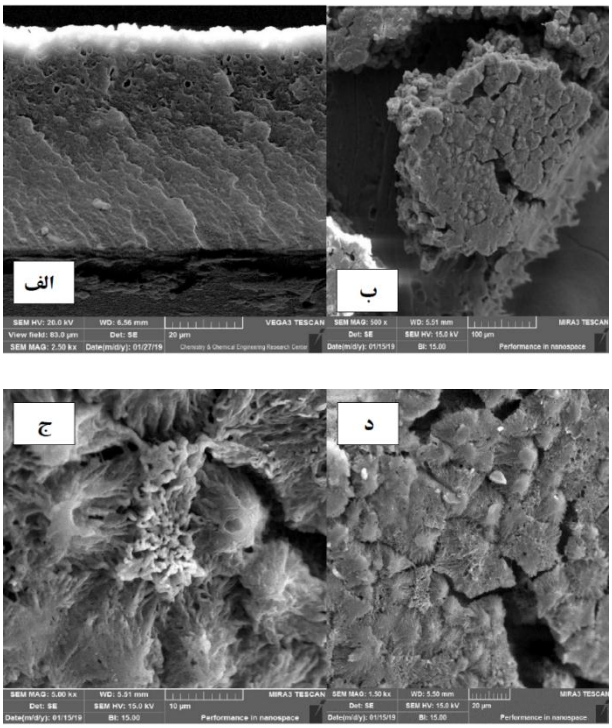
۰.۱ ، ۰.۵ و ۱ مولار تهیه شد و مقدار ۲ میلی لیتر از آن به ظرف شیشه ای انتقال داده شد. سپس مقادیر ۳ میلی لیتر آمونیاک و ۴ میلی لیتر اتانول آمین به همراه ۱۱ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد تا حجم نهایی محلول ۲۰ میلی لیتر شد و غشا در این محلول قرار داده شد و در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد و به مدت معین (۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه) ظرف شیشه ای درون حمام آب قرار داده شد. بعد از اتمام زمان مشخصی غشا را در ظرف آب مقطر برای انجام تست های غشا نگهداری شد.

آزمایش های عملکرد و گرفتگی غشاها با دستگاه ته بسته صورت گرفت. برای تست گرفتگی از سرم پروتئین آلبومین گاوی به غلظت ppm ۲۰۰ استفاده شد. به این صورت که نخست به مدت ۹۰ دقیقه آب مقطر با فشار ۱ بار از غشا عبور کرده و شار آن یادداشت گردید ($J_{w,1}$) و پس از آن مخزن دستگاه با محلول سرم پروتئین آلبومین پر شد و غشا به مدت ۶۰ دقیقه تحت همان فشار ۱ بار قرار گرفت. سپس غشا از سل خارج شد و به مدت ۱۰ دقیقه در آب مقطر نگهداری شد تا پروتئین های چسبیده به آن تا حدی در آب حل شده و اصطلاحا غشا بازیابی شود. سپس غشاها دوباره درون سل قرار گرفتند تا به مدت ۶۰ دقیقه شار آب مقطر آن ها در فشار ۱ بار سنجیده شود ($J_{w,2}$). برای ارزیابی گرفتگی غشاها، درصد بازیابی شار (*FRR*) بکار گرفته شد که در فرمول (۱) نشان داده شده است. درصد بازیابی شار غشا هر چه بیشتر باشد، نشان دهنده خاصیت ضد گرفتگی بیشتر غشا می باشد. در این فرمول شار $J_{w,1}$ و $J_{w,2}$ آب در آخر دقایق ۹۰ و ۲۱۰ دقیقه بود.

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w.2}}{J_{w.1}}\right) \times 100 \qquad (1)$$

نتایج و بحث

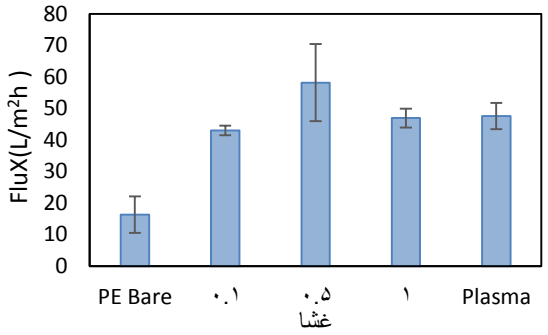
تصاویر FESEM مربوط به سطح مقطع غشاهای هیبریدی پلی اتیلنی پوشش داده شده با نانوذرات در شکل ۱ نشان داده شده است. مشخص است، تمام غشاها دارای ساختار برگی شکل با جهت گیری تصادفی و متصل به هم هستند که این ساختار مشخصه غشاهای پلی اتیلنی HDPE ساخته شده به روش TIPS و با سازوکار جدایی فاز جامد-مایع در ترکیب درصدهای بین ۱۵٪ و ۵۰٪ پلی اتیلن در محلول اولیه است. با دقت در این تصاویر مشخص می شود، با افزایش مقدار نانوذرات در محلول اولیه، طول و پهنای لایه های پلی اتیلنی رفته رفته کاهش می یابد و گویچه های ریز کروی شکل ظاهر می شوند که با میله هایی به هم متصل شده اند. تعداد این گویچه ها و میله ها با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می یابد. این پدیده، ناشی از اثر هسته زایی ناهمگن نانوذرات هنگام سرمایش محلول اولیه و تبلور زنجیرهای پلیمری است. در غیاب نانوذرات، هیچ عامل هسته زای ناهمگن وجود نداشته و بنابراین لایه های پلی اتیلنی متبلور شده در غشای پلی اتیلن خالص از یکنواختی بیشتری برخوردار هستند. در حالی که وجود نانوذرات باعث تشکیل گویچه ها در کنار لایه ها و در نتیجه به خوردن نظم گفته شده می شود. تشکیل لایه ZnO به خوبی دیده می شود.



شکل ۱ تصاویر FESEM از غشا پوشش داده شده. الف-عرضی (cross) ب-سطح بزرگنمایی ۵۰۰ ج- بزرگنمایی ۵۰۰۰ د-بزرگنمایی ۱۵۰۰

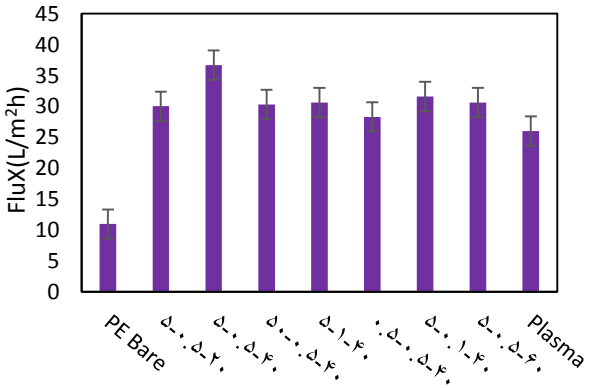
در شکل ۲ اثر غلظت اولیه محلول نمک روی برروی شار آب خالص بررسی شده که با افزایش غلظت، شار آب خالص تا

غلظت ۰.۵ مولار افزایش یافته و سپس شار آب خالص کاهش می یابد. شار آب مقطر غشاهای اصلاح شده با پوشش نانوذرات بیشتر از غشا بدون نانوذره است. علت این امر افزایش آبدوستی غشاهای اصلاح شده با نانوذرات بوده که می تواند مولکول های آب را درون غشا جذب کرده و مقدار آنها را برای عبور از غشا افزایش داده و در نتیجه شار افزایش یابد. در مقابل، افزایش ضخامت روی اکسید با افزایش غلظت به بیش از ۰.۵ مولار باعث مسدود شدن حفرات غشا می شوند.



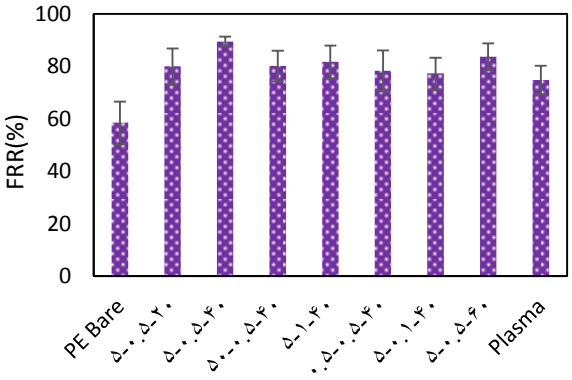
شکل ۲- تاثیر غلظت اولیه محلول نمک روی برروی شار آب خالص

در شکل۳ تاثیر سه متغیر موثر (غلظت محلول نمک فلز روی، غلظت محلول پرمنگنات و زمان غوطه وری) بر روی شار محلول رنگ را نشان می دهد که در تمامی غشاهای اصلاح شده نسبت به غشاهای اصلاح نشده میزان شار رنگ افزایش یافته است. زیرا با تشکیل نانوذرات روی اکسید برروی سطح غشا خاصیت آبدوستی غشا و خاصیت ضدگرفتگی آن افزایش یافته است.



شکل ۳- مقایسه شار رنگ غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده

شکل ۴ درصد بازیابی شار غشاهای تهیه شده را نمایش می دهد. بازیابی شار غشاهای محتوی نانوذرات بیشتر از غشای خالص است و مقدار آن با افزایش مقدار ذرات افزایش می یابد.



شکل ٤- نمودار مقایسه بازیابی شار غشاهای مختلف

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، غشاهای پلی اتیلنی پوشش داده شده با نانوذرات ZnO با استفاده از روش جدایی فازی با القای گرمایی ساخته شدند. نتایج حاصل نشان داد، ساختار تمام غشاهای ساخته شده برگی شکل بوده و بنابراین سازوکار جدایی فاز در مرحله ساخت از نوع جامد-مایع است. نتایج نشان می دهد رشد نانوذرات برروی سطح غشا بر عملکرد غشا موثر بوده و مقدار بازیابی شار غشاهای هیبریدی بیشتر از غشای پلی اتیلنی خالص بوده و مقاومت در برابر گرفتگی BSA با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می یابد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه خوارزمی بابت حمایت مالی از این پروژه قدردانی می گردد.

منابع

[1] Sonune, A.; Ghate, R. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* **2004**, 167:55-63.
[2] Wintgens, T.; Melin, T.; Schäfer, A., Khan, S.; The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse. *Desalination* **2005**, 178:1-11.
[3] Zhang, C.; Bai, Y., Preparation of hydrophilic HDPE porous membranes via thermally induced phase

separation by blending of amphiphilic PE-b-PEG copolymer. *J. Membr. Sci.* **2010**, 365:216-224.
[4] Yi, S.H.; Choi, S.K.; Jang, J.M.; Kim, J.A., Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition. *J. Colloid Interf. Sci*. **2007**, 313:705-710.

Performance Investigation of Polyethylene membranes coated by ZnO layer in dye pollutant Filtration

Vahid Vatanpour*, Gholamhossein Nazari

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

Abstract*:*

One of the effective methods to increase polymeric membranes hydrophilicity and reduce fouling is coating of inorganic nanoparticles on the polymeric membrane surface. In this research, effect of growth of ZnO nanoparticle in filtration performance and fouling behavior of high density polyethylene nanocomposite membrane was investigated. The membranes were prepared by thermal induced phase inversion process and characterized by FESEM, pure water flux, dye solution rejection and protein filtration. FESEM images showed all of the membranes have leaf-like structure and ZnO layer was well developed. Pure water flux was reduced by increasing of growing time and 2h was the optimum time. The resulted membranes showed suitable performance in dye solution filtration with high rejection ability and the membranes fouling reduced.

Keywords: Polyethylene Membrane, Zinc oxide, Water and wastewater treatment,

*Corresponding author: vahidvatanpour@khu.ac.ir

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

بررسی تغییرات طول نانوکامپوزیت‌های اپوکسی با افزودن نانوذرات SiO_2 و TiO_2

اکبر تکری*[۱]، مسعود همدانیان[۲]، مرضیه سرافرازی[۲]

۱- کاشان، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو
۲- کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک

چکیده

در این مطالعه در ابتدا نانوذرات SiO_2 ، TiO_2 و TiO_2/SiO_2 به روش سل-ژل ساخته شد. نانوکامپوزیت اپوکسی/$TiO2$- SiO_2 به روش اختلاط مستقیم تهیه شد. نمونه‌های بدست آمده تحت آزمون کشش قرار گرفت تا تاثیر افزودن نانوذرات $TiO2/SiO_2$ بر روی پارامتر درصد افزایش طول (ازدیاد طول) موردبررسی قرار بگیرد. جهت شناسایی نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده؛ آنالیزهای FT-IR، XRD، SEM و *Tensile Test از نمونه‌ها گرفته شد. برهم‌کنش مناسب و پخش شدن یکنواخت نانوذرات در ماتریس اپوکسی با استفاده از آنالیزها دیده شد. نمونه‌ی حاوی نانوذرات TiO_2 دارای مقادیر بالاتر درصد ازدیاد طول نسبت به مابقی نمونه‌ها و اپوکسی خام می‌باشد.*

واژه های کلیدی: *رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت، TiO2، SiO2، درصد افزایش طول، انعطاف‌پذیری*

مقدمه

رزین اپوکسی به‌طور گسترده به عنوان یک پوشش چسبنده کارآمد و مؤثر به علت مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت در برابر خوردگی، خواص مکانیکی و حرارتی خوب استفاده می‌شود. بااین‌حال شکنندگی ذاتی رزین اپوکسی یک مسئله بسیار مهم است که کاربرد آن را در برخی مناطق محدود است. برای غلبه بر این مشکل افزودن مواد پرکننده ازجمله نانو ذرات به ماتریکس اپوکسی، یکی از بهترین روش‌ها است[۲-۱]. نانوذرات می‌توانند علاوه بر پرکردن حفرات و ترک‌های موجود در رزین، باعث افزایش برهم‌کنش بین اپوکسی و پرکننده شوند[۳]. این حالت می‌تواند منجر به بهبود خواص رزین اپوکسی شده که به شدت وابسته به‌اندازه نانوذرات، پراکنده شدن یکنواخت آن‌ها و کسر حجمی نانوذرات مورد استفاده در رزین اپوکسی است. از پارامترهای مهم جهت کاهش شکنندگی رزین اپوکسی، درصد افزایش طول است که میزان نرمی و انعطاف‌پذیری مواد تا مرحله شکست را نشان می‌دهد. مواد منعطف درصد ازدیاد طولی بالاتری را نسبت به مواد شکننده دارند. منعطف کردن رزین اپوکسی در این راستا، یکی از اهداف مهم است. گویات و همکارانش با افزودن نانوذرات TiO_2 به ماتریس اپوکسی باعث افزایش کرنش به شکست به مقدار ۱۸٪ نسبت به اپوکسی خام شدند[۴]. دامون و همکارانش با افزودن ۰/۵٪ وزنی نانولوله تک دیواره به اپوکسی باعث

* نویسنده مسئول: Takari.Akbar@grad.kashanu.ac.ir

افزایش ۳۶٪ درصد ازدیاد طول نمونه شدند[۵]. همچنین می‌توان موقعیت‌های فعال بهتری با استفاده از دو نانوذره ایجاد کرد تا برهم‌کنش مناسب‌تری را با رزین اپوکسی داشته باشند. شائورنگ و همکارانش با تهیه نانوکامپوزیت TiO_2/SiO_2 و افزودن به ماتریس اپوکسی موجب افزایش خواص مکانیکی این پلیمر شدند[۶].

در این پژوهش ابتدا آمیزه‌هایی مختلفی از نانوذرات TiO_2 و SiO2 به همراه رزین اپوکسی تهیه شد و نهایتاً خاصیت مکانیکی آن‌ها (کرنش به شکست) مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

برای ساخت نانوذرات از روش سل-ژل استفاده شد. در ابتدا استیک اسید را به مقدار ۶۰ mmol درون یک بشر ریخته و مقدار ۲۰ mmol تیتانیم ایزو پرپوکسید و ۱۰ mmol ترا اتیل ارتو سیلیکات به همراه اتانول به مقدار ۳۰ mmol و ۱۵۰۰ mmol آب دوبار تقطیر به آن اضافه شد. محلول بدست آمده یک روز در تاریکی قرار گرفت تا واکنش بین ذرات کامل شود. سپس در دمای ۱۰۰°C و ۵۵۰°C گذاشته شد. مواد بکار رفته در این مطالعه ساخت شرکت مرک هستند. مقدار درصد نانوذرات SiO_2 و TiO_2 را نسبت به هم با توجه به جدول ۱ ساخته شد. از هر ۶ نمونه دو عدد تهیه شد تا تکرار پذیری آزمایش انجام شود.

جدول ۱: درصد نانوذرات نسبت به هم‌جهت افزودن به رزین اپوکسی

نمونه	درصد SiO_2	درصد TiO_2
۱	۵۰	۵۰
۲	۸۰	۲۰
۳	۲۰	۸۰
۴	۵۰	۵۰
۵	۱۰۰	۰
۶	۰	۱۰۰

بر همین اساس نانوذرات را به رزین اپوکسی افزوده شد. سپس مقدار مناسب سخت‌کننده (رزین اپوکسی و سخت‌کننده ساخت شرکت کوکدو و با گرید KER۳۳۱ و KH۸۱۶) را به مخلوط افزوده و. بعد از به هم‌زدن خوب به قالب مناسب که بر اساس استاندارد ASTM D 638 تهیه گردیده ریخته می‌شود. به نمونه‌ها زمان داده شد تا کاملاً خشک شوند و سپس مورد آزمون کشش قرار گرفتند.

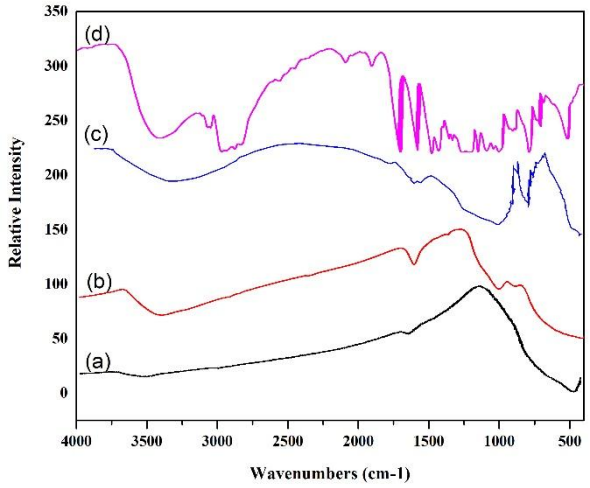
جهت محاسبه مقدار کرنش به شکست نمونه‌ها از معادله زیر استفاده می‌شود.

$$Elongation$$

در این معادله (Elongation) درصد افزایش طول، L_f طول نهایی و L_0 مقدار طول اولیه است.

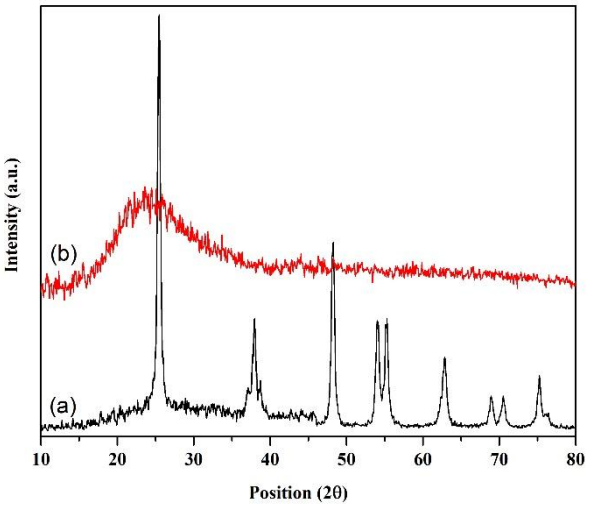
نتایج و بحث

نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها ساخته شده مورد شناسایی قرار گرفتند. طیف مادون قرمز نمونه‌های گرفته شده به صورت شکل *۱* است. همان‌طور که مشخص است پیک مربوط به ارتعاشات کششی O-H در محدوده‌ی cm^{-1} ۳۳۵۰-۳۴۵۰ مشاهده می‌شود. پیک در محدوده‌یcm^{-1} ۴۵۰-۶۱۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه Ti-O است. پیک در محدوده‌یcm^{-1} ۱۰۵۰-۱۰۳۰ مربوط به ارتعاشات Si-O-Ti و Si-O-Si می‌باشد.



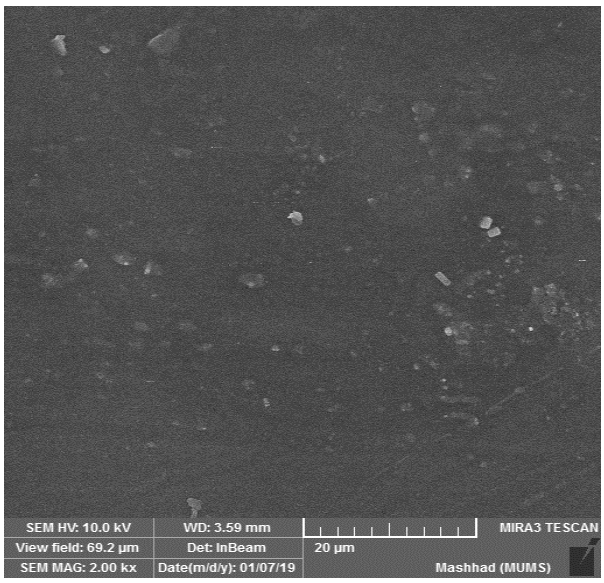
شکل ۱: طیف FT-IR (a) نانوذره TiO2 (b) TiO_2/SiO_2 (c) SiO_2 (d) نانوکامپوزیت اپوکسی TiO_2/SiO_2

الگوی XRD نانوذرات TiO_2 و SiO_2 در شکل ۲ آمده است. مشخص است که هیچ فاز بلوری برای SiO_2 مشاهده نمی‌شود؛ علت بخاطر آن است که این ماده در دمای ۵۵۰°C ساختار بلوری نداشته و آمورف است. الگوی (a) متعلق به نانوذره TiO_2 است که در فاز آناتاز بلورینه شده است. اندازه دانه با استفاده از رابطه شرر مقدار ۱۸ nm بدست آمد.



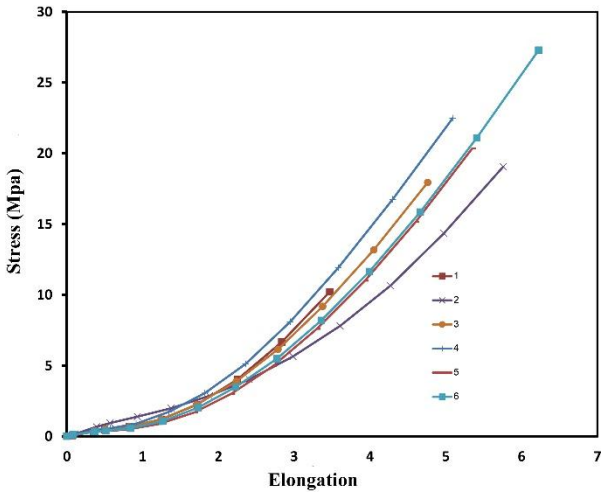
شکل ۲: الگوی XRD (a) TiO_2 (b) SiO_2

تصویر SEM نانو کامپوزیت تهیه شده در شکل ۳۳ مشخص است. همانطور که دیده می‌شود؛ پخش‌شدن تقریباً یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمر کاملاً مشهود است.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت اپوکسی

برای نمونه‌های تهیه شده آزمون کشش انجام شد. که در این مرحله پارامتر ازدیاد طول نمونه‌ها مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج این کار در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ٤: نسبت تنش به ازدیاد طول

همانطور که از شکل ۴ مشخص است نمونه ۶ مقدار بیشتری کشیدگی در آن دیده می‌شود. این بدان معناست که نمونه ۶ انعطاف بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر دارد. بنابراین می‌تواند تحت کشش بیشتری قرار گرفته و شکست در زمان‌های دورتری برای آن رخ دهد. نمونه ۶ حاوی نانوذرات TiO_2 است که احتمالاً برهم‌کنش مناسب‌تری را با ساختار رزین اپوکسی داشته و پیوندهای پایدارتری را تشکیل داده است. مقدارپارامتر درصد ازدیاد طول اپوکسی خام ۵/۰۱ می‌باشد. این به معنای افزایش ۳۹/۳۲ ٪ این پارامتر است که بدست آمد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش هدف بررسی اثر نانوذرات و نانوکامپوزیت TiO_2/SiO_2 بر روی پارامتر درصد ازدیاد طول است. با توجه به داده‌های بدست آمده مشخص است نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی TiO_2 درصد ازدیاد طول آن ۳۹٪ بیشتر از رزین اپوکسی خام بدست آمد. این نشان می‌دهد که نانوذرات معدنی

در درصدهای متفاوت و مشخص می‌توانند اثرات مثبتی بر روی خواص مکانیکی پلیمرها داشته باشند.

تقدیر و تشکر

از زحمات جناب آقای سید علیرضا موسوی که در انجام این مطالعه همکاری داشته‌اند قدردانی می گردد.

منابع

[1] Yang G, Fu SY, Yang JP. Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines. *Polymer*. **2007** Jan 5;48(1):302-10.

[2]Barbosa AQ, Da Silva LF, Abenojar J, Figueiredo M, Öchsner A. Toughness of a brittle epoxy resin reinforced with micro cork particles: Effect of size, amount and surface treatment. *Composites Part B: Engineering*. **2017** Apr 1;114:299-310.

[3]Shabani N, Hamadanian M, Ghasemi AR, Sarafrazi M. Physicochemical and Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane/Nickel Manganite Nanocomposite: A Response Surface Methodology/Central Composite Designs Study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. **2018** Nov 1;28(6):2689-700.

[4]Goyat MS, Rana S, Halder S, Ghosh PK. Facile fabrication of epoxy-TiO2 nanocomposites: A critical analysis of TiO2 impact on mechanical properties and toughening mechanisms. *Ultrasonics sonochemistry*. **2018** Jan 1;40:861-73.

[5] Domun N, Paton K, Hadavinia H, Sainsbury T, Zhang T, Mohamud H. Enhancement of fracture toughness of epoxy nanocomposites by combining nanotubes and nanosheets as fillers. *Materials*. **2017**;10(10):1179.

[6] Lu S, Chun W, Yu J, Yang X. Preparation and characterization of the mesoporous SiO2–TiO2/epoxy resin hybrid materials. *Journal of applied polymer science*. **2008** Aug 15;109(4):2095-102.

Investigation of elongation of epoxy nanocomposites by adding SiO_2 and TiO_2 nanoparticles

Akbar Takari[a]*, Masood Hamadanian [b], Marzieh Sarafrazi[a]

[a] Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Islamic Republic of Iran

[b]Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry,University of Kashan, Kashan, Islamic Republic of Iran

Abstract*:*

In this study, SiO_2, TiO_2 and TiO_2/SiO_2 nanoparticles were initially synthesized by sol-gel method. Epoxy/TiO_2-SiO_2 nanocomposite was prepared by direct mixing. The samples were subjected to a tensile test to examine the effect of adding TiO_2/SiO_2 nanoparticles on the parameter of elongation. XRD, FT-IR, SEM, analysis were performed to study the mechanical and chemical properties of these nanocomposites. Proper interactions and uniform distribution of nanoparticles in the epoxy matrix were demonstrated using analysis. Samples containing TiO2 nanoparticles have higher elongation percentages than the rest of the specimens.

Keywords: Epoxy resin; Nanocomposite; TiO_2; SiO_2; Elongation, Ductility

*Corresponding author: Takari. Akbar @grad.kashanu.ac.ir

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

ساخت نانوذرات SiO_2، TiO_2 و TiO_2/SiO_2 در دماهای بالا و تاثیر بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی

اکبر تکری[*1]، مسعود همدانیان[2]، سعید میرصفایی[3]، سید علیرضا موسوی[1]

۱- کاشان، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو
۲- کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک
۳- نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، گروه مهندسی مکانیک.

چکیده

در این مطالعه در وهله‌ی اول نانوذرات SiO_2 ، TiO_2 و TiO_2/SiO_2 به روش سل-ژل و دردمایی بالاتر ($>1000^{\circ}C$)، جهت تغییر فاز TiO_2 و SiO_2 ساخته شد. نانوکامپوزیت اپوکسی/SiO_2-TiO_2 به روش اختلاط مستقیم تهیه شد. نمونه‌های بدست آمده تحت آزمون کشش قرار گرفت تا تاثیر افزودن نانوذرات TiO_2 و SiO_2 بر روی پارامتر کرنش به شکست و حداکثر تنش مورد بررسی قرار بگیرد. جهت شناسایی نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده و بررسی خواص مکانیکی؛ آنالیزهای FT-IR، XRD و Tensile Test از نمونه‌ها گرفته شد. نمونه‌ی حاوی نانوذرات TiO_2 دارای بیشترین مقدار حداکثر تنش و نمونه حاوی درصد یکسان TiO_2 نسبت به SiO_2، دارای بیشترین مقدار پارامتر کرنش به شکست هستند.

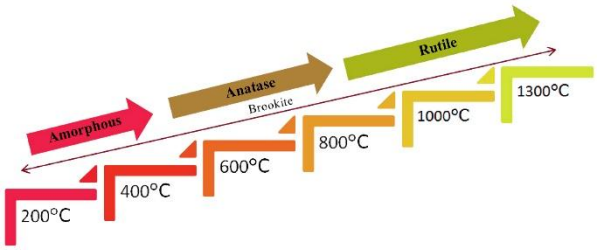
واژه های کلیدی: *فاز کریستالی، اپوکسی، TiO_2، SiO_2، خواص مکانیکی*

مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمری مواد چندفازی هستند که درون ساختار خود حاوی نانوذرات می‌باشند. تقویت پلیمرها با استفاده از مواد آلی یا معدنی بسیار مرسوم است. از نظر ساختاری، ذرات و الیاف معمولاً باعث ایجاد استحکام ذاتی می‌شوند و ماتریس پلیمری می‌تواند با چسبیدن به مواد معدنی، نیروهای اعمال‌شده به کامپوزیت را به نحو یکنواختی به پُرکن یا تقویت‌کننده منتقل کند. در این حالت، خصوصیاتی چون سختی، شفافیت و تخلخلِ مادهٔ درون کامپوزیت تغییر می‌کند. ماتریس پلیمری همچنین می‌تواند با برهم‌کنش مناسب با پلیمر، رشد تَرَک را به تأخیر بیاندازد. گذشته از تمام این خصوصیات فیزیکی، اجزای مواد نانوکامپوزیتی می‌توانند بر اثر تعامل بین سطح ماتریس و ذرات پُرکن، ترکیبی از خواص هر دو جزء را داشته باشند و بهتر عمل کنند[۲-۱]. در طی سال‌های اخیر مطالعات زیادی برروی استفاده از نانوذرات معدنی جهت بهبود خواص مکانیکی رزین اپوکسی انجام شده است[۴-۳]. نانوذرات بدلیل هزینه پایین، در دسترس بودن و سمیت پایین توجه زیادی را در اغلب صنایع مانند سلول‌های خورشیدی، پوشش، سطوح خودتمیزشونده، بهبود خواص مکانیکی پلیمر و ... به خود اختصاص داده‌اند[۶-۵]. چندین مطالعه بر روی بهبود خواص مکانیکی نانوذرات انجام شده است. در هرکدام با انتخاب درصد متناسب و نوع ساخت، موجب افزایش خواص مکانیکی پلیمر مورد نظر شدند[۸-۷]. در این مطالعه با هدف تغییر فاز کریستالی و تاثیر بر روی خواص مکانیکی در ابتدا؛

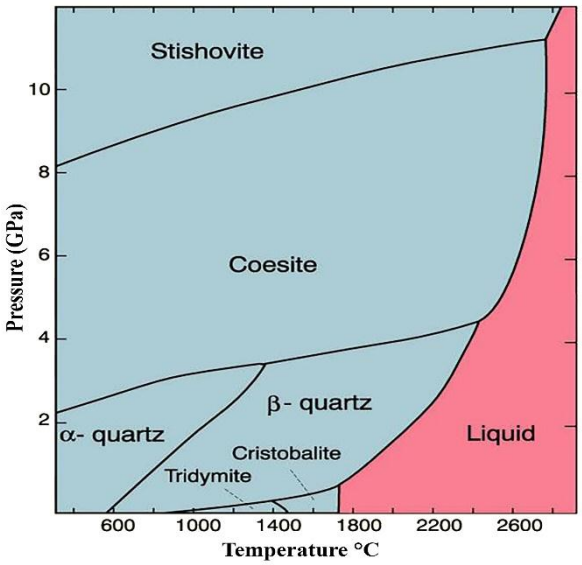
*: نویسنده مسئول Takari.Akbar@grad.kashanu.ac.ir

همه‌ی نانوذرات در دمای ۱۰۰۰°C تهیه شدند. نکته حائز اهمیت این است که TiO_2 طبق شکل ۱ در دمای بالاتر از ۷۰۰C° فاز روتیل را نشان خواهد داد. فاز روتیل از دو فاز دیگر (آناتاز و بروکیت) پایدارتر است [۹].



شکل ۱: تبدیل فازهای بلوری TiO_2 تحت تاثیر دما[۹]

دیاگرام فازی در شکل ۲ متعلق به SiO_2 است. نکته مهم درمورد این ماده آن است که تبدیل فاز های سیلیس در عمل بسیار به کندی صورت پذیرفته و اغلب مدت زمان بسیار زیادی را لازم دارند تا به تعادل برسند. زیرا این عمل مستلزم شکسته شدن پیوند چهار وجهی ها و اتصال مجدد آن ها به شکل جدید است.در این ماده تبدیل فاز به سختی و آهسته انجام می‌شود و عموماً باید گفت تغییر فاز در آن یکطرفه است[۱۰].



شکل ۲: نمودار تبدیل فازی SiO_2 [۱۰]

به همین ترتیب؛ در این مطالعه در درجه اول تبدیل فاز TiO_2 از آناتاز به روتیل، و تغییرات فازی سیلیکا در دمای ۱۰۳۰C°- ۱۰۰۰ انجام شد. ترکیب و مقدار نانوذرات به کار رفته براساس چند کار انجام شده بر روی نانوذرات مذکور در نظر گرفته شد[۱۲و۱۱]. در مرحله‌ی بعد، نانوذرات تهیه شده به ماتریس اپوکسی اضافه شد و در نهایت خواص مکانیکی این رزین مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

برای ساخت نانوذرات از روش سل-ژل استفاده شد. در ابتدا استیک اسید را به مقدار ۶۰ mmol درون یک بشر ریخته و مقدار ۲۰ mmol تیتانیم ایزو پرپوکسید و ۱۰ mmol ترا اتیل ارتو سیلیکات را به آن اضافه شد. سپس اتانول و آب را به مقدار ۳۰ mmol و ۱۵۰۰ mmol آب دوبار تقطیر به آن افزوده شد. محلول بدست آمده یک روز در تاریکی قرار گرفت تا واکنش بین ذرات کامل شود. سپس ابتدا در دمای ۱۰۰°C و سپس در دمای ۱۰۰۰°Cگذاشته شد. مواد بکار رفته در این مطالعه ساخت شرکت مرک هستند. جهت ساخت نانوذرات مجزا، نسبت بین مواد ذکر شده فوق الذکر را در نظر می‌گیریم. برای ساخت نانوذرات TiO_2 و SiO_2 از جدول ۱ استفاده کرده و مقادیر ۰/۵ و ۱ گرم به رزین اپوکسی افزوده شد. سپس مقدار مناسب سخت‌کننده را به مخلوط افزوده و. بعد از به هم‌زدن خوب به قالب مناسب که بر اساس استاندارد ASTM D 638 تهیه گردیده است، افزوده شد.

رزین اپوکسی و سخت‌کننده ساخت شرکت کوکدو و با گرید

جدول ۱: نمونه ها و مقدار هرکدام نسبت به یکدیگر

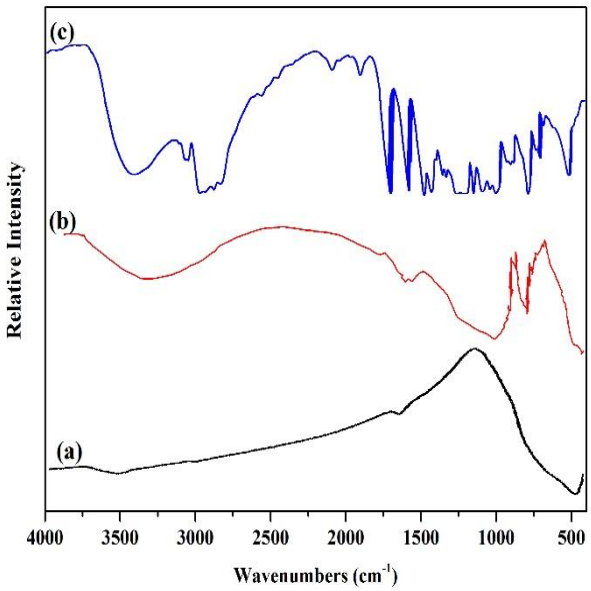
نمونه	SiO_2%	TiO_2%
۱	۱۰۰	۰
۲	۰	۱۰۰
۳	۸۰	۲۰
۴	۲۰	۸۰
۵	۵۰	۵۰
۶	۰	۰

KER ۳۳۱و KH۸۱۶ هستند. به نمونه‌ها زمان داده شد تا کاملاً خشک شوند و سپس مورد آزمون کشش قرار گرفتند.

نتایج و بحث

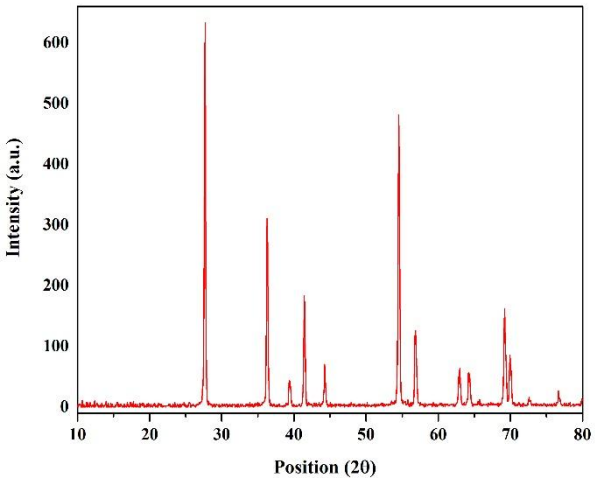
جهت بررسی و شناسایی ساختار نانوذرات و نانوکامپوزیت تهیه شده، این مواد تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفتند.

طیف FT-IR چند نمونه تهیه شده به صورت شکل ۳ می‌باشد. همانطور که مشخص است پیک مربوط به ارتعاشات کششی O-H در محدوده‌ی cm^{-1} ۳۳۵۰-۳۴۵۰ مشاهده می‌شود. پیک در محدوده‌ی cm^{-1} ۴۵۰-۶۱۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه Ti-O است. پیک در محدوده‌ی cm^{-1} ۱۰۵۰-۱۰۳۰ مربوط به ارتعاشات Si-O-Ti و Si-O-Si می‌باشد. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت در شکل ۳، پیک در محدوده‌ی cm^{-1} ۸۰۰-۹۰۰ مربوط به گروه اکسیران بوده که شدت کم این پیک نشان دهنده‌ی برهم‌کنش خوب رزین اپوکسی با نانوذرات TiO_2 و SiO_2 است.



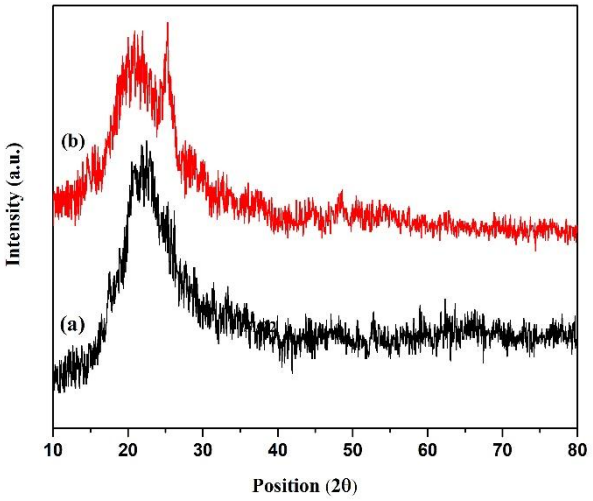
شکل ۳: طیف FT-IR (a) نانوذره TiO_2 ، (b) نانوذره SiO_2 و (C) نانوکامپوزیت اپوکسی TiO_2/SiO_2

الگوی XRD در شکل ۴ متعلق به نانوذره TiO_2 است که در فاز روتیل و در دمای $1000^{\circ}C$ بلورینه شده است. اندازه دانه با استفاده از رابطه‌ی شرر ۴۸ nm به دست آمد.



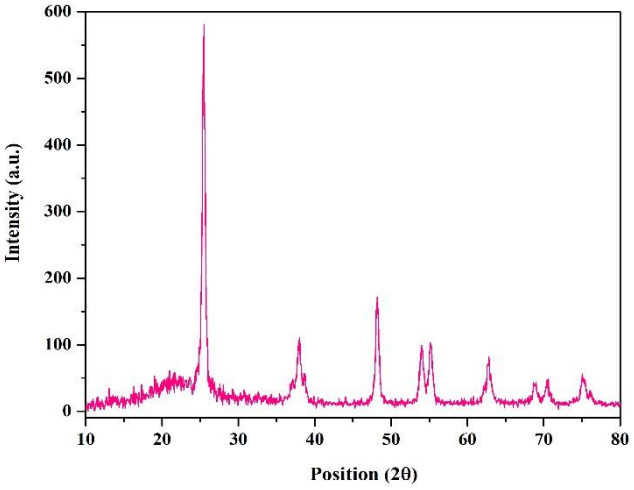
شکل ٤: الگوی XRD متعلق به نمونه‌ی ۲

الگوهای XRD در شکل ۵ (a) متعلق به نانوذره SiO_2 خالص (نمونه ۱) و (b) نمونه ۳ است. همانطور که مشاهده می‌شود هردو الگو نسبت به حالت آمورف SiO_2 کمی به صورت قله نوک تیز درآمده است. علت بخاطر ورود به دمایی است که در آن دو حالت پایدار بلورینگی سیلیس یعنی کوارتز و کریستوبالیت می‌تواند وجود داشته باشد. ولی بدلیل ماهیت این ماده و تغییر بسختی و آهسته آن در بلورینگی و شرایط دستگاه کلسیناسیون، بلورینگی برای آن به صورت کامل دیده نشد. اما در الگوی (b) نمایان شدن پیک در محدوده (۲Θ)بالاتر از ۲۵ مربوط به شبکه بلوری TiO_2 است.



شکل ۵: الگوی XRD (a)نانوذره SiO_2 نمونه ۱ و (b) نمونه ۲

الگوی XRD در شکل ۵ متعلق به نمونه ۵ است. که بدلیل حضور سیلیکا اغتشاش در پیک آن مشاهده می‌شود.



شکل ۵: الگوی XRD نمونه ۵

همچنین جدول ۲ نتایج آزمون کشش هر ۶ نمونه را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، بیشترین کرنش به شکست نمونه‌ها متعلق به نمونه‌ی ۵ است که درصد مساوی از نانوذرات TiO_2 و SiO_2 در آن وجود دارد. و حداکثر تنش (MPa) در نمونه‌ی ۲ که نانوذره خالص TiO_2 است، دیده می‌شود. با توجه به مقدار دو فاکتور برای اپوکسی خام (کرنش به شکست ۵/۰۱ و حداکثر تنش ۱۸/۵۲) به ترتیب ۱۷/۷۶٪ و ۱۲/۸۵٪ بهبود در آنها دیده شد.

نمونه	SiO_2%	TiO_2%	کرنش به شکست	حداکثر تنش
۱	۱۰۰	۰	۵/۰۵	۱۷/۵۶
۲	۰	۱۰۰	۵/۷۶	۲۰/۹
۳	۸۰	۲۰	۴/۹۵	۲۰/۷۰
۴	۲۰	۸۰	۵/۱۱	۱۷/۴۱
۵	۵۰	۵۰	۵/۹۰	۲۰/۲۷
۶	۰	۰	۵/۰۱	۱۸/۵۲

جدول ۲: نتایج آزمون کشش

نتیجه‌گیری

در این مطالعه هدف تاثیر تغییر فاز بلورینگی نانوذرات TiO_2 و SiO_2 بر روی خواص مکانیکی است. با توجه به داده‌های الگوهای XRD بدست آمده مشخص شد که سیلیکا در شرایط فوق سخت به فاز بلورینگی خود وارد می‌شود. و اغلب به شکل آمورف این ماده دیده می‌شود. همچنین از روی آزمون کشش و نتایج آن معلوم شد که خواص مکانیکی و بهبود آن به ماهیت ماده، نوع بلورینگی وابسته بوده و هر ذره‌ای از لحاظ مقایسه خواص نمی‌تواند بهترین، قرار بگیرد.

تقدیر و تشکر

از زحمات سرکار خانم سرافرازی که در انجام این مطالعه همکاری داشته‌اند قدردانی می‌گردد.

منابع

[1]Loste J, Lopez-Cuesta JM, Billon L, Garay H, Save M. Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in Polymer Science*. **2018** Nov 1.

[2]Mutiso RM, Winey KI. Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like

nanofillers. *Progress in Polymer Science*. **2015** Jan 1;40:63-84.

[3] Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in polymer science*. **2003** Jan 1;28(1):83-114.

[4] Jordan J, Jacob KI, Tannenbaum R, Sharaf MA, Jasiuk I. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials science and engineering: A*. **2005** Feb 25;393(1-2):1-1.

[5] Creelman LW, Pešinová V, Cohen Y, Winer AM. Intermedia transfer factors for modeling the enviromental impact of air pollution from industrial sources. *Journal of hazardous materials*. **1994** Apr 1;37(1):15-25.

[6] Brinker CJ, Harrington MS. Sol-gel derived antireflective coatings for silicon. *Solar Energy Materials*. **1981** Aug 1;5(2):159-72.

[7] Yao XF, Zhou D, Yeh HY. Macro/microscopic fracture characterizations of SiO2/epoxy nanocomposites. *Aerospace science and technology*. **2008** Apr 1;12(3):223-30.

[8] Lu S, Zhang H, Zhao C, Wang X. New epoxy/silica- titania hybrid materials prepared by the sol–gel process. *Journal of applied polymer science*. **2006** Jul 15;101(2):1075-81.

[9] Mechiakh R, Sedrine NB, Naceur JB, Chtourou R. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO2 thin films prepared by sol–gel dip-coating. *Surface and Coatings Technology*. **2011** Oct 25;206(2-3):243-9.

[10]Santoro M, Gorelli FA, Bini R, Salamat A, Garbarino G, Levelut C, Cambon O, Haines J. Carbon enters silica forming a cristobalite-type CO 2–SiO 2 solid solution. *Nature communications*. **2014** Apr 30;5:3761.

[11] Lu SR, Zhang HL, Wang XY. Wear and mechanical properties of epoxy/SiO 2-TiO 2 composites. *Journal of materials science*. **2005** Jun 1;40(11):2815-21.

[12] Lu S, Zhang H, Zhao C, Wang X. New epoxy/silica- titania hybrid materials prepared by the sol–gel process. *Journal of applied polymer science*. **2006** Jul 15;101(2):1075-81.

Synthesis of SiO_2, TiO_2 and TiO_2 / SiO_2 nanoparticles at high temperatures and effect on mechanical properties of epoxy nanocomposites

Akbar Takari[a], Masood Hamadanian[b], Saeed Mirsafai[c] , Seyyed Alireza Mousavi[a]

[a] *Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Islamic Republic of Iran*

[b] *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry,University of Kashan, Kashan, Islamic Republic of Iran*

[c] *Department of Mechanical Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Islamic Republic of Iran*

Abstract*:*

In this study, SiO_2, TiO_2 and TiO2 / SiO_2 nanoparticles were first synthesized by sol-gel method at a higher temperature (1000°C) to change the TiO_2 and SiO_2 phases. Epoxy/TiO_2-SiO_2 nanocomposites was prepared by direct mixing. All specimens were subjected to tensile test to investigate the effect of adding TiO_2 and SiO_2 nanoparticles on strain to failure and ultimate tensile strength (UTS). XRD, FT-IR, SEM analysis were performed to study the mechanical and chemical properties of these nanocomposites. The sample containing TiO_2 nanoparticles has the highest UTS and samples containing the same TiO_2 percent as SiO_2 have the highest degree of strain-to-failure parameters.

Keywords: Crystalline phase; Epoxy; TiO_2; SiO_2; Mechanical properties

*Takari.Akbar@grad.kashanu.ac.ir

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

اصلاح سطح غشاهای پلی‌اترسولفون به منظور بهبود عملکرد نمکزدایی در فشارهای پایین

مهدیه صفرپور[*۱]، یونس حیدری[۱]، سمیرا عارفی اسکوئی[۲]

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

چکیده

در سال‌های اخیر، فرآیندهای غشایی به عنوان روش‌هایی کارآمد برای جداسازی، خالص‌سازی و تصفیه مطرح شده‌اند. از مهم‌ترین کاربردهای فناوری غشایی می‌توان به نمکزدایی و سختی‌گیری آب اشاره کرد. برای این منظور از غشاهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون استفاده می‌شود. این غشاها به دلیل اهمیت دارا بودن ساختار مناسب و اندازه حفرات بسیار کوچک برای نمکزدایی مطلوب اغلب به روش پلیمریزاسیون بین فازی که روشی نسبتاً پیچیده‌تر از روش جدایش فازی (روش متداول ساخت غشاهای پلیمری) می‌باشد ساخته می‌شوند. از طرف دیگر، این غشاها به دلیل اندازه حفرات بسیار کوچک و یا عدم وجود حفره‌ی سطحی نیازمند اعمال فشارهای عملیاتی بالا برای انجام فیلتراسیون هستند که در نهایت منجر به افزایش هزینه‌های عملیاتی فرآیند می‌گردد. در پروژه‌ی حاضر اصلاح سطح غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌اترسولفون به منظور کاهش اندازه‌ی حفرات سطحی انجام گرفته و عملکرد غشاهای حاصل برای نمکزدایی در فشارهای پایین بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که با ایجاد لایه‌ی نازک پلی‌وینیل الکل در سطح غشای اولترافیلتراسیون، میزان جداسازی نمک دو ظرفیتی سولفات سدیم (Na_2SO_4) در فشار عملیاتی ۳ اتمسفر از ۱۱٪ (غشای اصلاح نشده) به بیش از ۸۰٪ (غشای اصلاح شده بهینه) افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: *نانوفیلتراسیون، نمکزدایی، اصلاح سطحی، پلی‌وینیل‌الکل.*

مقدمه

در حال حاضر تامین آب بهداشتی به یکی از دغدغه‌های اصلی جهانی تبدیل شده است. در دهه‌های اخیر دانشمندان با مطالعه عملیات تصفیه آب و فاضلاب و مشاهده کمبودهای روش‌های رایج، درصدد ابداع روش‌های نوین تصفیه به منظور افزایش بازدهی روش‌های قبلی برآمده‌اند. امروزه یکی از پرکاربردترین روش‌های تصفیه آب و پساب‌ها فرآیندهای غشائی می‌باشد. فرآیندهای غشائی با داشتن مزایایی چون کاهش مصرف انرژی به دلیل عدم تغییر فاز، حجم کم و عدم نیاز به فضای زیاد، تنوع در شکل و اندازه، افت فشار کم و انتقال جرم زیاد، بالا بودن راندمان جداسازی برای محلول‌های رقیق، نیاز کم به مواد افزودنی و حلال‌ها، ساده بودن طراحی غشاها و سهولت کاربرد آن‌ها در مقیاس‌های صنعتی و همچنین به دلیل اینکه دوست‌دار محیط زیست هستند، از سایر روش‌های جداسازی و تصفیه متمایز شده‌اند. در سال‌های اخیر، غشاهای سنتزی با داشتن بازارهای در حال رشد و فراهم کردن قابلیت-

نویسنده مسئول: safarpour_88@yahoo.com

های جداسازی بالا در بسیاری از صنایع، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این غشاها به دو گروه کلی غشاهای آلی و معدنی تقسیم می‌شوند. غشاهای آلی که بطور عمده از پلیمرها ساخته می‌شوند خود به دو گروه غشاهای متخلخل و غیر متخلخل تفکیک می‌شوند. غشاهای متخلخل برای جداسازی مایع در مایع و غشاهای غیر متخلخل برای جداسازی گاز- مایع و جداسازی گاز –گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. غشاهای معدنی نیز به چهار گروه عمده غشاهای سرامیکی، فلزی، شیشه‌ای و زئولیتی تقسیم می‌شوند. امروزه بخش عمده‌ی غشاهای موجود در بازار و مورد استفاده در صنعت، غشاهای پلیمری هستند. تخلخل بالا یکی از ویژگی‌های مهم این غشاهاست. هر کدام از غشاهای پلیمری بر اساس ساختار شیمیایی خود، دما و pH محیط، حلالیت مواد و مقاومت آن‌ها در زمینه‌ی خاصی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

غشاها قادر به جدا ساختن مواد با اندازه‌های مختلف از سیال هستند. غشاهای میکروفیلتراسیون برای جداسازی ذرات بسیار کوچک مانند باکتری‌ها و ذرات معلق می‌باشند. از اولترافیلتراسیون برای جداسازی درشت مولکول‌ها و از نانوفیلتراسیون برای جداسازی مولکول‌های آلی نسبتاً کوچک و نمک‌های چند ظرفیتی استفاده می‌شود. اسمز معکوس نیز قادر به جداسازی مولکول‌های بسیار کوچک و یون‌های تک ظرفیتی می‌باشد. نانوفیلتراسیون یک فرآیند غشایی است که نیروی محرکه آن اختلاف فشار است و اشاره به قلمروئی از تکنولوژی غشایی دارد که مابین اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس قرار دارد [۲]. این غشاها یون‌های دوظرفیتی را پس زده در حالی که یون-های تک ظرفیتی را از خود عبور می‌دهند. از مزیت‌های دیگر این گونه از غشاها می‌توان گفت که در مقایسه با غشاهای اسمز معکوس دارای فشار عملیاتی کمتر و در مقایسه با غشاهای اولترافیلتراسیون دارای میزان پس‌زنی بیشتر نسبت به مواد آلی می‌باشند. نانوفیلتراسیون معمولاً برای جداسازی یون‌های چند ظرفیتی و ترکیبات آلی با جرم مولکولی کم (۲۰۰ تا ۱۰۰۰ گرم بر مول) از آب به کار می‌رود. انتظار می‌رود که طی این فرآیند در حدود ۶۰ تا ۸۰٪ سختی آب، بیشتر از ۹۰٪ مواد رنگی و تمام گل‌آلودگی از آب زدوده شود. امروزه متداول‌ترین روش ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون روش پلیمریزاسیون بین فازی[1] می‌باشد که نیازمند استفاده از مونومرهای نسبتاً گران‌قیمت و دقت فراوان در حین عملیات ساخت می‌باشد. هرچند در برخی منابع ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون به روش آسان جدایش فازی[2] با استفاده از غلظت‌های بالای پلیمر و یا ضخامت بالای فیلم‌کشی نیز گزارش شده است که در این صورت مقدار پلیمر مصرفی و هزینه‌ی فرآیند افزایش می‌یابد [۳].

در پروژه‌ی حاضر، برای ساخت غشای نانوفیلتراسیون به روشی آسان و مقرون به صرفه، ابتدا غشای ساپورت اولترافیلتراسیون پلی‌اترسولفونی به روش جدایش فازی ساخته شده و سپس با انجام یک پلیمریزاسیون سطحی با پلیمر ارزان قیمت و آبدوست پلی‌وینیل‌الکل (PVA)، لایه‌ای با حفرات بسیار ریز برای انجام نمکزدایی ایجاد شد.

بخش تجربی

ساخت غشاها به روش جدایش فازی

ساخت غشاهای ساپورت اولترافیلتراسیون به روش جدایش فازی انجام شد. برای این منظور ابتدا پلیمر پلی‌اترسولفون با درصد وزنی مورد نظر در حلال دی متیل استامید (DMAc) حل شد. همچنین از پلیمر حفره‌زای PVP به مقدار ۱ درصد (نسبت به وزن پلیمر) در تمام غشاها استفاده شد. پس از افزودن پلیمر به حلال، محلول به مدت ۲۴ ساعت همزده شد تا محلول کاملا یکنواختی حاصل شود. محلول حاصل به مدت حداقل ۶ ساعت به حال سکون قرار گرفت تا گاززدائی شود. سپس برای ساخت غشا بستر شیشه‌ای تمیز و خشک استفاده شده و لایه پلیمری باضخامت ۱۵۰ میکرومتر و با سرعت ثابت بر روی بستر کشیده شده و بلافاصله در حمام انعقاد (آب) غوطه ور می‌شود. غشای منعقد شده تا زمان استفاده در آب مقطر نگهداری می‌شود.

[1] Interfacial polymerization
[2] Phase separation

اصلاح سطح غشاهای ساخته شده

برای اصلاح سطح غشاهای ساخته شده، پلیمر آبدوست PVA با غلظت ۰/۱ درصد در آب مقطر حل شده سپس عامل کراسینک کننده گلوتارآلدئید با غلظت تئوری از پیش محاسبه شده به آن اضافه می‌شود. محلول حاصل بلافاصله با استفاده از HCl 2M در pH=۳ تنظیم شده و بر روی غشای ساپورت از پیش ساخته شده ریخته می‌شود. بعد از سپری شدن زمان‌های مورد نظر محلول دورریز شده و غشا به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شود.

شناسایی و تست غشاهای ساخته شده

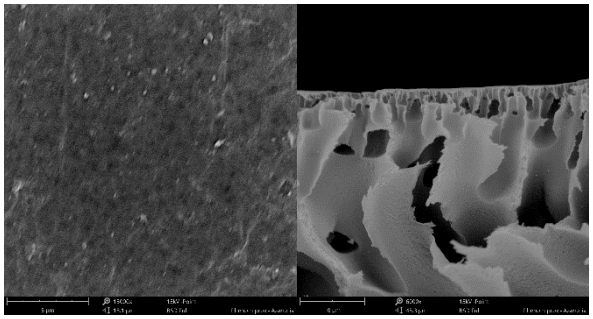
برای بررسی مورفولوژی سطح و برش عرضی غشاهای ساخته شده از آنالیز میکروسکوپی SEM استفاده شد. برای تصویربرداری از برش عرضی غشاها، نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شد تا از تخریب و تغییر مورفولوژی آن‌ها جلوگیری شود. برای تست غشاهای ساخته از سیستم فیلتراسیون ته بسته استفاده شد. برای ارزیابی تراوایی غشاهای ساخته شده، ابتدا مرحله‌ی پیش فشرده‌سازی با آب خالص به مدت ۲۰ دقیقه تحت فشار ۴ بار انجام شد و سپس فشار در ۳ بار ثابت نگه داشته شد. حجم پرمیت خروجی از هر غشا توسط استوانه‌های مدرج دقیق در فواصل زمانی مشخص اندازه‌گیری شده و برای محاسبه‌ی فلاکس به کار برده شد. برای بررسی عملکرد نمک‌زدایی غشاهای ساخته شده از محلول ۲۰۰۰ mg/L نمک Na_2SO_4 استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت نمک موجود در محلول از هدایت الکتریکی استفاده شد. برای بررسی گرفتگی از محلول ۵۰۰ mg/L پروتئین آب پنیر استفاده شد. مراحل آزمایش به این صورت بوده است که پس از ثبت فلاکس آب مقطر غشاها، مخزن خوراک با محلول پروتئین پر شده و فلاکس عبوری از غشا به مدت ۶۰ دقیقه ثبت می‌شود. سپس غشا از سل خارج شده و جهت شستشوی ساده به مدت ۲۰ دقیقه درون آب مقطر غوطه‌ور می‌شود. در این فاصله مخزن خوراک شسته شده و مجدداً با آب مقطر پر می‌شود. غشا دوباره درون سل قرار گرفته و فلاکس آب مقطر عبوری به مدت ۶۰ دقیقه ثبت می‌شود. مقایسه فلاکس آب مقطر قبل ($J_{w,1}$) و بعد ($J_{w,2}$) از تست پروتئین معیاری از گرفتگی غشا می‌باشد. برای این مقایسه از پارامتر نسبت بازیابی فلاکس[3] (FRR) استفاده می‌شود (رابطه (۱)). نسبت بازیابی فلاکس بیشتر نشان‌دهنده‌ی ویژگی ضد گرفتگی بهتر غشا می‌باشد.

$$FRR(\%)=\left(\frac{J_{w,2}}{J_{w,1}}\right)\times 100 \qquad (۱)$$

نتایج و بحث

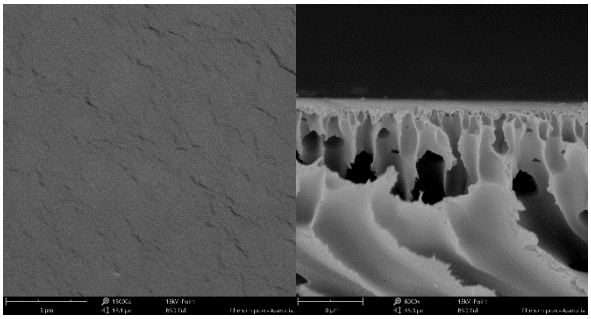
مورفولوژی غشاهای ساخته شده

تصاویر SEM سطح و برش عرضی غشای پلی‌اترسولفون قبل از اصلاح سطحی با PVA در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است غشا دارای ساختار نامتقارن انگشت مانند با حفرات سطحی تقریباً واضح در محدوده‌ی اولترافیلتراسیون می‌باشد. شکل (۲) تصاویر SEM غشای پلی‌اترسولفون بعد از اصلاح سطح با PVA را نشان می‌دهد. لایه‌ی PVA تشکیل شده در سطح غشا و نیز لایه‌ی سطحی برش عرضی بخوبی مشخص است. این لایه دارای سطحی بسیار یکنواخت و صاف می‌باشد که می‌تواند نقش بسزایی در کاهش گرفتگی غشا داشته باشد.



[3] Flux recovery ratio

شکل ۱- تصاویر SEM سطح و برش عرضی غشای پلی‌اترسولفون قبل از اصلاح سطحی با PVA



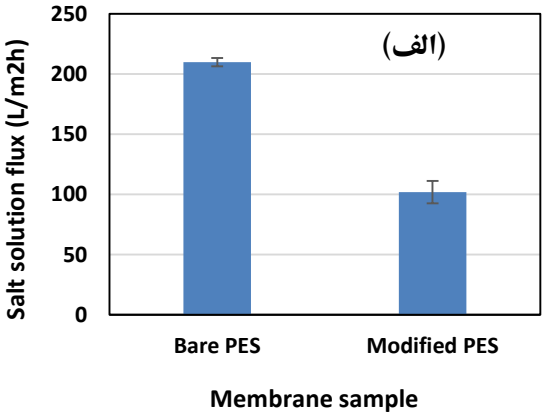
شکل ۲- تصاویر SEM سطح و برش عرضی غشای پلی‌اترسولفون بعد از اصلاح سطحی با PVA

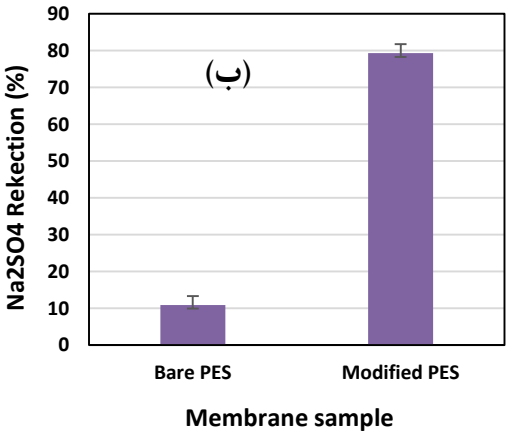
عملکرد نمک‌زدایی غشاهای ساخته شده

برای ارزیابی عملکرد نمک‌زدایی غشاهای ساخته شده، فلاکس آب و پس‌زنی نمک محلول Na_2SO_4 ۲۰۰۰ mg/L تحت فشار عملیاتی ۳ بار اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل (۳-الف) دیده می‌شود، فلاکس آب غشاهای اصلاح شده کمتر از غشای اصلاح نشده است؛ اما، درصد پس‌زنی نمک در غشاهای اصلاح شده به طور محسوسی افزایش پیدا کرده و به حدود ۸۰٪ در غشای بهینه رسیده است (شکل (۳-ب)). نتایج مشاهده شده بدلیل ایجاد لایه نسبتاً متراکم سطحی از PVA در سطح غشای ساپورت و نیز پوشانده شدن بسیاری از حفرات درشت سطحی می‌باشد.

گرفتگی غشاهای ساخته شده

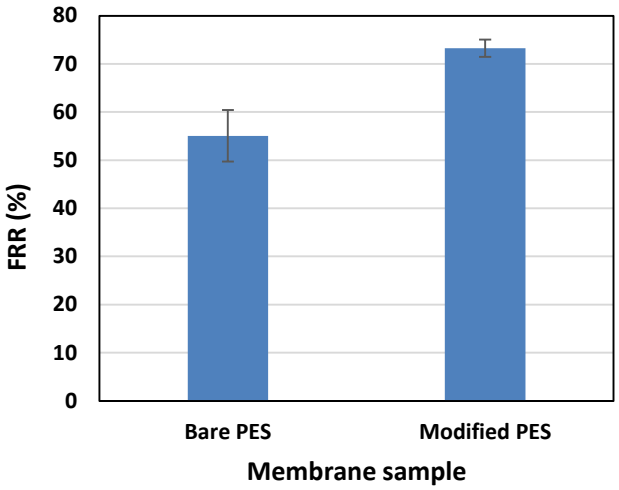
بسته به میزان گرفتگی غشا، مقدار فلاکس آب مقطر قبل و بعد از تست پروتئین متفاوت خواهد بود. لذا نسبت این دو فلاکس می‌تواند معیاری برای مقایسه‌ی گرفتگی غشاهای مختلف باشد. پارامتر FRR این نسبت را بیان می‌کند. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، مقادیر FRR برای غشای اصلاح شده بیشتر از غشای پلی‌اترسولفون اصلاح نشده است. غشای اصلاح نشده تنها ٪۵۵ از فلاکس اولیه‌ی خود را پس از تست پروتئین بازیابی می‌کند که نشان دهنده‌ی گرفتگی نسبتاً شدید این غشا توسط محلول پروتئینی می‌باشد. در مقابل، غشای اصلاح شده بیش از ٪۷۳ از فلاکس اولیه خود را حفظ می‌کند که تأیید کننده‌ی خصلت ضدگرفتگی بالای این غشا می‌باشد.





شکل ۲- عملکرد (الف) فلاکس محلول نمک، و (ب) پس‌زنی نمک غشای پلی‌اترسولفون قبل و بعد از اصلاح سطحی با PVA

همان‌گونه که پیشتر بیان شد، گرفتگی غشا پدیده‌ی پیچیده‌ای است که عواملی متعددی در آن دخیل هستند. مقاومت به گرفتگی بهبود یافته‌ی غشای اصلاح شده با لایه PVA را می توان به آبدوستی بیشتر و زبری کمتر سطح این غشاها ارتباط داد. افزایش آبدوستی سطح غشا موجب کاهش چسبندگی عوامل گرفتگی (که اغلب دارای ماهیت آبگریز هستند) به سطح شده و گرفتگی غشا را کاهش می‌دهد [۴].



شکل ۳- نسبت بازیابی فلاکس (FRR) غشای پلی‌اترسولفون قبل و بعد از اصلاح سطحی با PVA

نتیجه‌گیری

در پروژه‌ی حاضر سطح غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌اترسولفون با استفاده از پلیمر آبدوست پلی‌وینیل الکل اصلاح شده و عملکرد فیلتراسیون آن برای نمکزدایی محلول Na_2SO_4 بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که با ایجاد لایه‌ی نازک پلی‌وینیل الکل در سطح غشای اولترافیلتراسیون، میزان جداسازی نمک از ۱۱٪ (غشای اصلاح نشده) به بیش از ۸۰٪ (غشای اصلاح شده بهینه) افزایش می‌یابد. همچنین، غشای اصلاح شده مقاومت به گرفتگی بیشتری نسبت به غشای اصلاح نشده نشان داد.

منابع

[1] Kesting, R.E., Synthetic polymeric membranes, Wiley, NewYork, 1985.And Applications. Vol. 253. **2008**, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
[2] Baker, R.W., Membrane Technology and Applications, Second ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2004**.
[3] Safarpour M, Vatanpour V, Khataee A. Preparation and characterization of graphene oxide/TiO_2 blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance. Desalination. **2016**, 393: 65-78.
[4] Safarpour M, Khataee A, Vatanpour V. Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO_2 with improved desalination performance. J Membrane Sci. **2015**, 489: 43-54.

Surface modification of polyethersulfone membranes for improved desalination at low pressures

Mahdie Safarpour[a]*, Younes Heydari[a], Samira Arefi-Oskoui[b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran*

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

Abstract*:*

In recent years, membrane processes have been proposed as efficient methods for separation, purification and water treatment. One of the most important applications of membrane technology is water desalination and softening. For this purpose, reverse osmosis and nanofiltration membranes are used. These membranes are generally fabricated by interfacial polymerisation method which is a relatively more complicated than common phase separation method. On the other hand, reverse osmosis and nanofiltration membranes require high operating pressures for filtration due to their dense (nonporous) surface or very small surface pores, which ultimately leads to increased operating costs of the process. In this project, the surface modification of the polyethersulfone ultrafiltration membranes was performed to reduce the size of the surface pores and application of the modified membranes for desalination at low operating pressures. The results showed that by creating a thin layer of poly (vinyl alcohol) in the surface of the ultrafiltration membrane, the Na_2SO_4 rejection at 3 atm increased from 11% in the unmodified membrane to more than 80% in the optimized modified membrane.

Keywords: Nanofiltration; Desalination; Surface modification; Poly (vinyl alcohol).

*Corresponding author: safarpour_88@yahoo.com; ac.safarpour@azaruniv.ac.ir

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

مطالعه حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۱ از محلولهای آبی توسط نانو اکسید منیزیم به روش سطح پاسخ

پروین غربانی

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

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

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

مقدمه

صنایع رنگرزی و نساجی یکی از مصرف کنندگان آب به شمار می‌روند و مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می‌شود [۲-۱]. پساب اغلب واحدهای رنگرزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند [۳]. مواد رنگزای آلی به علت استفادهی وسیع و گسترده، توانایی در تشکیل آمینهای آروماتیک سمی و سرعت پایین حذف توسط روش‌های هوازی، از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت هستند[۴]. در صورتی‌که پساب‌های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می‌توانند اکوسیستم آبی را بطور نامطلوبی تحت تأثیر قرار دهند [۵]. در حدود ۶۰-۵۰ درصد مواد رنگزای تولیدی در جهان شامل مواد رنگزای آزو و۱۰-۸ درصد آنها شامل مواد رنگزای تری آریل متان میباشد [۷-۶]. مواد رنگزای آزو به دلیل داشتن ساختمان آروماتیکی در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و نیز میتوانند اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی گردند [۸]. رنگزا مستقیم قرمز ۸۱ (DR81) جزء گروه رنگزای سنتزی بوده وبه دلیل وجود حلقه های بنزنی در ساختار آن موجب سمی بودن و ماندگاری آن در محیط می‌باشد که در صورت عدم تصفیه باعث صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست میشود. طراحی آزمایش‌ها به روش سطح (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک های آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می‌رود که پاسخ موردنظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار دارد . با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد هستند. روش رویه پاسخ کمکی مضاعف برای یافتن حالت بهینه‌ی فاکتورها می‌باشد و نشان دهنده

* نویسنده مسئول E-mail: Parvingharbani@yahoo.com; p-gharabani@iau-ahar.ac.ir

چگونگی تأثیر فاکتورها بر نتایج آزمایش‌هاست. در این روش پاسخ به صورت یک رویه‌ی یکپارچه ارائه می‌شود. و از یک چند جمله ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می گردد [۹]. هدف اصلی این مقاله استفاده از نانو ذرات منیزیم اکسید (MgO)برای حذف

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

بخش تجربی

رنگ مستقیم قرمز ۸۱ از کارخانه رنگرزی ارسباران اردبیل و بقیه مواد مصرفی از کارخانه مرک المان خریداری شدند . غلظت رنگ در هر لحظه با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل-DR5000 15V امریکا اندازه گیری شد. ازمایشات جذب سطحی رنگزا DR81بر روی MgO در یک سیستم ناپیوسته به صورت زیر انجام گرفت: پس از تهیه محلول DR81 با غلظت های متفاوت ، محلول را داخل ارلن مایر ریخته و pH محلول تنظیم شد . سپس بر روی محلول، جاذب اضافه شده ومحلول در مدت زمانهای مشخص هم زده شد.. پس از اتمام زمان مشخص، عملیات همزدن متوقف و پس از سانتریفیوژ، میزان جذب محلول تو سط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visثبت شد. درصد حذف و ظرفیت جذب در لحظه تعادل و در هر لحظه به ترتیب با استفاده از معادله های ۱-۳ محاسبه شدند[۱۰].

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

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

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

طراحی آزمایش

در این تحقیق اثر ۴ فاکتور مقدار جاذب (۰/۰۵-۰/۰۱ ۰گرم بر ۵۰ میلی لیتر)، غلظت DR81 (۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۱۰ف ۸، ۶، ۴، ۲) و زمان (۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ دقیقه) در ۵ سطح بر روی درصد حذف DR81 بررسی شدکه نوع طراحی بصورت طراحی مرکب مرکزی بود. رنج این ۴ متغیر در ۵ سطح به نرم افزار داده شده و ۳۰ آزمایش برای تعیین مقادیر بهینه این متغیرها در جذب سطحی پیشنهاد شد. کیفیت مدل بکار رفته با استفاده از ضریب تعیین (R^2)ارزیابی می شود و نرم افزار طراحی ازمایش برای ارزیابی رگرسیون و انالیزهای گرافیکی نتایج بدست آمده بکار می رود[۱۱].

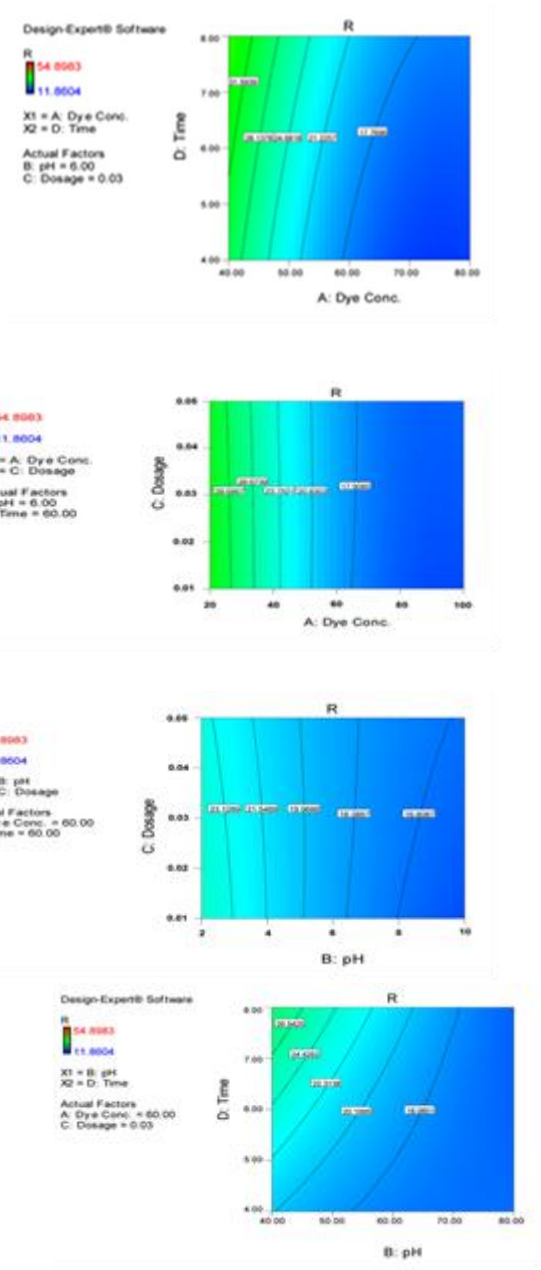
نتایج و بحث

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

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

در این معادلهR ، درصد حذف رنگزا DR81 میباشد. ضرایب پارامترهایA،B،C، Dاز رگرسیون تأثیرات خطی، ضرایب اثر متقابل پارامترهای(AB،BC،AC، CD)از رگرسیون تأثیرات برهمکنش پارامترها و ضرایبA2،B2،C2وD2از رگرسیون تأثیرات توان ۲ بدست میآیند. ارزیابی آماری معادله فوق با انجام F-testو انالیز واریانسANOVA مدل درجه دوم پاسخ سطح صورت گرفته است. داده های ANOVA دقت این مدل درجه دو م را تایید می کند. پارامتر F معیاری از انحراف داده ها از مقدار میانگین است. بطور کلی برای مدلی که نتیجه های ازمایش را با موفقیت پیشگویی می کند، مقدار F بطورمعمول بسیار بالا است و

مقدار$P<0.005$ به معنی معنی دار بودن مدل است. مقدار F برای این مدل ۳۴/۷۷ بود که نشان می دهد مدل بطور کامل معنی دار است. در این مدل پارامترهای خطی A, B و پارامتر درجه دوم A^2 به همراه پارامترهای متقابل AB از پارامترهای شاخص مدل هستند. از سویی مقدار پارامترR^2adj۰/۹۴۵=باR^2Pred. = ۰/۹۲۳۴ در تطابق است که نشان دهنده دقت مدل است. هرچه این مقدار به به ۱ نزدیک تر باشد ارتباط بهتری بین نتیجه های آزمایشگاهی و محاسبه شده وجود دارد .از نمودارهای دو بعدی برای بررسی نقش هر فاکتور و تاثیر متقابل آنها روی حذف DR81 استفاده شد CCD اثر هر فاکتور مطالعه شده بر روی پاسخ مشاهده شده را توصیف می کند. شکل ۱ اثرات متقابل مابین متغیرهای مستقل را روی کارایی جذب سطحی رنگ به صورت نمودارهای سطح سه بعدی نشان می دهد. این نمودارها به صورت تابعی از دو فاکتور رسم شده اند در حالیکه دو فاکتور دیگر ثابت نگه داشته شده اند. همانطور که مشاهده می شود جذب سطحی رنگ DR81 به طور چشمگیری تحت تاثیر غلظت رنگ و pH است که به خوبی با نتایج بدست آمده هم خوانی دارد ($p<0.000$) .شکل ۱ اثرات متقابل غلظت رنگ ، pH، زمان و دوز جاذب را در جذب سطحی رنگ DR81 نشان می دهد .



شکل ۱: تاثیرات متقابل غلظت رنگ ، زمان، pHو دوز جاذب در حذف رنگزا مستقیم قرمز ۸۱

مطابق شکل ۱ با افزایش غلظت DR81 درصد حذف آن کاهش میابد. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت محلول نسبت سایتهای خالی جاذب به مقدار رنگ کم می شود و بنابراین درصد کمتری از آن قابل جذب خواهد بود. یکی از پارامترهای مهم در فرایندهای جذب سطحی pH محلول است. زیرا pH محلول

خصوصیات بار جاذب را تحت تأثیر قرار میدهد. مطابق شکل بیشترین درصد حذف رنگ در۲ =pH اتفاق افتاده است. با افزایش pHمحلول رنگ، سطح جاذب دارای بار منفی می شود . از آنجاییکه رنگ یک رنگ آیونی است لذا در pH های بالا دافعه الکترواستاتیک مابین رنگ و جاذب باعث کاهش درصد حذف رنگ خواهد شد. در واقع ماهیت آنیونی آلاینده از یک سو و افزایش pH محیط از طرف دیگر باعث تجمع بارهای الکتریکی منفی روی سطح جاذب شده است، و راندمان حذف رنگ مستقیم قرمز ۸۱ کم می گردد [۱۱]. از طرفی با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش مساحت سطح ویژه تعداد جایگاه¬های فعال موجود بر روی جاذب افزایش یافته و در نتیجه، درصد جذب سطحی رنگ بالا می¬رود. همچنین با افزایش زمان تماس نیز به علت افزایش برخورد جاذب با جذب شونده درصد حذف افزایش می یابد. نتایج تجربی و پیش بینی شده حذف رنگ DR81 در شرایط بهینه بصورت زیر بدست امد

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

نتیجه‌گیری

در این تحقیق میزان حذف رنگ DR81 باروش RSM مطالعه شد. بعد از طراحی آزمایش با استفاده از CCD، شرایط بهینه برای جذب رنگزا DR81 بر روی جاذب (Dye Conc.: 50 mg/L; pH=3; Dosage= 0.04 g/50mL; Time=100 min). بدست آمد. بر طبق نتایج مدل پیشنهادی صحیح و مناسب بود.در شرایط بهینه درصد حذف رنگزا DR81در حدود ٪۶۵/۸۷ بدست آمد که با نتایج پیش بینی شده درصد حذف رنگزا ٪۵۸/۷۱ تطابق خوبی داشت.

منابع

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

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

[3] Ş. Gül, Ö. Özcan, O. Erbatur, Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon, Dyes Pigments 75 (2007) 426–431.

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

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

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

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

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

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

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

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

Study of Direct Red 81 Dyes from aqueous solution Magnesium oxide nanoparticles using Response Surface Methodology

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

Abstract*:*

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

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

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

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

بررسی کارائی نانو کامپوزیت پلی آنیلین قلع (II)مولیبدو فسفات در حذف رنگزا راکتیو زرد ۱۴۵

پروین غربانی

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

چکیده: *در این تحقیق ابتدا نانو کامپوزیت پلی آنیلین قلع (II) مولیبدو فسفات ی سنتز شده و پس از شناسایی کارائی آن در حذف رنگ زرد راکتیو ۱۴۵ مورد بررسی قرار گرفت. سپس اثر پارامتر¬های مختلف مثل غلظت رنگ، زمان تماس، pH،و دوز جاذب بر روی حذف رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بررسی شد. نتایج نشان داد که فرایند جذب در ۶۰دقیقه به تعادل می رسد و مقدار حذف با افزایش دوز جاذب وpH افزایش می¬یابد. نتایج آزمایشات نشان داد که۰/۰۳گرم از PA-TMP قادر به حذف ۹۳/۸۳٪ از رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ در غلظت اولیه۱۰۰ mg/L ودر pH= ۱۰ است. مطابق نتایج ایزوترم جذب سطحی، جذب راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی PA-TMP از ایزوتر م لانگمویر تبعیت می کند .*

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، پلی آنیلین، مولیبدوفسفات ، راکتیو زرد ۱۴۵*

.مقدمه

پلیمرهای رسانای ذاتی به عنوان دسته جدید و مهمی از مواد آلی شناخته می شوند. این دسته از پلیمرها با توجه به دارا بودن قابلیت رسانایی و خواص منحصربه فرد الکتریکی و نوری در سال های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده اند. تحول درزمینه پلیمرهای رسانا با کشف پلی سولفور نیترید که در دماهای پایین تبدیل به ابررسانا می شد آغاز شد[۱]. تحقیقات بیشتر منجر به کشف رسانایی در پلیمرهای مزدوجی مثل پلی تیوفن، پلی پیرول، پلی پارافنیلن، پلی آنیلین و مشتقات آنها گردید که امروزه به عنوان مهم ترین پلیمرهای رسانای ذاتی شناخته می شوند. آنها حساس به نور و گاز بوده و فعالیت کاتالیتیکی از خود نشان می دهند[۲]. دراین بین پلی آنیلین به خاطر سنتز آسان، پایداری محیطی و حرارتی نسبتاً مناسب ، رسانایی الکتریکی بالا، ارزانی مونومر[۳] و کاربردهای فراوان ازجمله در باتریهای قابل شارژ[۴] ، سل های خورشیدی [۴] ،محافظت از خوردگی فلزات[۵] و سنسورهای شیمیایی-بیوشیمیایی[۶] توجه بیشتری به خود جلب کرده است. آلاینده های مختلفی اعم از ترکیبات آلی ومعدنی موجب ایجاد آلودگی های آب می شوند که در این میان رنگ ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که در نتیجه مراحل مختلف رنگ رزی در صنایع نساجی به محیط زیست وارد می شوند[۷] . با توجه به مقادیر بالای مصرف آب و تولید مقدار قابل توجهی پساب های حاوی رنگ های مختلف، لزوم تصفیه چنین آلاینده ها یی امری ضروری است[۸] . برای حذف آلاینده های رنگی از روش های متفاوتی استفاده شده است که از آن جمله می توان به روشهای فیلتراسیون غشائی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و ته نشینی، تصفیه بیولوژیکی و جذب سطحی اشاره کرد [۹]. در این تحقیق در نظر است حذف رنگزا زرد ۱۴۵به عنوان آلاینده مدل با استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) (PA-TMP) سنتز شده مورد بررسی قرار گیرد.

بخش تجربی

* نویسنده مسئول E-mail: Parvingharbani@yahoo.com; p-gharabani@iau-ahar.ac.ir

آنیلین از شرکت دای جونگ کشور کره، آمونیوم پر سولفات از شرکت شارلو کشور اسپانیا، کلرید قلع (II) ، اسید فسفریک ، اسید نیتریک و سدیم مولیبدات از شرکت مرک آلمان خریداری شدند .

سنتز پلی آنیلین و پلی آنیلین کلرید قلع(II)

ابتدا آنیلین ۱۰٪ و آمونیوم پرسولفات ۰/۱ مولار با استفاده از HCl یک مولار آماده شدند. سپس آنیلین تهیه شده به یک بشر 500cc که در حمام آب یخ قرار داده شده بود ریخته شد و آمونیوم پرسولفات تهیه شده به آرامی به آن اضافه گردید. محلول حاصل یک ساعت در حمام آب یخ و در دمای زیر ۱۰ C° نگه داشته شده و هر ۱۵ دقیقه یک بار ترکیب به آرامی هم زده شد. با گذشت زمان محلول حالت ژله ای به خود گرفت و بعد از یک ساعت pH محلول اندازه گیری شدکه برابر۰/۵بود[۱۰]. برای تهیه نانو کامپوزیت پلی آنیلین کلرید قلع (II)، مقدار مساوی از کلرید قلع (II) ۰/۲ M ، اسید فسفریک ۰/۱M و سدیم مولیبدات ۰/۱ M تهیه شده به داخل یک بشر 1000 cc اضافه شده وروی هم زن، قرار گرفت. با افزوده شدن اسید فسفریک به کلرید قلع(II) ، رنگ محلول سفید و با اضافه شدن سدیم مولیبدات رنگ محلول لیمویی کدر شد. سپس ژل پلی آنیلین تهیه شده به آرامی به محلول اضافه گردید. ترکیب فوق یک ساعت روی هم زن قرار گرفت و بعد به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و به حالت ساکن قرار گرفت، بعد از یک شبانه روز محلول با قیف بوخنر صاف شده و بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر، در آون در دمای ۵۰ ° C خشک شد. مواد خشک شده با هاون خرد شده و با اسید نیتریک ۰/۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm در تماس قرار داده شد و مجددا صاف شده و محلول تا زمانی که pH زیر صافی خنثی شود شستشو داده شد و دوباره در آون در دما ی 50°C گذاشته شد.

آزمایشات جذب سطحی

آزمایشهای جذب سطحی YR145 برروی PA-TMP به روش ناپیوسته انجام شد. تغییرات غلظت YR145 در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر مقد ار جاذب، غلظتYR145 و pH مورد ارزیابی قرار گرفت . در هر آزمایش مقدار ۲۵۰میلی لیتر از محلول رنگ YR145 در ارلن ۵۰۰میلی لیتر ریخته شد وبعداز اضافه نمودن مقدار مناسبی از جاذب هم زده شد وبعد از زمان مشخص نمونه برداری انجام گرفت. برای تنظیم pH محلول از NaOH و HCl استفاده شد. جذب نمونه ها بعد از صاف کردن با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر-UV Visثبت شد . برای تعیین درصد YR145 حذف شده (%Removal)از رابطه (۱) استفاده شد:

$$\%Removal=\frac{(C_0-C_t)}{C_0}\times 100 \qquad (1)$$

در این رابطه C0وC t به ترتیب جذب اولیه و جذب در لحظات مختلف می باشد. همچنین مقدار YR145 جذب شده بر روی سطح جاذب (بر حسب میلی گرم جذب شونده بر گرم جاذب) در لحظات مختلف (qt) وزمان تعادل (qe) به ترتیب از رابطه (۲) و(۳) محاسبه شد:

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

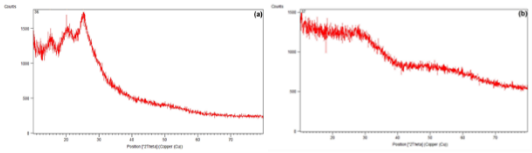
$$q_t=\frac{(C_0-C_t)}{M}V \qquad (3)$$

در این اینجا، C 0 , C t , C e به ترتیب غلظت اولیه، غلظت در لحظات مختلف و غلظت تعادلی محلول(mg /L) می باشند .V حجم محلول (L)و m وزن جاذب (g) می باشد برای آنالیز نمونه ها از اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل DR5000-15V از شرکت HACH ساخت کشور آمریکا، دستگاه طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Panalytical x pert pro، دستگاه SEM مدل FESEM:ZEISS MODEL SIGMA VPو دستگاه EDAX مدل Dxford instruments استفاده شد.

نتایج و بحث

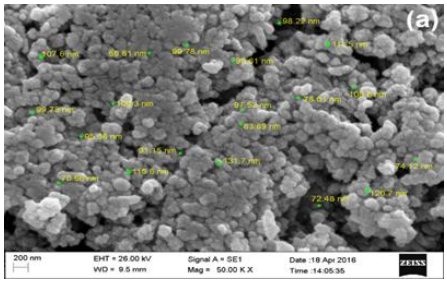
شناسایی کامپوزیت سنتز شده

الگوی پراش اشعه ایکس پلی آنیلین در شکل a 1نشان داده شده است. پیک های ظاهر شده در °۱۵، °۲۰و°۲۵ =2θ نشان دهنده ی سنتز پلی آنیلین است و نشان می دهد که پلی آنیلین سنتز شده دارای شکل آمورف است. شکل1b طیف XRD نانو کامپوزیت سنتز شده را نشان می دهد، الگوی پراش اشعه ی ایکس طیف های بسیار ضعیفی در یک محدوده ی کم نشان می دهد که تایید کننده طبیعت آمورف نانو کامپوزیت می باشد. اما به هر حال حضور برخی پیک ها با شدت کم در °۵۱ ، °۲۷ = 2θتشکیل برخی کریستال ها در مقادیر بسیار کم را نشان می دهد.



شکل 1. طیف XRD: a)PA b)PA-TMP

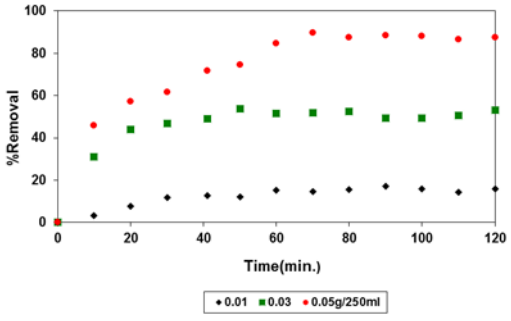
برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت سنتز شده، از نمونه میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشر میدانی گرفته شد. همانطور که در شکل ۲ دیده می شود متوسط اندازه ذرات کامپوزیت سنتز شده پایین تر از ۱۰۰ نانومتر است که تاییدی بر سنتز نانو کامپوزیت قلع II مولیبدوفسفات است. طیف EDX نیز نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده شامل عناصر کربن، نیتروژن، مولیبدن و قلع است و ناخالصی دیگری در آن دیده نمی شود که تاییدی بر سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین قلع II مولیبدوفسفات است.



شکل ۲. FESEM مربوط به PA-TMP

اثر زمان تماس و مقدار جاذب

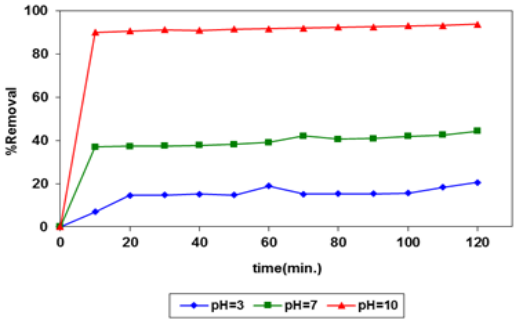
مطابق شکل ۳ با افزایش میزان دوز جاذب ، جذب سطحی رنگYR145 بر روی PA-TMP افزایش می یابد. دلیل این افزایش را می توان چنان نتیجه گرفت که با افزایش میزان ذرات جاذب از ۰/۰۱به ۰/۰۵گرم در ۲۵۰میلی لیتر، تعداد جایگا های فعال موجود بر روی نانو ذرات و در نتیجه سطح تماس افزایش یافته و درصد جذب سطحی رنگ YR145، بالا می رود . از طرفی در همه دوزها میزان جذب ابتدا رشد سریعی داشته ، سپس روند کندی به خود می گیرد . در واقع در لحظات اولیه تعداد جایگاههای در دسترس نانوذرات بسیار زیاد بوده ، اما به تدریج وبا گذشت زمان مکان های جذب سطحی اشباع شده وسرعت جذب کاهش می یابد[۵] . در نتیجه زمان ۶۰دقیقه به عنوان لحظه تعادل در نظر گرفته شد.



شکل ۳: اثر دوز جاذب ومدت زمان تماسPA-TMP
[YR145]0=100 mg/L ; pH=4.1 ; T= 20±20C

اثرpH

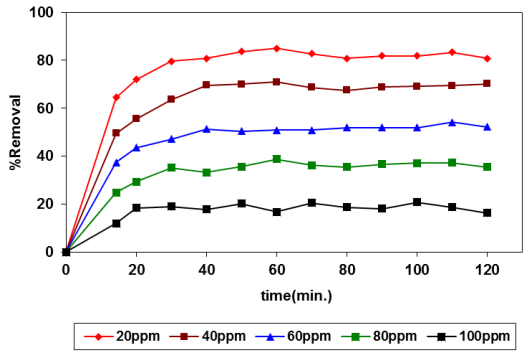
به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی YR145 ، محلول هایی با pH برابر ۱۰، ۷، ۳ تهیه شد. مطابق شکل ۴ با افزایش محلول، درصد حذف YR145 افزایش می یابد. دلیل کاهش جذب رنگ YR145 بر روی PA-TMP در pH های اسیدی این است که که در pH های اسیدی، H^+با یون های رنگ برای نشستن روی جایگاه های جذب رقابت می کند بنابر این مانع جذب رنگ می شوند . از طرفی در pH های بالاتر، PA-TMPبار منفی به خود می گیرد (به علت نقطه صفر بار) و از آنجایی که YR145 یک رنگ کاتیونی است بنابراین در داخل آب دارای بار مثبت خواهد بود . بنابر این جاذبه الکترو استاتیک قوی ما بین رنگ کاتیونی و جاذب آنیونی در pH های بالاتر دلیل افزایش میزان جذب YR145 با افزایش pH خواهد بود .



شکل ٤: اثر pH
[YR145]0=100 mg/L; [PA-TMP]0 =0.03g/250mL ; T=20±2 0C

اثر غلظت اولیهYR145

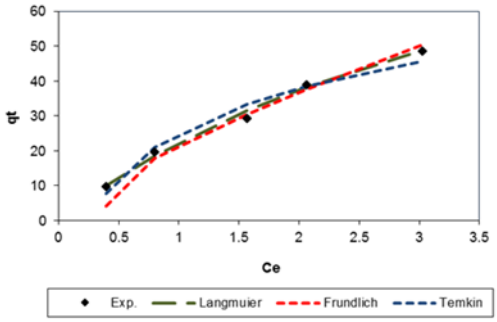
برای بررسی اثرغلظت های مختلف YR145 در فرایند جذب ، غلظت رنگ YR145 در غلظت هایmg/L ۱۰۰ ، ۸۰، ۶۰، ۴۰، ۲۰ تنظیم گردید. شکل ۵ نشان می دهد که بیشترین میزان حذف رنگ YR145 در غلظت ها ی پایین تر اتفاق می افتد . در واقع علت اصلی کاهش میزان جذب رنگ YR145با افزایش غلظت آن را می توان به پر شدن جایگاهای فعال روی PA-TMP نسبت داد[۱۱]



شکل ٥: تاثیر غلظت اولیه رنگ
[PA-TMP]0 =0.03g/250mL; pH=4.1 ; T=20(±2 0C)

ایزوترم های جذب سطحی

ایزوترم های جذبی معادلات ریاضی هستند که برای تعیین مقدار ماده جذب شده بر روی سطح جاذب در دمای پایین بکار می روند. متداول ترین ایزوترم های مورد استفاده ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین می باشند. به منظور بررسی ایزوترم جذب سطحی YR145 روی PA-TMP ، محلول‌هایی با غلظت اولیه مختلف از YR145 در pH ثابت ۴/۱ و مقدار مشخص ثابتی از جاذب، تهیه و در لحظه تعادل ۶۰ دقیقه مقادیر جذب ثبت شد. نتایج نمودارهای غیر خطی جذب سطحی YR145روی PA-TMP در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ٦. ایزوترم های جذب سطحی

مطابق شکل ۶، جذب سطحی رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی جاذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند.[۵].

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانو کامپوزیت پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) سنتز و پس از شناسایی برابی حذف رنگ زرد راکتیو ۱۴۵ بکار رفت. نتایج نشان داد که زمان ۶۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در آزمایشات جذب رنگ بر روی سطح جاذب است و راندمان جذب سطحی در pH های قلیایی بهتراز محیط خنثی و اسیدی است. مطالعه غلظت اولیه رنگ نشان داد با افزایش غلظت اولیه رنگ میزان جذب کاهش می یابد. بر اساس نتایج بدست آمده جذب سطحی رنگ راکتیو زرد ۱۴۵ بر روی جاذب با ایزوترم لانگمویر تطابقت داشت.

منابع

[۱]Olad A., Barati M., Behboudi S., Preparation of PANI/epoxy/Znnanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron, Prog. Org. Coat., 2012, 74: 221– 227.

[۲]Luoa J., Huang H.G., Zhang H.P., Wu L.L., Lin Z. H., Hepel M., Studies on photoelectrochemistry of nano-particulate TiO2/PANI/PATP film on Au electrodes, J. New Mater. Electrochem. Syst., 2000, 32: 49-252 .

[۳] Agarwal S., Tyagi I., Kumar Gupta V., Golbaz F., Nozad Golikand A., Moradi O., Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application, J. Mol. Liq., 2016: 494-498 .

[۴] Zhang L.J., Peng H., Kilmartin P.A., Soeller C., Polymeric Acid Doped Polyaniline Nanotubes for Oligonucleotide Sensors, Electroanal., 2007, 19: 870–875 .

[۵]Meroufel A., Deslouis C., Touzain , C., Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings, Electrochim. Acta, 2008, 53; 2331–2338 .

[۶]Barbero C., Miras M.C., Schnyder B., Haas O., KÖtz R., Sulfonated polyaniline films as cation insertion electrodes for battery applications. Part 1.—Structural and electrochemical characterization, J. Mater. Chem., 1994, 4: 1775–1783.

[۷]Noroozi B., Sorial G.A., Bahrami H., Arami M., quilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa, J. Hazard. Mater., 2007,139: 167–174.

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

[۹]Zendehdel M., Cruciani G., Kar F.S., Barati A., Synthesis and study the controlled release of etronidazole from the new PEG/NaY and PEG/MCM-41 nanocomposites, J. Environ. Health. Sci. Eng., 2014, 12: 1-9.

[۱۰]Semagne B., Diaz I., Kebede T.M., Taddesse A., Synthesis, characterization and analytical application of polyaniline tin (IV) molybdophosphate composite with nanocrystalline domains. React. Funct. Polym., 2000, 98: 127-132.

[۱۱]Gulnaz O., Kaya A., Dincer S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, J. Hazard. Mater., 2000, 134: 1–3.

Study of polyaniline-tin(II)molybdophosphate nanocomposite efficiency on removal of Reactive Yellow 145 dyes

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

Abstract*:*

In this research polyaniline-tin(II)molybdophosphate has been synthesized and characterized. To investigate the efficiency of polyaniline-tin(II)molybdophosphate, removal of Reactive Yellow 145dye was carried out at various adsorbent dosage, pH and dye concentration. As results, the removal of RY145 by polyaniline-tin(II)molybdophosphate was reached to 93.83 % at polyaniline-tin(II)molybdophosphate dosage=0.03g/50mL; pH=10 and dye concentration=100 mg/. Also, adsorption of RY145 by polyaniline-tin(II)molybdophosphate was obeyed Langmuier isotherm**..**

Keywords: Nanocamposite; Polyaniline; Molybdophosphate; Reactive Yellow 145

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

تصفیه بیولوژیکی رنگ آبی راکتیو پساب کارخانه نساجی در راکتورهای ناپیوسته متوالی

بهناز رئیس فرشید[1]

۱- دبیر آموزش و پرورش، اداره آموزش و پرورش بهارستان یک، تهران، ایران.

چکیده

آلاینده‌های رنگی صنعت نساجی منبع مهم آلودگی محیطی هستند. برآورد شده است که ۱ تا ۱۵ درصد رنگ در جریان فرایندهای رنگرزی و عملیات تکمیل از دست می‌رود و در پساب‌ها رها می‌شود. رهایی این پساب‌های رنگی مشکل عمده‌ای برای صنعت و هم‌چنین تهدیدی برای محیط‌زیست مطرح می‌کند. روش‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری برای حذف رنگ به‌کار برده شده‌اند اما این روش‌ها مقدار قابل توجهی لجن تولید می‌کنند یا ممکن است به علت مصرف بیش از حد مواد شیمیایی سبب آلودگی ثانوی شوند. در این تحقیق از لجن‌فعال برای حذف رنگ از پساب نساجی در راکتور ناپیوسته متوالی استفاده شده است. به‌طورکلی در فرآیند لجن‌فعال رنگ‌زدایی به وسیله جذب سطحی رنگ‌ها برروی باکتری به وسیله اکسایش و متابولیسم هوازی انجام می‌شود. نتیجه رنگ‌زدایی به وسیله اسپکتروفتومتردوپرتوی تجزیه و تحلیل شد. تأثیر پارامترهای مختلف آزمایشگاهی از قبیل غلظت اولیه رنگ، زمان جذب بر رنگ‌زدایی رنگ‌ها توسط لجن‌فعال و pH بررسی و مشخص شد که از مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ به‌خوبی تبعیت می‌کند. هم‌چنین مراحل جذب رنگ‌ها از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. ضریب همبستگی بالا نشان می‌دهد که این روش بسیار مناسب بوده است.

واژه‌های کلیدی :لجن‌فعال، راکتورناپیوسته‌متوالی، پساب نساجی، آبی راکتیو

[1].b_r_farshid@yahoo.com

مقدمه

رنگ یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های صنعت نساجی است. نیتروژن و فسفر حاصل از موادرنگی باعث رشد زیاده از حد گیاهان آبزی در آب پذیرنده فاضلاب شده که این عمل موجب بروز یوتروفیکاسیون در آب پذیرنده می‌شود. این مواد در صورت تخلیه به آب‌های کشاورزی در محصولات تولیدی ذخیره شده و پس از مصرف توسط انسان باعث بروز بیماری‌های متعدد خواهند شد.

امروزه فرایندهای بیولوژیکی تصفیه فاضلاب به‌نحوی گسترده در تصفیه فاضلاب شهری مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاربرد آن همراه با دیگر فرایندها در تصفیه پساب‌های صنعتی گسترش روزافزونی دارد. از میان فرایندهای بیولوژیکی و غیربیولوژیکی مورد استفاده جهت حذف این آلاینده‌ها، روش‌های غیربیولوژیکی به دلیل هزینه بالاتر، تولید لجن زیاد، مشکلات کنترل فرآیند، ذخیره‌سازی مواد شیمیایی و نیاز به ایمنی زیاد بهره‌برداران چندان مورد توجه قرار نگرفته است، اما روش‌های بیولوژیکی به دلیل مزایایی از جمله تولید لجن کم‌تر، قابلیت انعطاف‌پذیری و اقتصادی بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در میان فرآیندهای بیولوژیکی، راکتورهای ناپیوسته متوالی به دلیل راندمان بالا در حذف آلاینده‌ها، سهولت کنترل شرایط حاکم بر سیستم، صرفه‌جویی در مصرف انرژی (به دلیل متوالی بودن مرحله هوادهی)، انعطاف‌پذیری در مقابل تغییرات شدت جریان و غلظت آلاینده‌های ورودی مورد توجه قرار گرفته است.[۱]

روش تحقیق و نحوه اجرای آن

کلیه آزمایش‌های انجام یافته در این تحقیق به‌صورت تجربی بودند و در آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال انجام گرفته است.

وسایل، دستگاه‌ها و مواد مورد نیاز

۱- دستگاه اسپکتروفتومتردوپرتوی UV-Vis (UVIKON-922)

۲- ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم

۳- دستگاه pH

۴- دستگاه جارتست

۵- اکسی‌متر

۶- سانتریفوژ

۷- کوره

۸- سل کوارتز با ضخامت یک سانتی‌متر

۹- اسیدنیتریک ۰/۶۵ درصد

۱۰- سدیم هیدروکسید

۱۱- کاغذ صافی واتمن

۱۲- قیف شیشه‌ای

۱۳- بالن ژوژه ۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتری

۱۴- آب مقطر

۱۵- استوانه مدرج ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ میلی‌لیتری

۱۶- پوآر

۱۷- پیپت ۵ میلی‌لیتری

۱۸- اسپاتول

۱۹- ظرف وینکلر

مشخصات راکتور

سیستم راکتور ناپیوسته متوالی ممکن است دارای یک یا چند تانک

باشد و داری پنج مرحله مجزا به‌صورت زیر است:

۱- مرحله پرشدن: که در این مرحله فاضلاب وارد راکتور می-شود.

۲- مرحله واکنش: که شامل کامل شدن واکنش‌های موردنظر است.

۳- مرحله ته‌نشینی: در این مرحله میکروارگانیسم‌ها از پساب تصفیه شده جدا می‌شوند.

۴- مرحله تخلیه: که شامل خروج فاضلاب تخلیه شده است.

۵- مرحله سکون یا استراحت: که مرحله بعد از تخلیه پساب و قبل از پرشدن مجدد راکتور است. [۲]

از نظر سیکل‌کاری در سیستم‌های یک تانکی، یک سیکل کامل عبارت از مدت زمان کل بین مرحله پرشدن و پایان مرحله سکون برای آخرین تانک است. در فرایندهای SBR استفاده از یک تانک یا چند تانک به حجم تانک، درجه تصفیه، هزینه و امکان-سنجی اقتصادی بستگی دارد.

کلیه کارهای عملی این پروژه در یک راکتور ناپیوسته انجام گرفته است. جنس این راکتور از پلاستیک و به شکل مکعب‌مستطیل بوده و از ظرف‌های پلاستیکی موجود در بازار تهیه شده است. (طول ۲۶ سانتی‌متر، عرض ۱۸ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۴ سانتی‌متر).

حجم راکتور حدود ۴ لیتر بود که حجم قسمت فعال آن (بخش هوادهی) ۱/۵ لیتر انتخاب شده است. به منظور هوادهی از یک پمپ خلأ و سنگ‌های هوا مخصوص آکواریوم استفاده شده است.

درون راکتور ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه پساب شامل غلظت معین از محلول رنگ، ۵۰۰ میلی‌لیتر لجن‌فعال و ۵۰۰ میلی‌لیتر آب‌مقطر ریخته شد و تحت شرایط مختلف از قبیل زمان تماس، pHو ... قرار داده شد.

با توجه به کوچک بودن راکتور، هوایی که از طریق سنگ‌های هوا به داخل پساب موجود در راکتور تخلیه می‌شد، علاوه بر افزایش میزان اکسیژن محلول، عمل همزدن را نیز انجام می‌داد. [۲]

روش تهیه محلول‌های موردنظر

محلول رنگ: با توجه به غلظت‌های موردنظر، وزن مشخصی از رنگ جامد انتخاب و در حجم مناسبی از آب‌مقطر حل شد. به عنوان مثال برای تهیه محلول ۵۰ میلی‌گرم‌برلیتر به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر، ۰/۰۲۵ گرم از نمونه رنگ در یک بالن‌ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته و با آب‌مقطر به حجم رسانده شد تا محلولی از رنگ به غلظت ۵۰ میلی‌گرم‌برلیتر حاصل شود.

محلول سدیم هیدروکسید: با توجه به غلظت‌های موردنظر، وزن مشخصی از سدیم‌هیدروکسیدجامد انتخاب و در حجم معینی از آب‌مقطر به حجم رسانده شد.

محلول نیتریک‌اسید: با توجه به غلظت موردنیاز با حجم مشخصی از نیتریک‌اسید ۰/۶۵درصد محلول ۰/۱ نرمال تهیه شد.

تعریف کسر تبدیل (x)

X در واقع بانگر میزان حذف ماده اولیه (رنگ) است و از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$x = \frac{c_0 - c}{c_0} \qquad (۱)$$

که در آن c_0 غلظت اولیه رنگ در هر لحظه است. اگر رابطه (۱) را در ۱۰۰ ضرب کنیم درصد حذف رنگ به دست می‌آید.

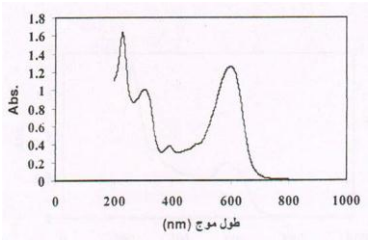
روش کار

۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ با غلظت معین برداشته و در یک راکتور ۴ لیتری ریخته و به آن مقدار ۵۰۰ میلی‌لیتر لجن‌فعال و ۵۰۰ میلی‌لیتر آب‌مقطر اضافه شد و مخلوط حاصل توسط سنگ هوا و پمپ آکورایوم به مدت ۲ ساعت در دمای آزمایشگاه هوادهی شد. پس از انجام فرآیند جذب محلول خروجی با سرعت ۳۰۰۰ دوربردقیقه سانتریفوژ شد و جذب آن توسط دستگاه اسپیکتروفتومتر خوانده شد و با استفاده از نمودار کالیبراسیون، غلظت رنگ در هر لحظه به‌دست آمد. از روی غلظت اولیه رنگ و غلظت باقیمانده آن در هر لحظه و کسر تبدیل، درصد حذف رنگ در همان لحظه از رابطه (۱) محاسبه شد.

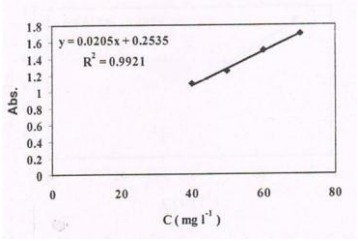
روش اندازه‌گیری غلظت رنگ موجود در محلول

بدین منظور برای تعیین طول‌موج ماکزیمم (λ_{max})، طیف جذبی محلول ۵۰ میلی‌گرم‌برلیتر از رنگ، در محدوده ۲۵۰ نانومتر تا ۸۲۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتردوشعاعی رسم شد. به‌طوری-

که در شکل ۱ و شکل ۲ مشاهده می‌شود طیف محلولی از رنگ در این محدوده، دو پیک قوی نشان می‌دهد. پس از تعیین طول-موج‌ماکزیمم (λ_{max}) محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از رنگ تهیه شد. سپس جذب هرکدام از محلول‌های تهیه شده در طول-موج‌ماکزیمم بعد از کالیبره کردن دستگاه اسپکتروفتومتر با محلول بلانک (آب‌مقطر) قرائت شد.



شکل ۱- طیف محلول رنگ آبی‌راکتیو



شکل ۲- نمودار کالیبراسیون برای اندازه‌گیری غلظت رنگ آبی راکتیو در نمونه‌های مجهول

بررسی پارامترهای عملیاتی در حذف رنگ

اندازه‌گیری برخی از پارامترهای مربوط به عملیات لجن‌فعال و تهیه آن

اکسیژن محلول(DO) **:** مقدار یا حد اکسیژن محلول در یک حوضچه هوادهی از فاکتورهای بسیار مهم گردانندگی است. اگرDO در حوضچه‌های هوادهی خیلی کم باشد مانعی بر فعالیت میکروارگانیسم‌ها است و نتیجه آن کاهش اکسیژن موردنیاز بیوشیمیایی (BOD_5) است. در این تحقیق اندازه‌گیری اکسیژن محلول توسط دستگاه اکسی‌متر انجام شده است.

اکسیژن موردنیاز بیوشیمیایی (BOD_5) **و اکسیژن موردنیاز شیمیایی** (COD)**:** برای اندازه‌گیری این دو پارامتر از روابط (۲) و (۳) استفاده شده است.

$$BOD_5 = \frac{DO_1 - DO_5}{P} \qquad (۲)$$

$$P = \frac{\text{مقدار نمونه پساب}}{\text{حجم ظرف}} \qquad (۳)$$

DO_1 : مقدار اکسیژن روز اول

DO_5 : مقدار اکسیژن محلول روز پنجم

P : نسبت رقیق‌سازی ظرف

مواد جامد معلق مخلوط ($MLSS$) **:** حجم مواد جامد قابل ته‌نشینی در یک لیتر مخلوط پساب در استوانه مدرج بعد از ۳۰ دقیقه صاف گردید و پس از خشک شدن در کوره در دمای ۸۰ درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و توزین لجن باقیمانده مقدار MLSS به دست آمد.

شاخص حجم لجن(SVI)**:** یک پارامتر مناسب برای تعیین قابلیت ته-نشینی لجن است. یک لیتر از نمونه پساب داخل استوانه‌مدرج ریخته شد و حجم لجن ته‌نشین شده بعد از ۳۰ دقیقه معین شد. سپس از رابطه (۴) با داشتن MLSS مقدار SVI محاسبه شد.

(۴)

$$SVI = \frac{V}{MLSS}$$

V: حجم مواد قابل‌ته‌نشینی در یک لیتر نمونه پساب در استوانه-مدرج بعد از ۳۰ دقیقه بر حسب mL

MLSS: غلظت مواد جامد مخلوط با پساب برحسب میلی‌گرم بر لیتر
اندازه‌گیری COD قبل و بعد از آزمایش (پایان زمان ته‌نشینی) برروی نمونه پساب انجام شده است. در حالی‌که برای اندازه‌گیری MLSS از پساب در حال هوادهی نمونه‌برداری شده است.
لجن‌فعال به عنوان بیومس زنده از تصفیه‌خانه قیطریه تهیه شد. به منظور رشد بهتر میکروارگانیسم‌ها به هر لیتر لجن‌فعال یک گرم نیترات و یک گرم سدیم‌فسفات افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت توسط سنگ هوا و پمپ آکواریوم هوادهی شد.

آزمایش جذب ناپیوسته(تعیین ایزوترم جذب تعادلی)

هدف این قسمت تعیین ایزوترمی است که عمل جذب از آن پیروی می‌کند. برای بررسی‌های تعادلی جهت به دست آوردن ایزوترم جذب، ابتدا یک‌سری بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری به‌عنوان راکتور جذب ناپیوسته که حاوی ۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ به غلظت-های ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد تهیه شد. هر محلول حاوی یک غلظت معین از رنگ می‌باشد. سپس به هر بشر، ۵۰ میلی‌لیتر لجن فعال اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای آزمایشگاه در pH بهینه (pH=۳) توسط دستگاه جارتست هم زده شد. پس از انجام فرآیند جذب، محلول خروجی به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شد و سپس مقدار جذب هریک از محلول‌های خروجی قرائت و مقدار رنگ باقیمانده پس از جذب اندازه‌گیری شد. از روی اطلاعات به دست آمده منحنی جذب تعادلی رسم شد.
پارامترهایی که برای بررسی به کار برده شد عبارتند از:

C_0 : غلظت اولیه رنگ

C_e: غلظت رنگ پس از زمان تماس و عمل جذب

C_t: غلظت رنگ باقیمانده در لحظه t

X_0: گرم لجن فعال

$\Delta C = C_0 - C_e$: مقدار غلظت رنگ جذب شده

Abs.: جذب محلول‌ها پس از زمان لازم برای تماس

$q = \frac{\Delta C}{X_0}$: میلی‌گرم رنگ حذف شده به ازای گرم لجن فعال

$\%Removal$: درصد حذف

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{X_0} \quad (۵)$$

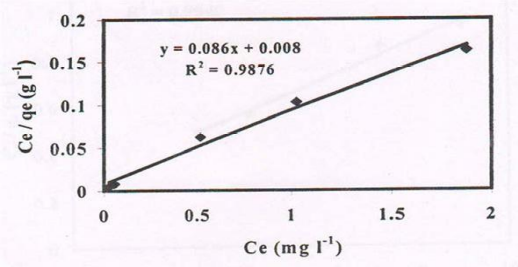
$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{X_0} \quad (۶)$$

با توجه به نمودارهای $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب C_e شکل ۵ و شکل ۷ و $logC_e$ شکل ۶ و شکل ۸ مشخص شد که به ترتیب نوع جذب از ایزوترم لانگمویر و ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. [۳]

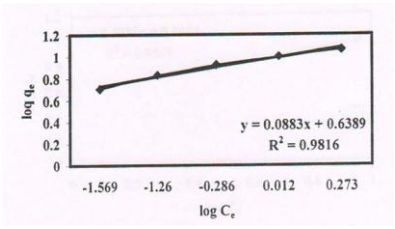
براساس معادله هموگرافیک لانگمویر $q_e = \frac{bC_eQ_{max}}{1+bQ_{max}}$ که همان معادله خطی $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}}C_e + \frac{1}{bQ_{max}}$ است مقادیر Q_{max} و b که ثابت‌های معادله لانگمویر و به ترتیب بیانگر ظرفیت ماکزیمم جذب توسط جاذب و میزان تمایل جاذب به جذب می‌باشند، تعیین شدند. مقادیر زیاد b توسط شیب تند اولیه ایزوترم جذب نشان داده می‌شود و حاکی از کشش زیاد ماده جذب شده است. از نقطه نظر

$log q_e = log k + \frac{1}{n} log C_e$

مقادیر k و n که ثابت‌های معادله فروندلیچ و به ترتیب با حداکثر ظرفیت پیوند (ظرفیت جذب) و قدرت یا کشش پیوند (شدت جذب) مرتبط می‌باشند تعیین شدند. جدول۱. [۴]



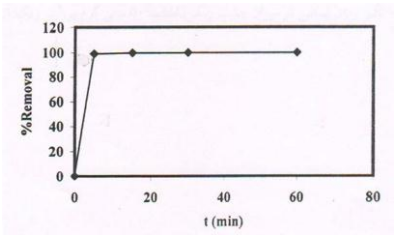
شکل ۳- شکل خطی ایزوترم جذب لانگمویر رنگ آبی راکتیو



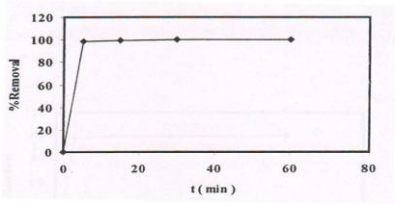
شکل ٤- شکل خطی ایزوترم جذب فروندلیچ رنگ آبی راکتیو

بررسی اثر زمان تماس در فرآیند حذف

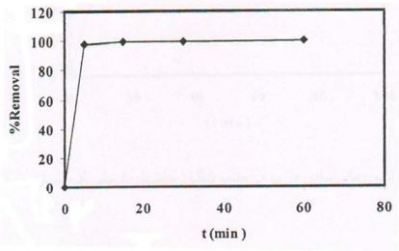
به منظور دستیابی به زمان تماسی مناسب از نظر اقتصادی و درصد حذف رنگ، زمان‌های تماس مختلف در این مرحله از آزمایش‌ها انتخاب شد تا بهترین زمان لازم برای انجام آزمایش‌ها که زمان مناسبی برای حصول تعادل باشد، انتخاب شود. در این مرحله تنها متغیر زمان تماس بود و پارامترهای دیگر در این آزمایش ثابت در نظر گرفته شده بودند.



شکل ٥- تأثیر زمان تماس در میزان جذب رنگ (غلظت ٤٠ میلی‌گرم بر لیتر رنگ آبی راکتیو)



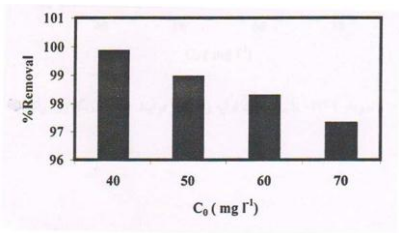
شکل ٦- تأثیر زمان تماس در میزان جذب رنگ (غلظت ٥٠ میلی‌گرم بر لیتر رنگ آبی راکتیو)



شکل ۷- تأثیر زمان تماس در میزان جذب رنگ (غلظت ٦٠ میلی‌گرم بر لیتر رنگ آبی راکتیو)

بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ در فرآیند حذف

برای بررسی اثر غلظت اولیه رنگ، غلظت‌های ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگ تهیه شد. محلول‌های تهیه شده با ۵۰ میلی-لیتر لجن فعال مخلوط گردید. در این مرحله تنها متغیر، غلظت محلول‌های رنگ بود و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شدند. پس از محاسبه درصد حذف، نمودار درصد حذف بر حسب غلظت اولیه رنگ رسم شد.

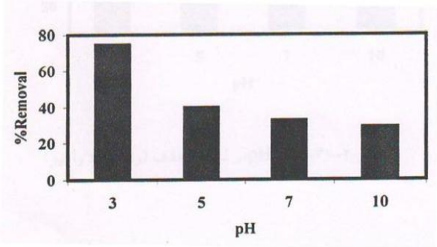


شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه رنگ در فرآیند حذف (رنگ آبی راکتیو)

بررسی تأثیر pH در فرآیند حذف

هدف این مرحله بررسی اثرات pH های متفاوت روی میزان جذب رنگ به وسیله لجن فعال می‌باشد. برای این منظور ابتدا چهار محلول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگ تهیه شد. pH محلول‌های فوق به ترتیب در ۳، ۵، ۷ و ۱۰ با دامنه تغییرات ۰/۱ ± توسط محلول‌های ۰/۱ نرمال نیتریک‌اسید و ۰/۱ نرمال سدیم-هیدروکسید تنظیم شد. سپس هریک از محلول‌های با pH مختلف با ۵۰ میلی‌لیتر لجن فعال مخلوط و به مدت ۲ ساعت توسط دستگاه جارتست بهم زده شد. پس از انجام فرآیند جذب، محلول خارجی

صاف شد و غلظت باقیمانده رنگ تعیین و نتایج زیر حاصل شد. در این مرحله از آزمایش pH به عنوان متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شد.



شکل ۹- تأثیر pH در فرآیند حذف (رنگ آبی راکتیو)

بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق از لجن فعال به عنوان بیومس زنده برای حذف رنگ در صنعت نساجی و در نهایت نمونه پساب رنگی کارخانه ایران-برک استفاده و نتایج زیر حاصل شد:

۱- بررسی ایزوترم‌های مختلف جذب نشان داد که رفتار جذب رنگ‌های مورد آزمایش از معادله‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ

۲- زمان اختلاط مناسب برای حذف رنگ‌ها ۳۰ دقیقه به دست آمده است به طوری‌که بیش از ۹۰ درصد جذب درطی این مدت زمان صورت می‌گیرد و پس از گذشت ۲۴ ساعت از زمان تماس، مقدار جذب تغییر چندانی نمی‌کند که با توجه به اهمیت زمان در کاربردهای صنعتی و تغییر درصد جذب بسیار کم در زمان‌های بالا، زمانی را انتخاب می‌کنیم که ضمن تأمین درصد جذب بالا بتواند حداقل زمان را جهت کاربرد بیش‌تر ارائه دهد.

۳- با افزایش غلظت رنگ، درصد جذب به مقدار جزئی کاهش می‌یابد به طوری‌که با افزایش زمان تماس نیز درصد جذب تغییری نمی‌کند که نشان می‌دهد سایت‌های اتصال موجود در دیواره سلولی میکروارگانیسم‌ها به سرعت اشباع می‌شوند و در واقع ظرفیت جذب توسط لجن فعال پایین می‌آید در حالی‌که میزان جذب در غلظت‌های پایین‌تر به علت وجود سایت‌های اتصالی که هنوز اشباع نشده‌اند بیش‌تر است و به طورکلی غلظت‌های پایین درصد حذف اندکی بیش‌تر را نسبت به غلظت‌های بالا نشان داده‌اند.

۴- pH مناسب برای حذف رنگ‌ها ۰/۱ $\pm$ ۳ تعیین شده است. همان‌گونه که از شکل ۱۰ برمی‌آید درصد حذف به pH وابسته است. مکانیزم جذب رنگ به وسیله لجن فعال در pH اسیدی بهتر بوده است. وجود یون‌های هیدروکسید در محیط باعث می‌شود که این یون‌ها به طرف سطح جاذب که معمولاً مثبت است کشیده شده و سطح آن‌ها را منفی کند، از طرف دیگر از آن جایی که آنیون‌های رنگی دارای بار منفی می‌باشند به وسیله این یون‌ها دفع شده و درصد جذب کاهش می‌یابد.

منابع

[۱] دانشور،ن.اصول کنترل کیفیت آب، دانشگاه تبریز،تبریز،۱۳۸۴

[2] Okada,M., Murakami, A.G., Popultion dynamic of bacteria for phosphorus removal in sequencing S.B.R. process, J. Water Science & Technology, 1966, Vol. 23, No. 4-6, pp. 755-763.

[3] Kaewsarn, Biosorption of copper (*II*) from aqueous solution by pre-treated biomass of marine algae Padina Sp.,Chemospher, 2002, Vol. 70, pp. 1081-1085.

[4] Hashim, M.A., Chu, K., H., Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds, Chemical Engineering Journal, 2004, Vol. 97, pp. 249-255.

Biosorption of reactive blue of industrial wastewater by sequencing batch reactor system

Behnaz Rais Farshid

Education Secretary,Islamic Azad University of Tehran North Branch,Baharestan Department of Education,Tehran,Iran.

Abstract

Dye pollutants from textile industry are an important source of environmental contamination. It is estimated that 1-15% of the dye is lost during dyeing and finishing processes and is released in wastewaters. The released of these colored wastewaters poses a major problem for the industry as well as threat to the environmental. Many physical and chemical methods including adsorption, coagulation, precipitation, filtration and oxidation have been used for the treatment to dye-contaminated effluents. These methods, however, many generate significant amount of sludge or may easily cause secondary pollution due to excessive chemical usage. In this study, the activated sludge was utilized to remove the color of a textile industry wastewater in a sequencing batch reactor system. In the activated sludge process decolorization is generally accomplished by adsorption of the dyes of bacteria rather oxidation though aerobic metab0lism. The effects of different operating parameters such as, pH (3,5,7,10), initial dyestuff concentration (40,50,60mgL^{-1}) and adsorption time on decolorization of dyes by activated sludge were investigated and indicated that equation models nicely comply to Longmoir, Frondlich adsorption and also adsorption grades of these colors follow second-order model kinetics.

Keywords: Activated Sludge,Sequencing Batch Reactor, Textile Wastewater,Reactive Blue

Corresponding author: b_r_Farshid@yahoo.com

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

بیوسنسور مبتنی بر لاکاز برای تشخیص کاتکول در نمونه آب

سهیلا کاشانیان*[۱و۲]، نسیم ملکی[۱]، مریم نظری[۱و۲]

۱: ایران ، کرمانشاه ،دانشگاه رازی، دانشکده شیمی

۲: ایران ، کرمانشاه ، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه ، دانشکده دارو سازی ، مرکز تحقیقات انتقال دارو نانو ایران

چکیده

بیوسنسورها می توانند به عنوان دستگاه های دیجیتال برای اندازه گیری سطح نمونه مورد استفاده قرار گیرند. پلی (۳،۴- اتیلن دی اکسی تیوفن، نانو ورقه های گرافن اکسید و لاکاز برای ساخت یک بیوسنسور استفاده شد. فرایند ساده و یک مرحله ای توسط الکترو پلیمریزاسیون ۳،۴-اتیلن دی اکسی تیوفن همراه با نانو ورقه های گرافن اکسید و لاکاز به عنوان مواد افزودنی بر روی الکترود کربن شیشه ای انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی و خصوصیات الکتروشیمیایی برای تایید جذب آنزیم موفقیت آمیز انجام شد. الکترود اصلاح شد و برای تشخیص و اندازه گیری کاتکول به کار می کرد. واکنش کاتکول و الکترود آماده شده توسط جذب کنترل می شود. واکنش های خطی بیوسنسور در دو محدوده، ۰.۰۳۶ تا ۰.۳۵ و ۰.۳۵ تا ۲.۵ میکرومولار، با حد تشخیص ۰.۰۳۲ میکرومولار بود. بیوسنسور پیشنهاد شده در نمونه های واقعی آب با موفقیت آزمایش شد.

واژه های کلیدی: *بیوسنسور، لاکاز، کتکول، پلی (۳و۴-اتیلن دی اکسی تیوفن)، گرافن اکسید*

مقدمه

کتکول، به عنوان یک ترکیب فنولی، یک ایزومر مهم دی هیدروکسی بنزن است. آن در صنایعی مانند لوازم آرایشی، داروها، آنتی اکسیدان ها و غیره استفاده می شود [۱]. این مشتق فنولی همچنین در طی تجزیه طبیعی مواد هومیک و لیگنوسلولزیک تولید می شود [۲]، که در نتیجه باعث ورود کاتکول به طبیعت شده است. با توجه به سمیت بالا و تجزیه پذیری کم محیط زیست، نظارت و اندازه گیری کاتکول از اهمیت بیشتری برخوردار است و برای رسیدن به این هدف، تکنیک های کارآمد، سریع، انتخابی و ساده ضروری است. تاکنون روش های متعددی برای تعیین فنول ها مانند کروماتوگرافی مایع و گاز [۳]، اسپکتروفتومتری [۴] و غیره استفاده شده است. با این حال، بیوسنسورها جایگزین قابل توجهی در مقایسه با روش های کلاسیک می باشند. تولید و کارکردن بیوسنسور ساده است، بسیار انتخابی، سریع و مناسب برای کوچک سازی می باشد و به عنوان یک دستگاه قابل حمل استفاده می شود [۵].

لاکاز متعلق به گروه اکسیدوردوکتاز است که سه نوع یون

* نویسنده مسئول : kashanian_s@yahoo.com

مس در ساختار آن وجود دارد: یک نوع ۱، یک نوع ۲ و دو نوع ۳ که خوشه مسی سه هسته ای را تشکیل می دهند. نوع ۱ اکسیداسیون ترکیبات مانند مواد فنولی را انجام می دهد و خوشه سه هسته ای کاتالیز کننده کاهش اکسیژن مولکولی به آب است [۶]. از این رو، مقدار زیادی از بیوسنسورها با استفاده از لاکاز برای تشخیص ترکیبات فنولی توسعه یافته اند [۷].

تثبیت موثر آنزیم، بهبود فرآیندهای انتقال الکترون و انتخاب زیربنای هادی، هنوز به عنوان چالش برانگیزترین وظیفه در تولید بیوسنسورها است. یکی از روش های جدید تثبیت کردن، گیرانداختن آنزیم در مواد رسانا به کمک گیرانداختن فیزیکی یا ترکیب آن با اتصال کووالانسی است. پلی (۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن) (PEDOT) یک پلیمر هادی است که به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است، زیرا دارای پتانسل اکسیداسیون پایین، تشکیل آسان، پایداری خوب، رسانایی زیاد و خواص انتقال سریع الکترون را با ویژگی دوپینگ جالب می باشد [۸]. گرافن اکسید (GO) در سال های اخیر به عنوان یک دسته جدیدی از مواد کربنی دو بعدی مورد توجه بوده است، که به دلیل خاصیت الکتروشیمیایی، حرارتی، مساحت سطح بالای آن، ظرفیت تثبیت آنزیم ها و خواص مکانیکی می باشد [۹]. با این حال، نانوورقه های گرافن (GON) نسبت به الکتریسیته بسیار مقاوم است، بنابراین ترکیب آن با دیگر مواد هادی مانند PEDOT مطلوب است [۱۰].

در این مطالعه، برای اولین بار یک روش الکتروشیمیایی ساده و یک مرحله ای برای تثبیت لاکاز در فیلم کامپوزیتی PEDOT-GON برای تعیین کاتکول به عنوان یک سنسور الکتروشیمیایی گزارش می کنیم.

بخش تجربی

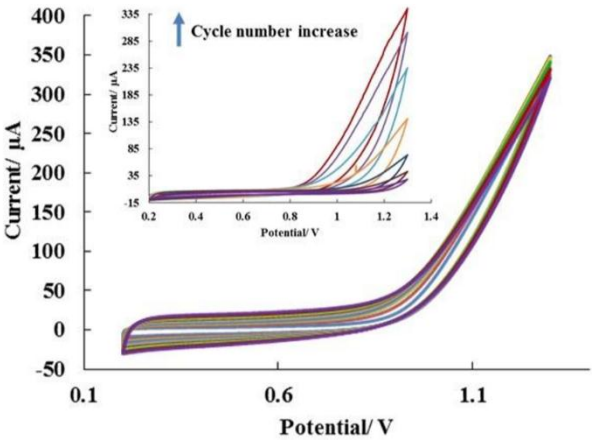
۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن (EDOT) از آلدریچ و پودر گرافیت، کاتکول، و لاکاز از سیگما-آلدریچ خریداری شد. همچنین، سولفوریک اسید، پتاسیم پرمنگنات، و هیدروژن پراکسید از مرک تهیه شد.

GO از پودر گرافیت از طریق روش هامر سنتز شد [۱۱]. قبل از اصلاح، الکترود کربن شیشه ای با پارچه پولیش، تمیز شد. سپس با آب شستشو داده شد و با خمیر الماس پولیش داده شد تا سطح آن مانند آینه شود و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شد. الکترود در هوا خشک شد. EDOT (۰.۰۱ مولار) به محلول GONs اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه به شدت استیرر شد؛ سپس، لاکاز (۱ میلی گرم بر میلی لیتر) به آن اضافه شد و به آرامی به مدت ۳۰ دقیقه استیرر شد.

قبل از فرآیند الکتروپلیمریزاسیون، مخلوط در معرض اتمسفر نیتروژن به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. سرانجام، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی EDOT در حضور GONs و لاکاز با ولتامتری چرخه ای در ناحیه پتانسیل ۰.۲ تا ۱.۳ ولت و سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۲۰ سیکل در شرایط اتمسفر نیتروژن انجام شد. الکترود اصلاح شده با آب دیونیزه شسته شد، و در دمای اتاق خشک شد، و قبل از استفاده در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد.

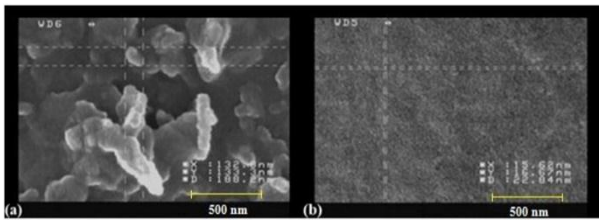
نتایج و بحث

ولتاموگرام های چرخه ای فرآیند الکتروپلیمریزاسیون برای محلول های EDOT-GONs-Lac و EDOT-GONs روی الکترود کربن شیشه ای در شکل ۱ نشان داده شده است. پس از فرآیند الکتروپلیمریزاسیون، شبیه به کار سی و همکاران، فیلم های آبی روشن با خوشه فلزی بر روی الکترودها تشکیل شدند. ولتاموگرام های چرخه ای به دست آمده از PEDOT-GONs/GCE تشکیل پلیمر رسانا را افزایش جریان آندی و شیفت پتانسیل اکسیداسیون آغازی به مقادیر منفی تر نشان می دهد [۱۲]. ضخامت کامپوزیت تشکیل شده با افزایش تعداد سیکل ها افزایش می یابد. زمانی که یک زیست مولکول مانند لاکاز در درون مخلوط گیر می افتد، کامپوزیتی با رسانایی کمتر مورد انتظار است، و ولتاموگرم های بدست آمده همین حقیقت را با کاهش جریان آندی تایید می کند [۱۳].



شکل ۱- ولتاموگرام های چرخه ای برای مرحله الکتروپلیمریزاسیون PEDOT-GONs/GCE . تصویر وارد شده: ولتاموگرام های چرخه ای برای مرحله الکتروپلیمریزاسیون PEDOTGONs-Lac/GCE

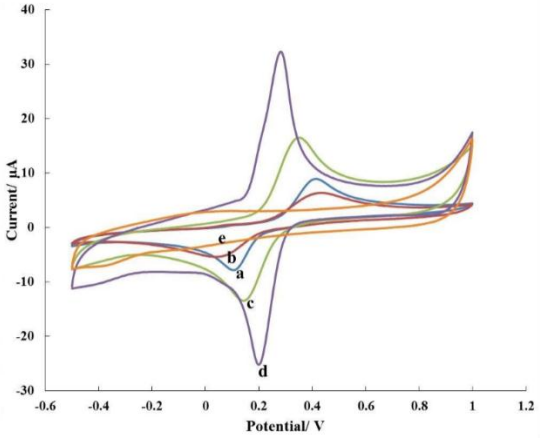
تصاویر کامپوزیت های PEDOT-GONs-Lac و PEDOT-GONs با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. شکل ۲ نشان می دهد که PEDOT-GONs یک فیلم بسیار متخلل الکترودپوزیت شده بر روی سطح الکترود را نشان می دهد. منافذ کامپوزیت و مساحت سطح بالای آن یک ماتریس مناسب را برای تثبیت آنزیم فراهم می کند.



شکل ۲- تصاویر SEM برای a) PEDOT-GONs/GCE و b) PEDOTGONs-Lac/GCE

شکل ۳ ولتاموگرام های چرخه ای را برای الکترودهای مختلف در محلول بافر فسفات (pH ۶) حاوی کاتکول ۰.۰۰۱ مولار نشان می دهد. یک جفت پیک ردوکس روی الکترود کربن شیشه ای مشاهده می شود، که مربوط به واکنش ردوکس کاتکول است. در حالی که PEDOT-Lac/GCE جریان های ردوکس کمتر و جدایش پیک بزرگتری را در مقایسه با الکترود کربن شیشه ای و PEDOT-GONs/GCE که جریان های پیک بیشتر و جدایش پیک کوچکتری دارند، نشان می دهد. با این حال، PEDOT-GONs-Lac/GCE، جریان های پیک بیشتر و تفاوت پتانسیل های پیک کوچکتری را در مقایسه با تمام الکترودهای اصلاح شده نشان می دهد که مربوط به کاتالیز بالا و سودمند لاکاز برای کاتکول است؛ این موضوع نقش آنزیم را در عملکرد بیوسنسور توجیه می کند.

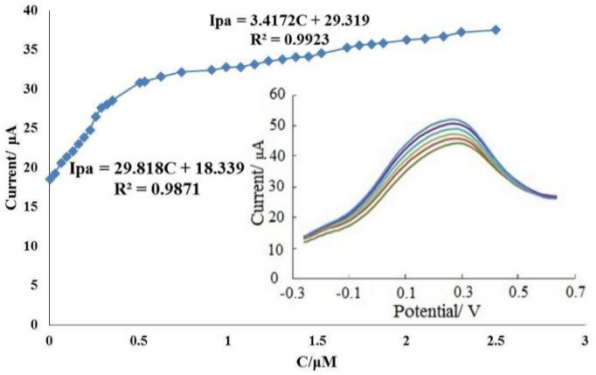
PEDOT-GONs-Lac/GCE همچنین در بافر فسفات (۰.۱ مولار، pH ۶) جهت بررسی حساسیت آن در تشخیص کاتکول آزمایش شد. مقایسه منحنی ها در شکل ۳ نشان می دهد که پیک های ردوکس کاتکول زمانی که به محلول بافر فسفات اضافه می شود، مشاهده شود.



شکل ۳- ولتاموگرام های چرخه ای برای a) GCE ، b) PEDOT-GONs/GCE ، c) PEDOT-Lac/GCE ، d) PEDOT-GONs-Lac/GCE در کاتکول ۰.۰۰۱ مولار و بافر فسفات ۰.۱ مولار و pH ٦ . e) PEDOT-GONs-Lac/GCE در بافر فسفات ۰.۱ مولار و pH 6

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، ولتامتری پالس تفاضلی برای بررسی رابطه بین جریان پیک و غلظت کاتکول اعمال شده است. در شرایط بهینه، طبق مطالعات مشابه [۱۴]، غلظت کاتکول از ۰.۰۳۶ تا ۲.۵ میکرومولار تغییر می کند. در این پژوهش، جریان پیک آندی و غلظت کاتکول رابطه خطی را در دو گستره خطی ۰.۰۳۶ تا ۰.۳۵ و ۰.۳۵ تا ۲.۵ میکرومولار نشان می دهد. حد تشخیص ۰.۰۳۲ میکرومولار بدست آمد .

اندازه گیری های مکرر در بافر فسفات حاوی کاتکول ۰.۸ میکرومولار با ۱۵ بار آزمایش موفقیت آمیز با استفاده از الکترود اصلاح شده یکسان در یک روز انجام شد. انحراف استاندارد نسبی جریان پیک آندی ۰.۷۶ درصد بدست آمد که حاکی از تکرارپذیری خوب الکترود اصلاح شده است.



شکل ٤- رابطه پاسخ های جریان به غلظت کاتکول از ۰.۰٦٦ تا ۲.۵ میکرومولار. تصویر وارد شده: پاسخ های ولتامتری پالس تفاضلی به غلظت های مختلف کاتکول در بافر فسفات

ریکاوری و کاربرد عملی بیوسنسور با بررسی پاسخ بیوسنسور در نمونه های آب آزمایشگاه و آب غرسو با کتکول انجام شد. ابتدا، نمونه های آب با کمک بافر فسفات، ۲۰ بار رقیق شد. سپس، کاتکول ۰.۲ میکرومولار اضافه شد و با تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی تشخیص داده شد. آزمایش سه بار تکرار شد. نتایج در جدول ۱ آورده شده است. ریکاوری ها صحت قابل قبولی را نشان دادند که حاکی از قابلیت ساخت بیوسنسور برای اندازه گیری کاتکول در نونه های آب طبیعی است.

جدول ۱- نتایج ریکاوری کاتکول در نمونه های آب آزمایشگاه و آب غره سو

انحراف استاندارد نسبی (درصد)	ریکاوری (درصد)	کاتکول یافت شده (میکرومولار)	کاتکول اضافه شده (میکرومولار)	نوع نمونه
۱.۲۴	۱۰۱.۹۵	۰.۲۰۳۹	۰.۲	آب آزمایشگاه
	۱۰۱.۵۵	۰.۲۰۳۱	۰.۲	آب آزمایشگاه
	۹۹.۶۰	۰.۱۹۹۲	۰.۲	آب آزمایشگاه
۱.۸۴	۱۰۴.۶۵	۰.۲۰۹۳	۰.۲	آب غره سو
	۱۰۷.۵۰	۰.۲۱۵۰	۰.۲	آب غره سو
	۱۰۳.۸۱	۰.۲۰۷۶	۰.۲	آب غره سو

نتیجه‌گیری

در مرحله آزمایشی، یک نانوکامپوزیت رسانای زیست سازگار به صورت الکتروشیمیایی از طریق الکترو پلیمریزاسیون یک مرحله ای ۳و۴- اتیلن دی اکسی تیوفن در حضور لاکاز و نانوصفحات گرافن اکسید سنتز شد. مشاهده شد که آنزیم تثبیت شده با این روش، عملکرد بیوکاتالیتستی خوبی را نسبت به اکسیداسیون کاتکول نشان می دهد که یک روش ساده و حساس برای تعیین کاتکول در pH مناسب می باشد. محدوده خطی بیوسنسور گسترده و با حد تشخیص کم است. علاوه بر این، الکترود ساخته شده به منظور تعیین کاتکول در نمونه های واقعی آب مورد استفاده قرار گرفته است. روش ساخت ساده، محدوده خطی گسترده، حد تشخیص پایین، تکرارپذیری خوب برای تعیین مکرر کاتکول، نشان می دهد که این الکترود یک بیوسنسور قوی برای کاربرد عملی است.

منابع

[1] Karim, F.; Fakhruddin, A., Recent advances in the development of biosensor for phenol: a review, *REV Environ. Sci. Bio.* **2012**, 11: 261–274.

[11] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.B.; Lu, W.; Tour, J.M., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS nano* 2010, 4: 4806–4814.

[12] Si, W.; Lei, W.; Zhang, Y.; Xia, M.; Wang, F.; Hao, Q.; Electrodeposition of graphene oxide doped poly (3, 4ethylenedioxythiophene) film and its electrochemical sensing of catechol and hydroquinone, *Electrochim. Acta* **2012**, 85: 295–301.

[13] Li, Y.; Chen, S.-M.; Wu, T.-Y.; Ku, S.-H.; Ali, M.A.; AlHemaid, F.M., Immobilization of laccase into poly (3, 4ethylenedioxythiophene) assisted biocathode for biofuel cell applications, *Int. J. Electrochem. Sci* **2012**, 7:11400–11413.

[14] Saber-Tehrani, M.; Pourhabib, A.; Husain, S.W.; Arvand, M., Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Quercetin in Foods by Graphene Nanosheets Modified Electrode, *Anal. Bioanal. Electrochem.* **2013**, 5 (1): 1–18.

[2] Zhang, W.; Danielson, N.D., Determination of phenols by flow injection and liquid chromatography with on-line quininesensitized photo-oxidation and quenched luminol chemiluminescence detection, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 493: 167–177.

[3] Marrubini, G.; Calleri, E.; Coccini, T.; Castoldi, A.; Manzo, L., Direct analysis of phenol, catechol and hydroquinone in human urine by coupled-column HPLC with fluorimetric detection, *Chromatographia* **2005**, 62: 25–31.

[4] Figueiredo, E.C.; Tarley, C.R.T.; Kubota, L.T.; Rath, S.; Arruda, M.A.Z., On-line molecularly imprinted solid phase extraction for the selective spectrophotometric determination of catechol, *Microchem. J.* **2007**, 85: 290–296.

[5] Diaconu, M.; Litescu, S.C.; Radu, G.L., Laccase–MWCNT–chitosan biosensor—A new tool for total polyphenolic content evaluation from in vitro cultivated plants, *Sensor Actuat B-Chem.* **2010**, 145: 800–806.

[6] Shleev, S.; Jarosz-Wilkolazka, A.; Khalunina, A.; Morozova, O.; Yaropolov, A.; Ruzgas, T.; Gorton, L., Direct electron transfer reactions of laccases from different origins on carbon electrodes, *Bioelectrochemistry*, **2005**, 67: 115–124.

[7] Li, Y.; Zhang, L.; Li, M.; Pan, Z.; Li, D., A disposable biosensor based on immobilization of laccase with silica spheres on the MWCNTs-doped screen-printed electrode, *Chem. Cent. J*. **2012**, 6: 2–8.

[8] Sotzing, G.A.; Reynolds, J.R.; Steel, P.J., Poly (3, 4- ethylenedioxythiophene)(PEDOT) prepared via electrochemical polymerization of EDOT, 2, 2′- Bis (3, 4- ethylenedioxythiophene)(BiEDOT), and their TMS derivatives, *Adv. Mater.* 1997, 9: 795–798.

[9] Choi, B.G.; Park, H.; Park, T.J.; Yang, M.H.; Kim, J.S.; Jang, S.-Y.; Heo, N.S.; Lee, S.Y.; Kong, J.; Hong, W.H., Solution chemistry of self-assembled graphene nanohybrids for high-performance flexible biosensors, *ACS nano* **2010**, 4: 2910–2918.

[10] Wu, Y.; Zhang, K.; Xu, J.; Zhang, L.; Lu, L.; Wu, L.; Nie, T.; Zhu, X.; Gao, Y.; Wen, Y., Sensitive Detection of Hydroxylamine on Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/graphene Oxide Nanocomposite Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci* 2014, 9: 6594–6607.

Laccase Based Biosensor for Catechol Detection in Water Sample

Soheila Kashanian[a,b*], **Nasim Maleki**[a], **Maryam Nazari**[a,b]

[a] *Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

[b] *Nano Drug Delivery Research Center, Faculty of Pharmacy, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran*

Abstract*:*

Biosensors could be used as digital devices to measure the sample infield. Consequently, computational programming along with experimental achievements are required**.** Poly (3,4-ethylenedioxy-thiophene), graphene oxide nano-sheets and laccase were used to construct a biosensor. The simple and one-pot process was accomplished by electropolymerizing 3,4-ethylenedioxy-thiophene along with graphene oxide nano-sheets and Laccase as dopants on glassy carbon electrode. Scanning electron microscopy and electrochemical characterization were conducted to confirm successful enzyme entrapment. The modified electrode was employed to detect and measure catechol. The reaction of catechol and the prepared electrode was controlled by adsorption. Linear responses of the biosensor were over two ranges, 0.036-0.35 μM and 0.35- 2.5 μM, with a detection limit of 0.032 μM. The proposed biosensor was tested in real water samples successfully.

Keywords: Biosensor; Laccase; Catechol; Poly (3,4-ethylenedioxy-thiophene); Graphene oxide

*Corresponding author: kashanian_s@yahoo.com

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

بیوسنسور حساس لاکاز با استفاده از نانوذرات طلا و پلی L–آرژنین برای تشخیص کاتکول

سهیلا کاشانیان*[۱و۲]، نسیم ملکی[۱]، مریم نظری[۱و۲]

۱: دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲: مرکز تحقیقات انتقال دارو نانو ایران، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه،کرمانشاه، ایران

چکیده

در این مطالعه، اصلاح لایه به لایه ساده، سبز و سریع الکترود کربن شیشه ای با الکترودپوزیت کردن نانو ذرات طلا و سپس اضافه کردن پلیL-آرژنین انجام شد و در نهایت لاکاز به صورت کووالانسی با کمک گلوتارآلدئید به پلیL-آرژنین متصل شد. این نوع ساخت برای اولین بار برای تشخیص کاتکول فراهم شده است که یک چرخه بیوالکترواتالیتیک را برای انتقال الکترون در حضور لاکاز مهیا می کند که نتیجه آن تشخیص حساس و سریع کاتکول است. نتایج طیف سنجی مادون قرمز فوریه و مطالعات الکتروشیمیایی برای تأیید تثبیت آنزیم موفقیت آمیز بود. پاسخ بیوسنسور در محدوده وسیعی از غلظت های کاتکول، ۲۴۹۰-۲۷۴.۰۰ نانومولار با حد تشخیص ۱۸.۰۰ نانومولار خطی بود. این بیوسنسور در نمونه واقعی مورد بررسی قرار گرفت و تایید می کند که قادر به اندازه گیری کاتکول در آب های طبیعی است.

واژه های کلیدی: لاکاز، بیوسنسور، کاتکول، پلی L-آرژنین، نانوذرات طلا

مقدمه

لاکاز(Lac) یک آنزیم ردوکس است که به عنوان یک جزء شناسایی زیستی در بیوسنسورهای آنزیمی برای بررسی فنول و ترکیبات فنولی در نمونه های آب و فاضلاب استفاده می شود. این آنزیم متعلق به گروه های اکسیدوردوکتاز حاوی مس است و توسط قارچ ها، گیاهان و باکتری ها تولید می شود. لاکاز می تواند اکسیداسیون طیف گسترده ای از ترکیبات فنولی مانند مونوفنول، دی فنول، پلی فنول، متوکسی فنول، و آمینوفنول را با همراه با احیاءاکسیژن به آب کاتالیز کند. از این رو، لاکاز در صنایع مختلفی از قبیل سفیدکنندگی زیستی جهت رنگ زدایی، سنتز شیمیایی، اکسیداسیون و حذف آلاینده های آلی در آب و فاضلاب و سنجش زیستی برای توسعه بیوسنسور ترکیبات فنولی قابل استفاده است [۱].

کاتکول یکی از ترکیبات فنولی است که به طور گسترده ای در پزشکی، لوازم آرایشی، رنگ ها و آفت کش ها استفاده می شود که می تواند از منابع مختلف به آب های زیرزمینی وارد شود. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) و اتحادیه اروپا، آن را به عنوان یک آلاینده زیست محیطی به

نویسنده مسئول: kashanian_s@yahoo.com

علت سمی بودن آن برای موجودات در نظر گرفته اند [۲]. بنابراین تعیین کاتکول در طبیعت، فیزیولوژی و همچنین در حوزه حفاظت از محیط زیست بسیار مهم است. تکنیک های آنالیز معمول موجود برای اندازه گیری غلظت مشتقات فنول شامل اسپکتروفتومتری، الکتروفورز کاپیلاری، کروماتوگرافی مایع و کروماتوگرافی گاز می باشد. با این حال، این تکنیک ها زمان بر، طاقت فرسا و پرهزینه هستند. علاوه بر این، آنها نیاز به اپراتور ماهر و مراحل پیش تهیه دارند.

از سوی دیگر، بیوسنسورها از لحاظ اقتصادی، سرعت آنالیز، قابل حمل بودن، و عدم نیاز به اپراتورهای آموزش دیده، سودمند هستند. با توجه به پایداری کم و قابلیت استفاده مجدد، لاکاز باید با یک روش موثر تثبیت شود. تثبیت یک گام کلیدی در ساخت یک بیوسنسور است. روش های مختلفی وجود دارد که می توان برای تثبیت لاکاز استفاده کرد، از جمله ماتریس سه بعدی، کپسوله کردن پلیمرهای آلی یا معدنی، جذب با جاذب های جامد و اتصال کووالانسی گروه های عاملی حاوی حامل. بهترین روش تثبیت، ایجاد پیوند کووالانسی است که به دلیل مزایای آن از جمله پایداری طولانی مدت و جلوگیری از نشت آنزیم می باشد. همچنین، در این مطالعه، برای تثبیت لاکاز از پیوند کووالانسی استفاده می شود. الکترو پلیمریزاسیون یک انتخاب مناسب برای ایجاد یک سطح هادی با گروه های عاملی جهت تثبیت آنزیم ها است [۳].

نانوذرات طلا (AuNPs) از جمله مهمترین نانومواد هستند که به علت خواص قابل توجهی آنها مانند سطح خاص خاص، فعالیت کاتالیزوری الکتروشیمیایی بالا، توانایی جذب قوی، سازگاری زیستی، مناسب بودن و هدایت خوب می باشد. نانوذرات طلا با موفقیت برای تولید انواع مختلف سنسورهای اپتیکی، الکتروشیمیایی و بیوسنسورها مورد استفاده قرار گرفته است [۴]. استفاده از نانوذرات طلا در سطح الکترود، سیگنال های جریان بالاتری را تولید می کند که نتیجه آن سطح بسیار بزرگتر است؛ همچنین، می تواند نقل و انتقال الکترون ها را به دلیل ارتباط بین نانوذرات طلا و جزء بیولوژیکی، تحت تاثیر قرار دهد. علاوه بر این، انتخاب پذیری، استحکام و حساسیت نیز بهبود می یابد [۵].

در این مطالعه، لاکاز بر روی سطح الکترودهای کربن شیشه کربن (PArg / AuNPs / GCE) از طریق اتصال کوالانسی بین گروه های آمین لاکاز و پلی L-آرژنین (PArg) با استفاده از گلوتارالدئید برای اندازه گیری کاتکول در آب طبیعی تثبیت شده است.

بخش تجربی

نمک طلا، کاتکول، آرژنین، فنول، کاتچین، آمینوفنول، و لاکاز از سیگما-آلدریچ خریداری شد. آب دیونیزه (DIW) برای تهیه تمام محلول های آبی استفاده شد.

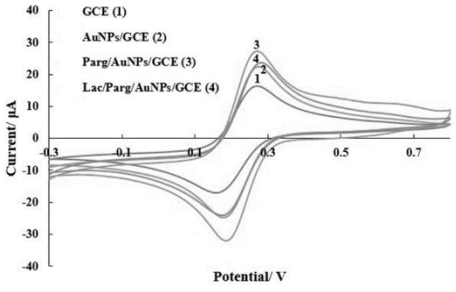
مورفولوژی لایه ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی هیتاچی (SU1510) (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. قبل از فرآیند SEM، الکترودهای اصلاح شده، ۹۰ دقیقه با طلا پوشیده شدند. آزمایش های الکتروشیمیایی با استفاده از سیستم الکتروآنالایزر (Sama 500) در دمای اتاق انجام شد. سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی با الکترود کمکی پلاتین،GCE و الکترود مرجع نقره / نقره کلرید برای ارزیابی الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

ابتدا GCE با آب و با یک پارچه پولیش و سپس با خمیر الماس تمیز شد و به طور کامل با DIW شستشو داده شد. در نهایت، الکترود خشک شد. سپس، نانوذرات طلا روی سطح GCE با روش الکتروشیمیایی در محلول حاوی نمک طلا (۴.۶ میلی مولار) و سدیم نیترات (۰.۱ مولار)، در پتانسیل ثابت ۰.۲- ولت (در مقابل نقره/نقر کلرید) برای مدت ۳۰۰ ثانیه دپوزیت شدند. سپس، الکترود به آرامی با DIW برای پاک کردن نمک طلا و سدیم نیترات جذب شده شسته شد. برای ایجاد PArg با بار مثبت، تکنیک ولتامتری چرخشی از ۰.۲- تا ۲.۵+ ولت در سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۱۰ سیکل در محلول

بافر فسفات (۰.۰۳ مولار، ۱ میلی لیتر)، آرژنین (۰.۱ مولار، ۶ میلی لیتر) اعمال شد. پس از شستشوی الکترود با آب DIW، ۵ میکرولیتر گلوتارالدئید (۰.۵ درصد حجمی/حجمی) بر روی الکترود تهیه شده قرار داده شد و در هوا خشک شد. در نهایت، ۱۰ میکرولیتر از محلول لاکاز با بار منفی (۱ میلی گرم بر میلی لیتر، بافر فسفات ۶ pH) در بالای لایه های قبلی و برای تولید Lac / PArg / AuNPs / GCE اسپری شد. الکترود ساخته شده در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

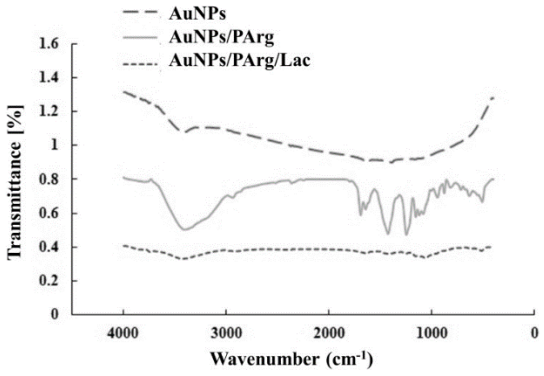
نتایج و بحث

آزمایش های ولتامتری چرخه ای برای بررسی خواص الکتروشیمیایی لایه های اصلاح شده با استفاده از پتاسیم فروسیانات (۵ میلی مولار) و پتاسیم کلرید (۰.۱ مولار) به عنوان یک پروب ردوکس انجام شد. شکل ۱ ولتاموگرام های به دست آمده را نشان می دهد. یک جفت پیک ردوکس تعریف شده برای GCE وجود دارد. اصلاح GCE با نانوذرات طلا، جراین یک های ردوکس را افزایش می دهد که به هدایت عالی این نانوذرات نسبت داده می شود [۶]. پس از الکتروپلیمریزه کردن آرژنین بر روی الکترود اصلاح شده، ولتاموگرام های حاصل شده، جریان های پیک بیشتری را با توجه به بار مثبت PArg، که واکنش فری/فرو سیانات را تسریع می بخشد، نشان می دهد [۷]. با افزودن آنزیم لاکاز در بالای PArg / AuNPs / GCE، جریان های آندی و کاتدی به علت انتشار مهار شده ی فری/فرو سیانات توسط آنزیم های با بار منفی کاهش می یابند.



شکل ۱- ولتامتری چرخه ای برای بررسی خواص الکتروشیمیایی لایه های اصلاح شده با استفاده از پتاسیم فروسیانات و پتاسیم کلرید

مطالعات FT-IR برای بررسی ساختار بیوسنسور آماده شده انجام شد. نتایج به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است. پیک گروه هیدروکسی در حدود $3200cm^{-1}$ مشاهده می شود که در طیف نانوذرات طلا و تمام طیف های بعدی دیده می شود. همچنین باند هایی را که در حدود $1680cm^{-1}$ برای کششی آمید I، $1600cm^{-1}$ برای خمشی گروه آمین، $1040cm^{-1}$ و $3400cm^{-1}$ برای کششی گروه آمین نوع اول نشان می دهد، که حاکی از سنتز موفق PArg می باشد [۸] . این دو گروه در دو طیف بعدی دیده می شوند. با افزودن گلوتارآلدئید به ساختار PArg/AuNPs/GCE و سپس اضافه کردن آنزیم لاکاز، تعدادی پیوند بین گروه های آمین آنزیم و گروه های آمین PArg ایجاد شد. در نتیجه، شدت پیک مربوط به گروه های آمین اولیه در طیف FT-IR از بیوسنسور نهایی کاهش یافته است. تجزیه و تحلیل FT-IR ثابت کرد که ساختار لایه به لایه با موفقیت آماده شده است.



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به AuNPs/GCE، PArg/AuNPs/GCE، Lac/PArg/AuNPs/GCE

مساحت الکترودهای GCE و Lac/PArg/AuNPs /GCE با استفاده از ولتامتری چرخشی در پتاسیم فروسیانات (۵ میلی مولار) در سرعت های اسکن مختلف محاسبه شد. معادله راندلز-سویک برای یک فرآیند برگشت پذیر مورد استفاده قرار گرفت [۹]:

$$I_{pa} = (2.69 \times 10^5) n^{1.5} A_0 D_0^{0.5} C_0 \nu^{0.5}$$

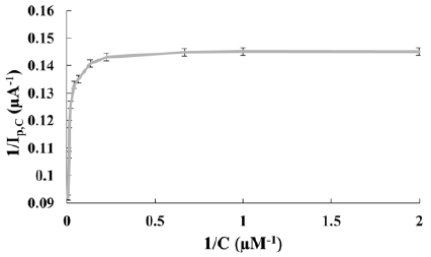
جایی که I_p^a جریان پیک آندی است، n تعداد الکترون های منتقل شده، A_0 مربوط به مساحت الکترود، D_0 ضریب انتشار، C_0 غلظت فروسیانات و ν میزان اسکن می باشد. برای محلول فروسیانات (۵.۰ میلی مولار)، n برابر ۱ و D_0 برابر ۷.۶۰ × ۱۰۶ $cm^2\ s^{-1}$؛ شیب منحنی I_p^a در مقابل $v^{0.5}$ برای تعیین سطح موثر محاسبه شد. برای GCE و AuNPs/PArg/Lac/GCE، شیب ها به ترتیب ۰.۱۳ و ۰.۲۹ $A\ (V/s)^{-0.5}$ بود. بر این اساس، مساحت های الکترودها به ترتیب ۳.۵۴×۱۰^{-۲} و ۷.۸۹×۱۰^{-۲} سانتی متر مربع برای الکترودهای GCE و Lac/PArg/AuNPs/GCE بدست آمد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که مساحت سطح بیوسنسور ۲.۲۲ برابر سطح GCE است.

برای بررسی واکنش آنزیم-سوبسترا و نسبت لاکاز-کاتکول، سنجش فعالیت در مخلوط واکنش های مختلف انجام شد. این مخلوط ها حاوی آنزیم آزاد و کاتکول با غلظت های مختلف ۰.۷۵-۲.۵۰ میلی مولار در محلول بافر فسفات ۰.۱ مولار است که در pH برابر ۶ تنظیم شده است. برای نظارت بر تغییرات غلظت سوبسترا، از طیف سنج UV-Vis استفاده شد. به طور مشابه، برای لاکاز تثبیت شده، تغییرات در جریان های پیک کاتدی با ولتاژ سیکل مورد بررسی قرار گرفت. داده های به دست آمده (شکل ۳)، شبیه الگو میکائیلیس-منتن بود؛ سپس برای ارزیابی فعالیت آنزیمی لاکاز تثبیت شده و آزاد [۱۰] از فرمول های زیر استفاده شد:

$$A_c = \frac{A_{c,max} C}{K_m + C}$$

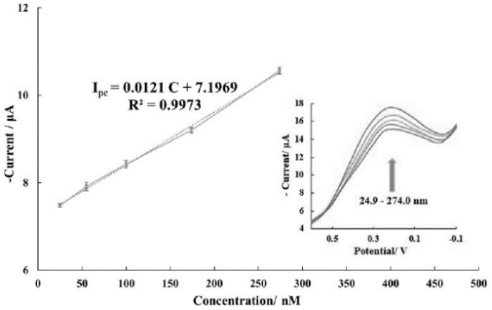
$$I_{p,c} = \frac{I_{p,max} C}{K_m^{app} + C}$$

جایی که A_c تغییرات جذب در دقیقه، C غلظت سوبسترا، $A_{c,max}$ حداکثر تغییر جذب، و K_m ثابت میکائیلیس-منتن است. $I_{p,c}$ جریان پیک، I_p، و $I_{p,max}$ حداکثر جریان تولید شده است هنگامی که غلظت سوبسترا اشباع شده است، K_m^{app} ثابت ظاهر میکائیلیس-منتن است. K_m و K_m^{app} به ترتیب ۴.۸۶×۱۰^{-۲} و ۱.۲۵×۱۰^{-۲} میکرومولار برای آنزیم های آزاد و کووالانسی متصل شده بودند. K_m^{app} برای آنزیم تثبیت شده کوچکتر است، و این نشان می دهد که لاکاز تثبیت شده در Lac/PArg/AuNPs/GCE دارای میل ترکیبی و فعالیت آنزیمی بیشتری برای کاتکول است.



شکل ۳- رفتار میکائیلیس-منتن برای لاکاز-کاتکول

اندازه گیری کاتکول توسط Lac/PArg/AuNPs/GCE با استفاده از کاهش آنزیمی کاتکول انجام شد. رابطه بین غلظت کاتکول و جریان پیک توسط ولتامتری پالس تفاضلی در شکل ۴ مورد بررسی قرار گرفته است. این فرآیند سه بار تکرار شد و نتایج بدست آمده برای بدست آوردن منحنی کالیبراسیون بیوسنسور مورد استفاده قرار گرفت. انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای تمام نقاط تست شده کمتر از ۲٪ بود. اگر غلظت کاتکول بین ۲۴.۹۰ تا ۲۷۴.۰۰ نانومولار (دمای اتاق و pH برابر ۶) باشد، بین جریان پیک کاتدی و غلظت کاتکول رابطه خطی مشاهده می شود (شکل ۴). حد تشخیص ۱۸.۰۰ نانومولار بود. بیوسنسور پیشنهاد شده دارای حد تشخیص کم (محدوده نانومولار) است و می تواند برای نمونه های بسیار حساس با غلظت کم کاتکول استفاده شود.



شکل ٤- منحنی کالیبراسیون بیوسنسور برای تشخیص کاتکول

پانزده اندازه گیری متوالی با استفاده از یک الکترود اصلاح شده برای تشخیص کاتکول در یک محلول بافر فسفات (۰.۱ مولار،pH برابر ۶) حاوی ۲۵.۰۰ نانومولاری کاتکول انجام شد. RSD برابر ۱.۴۶٪ بدست آمد که نشان دهنده ی تکرارپذیر بودن جواب بیوسنسور است.

نمونه هایی از آب رودخانه غره سو و آزمایشگاه انتخاب شد و برای بازیابی و کاربرد عملی بیوسنسور مورد استفاده قرار گرفت. قبل از آزمایش، محلول بافر فسفات (۰.۱ مولار، pH برابر ۶) برای رقیق کردن تمام نمونه ها (۲۰ بار رقت) مورد استفاده قرار گرفت. ۲۵ نانومولار محلول کاتکول تهیه شد تا به وسیله روش ولتامتری پالس تفاضلی در Lac/PArg/AuNPs/GCE شناسایی شود. آزمایش سه بار انجام شد. نتایج بدست آمده در جدول ۱ جمع آوری شده است. ریکاوری ها دقت قابل قبول را نشان می دهند و این نشان می دهد که بیوسنسور توسعه یافته قادر به اندازه گیری کاتکول در آب های طبیعی است.

جدول ۱- نتایج ریکاوری کاتکول در نمونه های آب آزمایشگاه و آب غره سو

انحراف استاندارد نسبی (درصد)	ریکاوری (درصد)	کاتکول یافت شده (نانومولار)	کاتکول اضافه شده(نانومولار)	نوع نمونه
۱.۳۰	۱۰۱.۹۳	۲۵.۴۸	۲۵	آب آزمایشگاه
	۱۰۳.۴۰	۲۵.۸۵	۲۵	آب آزمایشگاه
	۱۰۰.۸۰	۲۵.۲	۲۵	آب آزمایشگاه
۱.۸۳	۱۰۵.۸۰	۲۶.۴۵	۲۵	آب غره سو
	۱۰۲.۰۰	۲۵.۵	۲۵	آب غره سو
	۱۰۳.۶۰	۲۵.۹	۲۵	آب غره سو

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، یک بیوسنسور لاکاز بسیار حساس برای شناسایی کاتکول در آب طبیعی ساخته شده است. الکتروپلیمریزاسیون مواد سبز به عنوان اصلی ترین روش برای تهیه سریع الکترود اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. بیوسنسور به طور موفقیت آمیز برای تشخیص کاتکول در نمونه های آب طبیعی آزمایش شده است. حد تشخیص بسیار کم، محدوده خطی گسترده، بازخورد خوب و روش ساخت آسان، این الگودهی اصلاح شده را به عناون یک نامزد قوی برای کاربردهای عملی معرفی می کند.

منابع

[1] Fogel, R.; Limson, J., developing biosensors in developing countries: south Africa as a case study, *Biosensors* **2016**, 6: 5–22
[2] Karim-Nezhad, G.; Moghaddam, M.H.; Khorablou, Z.; Dorraji, P.S., l- cysteine based polymer matrix decorated with au-nanoparticles: as a sensing platform for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *J. Electrochem. Soc.* **2017**,164: B193–B199
[3] Soylemez, S.; Hacioglu, S.O.; Kesik, M.; Unay, H.; Cirpan, A.; Toppare, L., A novel and effective surface design: conducting polymer/β-cyclodextrin host–guest system for cholesterol biosensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6: 18290–18300
[4] Lanzellotto, C.; Favero, G.; Antonelli, M.; Tortolini, C.; Cannistraro, S.; Coppari, E.; Mazzei, F., Nanostructured enzymatic biosensor based on fullerene and gold nanoparticles: Preparation, characterization and analytical applications, *Biosens. Bioelectron.* **2014**, 55: 430–437
[5] Qin, L.; Zeng, G.; Lai, C.; Huang, D.; Zhang, C.; Xu, P.; Hu, T.; Liu, X.; Cheng, M.; Liu, Y.; Hu, L.; Zhou, Y., A visual application of gold nanoparticles: simple, reliable and sensitive detection of kanamycin based on hydrogen-bonding recognition, *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, 243: 946–954
[6] Li, T.; Yao, T.; Zhang, C.; Liu, G.; She, Y.; Jin, M.; Jin, F.; Wang, S.; Shao, H.; Wang, J., Electrochemical detection of ractopamine based on a molecularly imprinted poly-o-phenylenediamine/gold nanoparticle–ionic liquid–graphene film modified glass carbon electrode, *RSC ADV* **2016**, 6: 66949–66956
[7] Li, Y.; Ye, Z.; Zhou, J.; Liu, J.; Song, G.; Zhang, K.; Ye, B., A new voltammetric sensor based on poly (L-arginine)/graphene–Nafion composite film modified electrode for sensitive determination of Terbutaline sulfate, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 687**:** 51–57
[8] Zhang, F.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Zheng, Z.; Wang, C.; Du, Y.; Ye, W., Simultaneous electrochemical determination of uric acid, xanthine and hypoxanthine based on poly (l-arginine)/graphene composite film modified electrode, *Talanta* **2012**, 93: 320–325
[9] Alwarappan, S.; Liu, C.; Kumar, A.; Li, C.-Z., Enzyme-doped graphene nanosheets for enhanced

glucose biosensing, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114: 12920–12924
[10] Portaccio, M.; Di Martino, S.; Maiuri, P.; Durante, D.; De Luca, P.; Lepore, M.; Bencivenga, U.; Rossi, S.; De Maio, A.; Mita, D., Biosensors for phenolic compounds: The catechol as a substrate model, *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2006**, 41: 97–102

Sensitive Laccase Biosensor using Gold Nanoparticles and Poly L-Arginine, to Detect Catechol

Soheila Kashanian[a,b*], Nasim Maleki[a], Maryam Nazari[a,b]

[a] *Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran*

[b] *Nano Drug Delivery Research Center, Faculty of Pharmacy, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran*

Abstract*:*

In this study, the simple, green and fast layer by layer modification of the glassy carbon electrode was mainly performed by electrodeposition of gold nanoparticles and then, addition of poly L-arginine, and finally, laccase was covalently bonded to poly L-arginine using glutaraldehyde. This type of fabrication is for the first time for catechol detection, which provides a bioelectrocatalytic cycle for electron transport in the presence of laccase that results to sensitive and fast detection of catechol. The scanning electron microscopy, fourier-transform infrared spectroscopy, and electrochemical studies were performed to confirm successful immobilization of the enzyme. The biosensor response was linear in a wide range of catechol trace concentrations, 24.90-274.00 nM, with the detection limit of 18.00 nM. Values of Km, α, n and Ks for the immobilized enzyme were calculated to be 1.25×10-2 μM, 0.56, 3.19, and 0.28 s-1, respectively. It was examined in real sample successfully confirming it is capable of measuring catechol in natural water.

Keywords: Laccase; Biosensor; Catechol; Poly L-Arginine; AuNPs

*Corresponding author: kashanian_s@yahoo.com

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

بررسی مقاومت خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی/نانوکره‌های پلی-آنیلین‌کوپیرول

عفت کیانپور[*۱]، علیمراد رشیدی[۲]

۱- گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران.
۲- گروه توسعه فناوری نانو و کربن، مرکز تحقیقاتی تکنولوژی نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

چکیده

در این تحقیق تاثیر نانوکره‌های پلی‌آنیلین‌کوپیرول (مخفف PACP) بر روی مقاومت خوردگی پوشش‌های اپوکسی برپایه حلال مورد بررسی قرار گرفت. نانوکره‌های PAC بر اساس گزارش قبلی سنتز شدند. سپس نانوکامپوزیت‌های اپوکس حاوی مقادیر متفاوت از نانوکره‌های PAC بر روی سطح فولاد نرم اسپری و عملکرد حفاظت خوردگی پوشش‌های تهیه شده در محلول سدیم کلرید ۳/۵ ٪ با استفاده از روش‌های پلاریزاسیونی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (مخفف EIS) و میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عملکرد حفاظت خوردگی پوشش‌های اپوکسی با اضافه کردن نانوکره‌ها به مقدار قابل ملاحظه‌ای بهبود یافته است. کمترین جریان خوردگی برای نمونه حاوی ۱ ٪ وزنی از نانوکره‌ها مشاهده شد. راندمان حفاظت برای پوشش اپوکس خالص و نانوکامپوزیت ۱ ٪ وزنی به ترتیب ۱۶ و ۸۲/۶ ٪ بدست آمد. نتایج EIS نشان داد مقاومت پوشش اپوکسی خالص($\Omega.cm^2$ ۴۰۸/۴) به صورت قابل توجهی از مقدار این کمیت برای پوشش نانوکامپوزیتی ($\Omega.cm^2$ ۳۶/۴×۱۰^۶) کمتر می‌باشد همچنین تصاویر FE-SEM اثبات کرد که حضور نانوذرات باعث تغییر الگوی شکست و افزایش کیفیت پوشش شده است.

واژه های کلیدی: *نانوکره‌های پلی‌آنیلین‌کوپیرول ، اپوکسی، پوشش‌های نانوکامپوزیت، فولاد نرم، حفاظت خوردگی.*

مقدمه

در قرنی زندگی می‌کنیم که فلز به عنوان یکی از اصلی-ترین مواد در دسترس بشر قرار گرفته و روز به روز استفاده از آن بیشتر می‌شود. فلزات به علت ناپایداری ترمودینامیکی درصورت قرارگیری در محیط خورنده از بین می‌روند. خوردگی یکی از عمده‌ترین محدود کننده‌های عمر قطعات، دستگاه‌ها و سازه‌های فلزی می‌باشد و سالیانه خسارات هنگفتی را به صنایع مختلف وارد می‌سازد. در یک بررسی زیان‌های ناشی از خوردگی حدود ۲ تا ۵ درصد تولید ناخالص ملی یک کشور برآورد شده است [۱]. از اینرو کنترل پدیده خوردگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از روش‌های متداول حفاظت از خوردگی، استفاده از پوشش‌ها است [۲]. در بین انواع پوشش‌ها استفاده از پوشش‌های آلی یک روش بازدارندگی موثر، در کنار روش‌های دیگر (نظیر حفاظت کاتدی) و یا به تنهایی، محسوب می‌گردد [۳]. در این میان پوشش‌های آلی بر پایه‌ی رزین اپوکسی به واسطه خواص مکانیکی برجسته، چسبندگی بالا، مقاومت شیمیایی در برابر انواع محیط‌های خورنده [۴] و قیمت ارزان از جایگاه خاصی برخوردار هستند. این پوشش‌ها با ایجاد مقاومت بر مسیر حرکت عوامل خورده باعث کنترل سرعت خوردگی فلز می‌شوند. یکی

* نویسنده مسئول: efat.kianpour@gmail.com & e.kianpour@umz.ac.ir

از معایب پوشش‌های آلی بر پایه‌ی رزین اپوکسی، آسیب‌پذیر بودن این پوشش‌ها به واسطه شکننده‌گی بالا و مقاومت کم در برابر انتشار ترک است. یکی از روش‌های کارامد به منظور جلوگیری از تخریب سریع پوشش و کاهش افت مقاومت، اضافه کردن برخی ترکیبات به شبکه پلی‌مری پوشش و تهیه پوشش‌های کامپوزیتی می‌باشد. در سال‌های اخیر پوشش‌های نانوکامپوزیتی توجه بسیاری از محققین را در ساخت پوشش‌های ضدخوردگی به خود معطوف کرده است [۵ و ۶]. مساحت سطح بالای ذرات نانو موجود در پوشش علاوه بر اینکه به واسطه ایجاد مسیرطاقت‌فرسا در برابر نفوذ مولکول‌های خورنده همچون آب باعث افزایش خواص سدی پوشش می‌گردند، همچنین به علت توزیع یکنواخت در بستر کامپوزیت باعث تشکیل فیلم حفاظتی یکنواخت بر روی سطح فلز می‌شوند.

استفاده از پلی‌مرهای هادی برای کنترل خوردگی در دهه‌ی ۱۹۸۰ پیشنهاد شد و تا کنون این پلی‌مرها به شیوه‌های مختلف از جمله افزودن این ترکیبات به پوشش‌های رزین اپوکسی تخت عنوان عامل ضد خوردگی، مورداستفاده قرار گرفته‌اند [۴]. از جمله پلی‌مرهای هادی شناخته شده در بحث کنترل خوردگی می‌توان به پلی پیرول و پلی آنیلین اشاره کرد. حلالیت پایین در حلال‌های آلی متداول و مقاومت حرارتی کم کاربرد این پلی-مرهای هادی را به عنوان افزودنی ضد خوردگی محدود می‌کند [۷]. در سال ۲۰۰۸ روشی برای سنتز نانوکره‌های پلی‌آنیلین-کوپیرول (مخفف PACP) ارایه شد [۸]. نتایج نشان داد مقاومت حرارتی و حلالیت کوپلی‌مر حاصل از هوموپلی‌مرهای مربوطه بهتر می‌باشد. براساس آنچه در قسمت قبل گفته شد، در این تحقیق از نانوکره‌های PACP برای تهیه نانوکامپوزیت بر پایه رزین اپوکسی استفاده گردید و مقاومت خوردگی فولاد نرم پوشش داده شده با این نانوکامپوزیت در محیط خورنده حاوی محلول سدیم کلرید ۳/۵ ٪ مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: آنیلین با خلوص ۹۹/۵ ٪ وزنی (سیگما-آلدریچ)، پیرول با خلوص ۹۹ ٪ وزنی (اکراس) تریتون X-100 (سیگما-آلدریچ)، آمونیوم پرسولفات (مرک)، ورقه‌های صیقل داده شده فولاد نرم ST-12 (فولاد مبارکه)، رزین اپوکسی نوع بیس‌فنول F و سخت‌کننده پی‌آمید (با نسبت وزنی ۱۰ به ۱ رزین به سفت‌کننده).

نانوکره‌های پلی‌آنیلین‌کوپیرول طبق دستور کار قبلی سنتز گردید. سپس پوشش‌های اپوکسی حاوی ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی از نانو ذرات به شرح زیر تهیه شد: ابتدا ظرف حاوی ۲ گرم از نانو ذره در ۱۰۰ میلی‌لیتر استون به مدت ۳۰ دقیقه در اولتراسونیک حمامی قرار داده شد. محلول حاصل با مقدار از پیش محاسبه شده سفت‌کننده مخلوط و در ادمه به مدت ۱۰ دقیقه در معرض اولتراسونیک پروبی قرار گرفت. به منظور خارج کردن حلال استون، مخلوط همگن حاصل تا دمای ۷۰ ^{o}C (همزمان با هم زدن) گرم شد. سپس از به‌هم آمیختن این مخلوط با مقدار مورد نیاز رزین اپوکس با استفاده از هم‌زن مکانیکی نانوکامپوزیت تهیه شد. پس از مرحله گاززدایی با استفاده از اون خلا، نانوکامپوزیت حاصل بر روی سطح تمیز و خشک فولاد نرم اسپری شد. نمونه آماده شده ابتدا در دمای اتاق و سپس به مدت ۲ ساعت در دما ۹۰ ^{o}C پخت شد. ضخامت نهایی پوشش‌ها حدود ۱۰±۷۰ میکرومتر اندازه گیری شد.

از آنالیزهای: پراش اشعه ایکس (XRD) و اسپکتروسکوپی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای مشخصه‌یابی نانوذره تهیه شده استفاده شد. همچنین شکل نانوذرات و سطح مقطع پوشش-های نانوکامپوزیتی تهیه شده با ستفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت.

سیستم الکتروشیمیایی مورداستفاده شامل میله پلاتین به-عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل به‌عنوان الکترود مرجع وصفحات پوشش داده شده به‌عنوان الکترود کار بود. آزمایش-های پلاریزاسیون در پتانسیل مدار باز و با اعمال پتانسیل در محدوده ۰/۲۵- تا ۰/۲۵+ ولت (نسبت به پتانسیل مدار باز) و با سرعت روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه بر سطح ۱ سانتی‌متر مربعی

انجام شد. سرعت خوردگی (C.R) براساس معادله (۱) محاسبه گردید:

معادله (۱) $C.R\ (\frac{mm}{year}) = 3.27 \times 10^{-3} \times \frac{i_{corr}}{\rho} \times E_w$

که: ρ و EW به ترتیب دانسیته و وزن هم ارز فولاد بوده و برابر ۷/۸۷ گرم بر سانتی‌مترمکعب و ۲۷/۹۲ گرم می‌باشند. همچنین راندمان حفاظت (PE) با استفاده از دانسیته جریان خوردگی در حضور و عدم حضور پوشش طبق معادله (۲) بدست آمد:

معادله (۲)

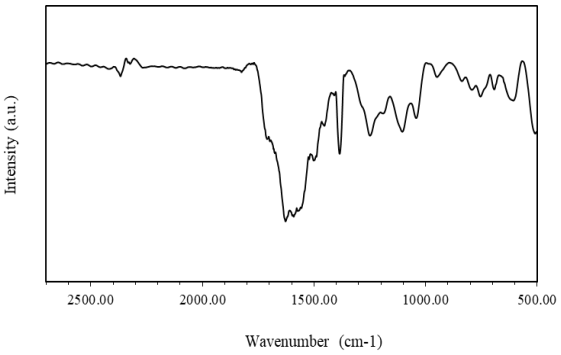
$$PE\% = \frac{(i_{corr}^{bare})^{-1} - (i_{corr}^{coating})^{-1}}{(i_{corr}^{bare})^{-1}}$$

که $i_{corr}^{coating}$ و i_{corr}^{bare} به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در حضور و غیاب پوشش بر وی سطح فلز می‌باشند. همچنین رفتار الکتروشیمیایی پوشش با استفاده از اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد. آزمایش‌های EIS در پتانسیل مداربار و با به‌کارگیری محدوده فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز انجام شد. داده‌های EIS با استفاده از نرم افزار Nova تجزیه و تحلیل شدند.

نتایج و بحث

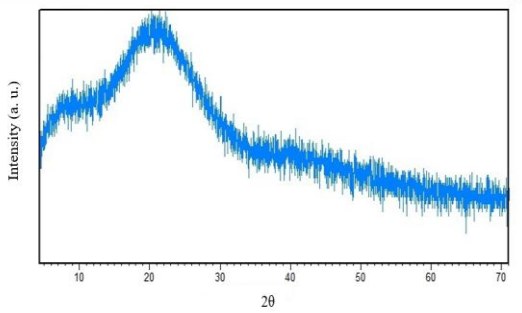
در تهیه نانو کامپوزیت، جهت حفاظت ورقه‌های فلزی فولاد نرم در برابر خوردگی در محلول سدیم کلرید ۳/۵ ٪، نانوکره-های پلی‌آنیلین‌کوپیرول طبق دستور کار قبلی سنتز گردید. به منظور تایید سنتز، طیف‌های FT-IR و XRD و همچنین تصویر SEM نانو ذرات تهیه و با گزارش قبلی مقایسه گردید. شکل ۱ در توافق با طیف FT-IR ثبت شده برای این نانو در گزارش قبلی می‌باشد [۸]. به خصوص حضور پیک در ۶۹۲ cm^{-1} تاییدی بر سنتز این کوپلی‌مر می‌باشد. این پیک مربوط به ارتعاشات پیوندهای C-H حلقه بنزنی است که در موقعیت‌های ۱ و ۳ آن جایگزینی اتفاق افتاده باشد. این ارتعاشات ممکن است توسط واحدهای پیرولی که در موقعیت متا حلقه بنزنی آنیلین متصل شده‌اند، القا شده باشد.

در الگو XRD نانوذرات (شکل ۲) مشابه گزارش قبل [۸] یک پیک پهن در θ۲=۲۱ مشاهده شد که حاکی از آمورف بودن نانوکره‌های سنتزی است.

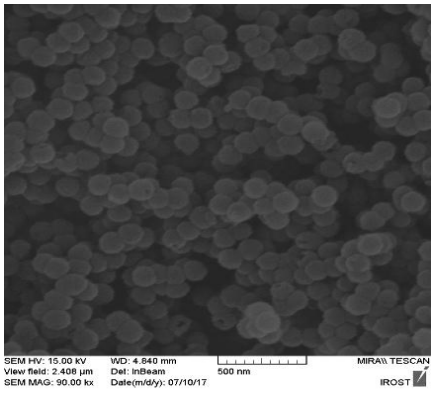


شکل ۱: طیف FT-IR نانوکره‌های پلی‌آنیلین‌کوپیرول

تصویر SEM (شکل ۳) نیز سنتز نانوکرهای یک شکل با قطر میانگین ۱۰۰ نانومتر را تایید کرد [۸].



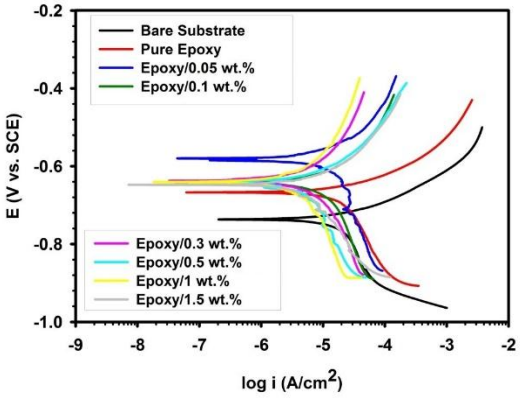
شکل۲: طیف XRD نانوکره‌های پلی‌آنیلین‌کوپیرول



شکل ۳: تصویر SEM نانوکره‌های پلی‌آنیلین‌کوپیرول

به منظور بررسی عملکرد حفاظتی پوشش‌های اپوکسی اصلاح شده با مقادیر متفاوت از نانو کره‌های PACP، منحنی پلاریزاسیون تافلی نمونه‌ها پس از یک ساعت غوطه‌وری در

محلول سدیم کلرید ۳/۵ ٪ ثبت شد (شکل ۴). پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. به وضوح مشخص است که پوشش‌های نانوکامپوزینی دارای مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) منفی‌تر و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) کمتری در مقایسه با پوشش اپوکس خالص (فاقد نانوذرات) می‌باشند.



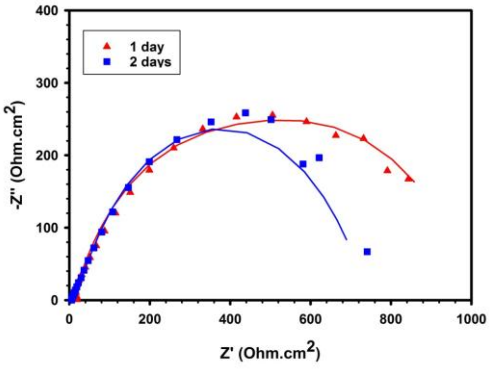
شکل٤: منحنی‌های تافلی خوردگی فولاد نرم بدون پوشش، پوشش داده شده با اپوکس خالص و پوشش‌های اپوکسی اصلاح شده با مقادیر متفاوت از نانو کره‌های PACP در محلول سدیم کلرید ۳/۵ ٪

جدول ۱: داده‌های الکتروشیمیایی منحنی‌های تافلی شکل ۱

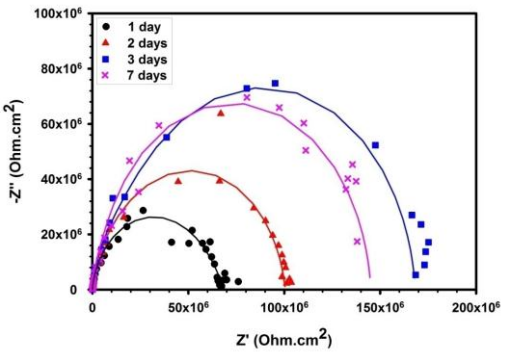
Sample	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} (μA /cm^2)	CR (mm/ year)	PE (%)
Bare substrate	-0.736	18.80	0.2193	-
Pure epoxy	-0.667	15.79	0.1834	16.0
Epoxy/0.05 wt%	-0.580	8.52	0.0990	54.8
Epoxy/0.1 wt%	-0.641	7.37	0.0856	60.8
Epoxy/0.3 wt%	-0.637	5.27	0.0613	71.9
Epoxy/0.5 wt%	-0.640	3.73	0.0434	80.2
Epoxy/1.0 wt%	-0.640	3.26	0.0379	82.6
Epoxy/1.5 wt%	-0.647	4.39	0.0510	76.6

چنان‌چه مشاهده می‌شود مقدار دانسیته جریان خوردگی با افزایش مقدار نانوذره در پوشش تا ۱/۵ ٪ ابتدا روند افزایشی داشته و سپس کاهش یافته است. به گونه‌ای که کمترین دانسیته جریان و به دنبال آن کمترین سرعت خوردگی برای نمونه حاوی ۱ درصد وزنی از نانوذره مشاهده شده است.لازم به دکر است که با افزایش مقدار نانودزه پخش یکنواخت آن‌ها در پوشش به سختی امکان پذیر است. درنتیجه غیریکنواختی در توزیع ذرات در بستر اپوکسی ایجاد می‌شود. این امر می‌تواند علت کاهش دانسیته جریان در نمونه ۱/۵ درصدی باشد. راندمان بازدارندگی برای پوشش اپوکسی خالص و نمونه حاوی ۱ ٪ از نانوذرات PACP به ترتیب برابر ۱۶ و ۸۲/۶ ٪ محاسبه شد. بنابراین بررسی‌های پلاریزاسیونی نشان دهنده پتانسیل بسیار بالای نانوکره‌های PACP برای استفاده به‌عنوان پرکننده و افزایش مقاومت خوردگی پوشش‌های برپایه رزین اپوکسی است.

بررسی‌های بیشتر بر روی دو نمونه پوشش اپوکسی خالص و پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی/PACP حاوی ۱ ٪ نانوذره با استفاده از روش EIS انجام شد و منحنی‌های نایکویست نمونه‌ها به ترتیب در شکل ۵-الف و ب نشان داده شده است. پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی بدست آمده از مدل کردن داده‌های EIS با مدار هم‌ارز الکتریکی نشان داد مقاومت پوشش اپوکسی خالص برابر ۴۰۸/۴ $\Omega.cm^2$ بوده و به صورت قابل توجهی از مقدار این کمیت برای پوشش نانوکامپوزیتی ($\Omega.cm^2$ ۳۶/۴×۱۰^6) کمتر می‌باشد.



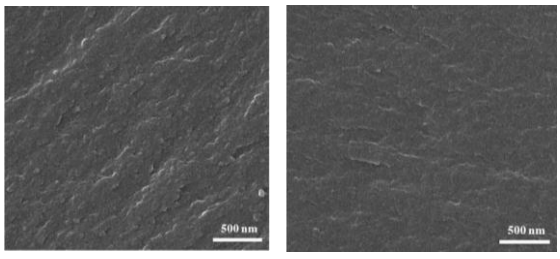
(الف)



(ب)

شکل ۵: منحنی‌های نایکویست فولاد پوشش داده شده با (الف) اپوکسی و (ب) نانوکامپوزیت ۱ ٪ وزنی در محلول سدیم کلرید ۳/۵ ٪

این نتایج نشان می‌دهد که وارد کردن نانوکره‌های PACP به بستر اپوکسی به میزان بسیار زیادی عملکرد سدی پوشش را ارتقاع داده است. چنانچه در شکل ۵ مشاهده می‌شود مقاومت پوشش اپوکسی با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید (بعد از گذشت دو روز) به مقدار ۱۲۸ $\Omega.cm^2$ کاهش یافته است. در حالی که مقدار این پارامتر برای نمونه کامپوزیتی حتی پس از گذشت ۷ روز ((۸۴/۵×۱۰^۶ $\Omega.cm^2$) اندکی افزایش یافته است. همچنین تاثیر افزودن نانوکره‌های PACP به بستر اپوکسی با استفاده از تصاویر FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر سطح مقطع پوشش اپوکس خالص و پوشش نانوکامپوزیتی (نمونه حاوی ۱ درصد وزنی از نانوذرات) بر روی سطح فولاد نرم در شکل ۶ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود پوشش اپوکسی خالص، همچون مواد ترد و شکننده، دارای یک سطح شکست صیقلی و آینه مانند است که این امر منجر به انتشار سریع ترک در پوشش خواهد شد. در حالی که مشاهده سطح مقطع خشن برای پوشش نانوکامپوزیتی و حضور ذرات شبه کروی در بستر پوشش نشان‌دهنده تغییر الگوی شکست این پوشش می‌باشد.



(ب) (الف)

شکل ٦: تصویر FE-SEM سطح مقطع پوشش اپوکس خالص و پوشش نانوکامپوزیتی بر روی سطح فولاد نرم

نتیجه‌گیری

بررسی تاثیر نانوکره‌های پلی‌آنیلین‌کوپیرول بر روی مقاومت خوردگی پوشش‌های اپوکسی حاوی مقادیر متفاوت از نانوکره‌های PAC بر روی سطح فولاد نرم، با استفاده از روش پلاریزاسیونی، نشان داد که عملکرد حفاظت خوردگی پوشش-های اپوکسی با اضافه کردن نانوکره‌های به مقدار قابل ملاحظه-ای بهبود یافته است. مقدار دانسیته جریان خوردگی با افزایش مقدار نانوذره در پوشش تا ۱/۵ ٪ ابتدا روند افزایشی داشته و سپس کاهش یافته است. به گونه‌ای که کمترین دانسیته جریان و به دنبال آن کمترین سرعت خوردگی برای نمونه حاوی ۱ درصد وزنی از نانوذره مشاهده شده است. راندمان حفاظت برای پوشش اپوکس خالص و نانوکامپوزیت ۱ ٪ وزنی به ترتیب ۱۶ و ۸۲/۶ ٪ بدست آمد. نتایج EIS نشان داد مقاومت پوشش اپوکسی خالص(۴۰۸/۴ $\Omega.cm^2$) به صورت قابل توجهی از مقدار این کمیت برای پوشش نانوکامپوزیتی ($\Omega.cm^2$ ۳۶/۴×۱۰^۶) کمتر می‌باشد همچنین تصاویر FE-SEM اثبات کرد که حضور نانوکره‌های PAC باعث شده سطح مقطع پوشش از حالت صیقلی در مورد پوشش اپوکسی خالص به حالت خشن در مورد پوشش نانوکامپوزیتی تغییر کند که این امر باعث تغییر الگوی شکست و افزایش کیفیت پوشش‌های اپوکسی می‌شود.

تقدیر و تشکر

تمامی نویسندگان مقاله از پژوهشگاه صنعت نفت و دانشگاه مازندران به جهت حمایت‌های همه جانبه از این کار تحقیقاتی مراتب تشکر خود را اعلام می‌کنند.

منابع

[1] Sastri, V. S.; Corrosion Inhibitors: Principle and Application, *John Wiley and Sons*, New York, 1998.
[2] Fontana, M. J.; Corrosion Engineering, Third edition, *McGraw Company*, 1986.
[3] Ochi, M.; Takemiya, K.; Kiyohara, O.; Nakanishi, T.; Effect of the addition of aramid-silicone block copolymer on phase structure and toughness of cured epoxy resins modified with silicone, *Polymer* **1998**, 39: 725-731.
[4] Armelin, E.; Pla, R.; Liesa, F.; Ramis, X.; Iribarren, J.I.; Alemán, C.; Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint, 50:721-728.
[5] Pourhashem, S., Vaezi, M. R.; Rashidi, A.; Bagherzadeh, M. R.; Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel, *Corr. Sci.* **2017**, 115: 78-92.

[6] Pourhashem, S., Vaezi, M. R.; Rashidi, A.; Investigating the effect of SiO2-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings, *Surf. Sci. Tech.* **2017**, 311: 282-294.
[7] Deshpande, P. P.; Jadhav, N. G. Gelling, V. J.; Sazou, D. J.; Conducting polymers for corrosion protection: a review, *J. Coat. Technol. Res.* **2014**, 11:473-494.
[8] Zhou, C.; Han, J.; Song, G.; Guo, R.; Fabrication of poly (aniline- co- pyrrole) hollow nanospheres with Triton X- 100 micelles as templates, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, 46:3563-3572.

Investigating the Corrosion Resistant of Coatings Based on Epoxy/Poly(aniline-co-pyrrole) Nanospheres Composites

Effat Kianpour [a]*, Alimorad Rashidi[b]

[a] *Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran*

[b] *Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Iran*

Abstract*:*

In this research, the effect of Poly(aniline-co-pyrrole) (PACP) nanospheres on the corrosion resistance of solvent-based epoxy coatings was investigated. PACP nanospheres were synthesized based on previously reported procedure. Then, epoxy nanocomposite coatings containing PACP nanospheres were spray coated on mild steel substrate and the corrosion protection properties of epoxy/ PACP nanospheres were studied via potentiodynamic polarization test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The results showed that the corrosion protection performance of epoxy coatings had improved significantly with addition of PACP nanospheres in polymer coatings. The lowest i_{corr} was observed for epoxy coating containing 1 wt.% PACP nanospheres. The protection efficiency of pure epoxy coating and epoxy/1 wt.% PACP nanospheres was about 16% and 82.6%, respectively. The EIS test results obviously indicate that the R_{coat} of pure epoxy coating (408.4 $\Omega.cm^2$) is significantly lower than nanocomposite coating (36.4×10^6 $\Omega.cm^2$), indicating its low barrier performance. Also, FE-SEM images verified the presence of PACP nanospheres have changed the fracture pattern of polymer coating.

Keywords: Poly(aniline-co-pyrrole) Nanospheres, Epoxy, Nanocomposite Coatings, Mild Carbon Steel, Corrosion Protection

*Corresponding author: e.kianpour@umz.ac.ir & efat.kianpour@gmail.com

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

حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه مس سرچشمه در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از رزین‌های تبادل‌گر یون

معصومه ترابی پاریزی*، مهری شاه‌حسینی، علی شهابی آذر

ایران ،کرمان ،رفسنجان ،مجتمع مس سرچشمه ،امور تحقیق و توسعه

چکیده

هدف اصلی تصفیه الکتریکی مس، تولید مس با خلوص بالا و هزینه ی تولیدی مناسب است. عناصر جزئی (ناخالصی ها) اثر مخربی بر کیفیت کاتد نهایی دارند. به همین دلیل باید سطح این عناصر در حد استاندارد نگه داشته شود. از جمله ناخالصیهای الکترولیت مس سرچشمه می توان آنتیموان را نام برد که این عنصر در فرآیند الکترولیز مس مزاحم بوده و منجر به ایجاد اشکالاتی از جمله تشکیل لجن شناور، آلودگی کاتد، تردی کاتد و غیره شده و بنابراین، حذب آن از الکترولیت دارای مزیت است.

برای انجام تست های آزمایشگاهی مربوط به حذف آنتیموان از الکترولیت، از رزین‌های Putolite S957 و CEC۳۷۰ استفاده شد. در مرحله جذب ستونی آنتیموان توسط رزین CEC۳۷۰ بطور پیوسته ۱۱ لیتر (220BV) الکترولیت از روی 50cc رزین عبور داده شد. در مرحله‌ی واجذب از ۴ لیتر(80BV) 18/5 % HCL برای الوشن رزین استفاده شد.

رزین مورد آزمایش طی فرآیند جذب (سی سی رزین تر/گرم) ۰/۰۶۳۴ آنتیموان از الکترولیت جذب کرده و طی فرآیند شویش(سی سی رزین تر/گرم) ۰/۰۴۵ گرم آنتیموان پس داده است.

مقدمه

الکترولیت پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه حاوی حدود ۴۵-۴۰ گرم بر لیتر مس و ۱۷۵-۱۷۰ گرم بر لیتر اسید سولفوریک است. درجه حرارت الکترولیت ورودی به سلول‌های الکترولیز در حدود ۶۰-۵۴ درجه سانتیگراد و هدایت الکتریکی الکترولیت حدود $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ۰/۷-۰/۵ می‌باشد. هدایت الکتریکی الکترولیت با افزایش غلظت اسید ودرجه حرارت زیادتر می‌شود.

ناخالصیهای عمده الکترولیت پالایشگاه مجتمع مس سرچشمه شامل آنتیموان، آرسنیک، نیکل، بیسموت و آهن می باشد.

۱- مروری بر مطالعات انجام شده

با توجه به اهمیت تثبیت نسبت وزنی آرسنیک به آنتیموان، کنترل غلظت آنتیموان در الکترولیت پالایشگاه بسیار حائز اهمیت است. در این زمینه، مطالعات متعددی در جهان و در امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه انجام شده است. برای حذف بیسموت و آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه

مس آتلانتیک در مرحله نیمه صنعتی، از روش تبادل یونی استفاده شده است و رزین Lewatit TP260 بکار گرفته شده است [1].

اولین تحقیق انجام شده در زمینه حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه مس سرچشمه، در سال ۱۳۹۲ تحت عنوان "حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه با استفاده از انواع جاذب های معدنی (کائولن-کربن اکتیو-بنتونیت-زئولیت- و.....)" انجام گردید که با توجه به افزایش TSS محلول الکترولیت اجرایی نشد.

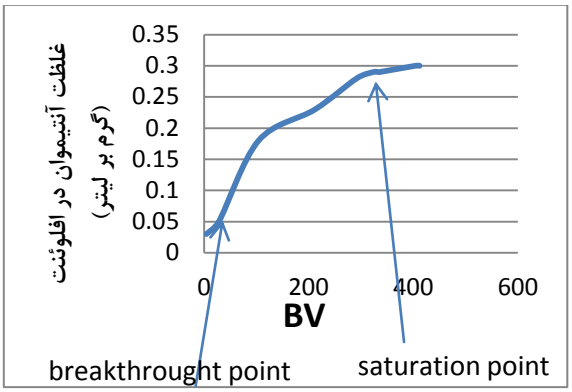
تست‌های ستونی حذف انتیموان توسط رزین Purolite S957

برای انجام تست ستونی، یک ستون شیشه‌ای با قطر ۲۰/۸ میلی‌متر ساخته شد. مقدار ۵۰ سی سی رزین مورد نظر در حالت تر و متورم در داخل ستون شارژ و محلول الکترولیت با دبی مشخص (۲۰۰ سی سی بر ساعت معادل 4BV/h) از روی بستر رزین عبور داده شد. رفتار جذب رزین‌های تبادل‌گر یون در تست‌های تک ستونی بدین گونه است که با عبور محلول باردار (در اینجا الکترولیت) ابتدا غلظت یون مورد نظر (در اینجا آنتیموان) در خروجی ستون کم بوده و این پدیده تا رسیدن به نقطه شکست ادامه می‌یابد. از نقطه شکست به بعد، تدریجا غلظت آنتیموان در خروجی بیشتر شده و این مسئله تا مساوی شدن غلظت ورودی و خروجی آنتیموان در ستون (یعنی رسیدن به نقطه اشباع ستون) ادامه می‌یابد. پس از اشباع شدن رزین موجود در ستون، ابتدا عملیات پیش شستشو توسط آب مقطر انجام شده و در ادامه عملیات شویش آغاز می‌گردد. با توجه به منابع علمی موجود، عملیات شویش رزین توسط محلول ۱۸/۵ درصد حجمی اسید کلریک انجام می‌شود. دبی محلول شویش عبوری از ستون در این تست‌ها معادل ۴۰۰ سی سی در ساعت (8BV/h) تنظیم شد.

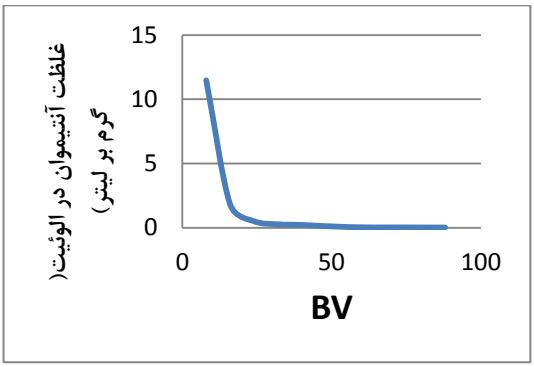
همان طور که ملاحظه می‌شود، طبق نمودار شماره ۱ در ابتدا حذف آنتیموان با راندمان ۹۰ درصدی شروع شده انجام شده است(از شروع سیکل تا نقطه‌ی شکست). ولی بعد از عبور الکترولیت بیشتری از روی رزین، راندمان حذف آنتیموان افت می کند تا بعد از عبور حدود ۱۶ لیتر الکترولیت (۳۲۴ BV)، رزین به نقطه‌ی اشباع شدگی می‌رسد.

شویش رزین، با استفاده از 18/5 % HCL و سرعت BV/h ۸ (معادل ۴۰۰ سی سی بر ساعت) انجام شد.

نتایج شویش رزین در نمودار شماره ۲ آورده شده است.



نمودار شماره ۱- حذف آنتیمون از الکترولیت پالایشگاه با استفاده از رزین Purolite S957.

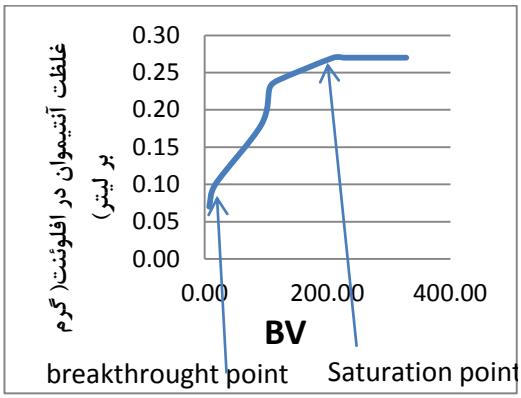


نمودار شماره ۲- شویش رزین، با استفاده از HCL 18/5 % و سرعت ۸ BV/h.

تغییرات غلظت عناصر مس، آهن و آرسنیک در طول تست ستونی در محلول افلوئنت ناچیز بوده است.

تست های ستونی حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه با استفاده از رزین CEC۳۷۰

انتخاب رزین ها بر مبنای مطالعات صورت گرفته از مقالات بوده است. ساختار مولکولی این نوع رزین ها از نوع chelating و با ساختار sulfunated است. روش آماده سازی این نوع رزین ها با توجه با ساختار آنها شامل قرار دادن به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر بوده است. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته از جمله قیمت تمام شده رزین Purolite S957 و همچنین مسائل مربوط به تامین بلند مدت این رزین، نمونه دیگری از رزین تبادل گر یون ساخت کشور چین با اسم تجاری CEC۳۷۰ مورد آزمایش قرار گرفت. ۵۰ سی سی از رزین را در ستونی با قطر ۲۰/۸ میلی‌متر قرار داده، سپس الکترولیت را با سرعت ۴ BV/h (معادل ۲۰۰ سی سی بر ساعت) از بستر رزین عبور داده شد. با عبور الکترولیت از روی رزین، عنصر آنتیموان بر روی رزین بارگذاری میشود. نتایج تست های حذف آنتیموان با استفاده از این رزین CEC۳۷۰ در نمودار شماره ۳ آورده شده است.



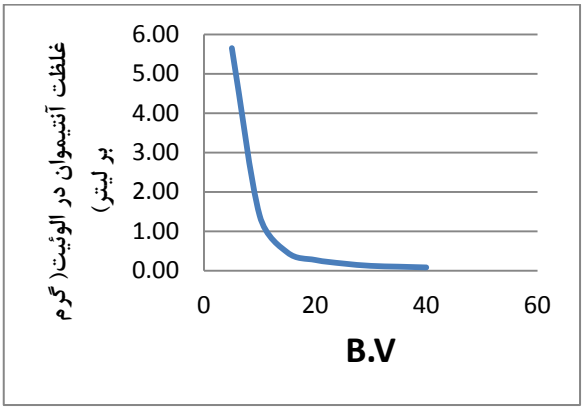
نمودار شماره ۳- حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه با استفاده از رزین CEC۳۷۰.

طبق نمودار شماره ۳ ، همان طور که ملاحظه می‌شود، در ابتدا حذف آنتیموان با راندمان بالا انجام شده است. ولی به دلیل ماهیت تست تک ستونی، بعد از عبور الکترولیت بیشتری از روی رزین ، راندمان حذف آنتیموان، افت می

کند تا بعد از عبور حدود ۱۰ لیتر الکترولیت (۲۰۹ BV) از روی رزین، به نقطه‌ی اشباع شدگی رزین می‌رسد.

تغییرات غلظت عناصر مس، آهن و آرسنیک در طول تست ستونی در محلول افلوئنت ناچیز بوده است.

بعد از مرحله‌ی جذب، رزین با آب مقطر شستشو می‌شود تا بقایای الکترولیت از روی رزین حذف شود. سپس مرحله شویش رزین و شستشوی عنصر آنتیموان با استفاده از اسید هیدرو کلریک است. شویش رزین، با استفاده از HCL 18/5 % و سرعت ۱۰ BV/h (معادل ۵۰۰ سی سی بر ساعت) انجام شد. نتایج شویش رزین در نمودار شماره ۴ آورده شده است.



نمودار شماره ٤- شویش رزین، با استفاده از HCL % 18/5 و سرعت ۱۰ BV/h.

همان گونه که از نمودار شماره ۴ مشخص است، غلظت آنتیموان تا حدود ۱۰B.V قابل توجه است.

رزین مورد آزمایش طی فرآیند جذب ۳/۱۷ گرم آنتیموان از الکترولیت جذب کرده و طی فرآیند شویش ۲/۲۵ گرم آنتیموان پس داده است. بنابراین رزین مذکور با راندمان شویش ۷۱ درصد برای حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه عمل میکند.

پس از انجام اولین تست ها برای حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه با استفاده از رزین CEC۳۷۰ و مشخص شدن توانایی رزین برای حذف آنتیموان، تست چرخه‌ای رزین انجام شد. در این تست‌ها با انجام چرخه‌های متوالی جذب و واجذب، سمی شدن و گرفتگی رزین و در نتیجه کاهش ظرفیت احتمالی رزین در طول زمان مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله جذب آنتیموان توسط رزین CEC۳۷۰ بطور پیوسته ۱۱ لیتر (220BV) الکترولیت از روی 50cc رزین عبور داده شد. و در مرحله‌ی واجذب از ۴ لیتر(80BV) HCL % 18/5 برای الوشن رزین استفاده شد.

نتایج ۱۲ مرحله از پروسه جذب و واجذب آنتیموان از الکترولیت خروجی شیبلر فیلتر با استفاده از رزین CEC۳۷۰ در جدول شماره ۲ آورده شده است. غلظت آنتیموان الکترولیت خروجی شیبلر فیلتر ۰/۲۶گرم بر لیتر است و در هرمرحله ۱۱ لیتر الکترولیت از روی رزین عبور داده می‌شود که محتوی ۲/۸۶ گرم آنتیموان است.

جدول شماره ۲ : نتایج مراحل جذب و واجذب آنتیموان از الکترولیت با استفاده از رزین CEC۳۷۰.

گرم آنتیموان واجذب شده	گرم آنتیموان جذب شده	
۱/۳۰	۱/۷۵	مرحله ۱
۲/۱۹	۱/۲۶	مرحله ۲
۱/۳۵	۱/۴	مرحله ۳
۱/۲۵	۱/۷	مرحله ۴
۱/۳۴	۱/۱۶	مرحله ۵
۱/۲۱	۱/۰۸	مرحله ۶
۱/۲۱	۱/۶۰	مرحله ۷
۱/۲۵	۱/۵۹	مرحله ۸
۱/۶۰	۱/۳۹	مرحله ۹
۱/۱۲	۱/۲۱	مرحله ۱۰
۰/۷۰	۲/۰۳	مرحله ۱۱
۱/۱۷	۱/۶۲	مرحله ۱۲

۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

- با توجه به تحقیقات انجام شده در واحد تحقیقات هیدرومتالورژی امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه، انواع جاذب‌ها جهت حذف آنتیموان از الکترولیت پالایشگاه بررسی و با توجه به مزایا و محدودیت‌های هر جاذب در نهایت استفاده از رزین‌های تبادل‌گر یون انتخاب شد.
- ظرفیت جذب رزین S957 تا حدود ۳۰ درصد بیشتر از رزین CEC۳۷۰ بود اما مسائل مربوط به قیمت رزین S957 و همچنین مسائل مرتبط با تامین این رزین، موجب پیشنهاد رزین CEC۳۷۰ جهت انجام ادامه مطالعات شد.
- نتایج حاصل از تست رزین CEC۳۷۰ امیدوار کننده بود. بدین معنی که این رزین به صورت کاملا انتخابی آنتیموان را جذب کرد. راندمان جذب مس از محلول الکترولیت (به عنوان نکته منفی) در این گونه رزین ناچیز گزارش شد.

منابع

[1] Irene Ruiz, Guillermo Rios, Cristina Arbizu, Ian Burke, Uwe Hanschke. "Pilot tests on Bismuth and Antimony removal from electrolyte at Atlantic Copper refinery" Proceedings of EMC 2013

ANTIMONY REMOVAL FROM NICICO'S COPPER REFINERY SOLUTION USING IX RESIN

Masoumeh Torabi Parizi[1], Mehri Shahhoseini[2], Ali Shahabi Azar[3]

1-Kerman-rafsanjan-Sarcheshmeh Copper Complex-R&D Devision
2-Kerman-rafsanjan-Sarcheshmeh Copper Complex-R&D Devision
3-Kerman-rafsanjan-Sarcheshmeh Copper Complex-R&D Devision

ABSTRACT

Minor elements (As, Sb and Bi) have detrimental effects on the quality of copper cathode. These impurities can adversely affect the cathode selling price by lowering the copper grade. Antimony, in particular, can cause the formation of floating slime during the electrorefining process, increasing the possibility of anodic passivation, increasing the cathode impurity and the cathode brittleness.
In this research, CEC370 and Purolite S957 ion exchange resins in column were used for Sb removal from the electrorefining solution of NICICo (National Iranian Copper Industries Company) Containing 2.86gr/l Sb. The resin saturation concentration was measured as a function of electrolyte flow rate to the resin bed volume. Similarly, the resin elution capacity was measured. In the extraction stage, 11 liters of electrolyte were continuously passed through 50 ml of resin. In the stripping stage on the other hand, 4 liters of 6M hydrochloric acid (80% bed volume) was used for elution. The resin poisoning limit was measured by circulating the solution 25 times for both extraction and stripping stage. During the extraction stage, absorption of 0.0643 gr Sb/ml resin (1.48 gr/l Sb) was obtained. The 0.045 gr Sb/ml resin (1.30 gr/l Sb) was also reported to be eluted over stripping stage.

KEYWORDS
NICICo, Ion exchange, Antimony, electrorefining, passivation, Purolite S957 resin, CEC370 resin

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

تهیه و شناسایی نانو ذرات ZnO تثبیت شده برروی کائولینیت به عنوان یک فوتوکاتالیزور و جاذب سطحی

ماهنی خراط زاده، محمد شکری*

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

چکیده

در این کار پژوهشی تهیه و شناسایی نانوذرات ZnO تثبیت شده بر روی خاک کائولن به عنوان یک کاتالیزور و جاذب سطحی انجام گرفته است. بدین منظور نانوذرات ZnO با استفاده از استات روی دوآبه و به روش ترسیب شیمیایی مورد تهیه قرار گرفته و بر روی بستر خاک کائولن تثبیت شد. مشخصات بسترهای تهیه‌شده با تکنیک‌های پراش اشعه ایکس(XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) ، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و اندازه‌گیری سطح ویژه و تخلخل (BET) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر غلظت نانوذرات تهیه شده در حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین از محلول آبی و نیز جذب سطحی آنتی‌بیوتیک توسط آن مورد مطالعه قرار گرفته است. آنالیزهای شناسایی انجام یافته، بیانگر تشکیل سطحی با تراکم قابل‌توجه و یکنواخت نانوذرات ZnO بر روی خاک کائولن می‌باشد. نتایج آزمایش‌های بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری و جذب سطحی نشان داد فوتوکاتالیزور تهیه‌شده، فعالیت مناسبی در تخریب و حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به‌عنوان آلاینده مدل از ترکیبات دارویی در محلول‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: *نانوذرات ZnO، تثبیت، خاک کائولن، تخریب فوتوکاتالیزوری، جذب سطحی، سیپروفلوکساسین*

مقدمه

نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و روی اکسید توجه زیادی را در زمینه تحقیق و توسعه به عنوان فوتوکاتالیزورهای امید بخش جهت تخریب آلاینده های آلی در آب به خود معطوف داشته است. با این وجود، یکی از چالش های اصلی در این موضوع، مربوط به جدایی و بازیابی ذرات فوتوکاتالیزوری از محلول آبی است [۱]. بزرگترین مزیت ZnO این است که بخش وسیع‌تری از طیف نور را نسبت به TiO_2 جذب می‌کند. این ماده نسبتاً ارزان است، سمی نبوده و قدرت اکسیدکنندگی بالایی دارد. ثابت شده است که ZnO در اکسایش فوتوکاتالیزوری ترکیبات آلی مختلف و در تخریب و معدنی‌سازی آلاینده‌های زیست‌محیطی، بسیار فعال است [۲]. ترکیبات آلی مختلف مانند حلال‌ها، دیوکسین‌ها، دی‌بنزوفورین‌ها، آفت‌کش‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها، پلی‌کلرو بی‌فنیل‌ها (PCBs)، کلروفنل‌ها و رنگ‌ها در آب آلوده یافت می‌شوند[۵-۳]. بنابراین نیاز به روش‌هایی برای حذف این آلاینده‌ها در محیط های آبی وجود دارد. از میان روش‌های مختلف حذف آلاینده های دارویی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته دارای اثر بالایی است که شامل اکسیداسیون فنتون، H_2O_2 /UV، O_3 /H_2O_2 / UV، ازوناسیون و فرآیندهای فوتوکاتالیزوری هتروژن می‌باشند [۶]. فرایند فوتوکاتالیزور ناهمگن به دلیل معدنی کردن آلودگی‌های موجود

* نویسنده مسئول : shokri@iaut.ac.ir ; shokri_m@yahoo.com

در فاز گاز یا مایع بسیار مؤثر ثابت شده است. در سال‌های گذشته پژوهش‌های متعددی در زمینه تثبیت TiO_2، ZnO یا سایر فوتوکاتالیزورها بر روی پایه‌های مختلف از قبیل: جاذب‌های متخلخل[۷]، تثبیت بر روی خاک رس[۸]، پلیمر[۹]، گرافن [۱۰] و ... انجام گرفته است.

کوتلاکوا و همکارانش در سال ۲۰۱۵، نانوکامپوزیت‌های کائولینیت/ ZnO، با مقادیر مختلف نانوذرات ZnO ، با استفاده از روش هیدروترمال ساده تهیه کردند. آنها این نانوکامپوزیت‌ها را با استفاده از طیف‌سنجی فلوئورسانس و پراش اشعه ایکس، مادون قرمز و اسپکتروسکوپی فوتولومینسانس، آنالیز BET و مدل‌سازی مولکولی مورد مطالعه قرار دادند و فعالیت آن را در تخریب اسید اورانژ ۷ از محلول آبی تحت اشعه UV بررسی کردند [۱۱]. Szczepanik در سال ۲۰۱۷، مواد معدنی خاک رس با جذب سطحی بالا را برای تهیه و تثبیت نانوکامپوزیت TiO_2 مورد استفاده قرار داد و نشان داد این کار باعث افزایش تخریب آلاینده‌های آلی (هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای و بی‌فنیل‌های پلی فنل) توسط تخریب فوتوکاتالیزوری گردید [۸].

میسرا و همکارانش در سال ۲۰۱۸، از نور مرئی و نانوذرات روی اکسید تثبیت شده بر روی کائولینیت با تکنیک ترسیب شیمیایی برای ضدعفونی یک باکتری روده (MDR) مقاوم به داروی ضدعفونی‌کننده استفاده کردند و نشان دادند که کارائی بیشتری نسبت به ZnO و کائولینیت برای فرایند ضد عفونی (PCD) دارد [۱۲]. اکبری سنه و همکارانش در سال ۲۰۱۷ تهیه هیدروژن از طریق تجزیه آب بر روی فوتوکامپوزیت TiO_2 /کلینوپتیلولیت سنتز شده بروش سونوشیمیایی را بررسی کردند. برای این منظور یک سری فوتوکاتالیزورهای حاوی ۱۰٪ وزنی تیتانیوم را با روش های اشباع و پراکندگی حالت جامد (SSD) در حضور و عدم حضور امواج اولتراسوند تهیه کردند [۱۳].

در سال ۲۰۱۶ شکری و همکارانش در دو تحقیق مجزا، با استفاده از نانوذرات روی اکسید تثبیت شده برروی شیشه، آنتی بیوتیک‌های سفتریاکسون و سیپروفلوکساسین را از محیط‌های آبی حذف نموده و با مطالعه پارامترهای عملیاتی از قبیل غلظت اولیه آلاینده، pH و شدت نور، درصد تخریب را در شرایط مطلوب در زمان ۱۲۰ دقیقه برای سفتریاکسون ۸۶/۷٪ [۱۴]و برای سیپروفلوکساسین ۵۷/۴٪ [۱۵] بدست آوردند.

در این کار تحقیقی نانوذرات روی‌اکسید تثبیت‌شده بر روی خاک کائولینیت (محصول شرکت خاک چینی ایران – زنوز) با استفاده از روش ترسیب شیمیایی تهیه شده و با تکنیک‌های XRD، FESEM، EDX و BET مورد شناسایی قرار گرفته است. همچنین کارآیی ماده تهیه شده در حذف آلاینده آنتی‌بیوتیک مدل (سیپروفلوکساسین) در محلول آبی، با روش‌های فوتوکاتالیزوری و جذب سطحی مطالعه گردیده است.

بخش تجربی

سنتز نانوذرات روی‌اکسید

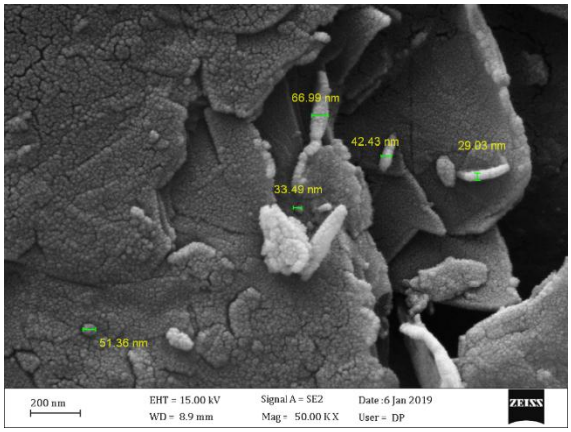
به منظور تثبیت فوتوکاتالیزور بر روی خاک از روش ترسیب شیمیایی استفاده می‌شود. برای این‌کار ابتدا خاک کائولن برای حذف مواد نامطلوب با آب دیونیزه شسته و سانتریفیوژ گردید. سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. در ادامه مقدار ۴/۳۹ گرم روی استات دوآبه در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شده و برروی همزن یا داخل حمام التراسونیک در حین هم‌زدن ۸/۱۳۸ گرم خاک آماده شده برروی آن ریخته شد. بعد از ۱۵ دقیقه قطره قطره سدیم هیدروکسید تا رسیدن به pH=۱۰ به داخل ارلن اضافه شده و به مدت سه ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس محلول آماده شده به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و بار دوم با اتانول شستشو و دوباره مورد سانتریفیوژ قرار گرفت. ژل‌های آماده شده داخل کریستالیزور ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون گذاشته شد.

نتایج و بحث

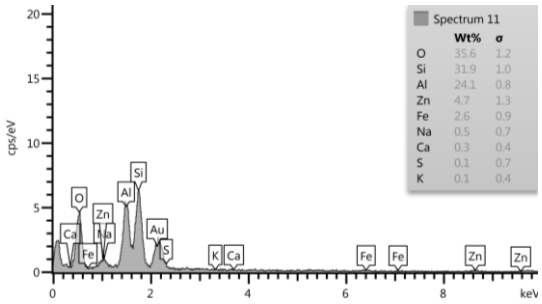
شناسایی نانوکامپوزیت تهیه‌شده

شکل ۱ تصویر FESEM [1] (میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی) مربوط به نانوذرات روی اکسید ترسیب شده برروی خاک را نشان می‌دهد.

شکل ۲ طیف EDX [2] (پراش انرژی پرتو ایکس) و آنالیز عنصری مربوطه را، برای فوتوکاتالیزور ZnO تثبیت شده بر روی کائولن تهیه شده نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به اکسیژن، سیلیسیوم، آلومینیوم، روی و آهن کاملاً مشهود است. چنانچه ملاحظه می‌گردد آنالیز عنصری استخراج شده به صورت کیفی تثبیت اکسید روی بر روی کائولن را اثبات می‌نماید.

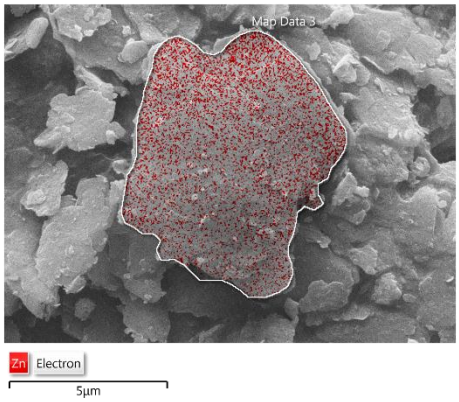


شکل ۱: تصویر FESEM ذرات ZnO تثبیت شده بر روی کائولن



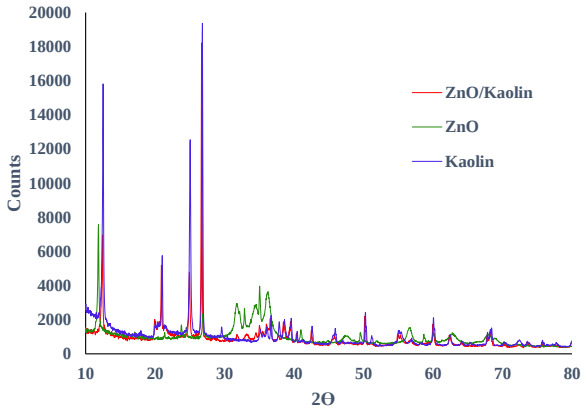
شکل ۲: آنالیز EDX ذرات ZnO تثبیت شده بر روی کائولن

همچنین در شکل ۳ الگوی mapping عنصری پراکندگی روی (بصورت نانوذرات ZnO) بر روی خاک کائولن قابل مشاهده است. این الگو نشان دهنده پخش مناسب و یکنواخت ذرات اکسید روی برروی بستر مورد استفاده می‌باشد.



شکل ۳: الگوی Mapping ذرات ZnO بر روی بستر مورد استفاده (خاک کائولن)

شکل ۴ به ترتیب تصاویر مربوط به XRD (پراش اشعه ایکس) نانوذرات روی اکسید ترسیب شده برروی خاک، نانوذرات روی اکسید و خاک کائولن را نشان می‌دهند. در این نمودار زاویه دیفراکسیون نمونه‌های XRD در محدوده مقادیر ۲θ از ۱۰° تا ۸۰° نشان داده شده است و پیک‌های شاخصی در ۲θهای ۳۱/۸°، ۳۴/۵°، ۳۶/۳°، ۵۶/۷°، ۶۳° و ۶۸° وجود دارد. با توجه به شکل ۵، حضور طیف‌های مربوط به ZnO (۳۱/۸°، ۳۴/۵°، ۳۶/۳°) در بین طیف‌های مربوط به کائولن دلیلی بر سنتز موفق آن و تثبیت آن بر روی خاک کائولن می‌باشد.



شکل۴: طیف XRD نانوذرات ZnO تثبیت شده بر روی خاک کائولن

اندازه سطح ویژه، اندازه و حجم خلل و فرج به روش جذب سطحی گاز نیتروژن در سطح مواد تعیین شده است. در این روش مواد تا ۲۰۰°C حرارت داده می‌شوند تا مواد جذب‌شده به سطح آن تا به صورت گاز خارج شوند، سپس

[1] Field Emission Scanning Electron Microscopy
[2] Energy Dispersive X-ray

نمونه در دمای ثابت تحت تأثیر گاز نیتروژن با فشارهای مختلف قرار می‌گیرند و نمودار جذب سطحی آنها رسم می‌شود.

نتایج به‌دست‌آمده از آنالیزهای BET و BJH در جدول یک گزارش‌شده است.

جدول ۱: مساحت سطح ویژه و مشخصات تخلخل، ذرات ZnO تثبیت شده بر روی کائولن

ZnO تثبیت شده بر روی کائولن	
مساحت سطح ویژه (m^2g^{-1})	۲۱/۳۰۸
حجم کلی خلل و فرج(cm^3g^{-1})	۰/۰۸۷۰۸۵
متوسط اندازه خلل و فرج (nm)	۱۶/۳۴۸

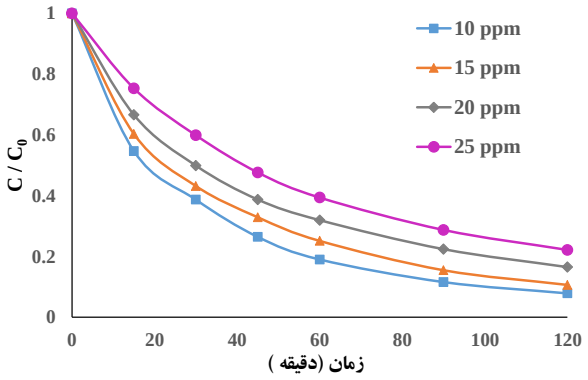
بررسی خاصیت فوتوکاتالیزوری

شکل ۵ روند حذف سیپروفلوکساسین در غلظتهای مختلف توسط واکنش تخریب فوتوکاتالیزوری را نشان می‌دهد. در غلظت‌های بالای آلاینده، سطح فوتوکاتالیزور روی اکسید با محلول آلاینده اشباع می‌شود که این سبب رسیدن نور اندک به سطح کاتالیزور می‌شود. تحقیقات متعدد نشان داده است که با افزایش غلظت آلاینده مولکول‌های زیادی از ترکیب بر سطح فوتوکاتالیزور جذب می‌شود. با این حال تشکیل رادیکال‌های $^{\bullet}OH$ و $^{\bullet}O_2^-$ بر روی سطح کاتالیزور برای شدت نور، مقدار کاتالیزور و مدت زمان تابش فرآیند ثابت باقی می‌ماند. از این رو رادیکال‌های فعال $^{\bullet}OH$ در دسترس برای تخریب آلاینده در غلظت‌های بالا ناکافی هستند. در نتیجه سرعت تخریب آلاینده در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد[۱۶].

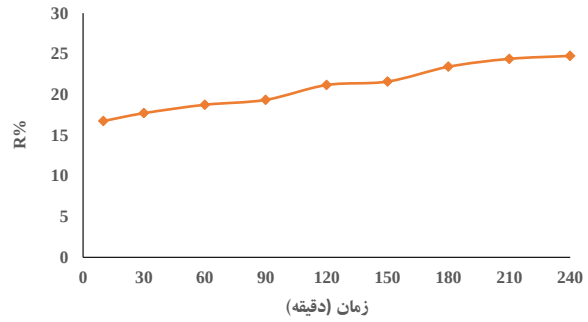
بررسی جذب سطحی

برای بررسی حذف سیپروفلوکساسین بر اساس فرایند جذب سطحی مقدار ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده تهیه شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر برروی شیکر با سرعت ۲۰۰rpm قرار داده شد. نمودار درصد حذف بر حسب زمان در شکل۶ نشان داده شده است.

بر این اساس در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه ۲۱/۲٪ و در زمان ۲۴۰ دقیقه ۲۴/۸٪ از آلاینده، به طریق جذب سطحی از محلول حذف شده است.



شکل ۵: درصد حذف آلاینده بر حسب زمان در غلظت های مختلف، تحت شرایط pH= ۶ و شدت نور $۲۱Wm^{-2}$, [ZnO/K] = $۸۰۰mgL^{-1}$



شکل۶ : نمودار درصد حذف آلاینده (جذب سطحی) بر حسب زمان

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از XRD، FESEM، EDX و BET نشان می‌دهد نانوذرات ZnO به روش ترسیب شیمیایی تهیه و بطور نسبتاً یکنواخت بر روی خاک کائولن تثبیت شده است. کارایی کامپوزیت تهیه‌شده در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین بعنوان آلاینده مدل از ترکیبات دارویی از محلول آبی با استفاده از تکنیک‌های فوتوکاتالیزوری و جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس در مدت ۱۲۰ دقیقه در pH طبیعی محلول آلاینده با غلظت ۲۰ ppm، شدت‌نور $۲۱Wm^{-2}$ و مقدار کاتالیزور ۸۰۰ ppm در روش حذف فتوکاتالیزوری ۸۳/۵

درصد و در روش جذب سطحی تحت شرایط عملیاتی ۲۱/۲ درصد حذف مشاهده گردید.

منابع

[1] Li, F.; Sun, S.; Jiang, Y.; Xia, M.; Sun, M.; Xue, B., Photodegradation of an azodye using immobilized nanoparticles of TiO_2 supported by natural porous mineral, *J. Hazard. Mater*. **2008**,152: 1037-1044

[2] Li, C., Zhang, J., Yang, J., Wang, T.; Lv, X.; Tang, Z.; Methods to improve the photocatalytic activity of immobilized ZnO/Bi_2O_3 composite, *Appl. Catal. A.gen*. **2011**, 402, 80-86

[3] MiarAlipour, Sh.; Friedmann, D.; Scott, J.; Amal, R., TiO_2/porous adsorbents: Recent advances and novel applications, *J. Hazard. Mater*. **2018**, 341:404–423

[4] Jo, W. K.; Tayade, R. J.; Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes, *Chin. J. Catal*. **2014**, 35: 1781–1792

[5] Natarajan, S.; Bajaj, H.C.; Tayade, R.J., Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *J. Environ. Sci*. **2018**, 65: 201–222

[6] Ahmad, R.; Ahmad, Z.; Khan, A.U.; Riaz Mastoi, N.; Alam, M.; and Kim, J., Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications, *J. Environ. Chem. Eng*. **2016**, 4: 4143–4164

[7] MiarAlipour, Sh.; Friedmann, Donia., Scott, J., Amal, R., , TiO2/porous adsorbents: Recent advances and novel applications, *J. Hazard. Mater*. **2018**, 341: 404-423.

[8] Szczepanik, B., Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO_2 nanocomposites, *Appl, Clay, Sci*. **2017**, 141: 227-239.

[9] Singh, S.; Mahalingam, H.; Kumar Singh, P., Polymer- supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation, *Appl. Catal. A-Gem.* **2013**, 462-463: 178-195.

[10] Muhd Julkapli, N.; Bagheri, S., Graphene supported heterogeneous catalysts, *Int. J. Hydrogen. Energy*. **2015**, 40: 9 4 8-9 7 9.

[11] Kutláková, K.M.; Tokarský, J.; Peikertová, P., Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity, *Appl. Catal. B. Environ*. 2015, 162: 392–400

[12] Misra, A.J.;Das, S.; Rahman, APH.; Das, B.; Jayabalan, R., Doped ZnO nanoparticles impregnated on Kaolinite (Clay): A reusable nanocomposite for photocatalytic disinfection of multidrug resistant Enterobacter sp under visible light, *J. Colloid. Interf. Sci*. **2018**, 530: 610-623

[13] Akbari Sene, R.; Moradi, G.R.; Sharifnia, S., Sonodispersion of TiO_2 nanoparticles over clinoptilolite used in photocatalytic hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation during conventional synthesis methods, Ultrason. Sonochem. **2017**, 37: 490-501

[14] M, Shokri.; G, Isapour.; S, Shamsvand.; B, Kavousi.; Photocatalytic Degradation of Ceftriaxone in Aqueous Solutions by Immobilized TiO2 and ZnO Nanoparticles: Investigating Operational Parameters, *J. Mater. Environ. Sci*. **2016**, 7: 2843

[15] Aghdasi, S.; Shokri, M., Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in the presence of synthesized ZnO nanocatalyst: The effect of operational parameters, *Iranian Journal of Catalysis*. **2016**, 6(5): 481-487

[16] اکبری‌شورگلی، امیر؛ شکری،محمد. مقایسه کارایی سیستم‌های دوغابی و تثبیت شده در تخریب فوتوکاتالیزوری آفت‌کش پریمیکارب توسط نانوذرات تیتانیم‌دی‌اکسید در محلول‌های آبی،نشریه شیمی کاربردی- سمنان، **۱۳۹۸**، ۵۲: ۳۵۴-۲۳۹

Preparation and characterization of ZnO nanoparticles immobilized on Kaolinite as a photocatalyst and adsorbant

Mahni kharatzadeh, Mohammad Shokri *

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

Abstract*:*

In this research, preparation and characterization of ZnO nanoparticles immobilized on Kaolin soil, as a photocatalyst and adsorbant have been performed. For this purpose, ZnO nanoparticles were prepared using zinc acetate dihydrate by chemical precipitation method and immobilized on the substrate of Kaolin soil. The characteristics of the substrates were investigated using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction spectroscopy (EDX) and specific surface area and porosity measurements (BET). Also, the effect of prepared nanocomposite on the photocatalytic removal as well as the adsorption of ciprofloxacin (a model pollutant of pharmaceutical compounds), from aqueous solution has been studied. Characterization analyzes indicate surface formation with a significant and uniform density of ZnO nanoparticles on kaolin soil. The results of studies on photocatalytic activity and adsorption showed that the prepared photocatalyst has an acceptable activity in the degradation and removal of ciprofloxacin in aqueous solutions.

Keywords: ZnO nanoparticles, Immobilization, Kaolin soil, Photocatalytic degradation, Adsorption, Ciprofloxacin

*Corresponding author: shokri@iaut.ac.ir ; shokri_m@yahoo.com

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

بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات ZnO تثبیت شده بر روی خاک کائولن در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول آبی

ماهنی خراط زاده، محمد شکری *

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

چکیده

در این پژوهش، حذف آلاینده آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط های آبی توسط نانوذرات فوتوکاتالیزوری ZnO تثبیت شده بر روی کائولن به روش ترسیب شیمیایی، بررسی شده و تأثیر پارامترهای مختلف مؤثر در فرآیند حذف (pH محلول، مقدار فوتوکاتالیزور و شدت تابش نور UV- C) بر روی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات روی‌اکسید تثبیت‌شده مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج آنالیزهای BET،XRD و FESEM نشان می‌دهد نانوذرات ZnO به روش ترسیب شیمیایی مورد تهیه قرار گرفته و بطور نسبتاً یکنواخت بر روی خاک کائولن تثبیت شده است. نتایج حاصل از طیف‌های جذبی نشان می‌دهد که درصد حذف سیپروفلوکساسین با غلظت اولیه ppm ۱۵تحت شرایط مطلوب عملیاتی (نانوذرات ZnO تثبیت‌شده به‌روش ترسیب شیمیایی با مقدار ppm ۸۰۰، نور UV-C با شدت $۲۱Wm^{-2}$) در مدت زمان ۱۲۰min ، ۸۹/۴ درصد بوده است. همچنین بر اساس نتایج مطالعات سینتیکی، سینتیک درجه اول ظاهری برای فرایند مورد بررسی تأیید می گردد.

واژه های کلیدی: *نانوذرات ZnO، تثبیت فوتوکاتالیزورها، خاک کائولن، سیپروفلوکساسین، تخریب فوتوکاتالیزوری*

مقدمه

وجود ترکیبات دارویی در محیط‌های آبی، بخصوص در آب‌های آشامیدنی تصفیه شده، نگرانی‌های بسیار زیادی را از نقطه نظر تأثیر آن‌ها بر روی محیط زیست و سلامتی عموم ایجاد کرده است [۱،۲]. از این میان آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل مصرف بسیار زیاد آن‌ها در صنعت پزشکی، باعث آلودگی بیشتری نسبت به سایر آلاینده‌های دارویی دیگر در منابع آبی می‌شوند. آنتی‌بیوتیک‌ها از شایع‌ترین داروهای مورد استفاده نابجا می‌باشند و با وجود فواید حیاتی‌شان در پزشکی و دامپزشکی، نتیجه کاربرد وسیع آن‌ها بوجود آمدن عوامل بیماری‌زای مقاوم می‌باشد که خود نیاز به تولید انواع جدیدتر آنتی بیوتیک‌ها را ایجاد کرده است [۳]. تخریب فوتوکاتالیزوری برای حذف آلاینده‌های دارویی مانند مترونیدازول، سولفامتوکسازول و سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیزوری نیمه‌رسانا در تصفیه‌ی فاضلاب‌ها به کار گرفته شده است [۴].

در سال ۲۰۱۶ شکری و همکاران بترتیب با استفاده از نانوذرات تیتانیم‌دی‌اکسید و روی اکسید تثبیت‌شده برروی شیشه، دو آنتی‌بیوتیک سفازولین و سفتریاکسون را از محلول آبی حذف نموده و با مطالعه پارامترهای عملیاتی از قبیل غلظت اولیه آلاینده، pH و شدت نور نتیجه گرفتند که درصد تخریب برای سفازولین در شرایط مطلوب (غلظت آلاینده $۲۰ mgL^{-1}$، pH=۵ ، شدت نور $۱۷ Wm^{-2}$) در طول مدت ۶۰ دقیقه برای

* نویسنده مسئول: shokri@iaut.ac.ir ; shokri_m@yahoo.com

تیتانیم دی اکسید دوغابی ۹۶/۵٪ و برای تیتانیم دی‌اکسید تثبیت شده ۴۶/۲٪ است [۵]. همچنین در مورد سفتریاکسون، در حضور نانوذرات TiO_2 تثبیت شده بر روی بستر شیشه‌ای، با تغییر غلظت اولیه سفتریاکسون از ۱۰ تا ۴۰ میلی گرم برلیتر، pH=۶/۵ و شدت نور $17\ Wm^{-2}$، کارایی تخریب فوتوکاتالیزوری از ۹۳ تا ۴۸/۶ درصد و در مجاورت نانوذرات روی اکسید تثبیت‌شده بر روی بستر شیشه‌ای از ۸۶/۷ به ۳۸/۷ درصد، در زمان ۱۲۰ دقیقه تغییر می یابد [۶].

در کار تحقیقی حاضر حذف فوتوکاتالیزوری آلاینده سیپروفلوکساسین در محلول آبی با استفاده از نانوذرات روی‌اکسید تثبیت‌شده بر روی خاک کائولن و مطالعه اثر عوامل مؤثر در حذف (مقدار فوتوکاتالیزور، غلظت آلاینده، شدت نور و pH محلول) و همچنین سینتیک واکنش فوتوکاتالیزوری مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

سنتز نانوذرات روی‌اکسید تثبیت‌شده

به منظور تثبیت فوتوکاتالیزور بر روی خاک به روش ترسیب شیمیایی، ابتدا خاک کائولن برای حذف مواد نامطلوب با آب دیونیزه شسته و سانتریفیوژ گردید. سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد. در ادامه مقدار ۴/۳۹ گرم روی استات دوآبه در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شده و برروی همزن یا داخل حمام التراسونیک در حین هم‌زدن ۸/۱۳۸ گرم خاک آماده شده برروی آن ریخته شد. بعد از ۱۵ دقیقه قطره قطره سدیم هیدروکسید تا رسیدن به pH=۱۰ به داخل ارلن اضافه شده و به مدت سه ساعت در دمای اتاق هم‌زده می‌شود. سپس محلول آماده شده به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و بار دوم با اتانول شستشو و دوباره مورد سانتریفیوژ قرار گرفت. ژل‌های آماده شده داخل کریستالیزور ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون گذاشته شد.

حذف فوتوکاتالیزوری سیپروفلوکساسین توسط نور UV-C

بعد از آماده شدن فوتوکاتالیزور مقدار معینی از آن در بالن حاوی ۵۰mL آب مقطر در حمام اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ MHz و دمای ۲۵ °C و زمان ۱۵ دقیقه قرار داده شد تا محلول دوغابی از فوتوکاتالیزور دیسپرس شده در آب مقطر حاصل شود. مقدار معینی از محلول مادر سیپروفلوکساسین (به غلظت ۵۰۰ ppm)، در بالن ۱۰۰mL ریخته شده و سپس محلول دوغابی آماده شده از فوتوکاتالیزور به آن اضافه و به حجم رسانده شد. محلول سوسپانسیونی حاصل در داخل کریستالیزور ریخته روی همزن مغناطیسی و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد تا جذب سطحی آنتی‌بیوتیک بر روی فوتوکاتالیزور به حالت تعادل برسد. این محلول سپس تحت نور UV-C قرار گرفته و در فواصل زمانی معین نمونه‌برداری انجام می‌گیرد. نمونه‌های حاصل به مدت ۲۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ rpm از فوتوکاتالیزور جدا شد تا محلول شفافی به دست آید. محلول به سل کوارتز منتقل و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1280) میزان شدت جذب نمونه در λ_{max} = ۲۷۱ nm به دست آمد. با بهره‌گیری از رابطه جذب-غلظت (منحنی کالیبراسیون) مربوط به محلول‌های آبی سیپروفلوکساسین، غلظت نمونه‌ها حاصل گردید.

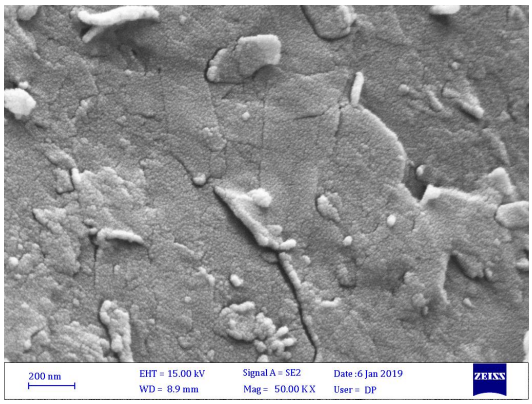
نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات تثبیت‌شده بر روی خاک کائولن

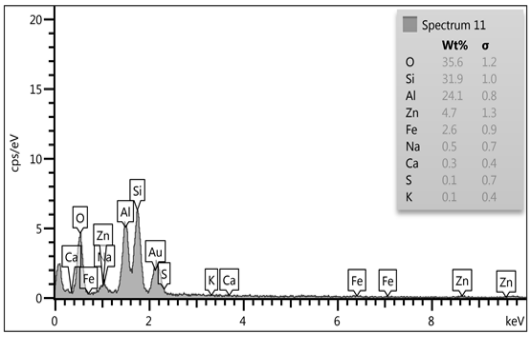
شکل۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)[1] مربوط به نانوذرات روی‌اکسید تثبیت‌شده بر روی خاک را نشان می‌دهد. یکنواختی نسبی نانوذرات روی اکسید بر روی سطح خاک در شکل قابل مشاهده است. شکل ۲ طیف پراش انرژی پرتو ایکس EDX[2] و آنالیز عنصری مربوطه را برای فوتوکاتالیزور ZnO تثبیت‌شده بر روی کائولن نشان می‌دهد.

[1] Field Emission Scanning Electron Microscopy
[2] Energy Dispersive X-ray

پیک‌های مربوط به اکسیژن، سیلیسیوم، آلومینیوم، روی و آهن کاملاً مشهود است. چنانچه ملاحظه می‌گردد آنالیز عنصری استخراج شده به صورت کیفی تثبیت اکسید روی بر روی کائولن را اثبات می‌نماید.

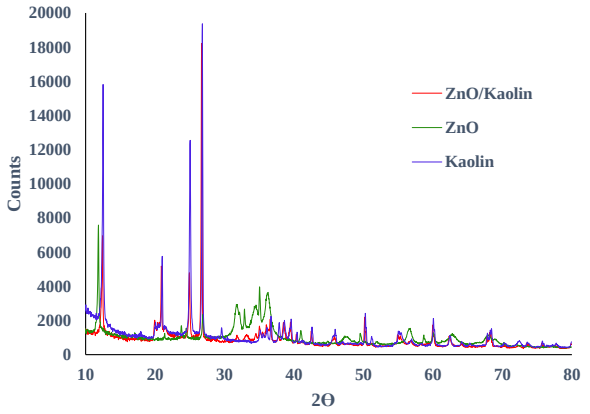


شکل ۱: تصاویر FESEM ذرات ZnO تثبیت شده بر روی کائولن



شکل ۲: آنالیز EDX ذرات ZnO تثبیت شده بر روی کائولن

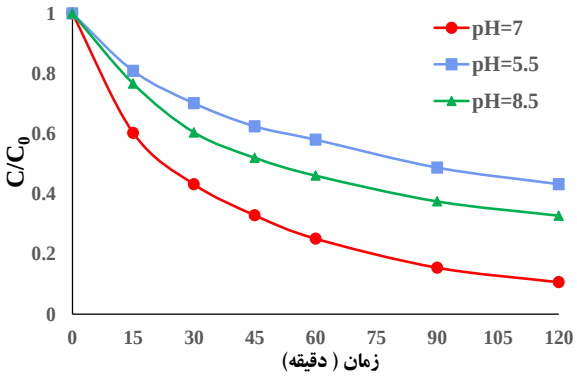
شکل ۳ تصاویر طیف‌های پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به نانوذرات روی‌اکسید تثبیت‌شده بر روی خاک، نانوذرات روی اکسید و خاک کائولن را نشان می‌دهد. در این نمودار زاویه دیفراکسیون نمونه‌های XRD در محدوده مقادیر ۲θ از ۱۰° تا ۸۰° نشان داده شده است و پیک‌های شاخصی در ۲θهای ۳۱/۸°، ۳۴/۵°، ۳۶/۳°، ۵۶/۷°، ۶۳° و ۶۸° وجود دارد. قرار گرفتن طیف‌های مربوط به ZnO (۳۱/۸°، ۳۴/۵°، ۳۶/۳°) در بین طیف‌های مربوط به کائولن دلیلی بر سنتز موفق و تثبیت آن بر روی خاک کائولن می‌باشد.



شکل۳: طیف XRD نانوذرات ZnO تثبیت شده بر روی خاک کائولن

بررسی تأثیر pH در فرآیند فوتوکاتالیزوری

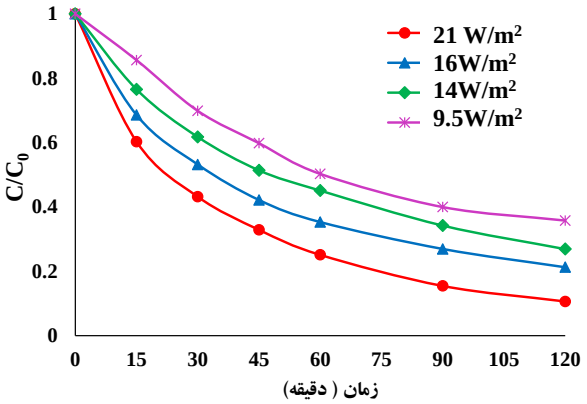
در این مرحله محلول‌های حاوی سیپروفلوکساسین را با غلظت اولیه ۱۵ mgL^{-1} همراه فوتوکاتالیزور ۸۰۰ mgL^{-1} تهیه کرده سپس مقدار pH محلول‌ها تنظیم می‌شود. برای بررسی تأثیر pH در فرآیند حذف، آزمایش‌ها در شدت نور لامپ UV-C Wm^{-2} ۲۱ انجام گرفته و نتایج به دست آمده، در شکل۴ ارائه شده است. با توجه به تصاویر مشاهده می‌شود که بهترین نتیجه در pH طبیعی محلول (pH=۷) حاصل شده است. نیمه‌رسانای ZnO به طور طبیعی آمفوتریک است وpH بار نقطه‌ی صفر (pH_{zpc}) ZnO برابر با ۹ است. در pH کم‌تر از ۹ سطح ZnO دارای بار مثبت است و در pH بالاتر از ۹ دارای بار منفی است. از طرفی برای سیپروفلوکساسین pk_a به ترتیب برابر ۶/۰۹ و ۸/۲ است. در pHهای اسیدی هردوی ZnO و سیپروفلوکساسین دارای بار مثبت هستند؛ از این‌رو جذب سطحی سیپروفلوکساسین روی ZnOمحدود می‌شود. در pH بالاتر از ۶/۰۹ سیپروفلوکساسین دارای بار منفی است در حالی که ZnO هنوز دارای بار مثبت است که به جذب سطحی کمک می‌کنند. در pH حدود ۸ گونه‌های اصلی سیپروفلوکساسین به ciprofloxacin-O^- گسسته می‌شوند که به سختی می‌توانند اکسید شوند، به همین دلیل سرعت واکنش فوتوکاتالیزوری کاهش می‌یابد [۷].



شکل ٤: نمودارC/C0 بر حسب زمان در pH های مختلف

شدت نور

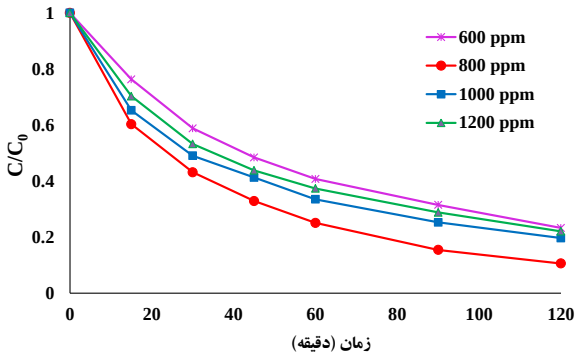
شدت نور یکی از مهمترین عواملی است که بر میزان تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده تأثیر می‌گذارد. بازده فوتوکاتالیرور به‌شدت به جذب نور توسط فوتوکاتالیزور وابسته است. همان‌طور که در شکل ۵ مشهود است سرعت تخریب با افزایش شدت نور زیاد می‌شود. این بدان دلیل است که تابش نور UV فوتون‌های لازم برای انتقال یک الکترون از باند والانس به باند رسانایی روی‌اکسید را فراهم می‌کند. بنابراین با افزایش شدت نور تولید الکترون و حفره تشدید شده و تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود که با توجه به مکانسیم فرایند فوتوکاتالیزوری این امر تخریب فوتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد. البته در شدت‌های نور خیلی بالاتر، اشباع فعال‌سازی سطح ZnO رخ می‌دهد که منجر به محدودیت انتقال جرم در پدیده جذب- واجذب گردیده و در نهایت سبب محدود شدن اثر افزایش شدت نور می‌شود [۸].



شکل۵: نمودارC/C0 بر حسب زمان در شدت نور های مختلف

مقدار فوتوکاتالیزور

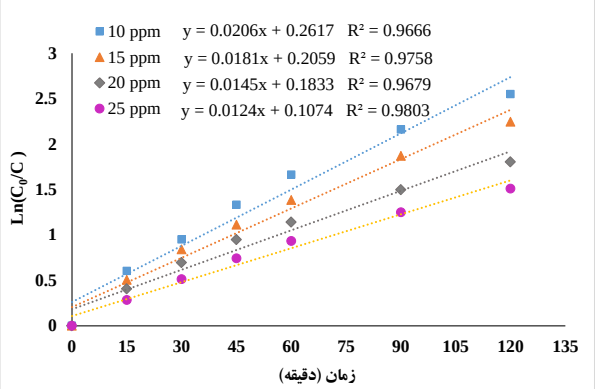
مقدار کاتالیزور یکی از عوامل مؤثر در میزان تخریب آلاینده در فرآیند اکسایش فوتوکاتالیزوری در سیستم دوغابی است. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است با افزایش غلظت کاتالیزور تا یک میزان (مقدار $800 mgL^{-1}$)درصد تخریب آلاینده افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان حذف ناشی از افزایش سایت‌های فعّال در سطح فوتوکاتالیزور می‌باشد که باعث افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید و همچنین جذب سطحی می‌گردد. در غلظت‌های بالاتر، روند تغییرات معکوس شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند افزایش کدورت فوتوکاتالیزور دوغابی تهیه شده و متعاقب آن پراکندگی نور تابش شده و کاهش نفوذ نور UV به دوغاب می‌باشد [۹].



شکل ٦:نمودارC/C0 بر حسب زمان در مقادیر مختلف کاتالیزور

سینتیک واکنش

نمودار نیمه لگاریتمی تغییرات غلظت سیپروفلوکساسین، درغلظت‌های اولیه مختلف از آن، بر حسب زمان در نمودار شکل۷ گزارش شده است. ضریب همبستگی بالای خطوط نشان می‌دهد که سینتیک درجه اول ظاهری برای فرایند مورد بررسی تایید می‌شود. شیب خطوط حاصل برابر با مقدار ثابت سرعت ظاهری درجه اول خواهد بود.



شکل ۷: نمودار $Ln(C_0/C)$ بر حسب زمان در مقادیر مختلف سیپروفلوکساسین

نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO تهیه‌شده و تثبیت‌شده بر روی خاک کائولن با روش ترسیب رسوبی، کارایی مناسبی در حذف سیپروفلوکساسین به‌عنوان آلاینده مدل از ترکیبات داروئی دارد. پارامترهای عملیاتی نظیر درصد ZnO تثبیت‌شده بر روی کائولن، مقدار pH ، شدت تابش نور و غلظت کاتالیزور در راندمان حذف تأثیر قابل‌توجهی دارند و مقادیر مطلوب آن‌ها به‌دست‌آمده است. نتایج حاصل از طیف‌های جذبی نشان می‌دهد که درصد حذف سیپروفلوکساسین با غلظت اولیه ppm ۱۵ توسط نانوذرات ZnO تثبیت‌شده به‌روش ترسیب شیمیایی با مقدار ppm ۸۰۰، تحت تابش نور UV-C با شدت ^{1} Wm^{-2}۲۱در مدت زمان min ۱۲۰ ، ۸۹/۴ درصد بوده است.

منابع

[1] Charuaud, L.; Jarde, E.; Jaffrezic, A.; Thomas, M.F.; Le Bot, L., Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate, *J. Hazard. Mater*. **2019**, 361: 169-186

[2] Kanakaraju, D.; Glass, B. D.; Oelgemöller, M., Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *J. Environ. Manage*.**2018**, 219: 189-207

[3] Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, Ch.W.K.; Saint, Ch., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res*.**2010**, 44: 2997-3027

[4] Homem, V.; Santos, L., Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review, *J. Environ. Manage*. **2011**, 92: 2304-2347

[5] Shokri, M.; Isapour, G.; Behnajady, M.A.; Dorosti, S., A comparative study of photocatalytic degradation of the antibiotic cefazolin by suspended and immobilized TiO_2 nanoparticles, Desalin. Water Treat. **2016**, 57: 12874

[6] Shokri, M.; Isapour, G.; Shamsvand,, S.; Kavousi, B., Photocatalytic Degradation of Ceftriaxone in Aqueous Solutions by Immobilized TiO_2 and ZnO Nanoparticles: Investigating Operational Parameters, *J. Mater. Environ. Sci*.**2016**, 7: 2843

[7] Aghdasi, S.; Shokri, M., Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in the presence of synthesized ZnO nanocatalyst: The effect of operational parameters, *Iran. J. Catal*. **2016**, 6(5): 481-487

[۸] اکبری‌شورگلی، امیر؛ شکری، محمد. مقایسه کارایی سیستم‌های دوغابی و تثبیت شده در تخریب فوتوکاتالیزوری آفت‌کش پریمیکارب توسط نانوذرات تیتانیم‌دی‌اکسید در محلول‌های آبی، نشریه شیمی کاربردی سمنان، ۱۳۹۸، ۵۲: ۳۵۴ تا ۲۳۹ .

[9] Shokri, M.; Jodat, A.; Modirshahla, N.; Behnajady, M.A., Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO_2 nanoparticles, *Environ. Technol*. **2013**, 34(9): 1161–1166

Investigation of photocatalytic activity of ZnO nanoparticles immobilized on kaolin soil in the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous solution

Mahni kharatzadeh , Mohammad Shokri *

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

Abstract*:*

In this research, the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous solutions using ZnO nanoparticles immobilized on Kaolin soil by chemical precipitation method has been investigated, and the effects of different parameters such as pH, dosage of the photocatalyst and UV-C light intensity, on the photocatalytic activity of immobilized zinc oxide in the removal of ciprofloxacin have been studied. The results of the analysis of XRD, BET and FESEM show that ZnO nanoparticles are prepared by chemical precipitation method and stabilized on kaolin soil fairly uniform. The results of absorption spectra show that the removal percent of 15 ppm of ciprofloxacin under favorable operating conditions (800 ppm of the immobilized zinc oxide nanoparticles and UV-C light intensity of 21 Wm^{-2}) during 120 minutes of reaction was 89.4%. Also, according to the results of kinetic studies, the pseudo-first-order kinetic is confirmed for the examined process.

Keywords: ZnO nanoparticles, Photocatalyst stabilization, Kaolin soil, Ciprofloxacin, Photocatalytic degradation

*Corresponding author: shokri@iaut.ac.ir ; shokri_m@yahoo.com

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

بررسی اثر قدرت و دوره تابش دهی التراسنیک در سنتز ترکیبات هتروسیکلی

زینب آباد[۱]، افشین سروری[*۱]، علیرضا بنان[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین تهران

مقدمه

استفاده از التراسنیک برای انجام واکنش‌های شیمیایی، سونوشیمی نامیده می شود[۱]. سو نوشیمی در حقیقت بررسی اثرات امواج فراصوت بر فرایندها و ترکیبات شیمیایی می باشد[۲]. سونو شیمی برخی از اهداف را با شیمی سبز به اشتراک می گذارد[۱]. اثر التراسونیک در حین واکنش‌های آلی، به علت کاویتاسیون، یک فرایند فیزیکی، که شامل شکل گیری، رشد و ترکیدن حباب می باشد[۳]. این پدیده زمانی رخ می دهد که جربان آکوستیک با حباب‌های در حد میکرومتر در مایعات ارتباط برقرار کند[۴]، و به گاز حل شده در مایع مربوط می شود،از آنجای که امواج التراسنیک توسط یک سرامیک پیزو الکتریک در حمام التراسنیک تولید می شود و با گسترش سیکل‌های فشار منفی از طریق یک مایع عبور می کند، اگر این فشار منفی اعمال شده به اندازه کافی قوی باشد تا نیروی وان در والسی بین مولکولی مایع را بشکند، حفره های کوچک یا میکرو حباب‌های ریز تشکیل می‌شود حباب‌ها در مقیاس میکرومتر در نقاط ضعیف موجود در مایع، مانند شکاف‌های پر شده از گاز در ذرات ریز معلق ماده یا میکرو حباب‌های گذرا از حرارت قبلی حفره شکل می گیرند. همانطور که میکرو حباب‌ها تشکیل می‌شوند انرژی را از امواج التراسنیک جذب کرده و رشد می‌کنند با این حال به مرحله‌ایی می‌رسند که دیگر نمی توانند انرژی را به طور موثر جذب کنند بنابراین بدون ورودی انرژی حفره دیگر نمی‌تواند خودش را حفظ کند و می-شکند[۱]، ترکیدن حباب موجب آزاد سازی گرمای موضعی و فشار زیاد می شود[۵]، عواملی مانند ۱- فشار بخار ۲- دما ۳- هدایت حرارتی ۴- (تنش، فشار سطحی) ویسکوزیته سطح ۵- فرکانس التراسنیک ۶- شدت آکوستیک کارایی سقوط حباب را تحت تاثیر قرار می‌دهند و این انقباض حفره است که محیط غیر معمول را برای واکنش های شیمیایی ایجاد می‌کند با توجه به اثراتی که ذکر شده است، سنتز آلی توسط امواج فرا صوت همچنین تغییر در قدرت و دوره تابش دهی می‌تواند در کنترل سرعت ونوع واکنش و راه‌هایی برای سرعت بخشیدن و بهبود سنتزِ آلی موثر باشد.

بخش تجربی

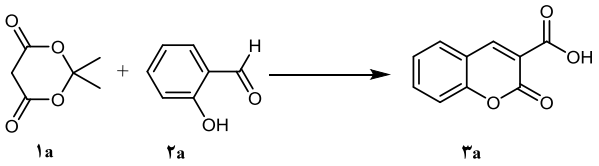
مواد شیمیایی به کار رفته شده دراین پژوهش از شرکت مرک آلمان تهیه و مورد استفاده قرار گرفته است و حلال های مورد استفاده آب بدون یون، اتانول از شرکت مجللی می‌باشد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایهٔ نازک (TLC) دنبال گردید وسایل وتجهیزاتی که برای بررسی اثر قدرت و دوره تابش دهی التراسنیک در سنتز ترکیبات هتروسیکلی طی واکنش دو جزئِی در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است به شرح زیر می باشد: الف) دستگاه التراسنیک هموژنایزر (سو نیکاتور) مدل (FAPAN1200UT)؛ ب) ترازوی (BP 211D Sartorius)؛ ج) دستگاه نقطهٔ ذوب (Electrothermal 2100)؛ د) لامپ UV برای نشان دادن لکه بر روی برگ TLC .

* نویسنده مسئول: a.sarvary@nit.ac.ir

روش بررسی اثر قدرت و دورهٔ تابش دهی التراسنیک طی واکنش دو جزئی متشکل از ملدرم و سالسیل آلدهید به نسبت (۱:۱) در حلال آب در تانک التراسنیک با استفاده از تابش امواج فراصوت، طی پالس دهی انجام شد. روند پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایهٔ نازک (TLC) مورد بررسی قرار گرفت تا اتمام واکنش کامل گردد، رسوب تشکیل شده از واکنش به وسیلهٔ کاغذ صافی صاف شد. رسوب حاصله خشک شده و شناسایی محصول با مقایسه نقطه ذوب حاصل با نقطهٔ ذوب گزارش شده صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

به منظور ارزیابی و کارایی این روش بهینه سازی واکنش برای بررسی اثر قدرت و دوره تابش دهی التراسنیک در سنتز ترکیبات هتروسیکلی طی واکنش دوجزئی از ملدرم a۱و سالسیل آلدهید a۲، درحلال آب ازطریق تغییر قدرت (Power) و دوره تابش(Cycle) التراسنیک تا کامل شدن واکنش مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱).

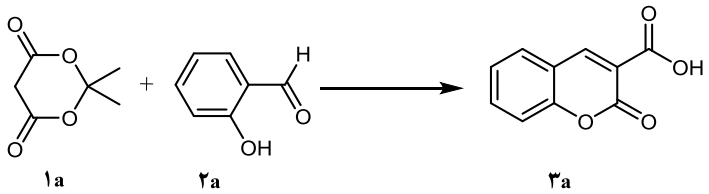


شکل ۱– استفاده از امواج فرا صوت جهت سنتز کومارین‌ها

ابتدا زمان پالس دهی در بهینه سازی واکنش (۳ دقیقه) در نظر گرفته شد در زمان (۳ دقیقه) رسوب با پالس دهی تشکیل شد اما TLC نشان دهندهٔ این امر بود که واکنش کامل نشده است. وقتی زمان (۵ دقیقه) درنظرگرفته شد TLC کامل شدن واکنش را نشان داد بنابراین بهترین حالت بهینه سازی زمان (۵ دقیقه) در نظر گرفته شد، دمای اولیه دمای محیط و دمای ثانویه در هر پالس اندازه گرفته شد، نتایج نشان دادند که بهترین عملکرد واکنش، در استفاده از امواج التراسنیک تنظیم قدرت ۵۰ و دورهٔ تابش ۸۰ درحلال آب برای انجام واکنش می‌باشد. عملکرد واکنش نشان داد که استفاده از حلال اتانول با تغییر قدرت و دورهٔ تابش تاثیری در روند واکنش ندارد (جدول ۱).

در اینجا روش ساده وکارآمد برای تهیه مشتقات متنوع از محصول **۳a (کومارین)** طی واکنش دوجزئی ملدرم **۱a** و تغییر درسالسیل آلدهید **۲a** به عنوان یک سیستم مدل برای اثبات کاربردی بودن روش التراسنیک در زمان کوتاه با استفاده از قدرت ۵۰ و دوره تابش دهی ۸۰ در حلال آب انجام گرفت (جدول ۲).

جدول ۱- بهینه سازی واکنش

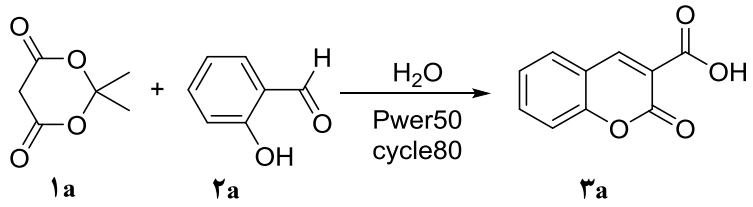


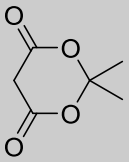
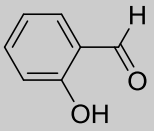
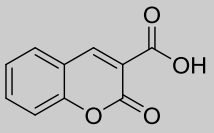
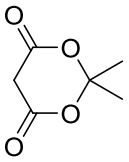
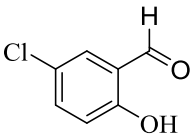
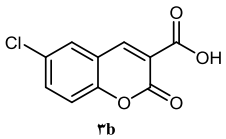
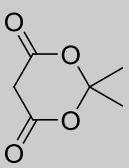
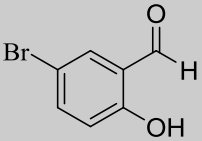
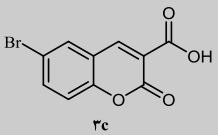
ردیف	حلال	قدرت	سیکل	تعداد پالس دهی	زمان(دقیقه)	$T_۱$ (°C)	$T_۲$ (°C)	$T_۳$ (°C)	$T_۴$ (°C)	$T_۵$ (°C)	بازده (٪)
۱	H_2O	۲۰	۵۰	۲	۶	۲۲	۸۵	۸۵	---	---	۳۴
۲	H_2O	۵۰	۵۰	۳	۹	۲۲	۷۵	۸۵	۸۵	---	۶۰
۳	H_2O	۷۰	۵۰	۲	۶	۲۲	۹۰	۹۰	---	---	۶۲

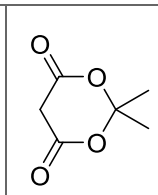
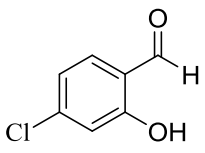
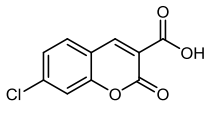
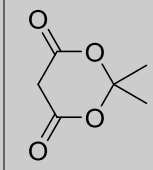
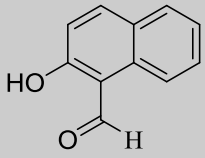
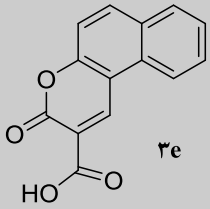
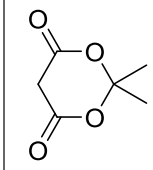
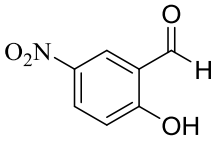
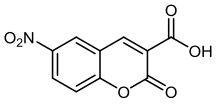
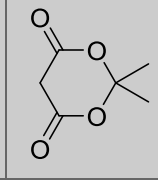
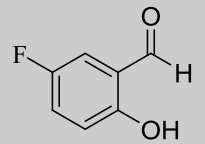
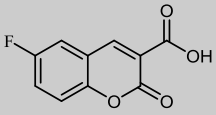
۴	H_2O	۱۰۰	۵۰	۲	۶	۲۲	۸۵	۸۵	---	---	۶۸
۵	C_2H_5OH	۵۰	۵۰	۴	۱۲	۲۲	۶۲	۶۷	۷۰	۷۰	---
۶	C_2H_5OH	۷۰	۵۰	۲	۶	۲۲	۶۷	۷۰	---	---	---
۷	C_2H_5OH	۱۰۰	۵۰	۲	۶	۲۲	۷۰	۷۰	---	---	---
۸	H_2O	۵۰	۲۰	۴	۱۲	۲۲	۹۱	۹۱	۹۱	۹۱	۵۱
۹	H_2O	۵۰	۸۰	۳	۶	۲۲	۸۷	۸۷	۸۷	---	۸۰
۱۰	H_2O	۵۰	۸۰	۳	۱۵	۲۲	۹۲	۹۲	۹۲	---	۸۶

T_1 دمای اولیه قبل از واکنش، $T_{2,3,4,5}$ دمای واکنش پس از هر دوره پالس دهی بر حسب (°C)

جدول ۲- سنتز مشتقات کومارین



ردیف	1a	2	تعداد پالس دهی (دقیقه)	3	بازده (٪)
۱		 2a	۳* (۵)	 3a	۸۶
۲		 2b	۲× (۵)	 3b	۷۸
۳		 2c	۱× (۵)	 3c	۸۳

۴		 ۲d	۲× (۵)	 ۳d	۸۰
۵		 ۲e	۴× (۵)	 ۳e	۵۸
۶		 ۲f	۱× (۵)	 ۳f	۶۲
۷		 ۲g	۲× (۵)	 ۳g	۶۸

نتیجه‌گیری

بررسی اثر قدرت ودوره ای تابش التراسنیک طی واکنش دوجزئی نشان داد که با تغییر قدرت و دورهٔ تابش دهی و با استفاده از امواج التراسنیک (امواج فراصوت) می‌توان بهترین شرایط را برای سنتز ترکیبات هتروسیکلی فراهم نمود. و با توجه به اثر کاویتاسیون که منجر به افزایش سرعت انتقال جرم و مخلوط شدن بین فازها می شود، واکنش با تابش التراسنیک اغلب با عملکرد بالاتر و زمان واکنش کمتر انجام می شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به خاطر حمایت های مادی و معنوی تقدیر و تشکر به عمل می آورند.

منابع

[1] Cella, R.; Stefani, H., Ulterasound in heterocycles chemistry, *Tetrahedron*. **2009**, 65:2619-2641.

[2] Cravotto, G.; Cintas, P., Power ulterasound in organic synthesis:bmoving cavitational chemistry from academia to innovational and larg-scale applications, *Chem. Soc. Rev*. **2006**, 35:180-196.

[3] Xu, H.; Zeiger, B.; Suslick, K., Sonochemical synthesis of nanomaterials, *J. Chem. Soc. Chem. Rev*. **2013**, 42:2555-2567.

[4] Ashokkumar, A.; Lee, J.; Lida, Y.; Yasui,K.; Kozuka, T.; Tuziuti, T.; Towata, A., Spatial distribution of acoustic cavitation bubbles at different ultrasound frequencies, *Chemphys Chem*. **2010**, 11:1680-1684.

[5] Suslick, K. S.; Didenko, Y.; Fang, M. M.; Hyeno, T.; Kolbeck, K. J.; Mcnamara, W. B.; Medleni, M.; Wong, M. Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* **1999**, 357:335-353.

Investigation of the effect of power and cycle ultrasonic radiation on the synthesis of heterocyclic compounds

Zeinab Abad[a], Afshin Sarvary[a]*, Alireza Banan[c][b]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Babol Noshirvani University of Technology*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Hossein University of Tehran*

Abstract:

Preparation of coumarin derivatives was investigated by reaction of salicyl aldehyde and meldrum,s acid in a water solvent under ultrasonic waves as a green method.In this reaction, the power and radiation period of ultrasonic waves were studied, and the power of 50 and the 80 second radiation period (two three-minute periods) were obtained as optimal conditions.Their data showed that the use of ultrasonic radiation is a simple and efficient method that can be used to make a number of organic reactions in a short time.

Keywords: Power; Radiation period; Ultrasonic; Coumarin; Green solvent

*Corresponding author: a.sarvary@nit.ac.ir

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

یک روش ساده، موثر و عملی برای تبدیل آمین های آروماتیک به آزوبنزن های متقارن در حضور مس (I)یدید

محمد سلیمان بیگی[۱]، صدیقه مرادنجاتی[*۲]

ایران ،ایلام ، دانشگاه ایلام ،گروه شیمی

چکیده

در این پروژه مشتقات آنیلین، در حضور مس(I) یدید، به آزوبنزن ها تبدیل شده اند. برخلاف روش‌های پیشین، از هیچ گونه اکسنده آلی استفاده نشده و واکنش بدون استفاده از لیگاند انجام شده است. از جمله مزایای سیستم‌های طراحی شده می‌توان به گزینش پذیری بالا، ارزان و در دسترس بودن واکنشگرها و کاتالیزگر، غیر سمی بودن و بازده بالای محصولات بدست آمده اشاره کرد

واژه های کلیدی: *آزو بنزن، مس (I)یدید، اکسنده، آمین‌های آروماتیک، ترکیبات آزو.*

مقدمه

رنگ‌های آزو بزرگترین گروه از رنگ‌های شیمیایی صنعتی هستند که بطور مداوم مورد توجه در پژوهش های علمی هستند. بخشی از مولکول که مسئول تولید رنگ در رنگدانه است، کروموفور[۱] نامیده می‌شود. ترکیبات آزو به دلیل وجود سیستم‌های π نامستقر موجب ظهور رنگ‌های روشن از زرد تا قرمز می‌شود.

بسیاری از این ترکیبات، ترکیبات مونوآزو هستند و در بر گیرنده‌ی حداقل یک گروه عاملی -N=N- که ارتباط بین دو حلقه آروماتیک است می باشند. در حدود نیمی از رنگ‌های استفاده شده در صنعت امروزی رنگ‌های آزو هستند که در زمینه‌های مختلف مانند رنگرزی الیاف نساجی، رنگ آمیزی از مواد مختلف مانند چوب، پشم، چرم، فویل آلومینیوم، بیولوژیک و تحقیقات پزشکی و حتی سنتز آلی درگیر می‌شوند [۲-۱].

پیوند کربن-نیتروژن در ترکیبات آزو آلکیل در دمای بالا یا تحت تاثیر تابش نور شکسته شده و موجب از دست دادن گاز نیتروژن و تولید رادیکال آزاد می‌شود. از این ترکیبات علاوه بر تهیه پودرهای پوشش دهنده سطوح، در ساخت گیرنده‌های نوری برای تهیه انواع هولوگرام، پیل‌های خورشیدی و تولید جوهرهای چاپ کار گرفته شده‌اند. در طول چند دهه گذشته رشد سریع در برنامه‌های کاربردی داشته و به عنوان مواد نرم حساس مانند پلیمرهای هوشمند، کریستال‌های مایع، لیگاند فوتوکرومیک برای

ژنتیک، گرفتن عکس از سیستم‌های بیولوژیکی، امروزه در دسترس هستند.

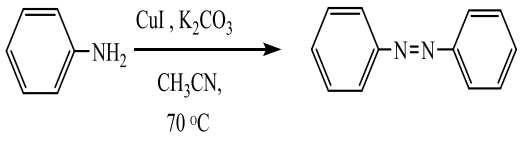
تاکنون روش‌های سنتزی زیادی برای سنتز ترکیبات آزو گزارش شده است که می توان به واکنش جفت شدن ترکیبات دی‌آزونیوم و ترکیبات آروماتیک الکتروفیلی طی یک واکنش استخلافی الکترون دوستی اشاره کرد، در این واکنش فنول‌ها، نفتل‌ها و آریل آمین‌ها به عنوان هسته دوست‌های غنی از الکترون و مواد اولیه واکنش بکار برده می‌شوند. آمین‌های آروماتیک نوع اول بر اثر واکنش با سدیم نیتریت، اکسایش هیدرازین، کاهش آزو بنزن‌ها، جفت شدن آنیلین با ترکیبات آروماتیک نیتروزو، و جفت شدن کاهشی نیتروآروماتیک‌ها از جفت شدن اکسایشی آنیلین با استفاده از اکسیدان‌هایی مانند اکسید جیوه(II)، نمک منگنز، نمک‌های فرات، ترت‌بوتیل هیپویدیت و فلز کاتالیز با استفاده از O_2 نیز گزارش شده است. شیمیدانان همواره به دنبال انتخاب و ارایه روش‌هایی هستند که بتوانند محدودیت‌ها و معایب سیستم‌های گزارش شده قبلی را به حداقل برسانند با توجه به تحقیقات گزارش شده برای سنتز ترکیبات آزو که در حضور فلزات واسطه و نانو ذرات فلزات مختلفی از جمله جیوه، پلاتین، کبالت، مس، نیکل، پالادیم و طلا [۵-۳] در این پژوهش واکنش جفت شدن آمین‌های آروماتیک استخلاف شده بدون حضور لیگاند در شرایط ملایم وایمن مورد مطالعه قرار گرفته است

بخش تجربی

برای سنتز مشتقات آزو بنزن، در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۱ میلی‌مول آریل آمین نوع اول، ۰/۳۱۵ میلی‌مول مس(I)یدید به عنوان کاتالیزور و ۳ میلی‌مول باز کربنات پتاسیم به حلال استونیتریل اضافه شد و واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی هم زده شد. واکنش در شرایط رفلاکس تا مصرف شدن کامل مواد اولیه ادامه یافت. پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک در حلال‌های n-هگزان و مخلوط حلال‌های اتیل استات/ n-هگزان (۴:۲) کنترل گردید. پس از اتمام واکنش محصول جداسازی شد. برای جداسازی، محتوای ظرف واکنش در قیف دکانتور ریخته شد و چندین مرتبه با حلال دی کلرومتان شستشو داده شد. پس از آن فاز آلی و آبی از هم جدا شده، به فاز آلی سدیم سولفات به منظور رطوبت گیری اضافه گردید. بعد از صاف کردن، حلال دی‌کلرومتان تبخیر شد و مخلوط حاصل به وسیله کروماتوگرافی صفحه‌ای خالص‌سازی شد.

نتایج و بحث

به منظور یافتن شرایط بهینه واکنش، آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا کاتالیزگر، دما، حلال، زمان و مقدار باز بهینه شدند و در مرحله بعد مشتقات مختلفی از آزو بنزن‌ها در شرایط بهینه‌ی به دست آمده سنتز شدند(شکل ۱).



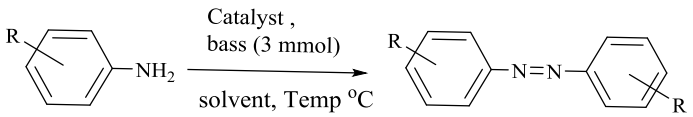
شکل ۱ -شرایط بهینه سنتز دی آزو بنزن با استفاده از آنیلین در حضور مس(I) یدید

در ابتدا برای بدست آوردن کاتالیزگر مناسب برای سنتز آزو بنزن‌ها، نمک‌های فلزی مختلفی مورد بررسی قرار گرفت با توجه به پیشرفت واکنش در حضور فلزات دارای قدرت اکسندگی مناسب و بررسی نمک‌های فلزی مختلفی از مس، بیشترین بازده واکنش در حضور مس(I) یدید مشاهده شد. مقادیر مختلفی از مس(I) یدید با ثابت نگه داشتن دیگر متغیرها مورد بررسی قرار گرفت که واکنش در حضور مقدار ۰/۳۱۵ میلی‌مول از مس(I) یدید واکنش با بازده ۹۴ درصد به پایان رسید .

بعد از بهینه کردن مقدار کاتالیزگر، دما و باز و حلال‌های مختلف دیگری همچون فرمامید[۱]، آب[۲]، پلی اتیلن گلیکول[۳] و

استونیتریل مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج آن‌ها در جدول ۱ گزارش شده است .

جدول ۱-بررسی شرایط بهینه سنتز آزو بنزن‌ها



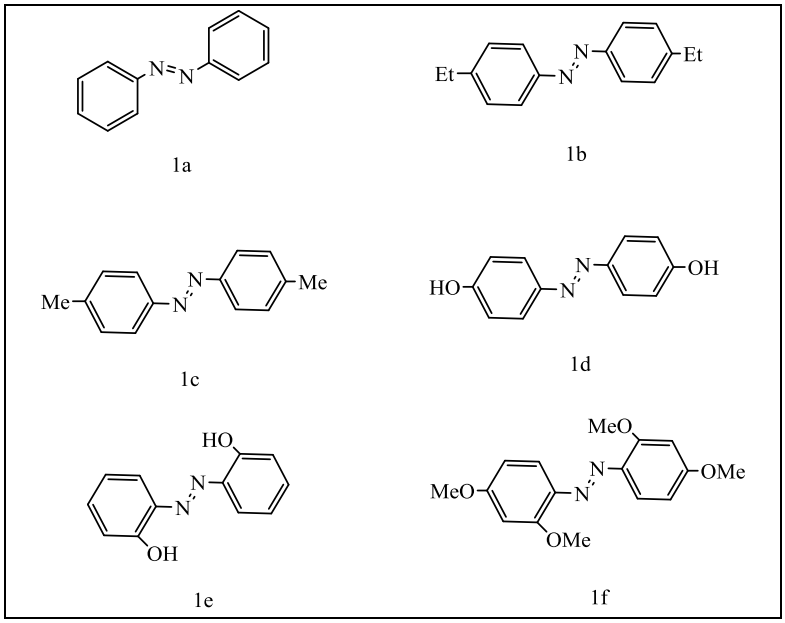
ردیف	کاتالیزور	حلال	باز	دما (درجه سانتی گراد)	مقدار کاتالیزور	بازده
۱	**مس(I) یدید**	**استونیتریل**	**پتاسیم کربنات**	**۷۰**	**۰/۳۱۵**	**۹٤**
۲	مس(I) کلرید	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	۶۰
۳	مس(II) کلرید	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	۷۶
۴	مس(I) اکسید	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	بدون واکنش
۵	نیکل(II) کلرید	اسونیتریل	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	بدون واکنش
۶	مس(I) یدید	دی متیل سولفوکسید	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	۴۲
۷	مس(I) یدید	دی متیل فرمامید	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	۵۴
۸	مس(I) یدید	پلی اتیلن گلیکول	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	بدون واکنش
۹	مس(I) یدید	اتانول	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	بدون واکنش
۱۰	مس(I) یدید	آب	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۳۱۵	بدون واکنش
۱۱	مس(I) یدید	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۵۲۸	۹۵

۱۲	مس(I) یدید	استونیتریل	پتاسیم کربنات	۷۰	۰/۲۱۱	۴۵
۱۳	مس(I) یدید	استونیتریل	تری اتیل آمین	۷۰	۰/۳۱۵	۷۰
۱۴	مس(I) یدید	استونیتریل	پتاسیم اکسید	۷۰	۰/۳۱۵	۶۳

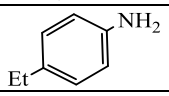
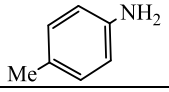
[آ] شرایط واکنش:آنیلین (۲میلی‌مول)، باز (۳ میلی مول).

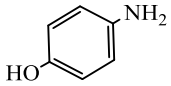
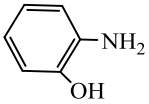
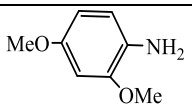
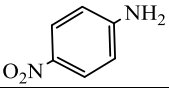
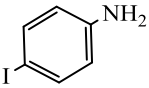
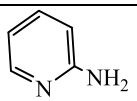
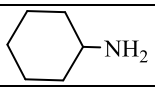
با مشخص شدن شرایط بهینه براساس آزمایش‌های ذکر شده، مشتقات آزوبنزن‌ها در جداول ۲ و ۳ جمع‌آوری و گزارش شده است.

جدول ۲- مشتقات آزو بنزن‌های سنتز شده



جدول ۳ زمان و بازده محصولات سنتز شده

ردیف		محصول	زمان (ساعت)	بازده
۱		1a	۱۵	۹۴
۲		1b	۱۲	۸۵
۳		1c	۹	۸۳

۴		1d	۱۱	۹۰
۵		1e	۱۳	۹۶
۶		1f	۱۰	۹۳
۷		–	–	N.R
۸		–	–	N.R
۹		–	–	N.R
۱۰		–	–	N.R

نتیجه‌گیری

در ادامه تحقیقات برای سنتز آزو بنزن‌های متقارن از آمین‌های آروماتیک در راستای پیدا کردن یک روش ساده و موثر در این پروژه سنتز مشتقات آزوبنزن‌های متقارن با استفاده از یک روش آسان و موثر با بازده بالا گزارش شده است. در این روش برخلاف پژوهش های انجام گرفته پیشیش که از اکسنده‌های مختلف و لیگاندهای گوناگون و پرهزینه استفاده شده در روش ارائه شده هیچ گونه اکسنده‌ایی در واکنش استفاده نشده و واکنش بدون حضور لیگاند انجام شده است که بطور موثری باعث کاهش قابل توجه در هزینه‌ها و آسان شدن شرایط واکنش در این پژوهش شده است.

تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت دانشگاه ایلام انجام شده که جای تقدیر و تشکر دارد.

منابع

[1] Koh, J.; Greaves, A.J.matal complexes of azo compounds derived from 4-acetamidophenol and substituted aniline, *Dyes Pigm*. **2001**, 50:117_126

[2] Satam, M.A.; Raut, R.K.; Sekar, N. Flourescentazo disperse dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalene-2-ol and comparision with 2-naphthol analogs, *Dyes Pigm*. **2013**, 96: 92_103

[3]Bratty, H.S.; Seshadri, S., Synthesis, characterization and antimicrobial activity, and applications of new azo pyridone disperse dyes on polyester fabric, *Color. Technol*. **2004,** 120: 151_155

[4] Zhang, L.; Xia, J.; Li, Q.; Li, X. Wang, S. Fast Synthesis of Hydrazine and Azo Derivatives by Oxidation of Rare-Earth-Metal−Nitrogen Bonds, *Organometallics*. **2011**, 30: 375_378

[5] Markiewicz, J.; Wiest, O.; Helquist, P. Synthesis of Primary Aryl Amines Through a Copper-Assisted Aromatic Substitution Reaction with Sodium Azide**,** *J. Org. Chem*. 2010, 75: 4887_4890

A simple, practical and efficient procedure for conversion of Aromatic Amines to Azobenzenes in the Presence of CuI

Dr. Mohammad Soleman-beigi [a], Sedigheh moradnejati [b]*

[a] *Departmant of Chemistry. Ilam University , Ilam, Iran.*

[b] *Departmant of Chemistry. Ilam University , Ilam, Iran.*

Abstract*:*

In this project, aniline derivatives, in the presence of copper (ı), have been converted into azobenzenes. Unlike previous methods, no organic oxidant has been used. The reaction is carried out without the use of ligand. Among the advantages of designed systems, high selectivity, availability and non-toxicity of the reactants and catalyst, and the high yields of the products can be noted.

Keywords: Azobenzenes 1; Aromatic Amines 2; Copper(I) iodide 3.

*Corresponding author: s.moradnejaty@yahoo.com

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

اثر تابش نور مرئی بر روی عملکرد پیل سوختی میکروبی حاوی ZnO دوپه شده با نیتروژن به عنوان فوتوکاتالیست کاتدی

طیبه احمدپور*[۱]، سهیل عابر[۱]

۱- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی فناوری حفاظت محیط زیست

چکیده

پیل‌های سوختی میکروبی (MFC) سیستم‌های زیست- الکتروشیمیایی هستند که با فعالیت میکروارگانیسم‌ها به عنوان زیست‌کاتالیست، انرژی شیمیایی موجود در مواد آلی را به الکتریسیته تبدیل می‌کنند. در این پژوهش فوتوکاتالیست ZnO دوپه شده با نیتروژن سنتز شده و به عنوان فوتوکاتالیست در محفظه کاتدی پیل سوختی میکروبی (MFC) مورد آزمایش قرار گرفت. فوتوکاتالیست سنتز شده به روش‌های پراش اشعه X (XRD) و طیف سنجی بازتاب نفوذی (DRS) تعیین ویژگی شد. مطالعات طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی، کاهش گاف نواری از ۳/۱ eV برای ZnO خالص به ۲/۹ eV برای N-ZnO سنتز شده را تایید کرد. حداکثر دانسیته توان تولیدی در سیستم MFC تحت تابش نور ۱۲/۴۳ mW/m^2 بود که نسبت به حالت بدون تابش (۲/۴۳ mW/m^2) افزایش یافته بود. ولتاژ مدار باز (OCV) نیز تحت تابش نور ۳۷۷ میلی ولت به دست آمد که بیشتر از حالت تاریکی فوتوکاتالیست (۲۸۹ میلی ولت) بود. نتایج آنالیز ولتامتری روبشی خطی (LSV) برای کاتد نیز نشان‌دهنده افزایش میزان جریان تولیدی برای کاتد حاوی فوتوکاتالیست N-ZnO تحت تابش نور بود. با استفاده از این فوتوکاتالیست کاتدی تحت تابش نور، مقدار حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) در مدت زمان ۷۲ ساعت به ۸۰ ٪ رسید که نسبت به حالت بدون نور (۷۱٪) بیشتر بود. این نتایج نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست ZnO دوپه شده با نیتروژن می‌تواند به عنوان کاتالیست مناسبی برای کاتد سیستم‌های MFC مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: *پیل سوختی میکروبی، میکروارگانیسم، تصفیه فاضلاب، الکتروشیمی، فوتوکاتالیست*

مقدمه

نیازهای روزافزون انرژی و اثرات زیان بار استفاده از منابع انرژی مرسوم نظیر زغال‌سنگ، نفت و ... توجه محققان را به سمت یافتن منابع انرژی جایگزین جلب کرده است[1]. پیل‌های سوختی میکروبی (MFC) به عنوان فناوری نویدبخش ، قادر به تبدیل انرژی شیمیایی محصور در فاضلاب‌ها به بیوالکتریسیته توسط میکروارگانیسم‌ها می‌باشند[2]. عملکرد کلی این سیستم‌های زیست‌الکتروشیمیایی[۱] به عوامل مختلفی نظیر آرایش راکتور، pH، گونه‌های میکروبی، دما، جنس ماده الکترودی، پذیرنده‌های الکترونی و ... بستگی دارد. از بین عوامل مذکور جنس ماده کاتدی به عنوان اصلی‌ترین عامل محدودکننده جهت

[۱] Bio Electrochemical System

دستیابی به حداکثر توان خروجی محسوب می‌شود[3]. کاهش انرژی فعالسازی واکنش‌های کاتدی و تسریع این واکنش‌ها در کاتد می‌تواند منجر به بهبود عملکرد MFC ها شود که این امر می‌تواند با بکارگیری کاتالیست‌ها محقق شود. انواع مختلف کاتالیست‌ها نظیر فلزات نجیب، مواد کربنی اصلاح‌شده، اکسیدهای فلزی و ... به عنوان کاتالیست‌های کاتدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند[4]. فلزات نجیب از متداول‌ترین کاتالیست‌های کاتدی می‌باشند که حداکثر بازده تولید الکتریسیته را منجر می‌شوند. با این حال به دلیل هزینه بالای بکارگیری فلزات نجیب استفاده از این مواد به عنوان کاتالیست در MFC های با مقیاس صنعتی محدود می‌باشد. بنابراین شناسایی مواد جایگزین ارزان و موثر به عنوان کاتالیست کاتدی امری ضروری می‌باشد[3].

روی اکسید (ZnO) به دلیل فعالیت بالای فوتوکاتالیستی و قیمت کم، در تحقیقات زیست محیطی توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال به دلیل دارا بودن گاف نواری[1] در حدود ۳/۲ الکترون ولت، فعالیت فوتوکاتالیستی این نیم‌رسانا مربوط به ناحیه فرابنفش (UV) می‌باشد و تنها قادر به جذب نور UV با طول موج‌های کمتر از ۳۸۷ نانومتر می‌باشد. علاوه بر این در بکارگیری ZnO مشکلاتی نظیر بازترکیبی سریع جفت حفره-الکترون تشکیل‌شده نیز وجود دارد. بنابراین ارزیابی روش‌های نوین اصلاح فوتوکاتالیست ZnO و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی آن تحت هر دو تابش فرابنفش و مرئی حائز اهمیت می‌باشد[5,6]. تلاش‌های زیادی در زمینه بهبود فوتوکاتالیستی ZnO صورت گرفته است از جمله: تهیه نانوذرات، ترکیب با دیگر نیم‌رساناها و دوپه کردن با هترواتم‌ها. از بین این روش‌ها، دوپه کردن روش بسیار مورد توجهی می‌باشد. نیتروژن به عنوان بهترین کاندید برای دوپه کردن می‌باشد زیرا هم شعاع یونی مشابه با اکسیژن دارد و همچنین از بین عناصر گروه پنجم کمترین انرژی یونیزاسیون را دارا می‌باشد[7].

وارد کردن این عناصر در ساختار ZnO موجب کاهش گاف نواری و همچنین فعالسازی فوتوکاتالیست نسبت به تابش‌های با انرژی کمتر (تابش مرئی) می‌شود[5,6].

در این مقاله فوتوکاتالیست N-ZnO به عنوان فوتوکاتالیست کاتدی سنتز شد که این فرآیند متشکل از دو مرحله، سنتز نانوذرات ZnO به روش سل-ژل[2] و سپس در مرحله دیگر دوپه کردن N به ساختار کریستالی ZnO بود. N-ZnO سنتز شده بر روی الکترود گرافیت به روش تثبیت الکتروشیمیایی[3] قرار گرفت و سپس به عنوان کاتد در سیستم MFC استفاده شد.

بخش تجربی

سنتز فوتوکاتالیست

نانوذرات ZnO به روش سل-ژل سنتز شدند. در این روش مقادیر استوکیومتری از استات روی دو آبه و اگزالیک اسید دو آبه به ترتیب در ۱۰۰ و ۵۰ میلی‌لیتر اتانول حل شدند و سپس این محلول‌ها به ترتیب در دماهای ۶۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شدند تا محلول‌های شفاف حاصل گردند. در ادامه محلول حاوی اگزالیک اسید در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بصورت قطره قطره به محلول دیگر اضافه گردید. ژل حاصل شده به مدت ۱ ساعت در دمای مذکور هم زده شد و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت و در نهایت به منظور خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پودر حاصله در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد.

مقادیر استوکیومتری از پودر ZnO سنتزشده و آمونیوم نیترات (به عنوان منبعی برای N)، در دمای اتاق و در داخل هاون سابیده شدند. سپس مخلوط حاصل در دمای ۶۰۰ درجه سانتی

[1] Band Gap

[2] Sol-Gel

[3] Electrodeposition

گراد به مدت ۱/۵ ساعت کلسینه گردید. فوتوکاتالیست N-ZnO به روش الکتروشیمیایی و با اتصال الکترود گرافیت به قطب منفی و الکترود استیل ضد زنگ به قطب مثبت منبع تغذیه و اعمال ولتاژ بر روی گرافیت تثبیت شد.

ساختار و عملکرد MFC

در این مطالعه، MFC دو محفظه‌ای مورد استفاده قرار گرفت که در آن هر دو محفظه آندی و کاتدی به وسیله غشای نافیونی از همدیگر جدا شده و هرکدام دارای ظرفیت ۲۲۰ میلی لیتر بودند. آند و کاتد مورد استفاده در سیستم MFC الکترودهایی از جنس گرافیت بودند که سیم متصل کننده‌ای از جنس مس بین آنها وجود داشت. هر دو الکترود دارای ابعاد ۳×۳×۰/۵ سانتی‌متر بودند. محفظه آندی با محیط کشت حاوی مواد زیر پر شده بود (به ازای یک لیتر): ۴/۴ گرم K_2HPO_4، ۳/۴ گرم KH_2PO_4، ۰/۵ گرم NaCl، ۰/۳۸ گرم NH_4Cl، ۰/۰۱۹۸ گرم $CaCl_2.2H_2O$، ۰/۲ گرم $MgSO_4.7H_2O$، ۲ گرم $NaHCO_3$، ۲/۲۷ گرم گلوکز. لجن بی‌هوازی مورد استفاده در محفظه آندی از تصفیه خانه کارخانه شیر پگاه آذربایجان‌شرقی تامین شده بود. در هر بار اجرای آزمایش لجن بصورت ۱۰٪ v/v به محفظه آندی افزوده شد. پیش از اجرا، به منظور تامین شرایط بی‌هوازی در محفظه آندی، تمامی درزهای این محفظه بوسیله چسب سیلیکونی آببندی شده و سپس به مدت ۱۰ دقیقه تحت نیتروژن‌دهی قرار گرفت تا اکسیژنی در سیستم باقی نمانده باشد. محفظه کاتدی به منظور حفظ رسانایی سیستم با بافر فسفات پر شده بود و به منظور ایجاد شرایط هوازی بصورت متناوب هوادهی می‌شد. تمامی آزمایش ها در محفظه‌ای با دمای کنترل شده (۳۸ درجه سانتی گراد) انجام شدند.

در تمامی آزمایش‌ها قبل از اجرا به منظور سازگاری میکروارگانیسم‌ها با محیط، سیستم به مدت ۴ روز بدون مقاومت خارجی و در شرایط ولتاژ مدار باز (OCV) عمل کرده و سپس در روز پنجم با اعمال مقاومت خارجی ۱۰۰۰ اهم و با استفاده از مولتی‌متر متصل به کامپیوتر اندازه‌گیری ولتاژ آغاز شد. عملکرد سیستم MFC مورد مطالعه در این مقاله بصورت ناپیوسته بود.

نمودارهای دانسیته توان و قطبیت به منظور آنالیز داده های حاصل و به دست آوردن حداکثر دانسیته توان، در مقاومت‌های خارجی متغیر از ۱۰۰ کیلو اهم تا ۱۰ اهم رسم شدند. توان با استفاده از معادله زیر محاسبه شده‌است[8]:

$$P = I \times E \qquad (1)$$

که I بیانگر جریان اندازه گیری شده بر حسب میلی آمپر و E بیانگر ولتاژ بر حسب میلی‌ولت می‌باشد. مقاومت داخلی کل سیستم از روی شیب قسمت خطی نمودار قطبیت به دست آمد.

آنالیزهای شیمیایی و الکتروشیمیایی

ساختار کریستالی فوتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه X[1] (XRD) در دمای اتاق و در محدوده ۲θ ۲۰-۷۰ تعیین شد.

طیف‌سنجی بازتاب نفوذی[2] (DRS) نمونه با استفاده از اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. انرژی گاف نواری نیم‌رساناها با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود[9]:

$$(ahv)^{n/2} = A(hv-E_g) \qquad (2)$$

که در آن a، h، v، E_g و A به ترتیب بیانگر ضریب جذب، ثابت پلانک، فرکانس نور، انرژی گاف نواری و ثابت تناسب می‌باشند. مقدار n برای ZnO برابر ۴ می‌باشد.

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی کاتد حاوی فوتوکاتالیست N-ZnO، آنالیز ولتامتری روبشی خطی[3] (LSV) در محلول بافر فسفات و با کمک الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع و با سرعت اسکن ۲۰ mV/s صورت گرفت. این

[1] X-ray Diffraction

[2] Diffuse Reflectance Spectroscopy

[3] Linear Sweep Voltammetry

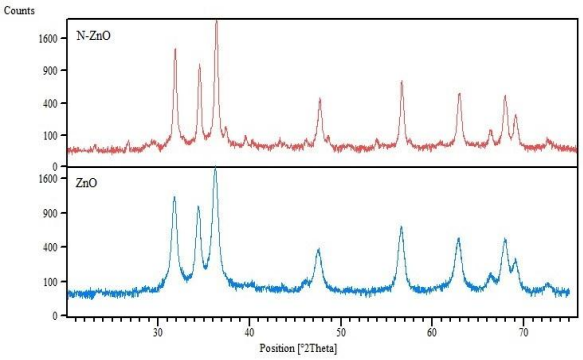
آنالیز در یک سیستم سه الکترودی که در آن کاتد به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی عمل می کند انجام شد.

آنالیز اکسیژن مورد نیاز شیمیایی[۱] (COD) براساس روش استاندارد و با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتری انجام شد.

نتایج و بحث

طیف سنجی پراش اشعه X

الگوی پراش اشعه X نمونه های ZnO و N-ZnO در شکل ۱ آمده است. بر طبق این الگو، تمامی پیک های حاصل بر اساس کارت استاندارد (36-1451) با ساختار ZnO هگزاگونالی مطابقت دارند. الگوی مربوط به N-ZnO با نمونه ZnO در محل پیک ها مشابه می باشد و هیچگونه پیک اضافه ای مشاهده نمی شود که این بیانگر اینست که N به ساختار ZnO دوپه شده و هیچگونه فاز اضافه ای تشکیل نشده است. در مقایسه با ZnO خالص پیک های پراش N-ZnO تیزتر و باریک تر شده اند که نشان دهنده افزایش اندازه و بهبود بلورینگی ذرات می باشد[10].

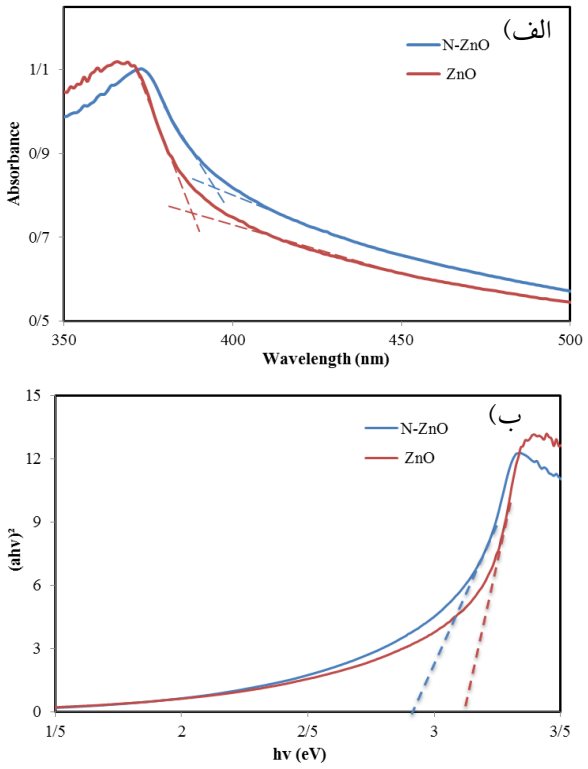


شکل ۱- آنالیز پراش اشعه X (XRD) فوتوکاتالیست ZnO و N-ZnO.

آنالیز طیف سنجی بازتاب نفوذی (DRS)

شکل ۲-الف طیف بازتاب نفوذی نمونه‌های ZnO و N-ZnO رانشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود لبه‌ی جذبی برای نمونه N-ZnO نسبت به ZnO جابه جایی قرمز از طول‌موج ۳۸۸ به سمت ۳۹۵ نانومتر نشان داده است. همچنین برای نمونه دوپه شده با N در کل ناحیه مرئی میزان جذب نور مرئی نسبت به نمونه ZnO خالص افزایش یافته است که این به معنی افزایش حساسیت فوتوکاتالیست ZnO دوپه شده با نیتروژن نسبت به نور مرئی می‌باشد.

انرژی گاف نواری نمونه‌ها باتوجه به نمودار $(ahv)^2$ بر حسب انرژی گاف نواری(hv) و ترسیم خط مماس بر نمودار و نقطه قطع محور بدست آمد(شکل ۲- ب). این مقدار برای ZnO و N-ZnO به ترتیب ۳/۱ و ۲/۹ الکترون ولت محاسبه شده است.

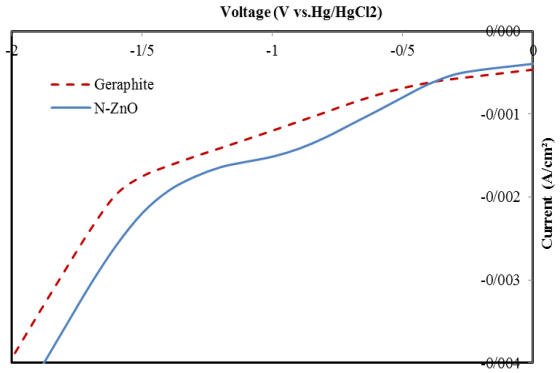


شکل ۲- الف) طیف UV-vis و ب) نمودار $(ahv)^2$ برحسب hv برای نمونه های N-ZnO و ZnO.

آنالیز ولتامتری روبشی خطی (LSV)

[۴] Chemical Oxygen Demand

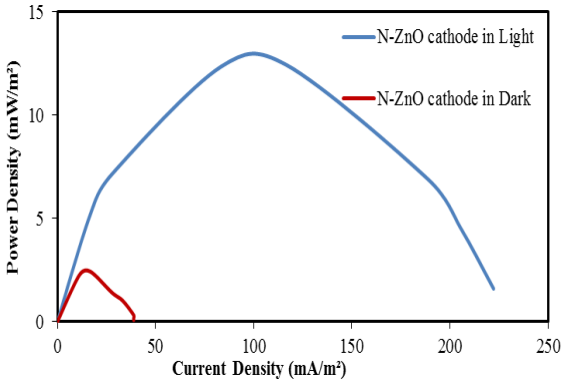
شکل ۳ نشان دهنده نتیجه مربوط به آنالیز LSV می‌باشد که با استفاده از سیستم سه الکترودی و در بافر فسفات گرفته شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در حضور فوتوکاتالیست میزان جریان تولیدی نسبت به گرافیت خالی افزایش یافته است که این نشان دهنده افزایش سرعت انتقال الکترون در سطح الکترود در نتیجه واکنش های فوتوکاتالیستی می باشد[4].



شکل ۳- ولتاموگرام روبش خطی فوتوکاتالیست N-ZnO تثبیت شده بر روی گرافیت و گرافیت بدون فوتوکاتالیست در محلول بافر فسفات.

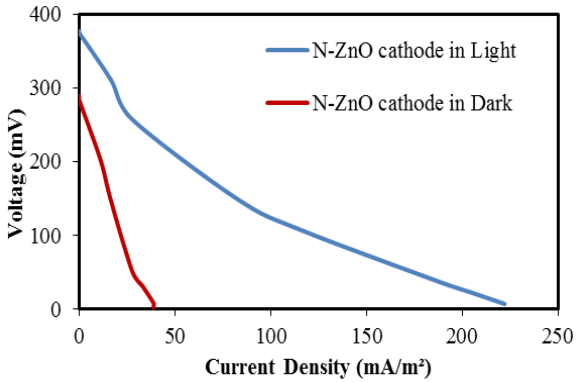
ارزیابی عملکرد MFC

به مظور ارزیابی عملکرد سیستم MFC با کاتد حاوی فوتوکاتالیست N-ZnO، آزمایش‌هایی انجام گرفت. شکل ۴ نشان‌دهنده نمودار دانسیته توان برای سیستم تحت تابش نور و بدون تابش نور می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که حداکثر دانسیته توان به ترتیب در حضور نور و عدم حضور نور mW/m^2 ۱۲/۴۳ و ۲/۴۳ می باشد که این بیانگر بهبود دانسیته توان و عملکرد سیستم MFC تحت تابش نور مرئی می باشد.



شکل ٤- مقایسه نمودارهای دانسیته توان MFC های دارای کاتد N-ZnO تحت تابش نور و در تاریکی.

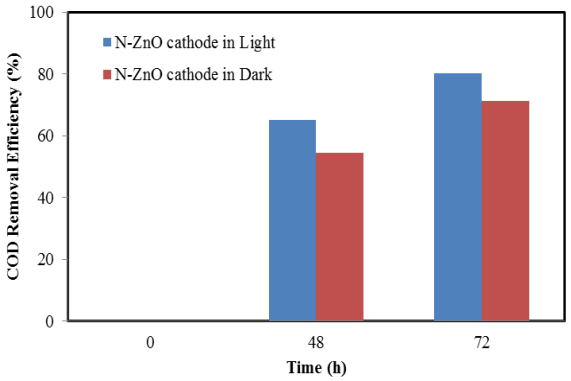
مقاومت داخلی کل سیستم که معمولا نشان‌دهنده مقاومت انتقال یون در الکترولیت و همچنین انتقال حامل‌های بار در سطح مشترک الکترود- الکترولیت می‌باشد، از روی شیب قسمت خطی نمودار قطبیت به دست می‌آید[8]. شیب نمودار (شکل ۵) در قسمت خطی برای حالتی که کاتد تحت تابش نور می‌باشد کمتر هست که بیانگر میزان کاهش مقاومت داخلی سیستم در این حالت می‌باشد. استفاده از منبع نور قوی‌تر با افزایش انتقال حامل‌های بار و استفاده از لایه فوتوکاتالیستی نازک‌تر با کاهش مقاومت انتقال بار در سطح الکترود موجب کاهش مقاومت داخلی سیستم می‌شود[11].



شکل ٥- نمودارهای قطبیت MFC های دارای کاتد N-ZnO تحت تابش نور و در تاریکی.

جدا از بخش تولید انرژی، MFC دارای N-ZnO به عنوان کاتالیست کاتدی تحت تابش نور موجب اکسایش بهتر مواد آلی موجود در محفظه آندی شد. سیستم در ابتدا بر مبنای COD

اولیه g/l ۲/۲۷ راه اندازی شد. با توجه به شکل ۶، در حضور کاتالیست N-ZnO میزان حذف COD بالای۷۰٪ بود که این مقدار برای فوتوکاتالیست تحت تابش نور (۸۰٪) بود که بیشتر از حالت تاریکی (۷۱٪) بود. دلیل این امر را می‌توان بهبود واکنش کاهش اکسیژن (ORR) در کاتد دانست که با به دام اندازی الکترونها و پروتون های تولید شده در آند به حفظ محیط میکروبی در آند کمک می کند[1].



شکل ٦- مقایسه نمودارهای بازده حذف COD برای MFC های دارای فوتوکاتالیست N-ZnO در دو حالت تحت تابش نور و در تاریکی.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه فوتوکاتالیست ZnO دوپه شده با N سنتز شده و به عنوان فوتوکاتالیست حساس به نور مرئی در کاتد سیستم پیل سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD سنتز این فوتوکاتالیست را تایید کرد. با استفاده از نتایج آنالیز DRS کاهش گاف نواری N-ZnO نسبت ZnO تایید شد و همچنین آنالیز LSV رفتار الکتروشیمیایی این فوتوکاتالیست و بهبود عملکرد آن نسبت به گرافیت خالص را مشخص کرد. عملکرد سیستم‌های MFC تحت دو شرایط تابش نور و تاریکی مورد بررسی قرار گرفت و تاثیر تابش نور مرئی بر روی بهبود توان خروجی به کمک نمودارهای دانسیته توان و قطبیت نشان داده شد. تحت تابش نور مرئی حداکثر دانسیته توان به دست آمده mW/m^2 ۱۲/۴۳ بود که ۵/۱۱ برابر بیشتر از توان خروجی سیستم در حالت تاریکی بود. حداکثر دانسیته جریان حاصل نیز تحت تابش نور مرئی حدود ۵ برابر جریان دست آمده در تاریکی می‌باشد. با کمک آنالیز COD نمونه‌های محلول آندی مشخص گردید که میزان تصفیه فاضلاب در MFC تحت تابش نور ۸۰ ٪ می‌باشد که بیشتر از میزان حذف در تاریکی (۷۱٪) می‌باشد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از دانشگاه تبریز به دلیل کمک ها و حمایت های مالی جهت پیشرفت این پروژه کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1] Bhowmick, G.D.; Noori, Md.T.; Das, I.; Neethu, B.; Ghangrekar, M.M.; Mitra, A. Bismuth doped TiO_2 as an excellent photocathode catalyst to enhance the performance of microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2018**, *43*: 7501–7510.

[2] Benzaouak, A.; Touach, N.; Ortiz-Martínez, V.M.; Salar-García, M.J.; Hernández-Fernández, F.J.; Pérez de los Ríos, A.; Mahi, M.E.; Lotfi, E.M. Ferroelectric $LiTaO_3$ as novel photo-electrocatalyst in microbial fuel cells. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. **2017**, *36*: 1568–1574.

[3] Lu, A.; Li, Y.; Jin, S.; Ding, H.; Zeng, C.; Wang, X.; Wang, C. Microbial Fuel Cell Equipped with a Photocatalytic Rutile-Coated Cathode. *Energy Fuels*. **2010**, *24:* 1184–1190.

[4] Sun, Z.; Cao, R.; Huang, M.; Chen, D.; Zheng, W.; Lin, L. Effect of light irradiation on the photoelectricity performance of microbial fuel cell with a copper oxide nanowire photocathode. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2015**, *300*: 38–43.

[5] Wu, C. Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde

under visible-light irradiation. *Applied Surface Science*. **2014**, *319*: 237–243.

[6] Macías-Sánchez, J.J.; Hinojosa-Reyes, L.; Caballero-Quintero, A.; de la Cruz, W.; Ruiz-Ruiz, E.; Hernández-Ramírez, A.; Guzmán-Mar, J.L. Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol–gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14:* 536–542.

[7] Lavand, A.B.; Malghe, Y.S. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. *Journal of Asian Ceramic Societies.* **2015**, *3*: 305–310.

[8] Logan, B.E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schröder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*: 5181–5192.

[9] Wang, Y.; Zhang, X.; Liu, J.; Wang, Y.; Duan, D.; Fan, C. Facile regeneration and photocatalytic activity of CuO-modified silver bromide photocatalyst. *Materials Science in Semiconductor Processing.* **2015**, *40*: 613–620.

[10] Sun, S.; Chang, X.; Li, X.; Li, Z. Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytical activity. *Ceramics International.* **2013**, *39*: 5197–5203.

[11] Qing-Yun Chen; Kai Zhang; Jian-Shan Liu; Yun-Hai Wang Hydrogen and electricity production in a light-assisted microbial photoelectrochemical cell with $CaFe_2O_4$ photocathode. *Journal of Photonics for Energy.* **2017**, *7*: 1–10.

Effect of Visible Light Irradiation on the Performance of Microbial Fuel cell with N doped ZnO as a Cathodic Photocatalyst

Taiebeh Ahmadpour[a*], Soheil Aber[a]

[a] *Research laboratory of environmental protection technology (RLEPT}, Department of Applied Chemistry, University of Tabriz, Tabriz*

Abstract*:*

In this study, N doped ZnO photocatalyst was synthesized and tested in the cathodic chamber of microbial fuel cell (MFC). The synthesized photocatalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). UV-visible spectral study confirmed the reduction of band gap of 3.2 eV for pure ZnO to 2.9 eV for N-doped sample. The MFC produced a maximum power density of 12.43 mW/m^2 under light irradiation which was higher than that of without irradiation (2.43 mW/m^2). The open circuit voltage (OCV) of MFC was 377 mV under light irradiation, which increased by 130% compared to 289 mV in the dark. The linear sweep voltammogram (LSV) of the MFC cathode proved that the N-ZnO cathode current was higher under light illumination than in the dark. This cathode configuration also achieved the maximum chemical oxygen demand (COD) removal of 80% after 72 h of MFC operation under light irradiation which was higher than dark condition (71%). These results indicate that nitrogen-doped ZnO photocatalyst can be used as a suitable catalyst for MFC cathodes.

Keywords: Microbial Fuel Cell, Microorganism, Wastewater Treatment, Electrochemistry, Photocatalyst

*Corresponding author: soheil_aber@yahoo.com

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

داده‌های تعادلی مایع–مایع سامانه سه تایی (آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات) و مدل های ترمودینامیکی در دمای ۲۹۳/۲ K

فرزانه شامی زاد*، سینا شکارسرایی

ایران ،رشت ،دانشگاه گیلان ، دانشکده علوم ، گروه شیمی

چکیده

تعادل های فازی سامانه سه تایی (آب + اسید لاکتیک +دی متیل سوکسینات) مورد بررسی قرار گرفت و داده های تجربی تعادل مایع-مایع در دمای۲۹۳/۲ کلوین و فشار محیط بدست آمدند. منحنی حلالیت بکمک روش نقطه ابری بدست آمد و برای مخلوط سه تایی مایع-مایع رفتار نوع ۱ را نشان داد. خطوط گره بکمک عیارسنجی اسید-باز و کارل فیشر اندازه گیری شدند. ضرایب توزیع و فاکتورهای انتخاب گری در ناحیه دوفازی تعیین گردیدند. مقادیر بدست آمده برای این پارامترها نشان داد که دی متیل سوکسینات حلال مناسبی برای جداسازی لاکتیک اسید از آب است. مدل های ترمودینامیکی NRTL و UNIQUAC برای همبسته کردن خطوط گره مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر rmsd بین کسر وزنی های تجربی و محاسبه شده ٪ ۳/۳۸ و ٪ ۴/۰۷ به ترتیب برای مدلهای ترمودینامیکی NRTL و UNIQUAC بدست آمدند که نشان میدهد مدل NRTL داده های نزدیکتری به داده های تجربی را تولید کرده است.

واژه های کلیدی: *: تعادل مایع-مایع، سامانه سه تایی، اسیدلاکتیک، مدل ترمودینامیکی .*

مقدمه

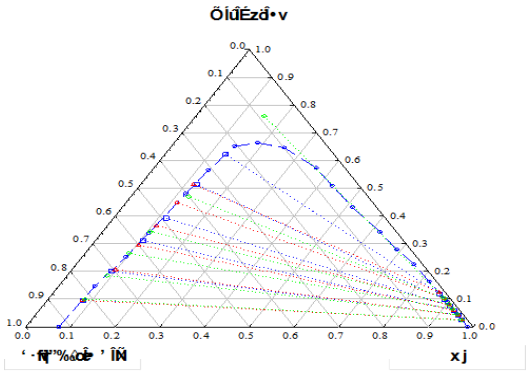
استخراج با حلال که استخراج مایع-مایع نیز نامیده می‌شود یک روش متداول برای توزیع ترکیبات حل شده بین دو حلال با امتزاج پذیری محدود است که یکی از حلال‌ها معمولا آب است. هدف از انجام چنین فرایندی عموما خالص سازی جزء حل شده است. این روش هم کاربردهای آزمایشگاهی و هم کاربردهای صنعتی دارد[۱و۲] .لاکتیک اسید یا ۲-هیدروکسی پروپانوییک اسید یک آلفا هیدروکسیل کربوکسیلیک اسید است که دامنه گسترده ای ازکاربرد ها از صنایع غذایی تا دارویی دارد[۳].برای انجام استخراج کارامد اسیدهای کربوکسیلیکی چون اسید لاکتیک، در دست داشتن داده‌های تعادلی مایع-مایع با دقت بالا از اهمیت بسزایی برخوردار است.

بخش تجربی

اسید لاکتیک باخلوص۰/۸۵ و دی متیل سوکسینات با خلوص بالای ۰/۹۹از مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب دی یونیزه پیش از مصرف توسط تقطیر خالص تر شد.داده های حلالیت سامانه سه تایی (آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات) با استفاده از

* نویسنده مسئول Farzaneshamizad.2024@gmail.com

روش نقطه ابری اندازه گیری شدند. ابتدا محلولهای دوتایی آب-اسید و حلال-اسید با ترکیب درصدهای معلوم بکمک ترازوی الکترونیکی بصورت وزنی تهیه شدند. داده های تعادلی بکمک یک سل شیشه ای مجهز به چرخش آب بدست آمدند. دقت دما در حدود K 0.1± تخمین زده شد که توسط یک دماسنج دیجیتال (Lutron TM-917) مورد بررسی قرار گرفت. داده های خط گره برای هر سامانه سه تایی با تهیه مخلوط های سه تایی از مقادیر مشخص آب، اسید و حلال تعیین گردیدند.جزء سوم بصورت حجمی و بکمک میکروپیپت Brand Transferpette با دقت ml±۰/۰۰۱ بطور تدریجی به محلول اضافه شد. عیارسنجی نقطه پایانی براساس کدورت محلول بصورت دیداری و با مشاهده انتقال محلول از حالت همگن به یک مخلوط ناهمگن تعین شد. همه داده ها سه بار اندازه گیری شده و میانگین آن ها در جدول(۱) گزارش شده است. جدول (۲) داده های خط گره تجربی آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات و چگالی محلول های آبی و آلی پس از فرایند جداسازی را در دمای ۲۹۳/۲K و فشار جوی نشان می دهد. منحنی فازی سامانه سه تایی مورد مطالعه در شکل (۱) نمایش داده شده است. می توان دید که بخش زیادی از نمودار متعلق به منطقه دوفازی بوده که این امر جداسازی در محدوده ی وسیعی از خوراک ها را ممکن می نماید.



شکل ۱- منحنی حلالیت و داده های خطوط گره برای سامانه سه تایی (آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات) در K 2/293 جوی.

(o) نقاط منحنی حلالیت، (□) خطوط گره تجربی، (Δ) داده های مدل NRTL (α=0.3)، (◊) داده مدل UNIQUAC.

جدول(۱) داده‌های منحنی حلالیت به کسر وزنی (w_i) برای (آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات) در ۲۹۳/۲ K و فشار جوی

w_1	w_2	w_3
۰/۹۲۶	- - -	۰/۰۷۴
۰/۷۷۲	۰/۱۴۷	۰/۰۸۱
۰/۶۵۰	۰/۲۵۲	۰/۰۹۸
۰/۵۵۶	۰/۳۳۸	۰/۱۰۶
۰/۴۰۲	۰/۴۸۰	۰/۱۱۸
۰/۱۵۰	۰/۶۶۳	۰/۱۸۷
۰/۰۹۹	۰/۶۴۶	۰/۲۵۵
۰/۰۶۴	۰/۵۷۳	۰/۳۶۳
۰/۰۱۳	۰۴۸	۰/۹۳۹
۰/۰۱۲	- - -	۰/۹۸۸

جدول (۲) داده‌های خط گره تجربی به کسروزنی برای (آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات) و چگالی محلول‌ها در K ۲۹۳/۲ و فشار جوی.

نتایج و بحث

مدل سازی ترمودینامیکی

در کار حاضر خطوط گره تجربی توسط مدل‌های ترمودینامیکی NRTL و UNIQUAC همبسته شدند. در این روش‌ها برای بررسی رفتار غیر ایده‌آل مخلوط، از ضرایب فعالیت استفاده می شود. داده‌های بدست آمده از این روش در ادامه با داده‌های تجربی مقایسه می‌گردد خطوط گره همبسته شده توسط مدل‌های NRTL و UNIQUAC در جدول (۳) خلاصه شده است. مقایسه بین داده‌های تجربی و داده‌های مدل-های ترمودینامیکی در شکل (۱) گنجانده شده است. پارامترهای

برهمکنش دوتایی (a_{ij} و a_{ji}) و (b_{ij} و b_{ji}) برای مدل‌های UNIQUAC و NRTL که از انطباق داده‌های تجربی و مدل بدست آمدند در جدول (۴) لیست شده‌اند. اختلاف بین نقاط تجربی و همبسته شده با استفاده از یک برنامه دارای حلقه تکرار

فاز آبی			فاز آلی		
w_{11}	w_{21}	d ($kg.m^{-3}$)	w_{13}	w_{23}	d ($kg.m^{-3}$)
۰/۹۶۳	۰/۰۲۵	۹۴۱/۲	۰/۰۸۰	۰/۰۹۶	۹۲۹/۷
۰/۹۴۵	۰/۰۴۳	۹۴۵/۶	۰/۰۹۲	۰/۲۰۱	۹۳۴/۷
۰/۹۲۸	۰/۰۵۹	۹۴۵/۳	۰/۱۰۷	۰/۳۱۱	۹۴۰/۲
۰/۹۱۰	۰/۰۷۶	۹۴۹/۸	۰/۱۱۸	۰/۳۹۲	۹۴۴/۳
۰/۸۸۸	۰/۰۹۸	۹۶۱/۰	۰/۱۲۷	۰/۵۱۳	۹۵۰/۰
۰/۸۶۶	۰/۱۱۹	۹۷۱/۴	۰/۱۳۶	۰/۶۲۲	۹۵۵/۱

به کمترین مقدار ممکن رسانده شد. نقاط بهینه شده پایانی بکمک انحراف جذر میانگین مربعات (rmsd) با نقاط تجربی مقایسه شدند[۴] .

جدول (۳) داده‌های تعادلی خطوط گره بدست آمده از مدل‌های NRTL ($\alpha = 0.3$) و UNIQUAC برای سامانه سه تایی (آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات) در ۲۹۳/۲ K.

فاز آبی		فاز آلی	
w_{11}	w_{21}	w_{13}	w_{23}
	مدل ترمودینامیکی NRTL		
۰/۹۶۳	۰/۰۲۵	۰/۰۷۹	۰/۰۹۶
۰/۹۴۵	۰/۰۴۲	۰/۰۹۷	۰/۲۰۶
۰/۹۲۶	۰/۰۶۱	۰/۱۰۵	۰/۲۹۶
۰/۹۰۸	۰/۰۷۸	۰/۱۰۹	۰/۳۶۵
۰/۸۸۴	۰/۱۰۲	۰/۱۱۴	۰/۴۴۶
۰/۸۶۲	۰/۱۲۴	۰/۱۱۸	۰/۵۱۴
	مدل ترمودینامیکی UNIQUAC		
۰/۹۶۲	۰/۰۲۴	۰/۰۸۳	۰/۱۰۰
۰/۹۴۱	۰/۰۴۵	۰/۰۸۹	۰/۱۸۵
۰/۹۲۲	۰/۰۶۵	۰/۰۹۷	۰/۲۶۶
۰/۹۰۵	۰/۰۸۲	۰/۱۰۷	۰/۳۴۳
۰/۸۸۶	۰/۱۰۲	۰/۱۲۹	۰/۴۷۰
۰/۸۸۱	۰/۱۰۵	۰/۱۵۳	۰/۷۶۰

جدول (٤) پارامترهای برهمکنش دوتایی (a_{ij} و a_{ji}) و (b_{ij} و b_{ji}) بدست آمده از مدل‌های UNIQUAC و NRTL ($\alpha = 0.3$) و انحراف جذر میانگین مربعات (rmsd) برای سامانه

سه تایی (آب + اسید لاکتیک + دی متیل سوکسینات) در K ۲۹۳/۲.

	مدل UNIQUAC		
i-j	a_{ij}[b]	a_{ji}[b]	% rmsd[a]
۱-۲	-۱۱۵/۲۰	-۲۰۰/۳۸	۴/۰۷
۱-۳	-۱۸۸/۹۶	-۵۰/۴۳	
۲-۳	-۲۱۲۰/۵۷	۲۰۶/۲۳	
	مدل NRTL		
i-j	b_{ij}[c]	b_{ji}[c]	% rmsd[a]
۱-۲	۸۵۴/۲۶	۷۳/۶۶	۳/۳۸
۱-۳	۱۶۵۰/۶۹	۲۹۷/۰۷	
۲-۳	-۴۳۲/۵۵	-۱۳۵۱/۶۵	

[a] $$\text{rmsd}=\sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n}\sum_{j=1}^{2}\sum_{i=1}^{3}\left(w_{ijk}^{\exp}-w_{ijk}^{cal}\right)^2}{6n}}$$

[b] $$a_{ij}=\left(u_{ij}-u_{ji}\right)/R$$

[c] $$b_{ij}=\left(g_{ij}-g_{ji}\right)/R$$

نتیجه‌گیری

داده های نقاط ابری و خطوط گره برای سامانه سه تایی مورد مطالعه شامل آب، اسید لاکتیک و دی متیل سوکسینات در دمای ۲۹۳/۲K گزارش شدند. فاکتورهای جداسازی و ضرایب توزیع برای حلال مورد بررسی بدست آمدند. مقادیر فاکتور جداسازی و ضرایب توزیع تایید می کنند که این حلال قابلیت کافی برای استخراج اسید لاکتیک از فاز آبی را دارا می باشد هرچند که وقتی کسر وزنی اسید در فاز آلی به ۰/۳۱۱ می رسد ادامه جداسازی با این حلال تاثیر چندانی بر تغلیظ بشتر اسید در فاز آلی ندارد. خطوط گره بدست آمده از مخلوط های سه تایی، بکمک مدل های ترمودینامیکی(NRTL (α=0.3 و UNIQUAC همبسته شده و پارمترهای برهمکنش دوتایی برای این مدل ها محاسبه گردیدند. هرچند که هر دو مدل نتایج قابل قبولی را ارائه دادند اما مدل ترمودینامیکی NRTL نتایج بهتری را نسبت به مدل UNIQUAC برازش کرد.

منابع

[1] Xu, D.; Li, H.; Gao, J.; Liu, Z.; Zhang, L.; Liu, D.;Ma, X., Measurement and thermodynamic modelling of ternary liquid-liquid equilibrium for extraction of thioglycolic acid from aqueous solution with different solvents, *J. Chem. Thermodyn*.**2017**, 113: 229-235.

[2]Bai,D.;Zhao,X.;Li,X.; Xu, S., Strain improvement of Rhizopus oryzae for over-production of L(+)-lactic acid and metabolic flux analysis of mutants, *Biochem. Eng. J*.**2004**, 18: 41-48.

[3] S. Shekarsaraee, Liquid-liquid equilibrium study for the system (water + phosphoric acid + propylene carbonate) at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn*.**2017**, 104: 16–23.

[4] Katritzky, A.R.; Fara, D.C.; Yang, H.; Tamm, K.; Tamm, T.; Karelson, M., Quantitat measures of solvent polarity, *Chem. Rev.* **2004**, 104: 175–19.

Liquid-liquid equilibrium data of ternary system (Water + Lactic Acid + Dimethylsuccinate) and thermodynamic models at T = 293.2 K

Farzaneh Shamizad[a*], Sina Shekarsaraee[b]

[a] *Msc.Student, Physical chemistry, Department of Chemistry, University of Guilan, Rasht, Iran*

[b] *Associate professor, Physical chemistry , Department of Chemistry, University of Guilan, Rasht, Iran*

Abstract*:*

Phase equilibria of the ternary system (water + lactic acid + dimethylsuccinate) were investigated and experimental data of liquid-liquid equilibrium were determined at T = 293.2 k and atmospheric pressure. Solubility cure was obtained using cloud point method and type-1 behavior was observed for the liquid-liquid ternary mixture. Tie-lines were measured by acid-base and Karl-Fischer titration. The values obtained for these parameters showed that dimethylsuccinate is a proper solvent for separation of butyric acid from water. NRTL and UNIQUAC thermodynamic models were used to correlate tie-lines. The rmsd values between experimental and correlated mass fractions were obtained 3.38% and 4.08% NRTL and UNIQUAC thermodynamic models respectively that showed the NRTL model produced closer data to experimental ones.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium, Ternary system, Lactic acid, Thermodynamic model.

*Corresponding author: Farzaneshamizad.2024@gmail.com

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

سنتز نانو کامپوزیت بر پایه الکترود پلیمر قالب مولکولی اصلاح شده توسط نانو ذرات طلا و گرافن اکسید برای تهیه حسگر الکتروشیمیایی حساس به سم دیازینون

کوثر شریفی ، موسی اسحقی*

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

چکیده

امروزه با توجه به مصرف بالای سموم و افت کش ها و اثرات منفی آن بر روی انسان و موجودات دیگرروش‌های دقیق اندازه‌گیری نیاز می‌باشد. این تحقیق در راستای بهبود این وضعیت با استفاده از روش های دقیق شناسایی و اندازه گیری صورت گرفته است. در این تحقیق با استفاده از سنسور الکترود کربن شیشه ای بر پایه نانو ذرات پلیمر قالب مولکولی برای تعیین دیارینون در نمونه‌های حقیقی و آزمایشی استفاده شد. یک ترکیب کامپوزیتی جدید از گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانوذرات طلا در یک پلیمر قالب مولکولی(MGO@AuNPs-MIPs) سنتز شده است که برای تشخیص الکتروشیمیایی دیازینون استفاده شده است. پس از سنتز گرافن و MGO@AuNPs ابتدا دیازینون به عنوان مولکول الگو در سطح گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با طلا جذب شد سپس کل ترکیب بدست آمده با استفاده از متیل متاکریلات (به عنوان مونومر) اتیلن گلیکول دی متاکریلات(اتصال دهنده عرضی) و ۲- آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل (آغازگر) به عنوان پلیمر قالب مولکولی سنتز شد. سپس به منظور حذف دیازینون از ترکیب سنتز شده شستشو انجام شد. به منظور شناسایی ترکیبات سنتز شده از تکنیک های XRD، FT-IR و SEM استفاده شده است. روش اندازه گیری ولتامتری موج مربعی برای اندازه گیری های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. حد تشخیص (LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) برای آزمایش دیازینون بر روی الکترود MGO@AuNPs-MIP/GC تعیین شد که LOD برابر $۸/۷۲\times۱۰^{-۹}$ و LOQ برابر $۲/۶۳\times۱۰^{-۸}$ مولار به دست آمده است.

واژه های کلیدی: *دیازینون ،گرافن اکسید، الکترود کربن شیشه ای ، پلیمر قالب مولکولی ، الکتروشیمیایی.*

مقدمه

امروزه استفاده بیش از حد و مداوم آفت کش ها سلامت بشر را به مخاطره می اندازد همچنین موجب آلودگی منابع آبی می شود [1,2]. با توجه به سمیت بالای ترکیبات ارگانوفسفره و استفاده گسترده از آنها به عنوان آفتکش قوی، سالانه مقادیر زیادی از این ترکیبات به محیط زیست وارد می‌شود که منجر به بروز مشکلاتی برای انسان و سایر حیوانات شده است. بنابراین تعیین مقادیر این سموم در محیط زیست اهمیت فراوانی یافته است [3].دیازینون یکی از آفتکشهای اورگانوفسفره پرمصرف می‌باشد. اندازه گیری این آفتکش به دلیل امکان داشتن خاصیت سرطان‌زایی و بیماری های جبران ناپذیر از اهمیت زیادی برخوردار است [4]. پلیمرها به دلیل پایداری بالایی که دارند به طور وسیع برای اصلاح الکترودها مورد استفاده قرار گرفته است. پلیمرهای قالب مولکولی(MIP) ترکیباتی سنتزی هستند که توانایی شناسایی قابل پیش بینی گونه مورد نظر را دارند و به طور گزینشی با آن برهمکنش می کنند. پلیمرهای قالب مولکولی به وسیله پلیمریزاسیون منومرهای

* نویسنده مسئول: eshaghi.m@iaut.ac.ir

عاملدار[1] و یک اتصال دهنده عرضی و در حضور مولکول الگو ساخته می‌شوند. پس از پلیمریزاسیون، با شستشوی پلیمر، مولکول الگو حذف شده که این امرسبب ایجاد حفره‌هایی در شبکه پلیمری می‌شود. این حفره‌ها از لحاظ شکل، اندازه و گروههای عاملی مکمل مولکول الگو می‌باشند و تنها مولکول الگو قادر به برهمکنش با آنها می‌باشد. از خصوصیات ویژه این گونه پلیمرها پایداری در شرایط محیطی سخت (دمای بالا و پایین و محیط حلالهای آلی)، پایداری در محدوده وسیع pH، تهیه آسان و با هزینه پایین، گزینشپذیری خوب نسبت به مولکول الگو می‌باشند[5,6]. سنسور الکتروشیمیایی MIP برای تشخیص تئوفیلین[2] توسط کان و همکارانش تهیه شده است[7]. آنها در مطالعه خود، مونومر عاملدار شده O-فنیل دی آمین[3] را به عنوان مونومر برای تهیه فیلم MIP مورد استفاده قرار دادند. پس از تهیه فیلم MIP بر سطح الکترود کربن شیشه ای (GCE)، نانوذرات طلا را روی فیلم MIP نشاندند. سنسور الکتروشیمیایی مبتنی بر MIP آماده شده توسط SEM بررسی شد. پاسخ الکترود به تئوفیلین با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای(CV)، ولتامتری پالس دیفرانسیلی(DPV) و امپدانس (EIS) مورد آزمایش قرار گرفت و محدودیت تشخیص برای تئوفیلین $۱/۰ \times ۱۰^{-۷}$ گزارش شده است. هدف از این کار پژوهشی، تهیه الکترود GCE با استفاده از گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانوذرات طلا در یک پلیمر قالب مولکولی(MGO@AuNPs-MIP) به منظور معرفی یک سنسور الکتروشیمیایی برای استفاده در سنجش انتخابی حشره کش دیازینون در نمونه های حقیقی است.

بخش تجربی

سنتزاکسید نانو گرافن مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا (MGO@AuNPs)

گرافن اکسید تهیه شد توسط روش هامرز با استفاده از اولتراسوند در محیط آبی به ورقه های گرافن اکسید تبدیل شد. سپس ۴ گرم آهن (III) کلرید ۴ آبه و ۸ گرم آهن (III) کلرید ۶ آبه به داخل بالن اضافه می کنیم. هنگامی که دمای مخلوط به ۸۵-۹۰ درجه سلسیوس رسید، در حین هم زدن قطره قطره آمونیاک اضافه می شود تا رسوب سیاه رنگ تشکیل شود و مخلوط را به مدت ۱ ساعت در دمای ذکر شده با دور تند، تحت اتمسفر گاز آرگون هم زده شد. رسوب توسط محلول سدیم کلرید ۰/۱ مولار شسته می شود تا آمونیاک اضافی حذف شود. در این مرحله رسوب سیاه رنگ به دست آمده را توسط آب مقطر و اتانول ۹۶٪ شستشو می دهیم. در مرحله نهایی رسوب را در دمای ۶۵ درجه سلسیوس در داخل اون خشک می کنیم. نانو گرافن مغناطیسی به دست آمده به محلول نانو ذرات طلا اضافه شد و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. با بی رنگ شدن محلول، نانو گرافن مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا تهیه شد که در آون خشک شد.

سنتز گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با طلا در یک پلیمر قالب مولکولی(MGO@AuNPs-MIPs)

برای سنتز از متیل متاکریلات (MMA) مونومر عاملی و از اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) به عنوان اتصال دهنده عرضی استفاده شد. برای سنتز ابتدا ۱۰۰ میلی گرم نانو گرافن دوپه شده با نانو ذرات طلا (MGO@Au) را در ۵۰ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال آلی حل شد و به آن ۲۵ میلی لیتر دی متیل فرم آمید (DMF) اضافه شد. برای پخش شدن کامل به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد. سپس به آن ۰/۰۲۷ میلی مول از دیازینون اضافه شد و برای پخش بهتر دوباره به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد، سپس۰/۸ میلی مول متیل متاکریلات ۴ میلی مول دی ونیل بنزن (DVB) و ۰/۳ میلی مول اتیلن گلیکول دی متا کریلات (EGDMA) را به محلول اضافه کرده و سپس ۱ گرم ۲-آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) را به عنوان آغازگر به واکنش افزوده شد. محلول حاصل در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. در مرحله آخر شستشوی پلیمر

[1] Functional monomer
[2] theophylline
[3] o-phenyldiamine

مورد نظر با استفاده از متانول در دستگاه سانتریفیوژ جهت حذف دیازینون و ناخالصی ها شستشو و جداسازی شد.

تهیه نمونه حقیقی

برای این منظور، در چهار ظرف ۲۵ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر از آب چاه واقع در زمین کشاورزی باسمنج و غلظت های مختلف از محلول‌های استاندارد دیازینون اضافه شد. پس از آن، محلول ها با محلول بافر فسفات(PBS) رقیق شده و به حجم رسانده شدند (pH = 6). تعیین دیازینون به روش توصیفی انجام شد.

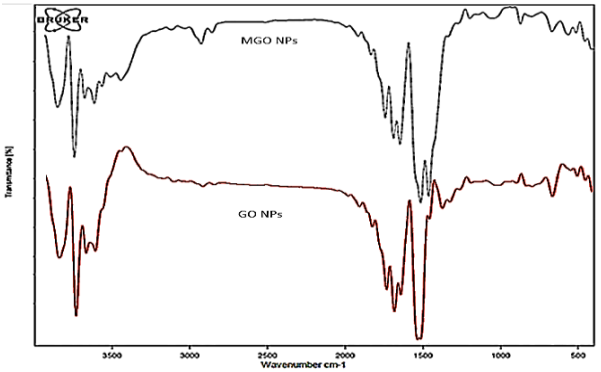
تجهیزات و مواد استفاده شده

تست های الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیوستات-گالونوستات Autolab مدل PGSTAT30 انجام شده است. برای بررسی مورفولوژی و شناسایی از دستگاه SEM مدل های SIGMA VP شرکت ZEISS و TeScan-Mir III و دستگاه XRD مدل PANalytical استفاده شده است.

مواد مورد استفاده در این کار MMA، EGDMA، DVB، AIBN، DMF، $HAuCl_4$، NH3، $FeCl_2$، $FeCl_3$، اتانول و دیازینون می باشند که از شرکت مرک خریداری شده اند.

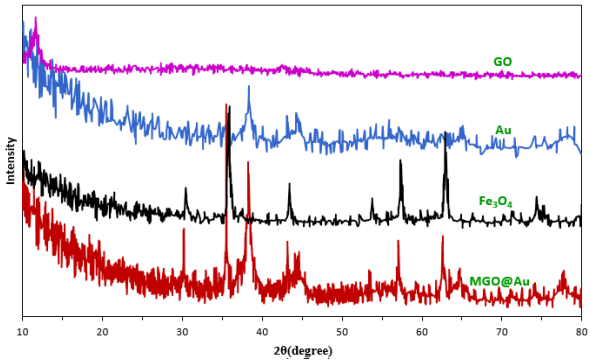
نتایج و بحث

سنتز و شناسایی ترکیبات استفاده شده در ساخت حسگر



شکل ۱- طیف FT-IR نانو اکسید گرافن و نانو اکسید گرافن مغناطیسی

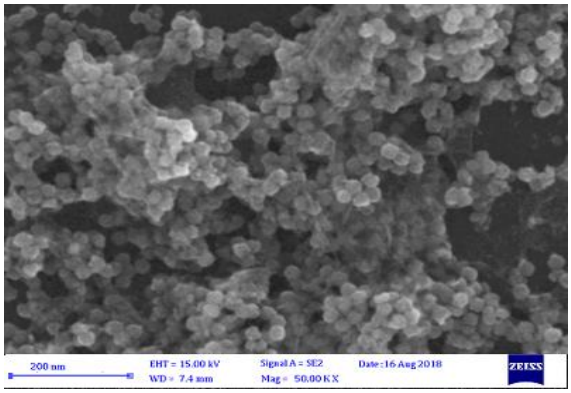
شکل ۱ مربوط به طیف FT-IR نانو اکسید گرافن و نانو اکسید گرافن مغناطیسی می‌باشد حضور پیک های جذبی در ناحیه فرکانس متوسط $1690cm^{-1}$ و $1740cm^{-1}$ را می‌توان به ارتعاش کششی C = C و C = O از کربوکسیلیک اسید و گروه های کربنی موجود بر روی اکسید گرافین نسبت داد. در نهایت، حداکثر جذب در $1380cm^{-1}$ و $1110cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-O اسید کربوکسیلیک و C-OH الکل می باشد. حضور این گروه های حاوی اکسیژن نشان می دهد که گرافیت اکسید شده است. در طیف FT-IR نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی پیک های مربوط به آهن را نیز دارد. پیک مشاهده شده در ناحیه $565\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی Fe-O می باشد. همچنین در ناحیه $700\ cm^{-1}$ پیک کششی Fe-O قابل مشاهده می‌باشد.



شکل-۲ طیف XRD نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا، Fe_3O_4 مغناطیسی، طلا و گرافن اکسید

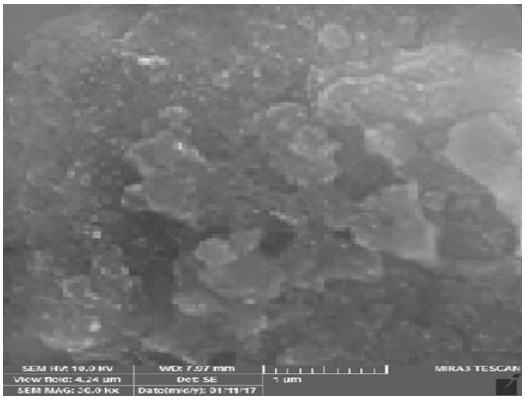
شکل ۲ طیف XRD نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا، Fe_3O_4 مغناطیسی، طلا و گرافن اکسید می باشد. طیف XRD مربوط به Fe_3O_4 دارای پیک‌های پراش با 2θ در ۳۰/۲ ، ۳۵/۶ ، ۴۳/۳ ، ۵۳/۶ ، ۵۷/۳ ، ۶۲/۷ و ۷۴/۴ درجه (منحنی سیاه) که به ترتیب مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) ساختار بلوری Fe_3O_4 مغناطیسی با کد رفرنس(19-0629) می‌باشد. پیک های شاخص منطبق با پیک های طلا دارای پیک‌های پراش با 2θ برابر با ۳۸/۶ ، ۴۴/۳ ، ۶۴/۷ و ۷۷/۲ درجه که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۲۲) با کد رفرنس(01-1172) می‌باشد(منحنی آبی رنگ). گرافن اکسید تنها دارای یک پیک تیز در 2θ برابر با ۲۴/۲ می باشد که مربوط به صفحه (۰۰۲) می‌باشد (منحنی بنفش رنگ). با مقایسه طیف XRD

مربوط به Fe_3O_4، Au و گرافن اکسید با طیف XRD نانوذرات نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا می‌توان نتیجه گرفت که پیک های بارز مربوط به این ترکیبات در محصول سنتز شده نهایی موجود می‌باشد که تاییدی بر سنتز نانوذرات نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا می‌باشد.



شکل ۳- تصویر SEM نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا

به منظور بررسی سنتز نانوذرات نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا از تکنیک‌های SEM، استفاده شده است. تصاویر SEM مربوط به نانو گرافن اکسید مغناطیسی دوپه شده با نانو ذرات طلا در شکل ۳ آورده شده است. نانوذرات سنتز شده دارای اندازه ذرات با توزیع یکسانی هستند و اندازه تقریبی آنها بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانو می‌باشند.

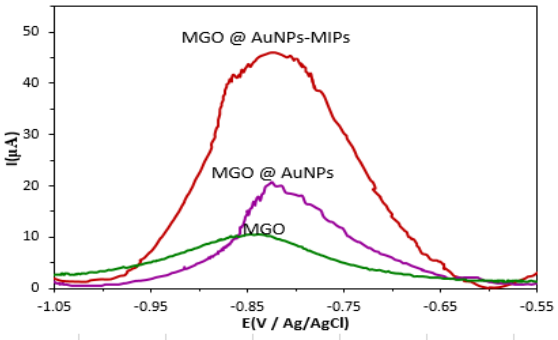


شکل٤- تصویر SEM مربوط به MGO@AuNPs-MIPs

شکل ۴ تصویر SEM مربوط به MGO@AuNPs-MIP است. با توجه به تصویر SEM هیچ چند لایه‌گی و همپوشانی قابل توجهی مشاهده نمی شود، بنابراین تقریبا تمام MGO@AuNP ها با فیلم های MIP تزئین شده اند.

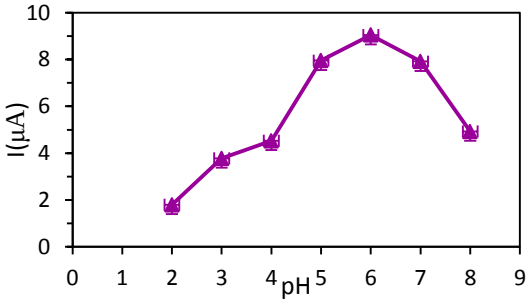
بررسی های الکتروشیمیایی

شکل ۵ ولتاموگرام موج مربعی(SWV) مربوط به غلظت معین (۵×۱۰^{-۷} mol/L) دیازینون بر روی الکترودهای MGO@AuNPs-MIP و MGO@AuNPs وMGO ترسیب شده بر روی گلسی کربن است. نتایج به دست آمده اختلاف معنی داری بین شدت پیک جذب مولکول های دیازینون بر روی این سه الکترود نشان می‌دهدکه نشان دهنده ایجاد محل های جذب آزاد در ساختار MIP است. الکترود تهیه شده با پلیمر قالب مولکولی بهترین پاسخ را از خود نشان می‌دهد.



شکل۵- ولتاموگرام موج مربعی (SWV) الکترودهای MGO@AuNPs-MIP و MGO@AuNPs و MGO ترسیب شده بر روی گلسی کربن در حضور ۵×۱۰^{-۷} مولار از دیازینون

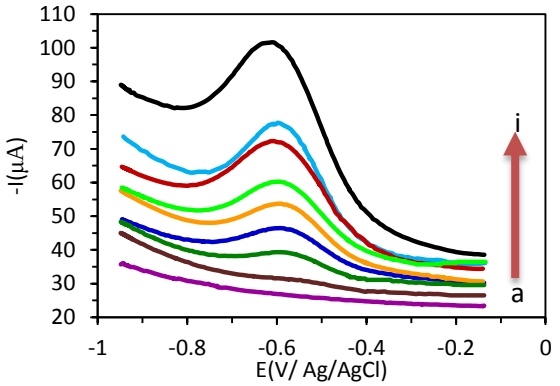
با توجه به اینکه pH محلول آزمایشی می‌تواند رفتار الکترود تهیه شده را تحت تاثیر قرار دهد و همچنین به دلیل اینکه دیازینون از گروه حشره کشهای فسفره آلی و زیر گروه اسید فسفروتیوئیک بوده که تا حدی خاصیت اسیدی دارد بنابراین هیدرولیز آنالیت را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. لذا اثر pH بر روی تغییرات شدت جریان پیک کاتدی احیای دیازینون با استفاده از الکترود MGO@AuNPs-MIP/GC مورد بررسی قرار گرفت.



شکل٦- اثر pH های مختلف بر روی پاسخ الکترود اصلاح شده

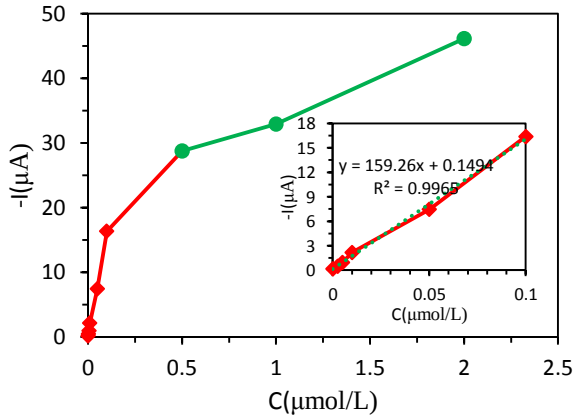
رفتار الکتروشیمیایی دیازینون در بافر فسفات ۰/۱ مولار در مقادیر pH مختلف برای آزمایش های ولتامتری مورد مطالعه قرار گرفت. نمودار شدت جریان پیک کاتدی محلول محتوی دیازینون در pH های مختلف از pH ۲ تا ۸ در شکل ۶ مورد مطالعه قرار گرفته است.

نتایج تجربی نشان می‌دهد که حداکثر پاسخ جریان در pH برابر ۶ رخ داده است و محیط اسیدی یا قلیایی شدید به ساختار پلیمر آسیب می رساند و موجب کاهش پاسخ جریان پیک کاتدی می شود.



شکل ۷- ولتامتری موج مربعی الکترود MGO@AuNPs-MIP/GC در غلظت‌های متفاوت دیازینون تحت شرایط بهینه شده است و حروف a تا i مربوط به غلظت های بلنک، ۰/۰۰۲۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰ و ۲/۰ $\mu mol\ L^{-1}$ از مولکول DZN تهیه شده در بافر استات در pH برابر با ۷ و شرایط بهینه

برای ترسیم منحنی کالیبراسیون، سنسور در محلول های دیازینون با غلظت های مختلف تحت آزمایش قرار گرفت و سپس ولتاموگرام مربوط به هر محلول ثبت شد. نتایج ولتامتری موج مربعی (شکل ۷) نشان می دهد که شدت جریان پیک کاتدی دیازینون با پتانسیل پیک در حدود ۰/۶- ولت به عنوان تابعی از غلظت دیازینون افزایش می یابد. منحنی کالیبراسیون که در شکل ۸ ارائه شده است دو منطقه خطی بین جریان پیک و غلظت دیازینون را نشان می‌دهد. یکی از مناطق خطی بر با رنگ سبز نشان داده شده و دیگری با رنگ قرمز و با معادله رگرسیون $Ip(\mu A)=159.260CDZN(\mu molL^{-1})+0.1494$ و ضریب همبستگی برابر با ($R^2 = 0.9965$) می‌باشد. تفاوت در شیب ها به دلیل فعالیت های متفاوت سطح الکترود در غلظت کم و زیاد آنالیت است. با توجه به تعداد زیاد سایت های فعال در سطح الکترود در غلظت پایین DZN شیب منطقه اول خطی منحنی کالیبراسیون بالا است. در حالی که در غلظت بالاتر از DZN به دلیل کاهش سایت های فعال شیب منطقه دوم خطی منحنی کالیبراسیون کاهش می یابد. بنابراین، اولین منطقه برای تعیین الکتروآنالیز دیازینون انتخاب شد.



شکل ۸- منحنی کالیبراسیون مربوط به الکترود اصلاح شده در حضور غلظت های مختلف دیازینون. محلول استخراج: محلول DZN تهیه شده در بافر استات در pH برابر با ۷ و شرایط بهینه

حد تشخیص (LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) برای آزمایش DZN بر روی الکترود MGO@AuNPs-MIP/GC با استفاده از روابط ۱ و ۲ می‌توان محاسبه کرد.

$$LOD = {3.3Sb}/{m} \qquad (۱)$$

$$LOQ = {10Sb}/{m} \qquad (۲)$$

که در آن Sb انحراف استاندارد بلنک و m شیب منطقه خطی منحنی کالیبراسیون(تعداد غلظت ها n=6) است. با استفاده از روابط بالا LOD و LOQ محاسبه شده است که LOD برابر $۸/۷۲\times۱۰^{-۸}$ و برای LOQ برابر $۲/۶۳\times۱۰^{-۸}$ می‌باشد.

محلول‌های محتوی دیازینون و سموم برای ارزیابی اثر ماتریکس بر روی گزینش‌پذیری الکترود اصلاح شده MGO@AuNPs-MIP/GC استفاده شد. ابتدا برای بررسی تداخل احتمالی هر یک از آفت‌کش‌ها در موقعیت پیک دیازینون، آزمایش‌هایی به صورت جداگانه برای دو غلظت ($۸/۰\times۱۰^{-۷}$ و $۴/۰\times۱۰^{-۷}$ مولار) از هرکدام از آفت‌کش‌ها انجام شد و الکرود اصلاح شده وارد محلول محتوی هریک از آفت-کش‌ها شد. با تنظیم پارامترهای سازنده برای تشخیص ولتامتری، سایر آفت کش ها در این زمینه دخالت نداشتند. پیک ولتامتری مربوط به آفت‌کش‌های دیگر در موقعیت های دیگر محدوده اسکن دیده شد و یا هیچ پیک خاصی در شرایط آزمایش مشاهده نشد(جدول ۱).

جدول ۱- پاسخ الکترود اصلاح شده به انواع مختلف آفت‌کش‌ها

ترکیبات تست شده	پاسخ الکترود اصلاح شده MGO@AuNPs-MIP/GC	
	I(μA) (۴×۱۰^{-۷} mol L^{-1})	I(μA) (۸×۱۰^{-۷} mol L^{-1})
کوماکلر	عدم تشخیص	۵/۲
دیکلوران	عدم تشخیص	عدم تشخیص
دی‌کلوفنتیون	۴/۲	۷/۷
دیمتوات	۵/۳	۹/۴
دیازینون	۲۷/۳	۶۱/۶

عملکرد الکترود اصلاح شده MGO@AuNPs-MIP/GC برای تعیین دیازینون در ماتریسهای پیچیده از طریق تعیین دیازینون در آب چاه با توجه به روش های توصیف شده در بخش تجربی ارزیابی شد. هر آزمایش سه بار تکرار شد و میانگین نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. محدوده حاصل از مقادیر بازیابی (۹۸/۸۶ – ۱۰۰/۲۰) عملکرد خوبی از سنسور پیشنهاد شده برای تعیین دیازینون در نمونه های با ماتریس های پیچیده را نشان می دهد.

جدول ۲- تعیین مقدار دیازینون در نمونه آب چاه

مقدار اضافه شده از DZN nmol L^{-1}	مقدار دتکت شده DZN nmol L^{-1}	درصد بازیابی %
۵	۵/۰۱±۰/۴۴	۱۰۰/۲۰
۵۰	۴۹/۷۵±۰/۳۱	۹۹/۵۰
۱۰۰	۹۸/۸۶±۱/۶۷	۹۸/۸۶

نتیجه‌گیری

روش ارائه شده در این تحقیق، راهکار مناسبی برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آفت‌کش دیازینون در نمونه‌های آبی را ارائه میدهد. استفاده از MIP عامل اصلی در اندازه گیری گزینشی آفت‌کش دیازینون است، به‌طوریکه ترکیبات با ساختار مشابه دیازینون نیز مزاحمتی در آنالیز ایجاد نمی‌نمایند. یکی از اهداف اصلی در تهیه پلیمرهای قالب مولکولی جدید، ایجاد پلیمرهای با گزینشپذیری بیشتر و روش ساخت ساده‌تر است.GO پاسخ حسگر را به دلیل افزایش سطح الکترود، و همچنین بهبود انتقال الکترون بین الکترود و الکترولیت حامل افزایش می دهد. . با افزودن محلول نانو ذرات طلا بر روی نانو اکسید گرافن عاملدار شده نانو ذرات طلا جذب اکسید گرافن می‌شوند و بکارگیری آن در ساختار پلیمر قالب مولکولی باعث افزایش حساسیت پلیمر سنتز شده می شود. حضور MIP ها می تواند گزینش پذیری الکترود را به میزان قابل توجهی افزایش دهد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز به دلیل حمایت مالی از پروژه تشکر می نماییم.

منابع

Synthesis of nanocomposite based on molecularly imprinted polymer electrode modified by gold nanoparticles and graphene oxide to prepare the diazinon-sensitive electrochemical sensor

Kosar Sharifi, Moosa E'shaghi*

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

Abstract*:*

Nowadays, owing to the increasing application of pesticides and their negative effects on human and other creatures accurate analytical methods are necessary. The aim of this work was a modification of glassy carbon electrode composition based on imprinted polymer and applying it as a sensor for determination of Diazinon (DZN) in real and experimental samples. A novel composite of magnetic graphene oxide, gold nanoparticles, molecular imprinted polymers (MGO@AuNPs-MIPs) was synthesized and applied as a DZN electrochemical sensor. After synthesis of graphene and MGO@AuNPs, the template molecule (DZN) was first adsorbed at surface of MGO@AuNPs, then the total composition was synthesized by polymerization of methyl methacrylate, ethylene glycol dimethyl acrylate and azodiisobutyronitrile as the functional monomer, the cross-linking agent and initiator of the imprinting polymerization, respectively. Then, the obtained composite was washed to remove the DZN. In order to identify synthesized compounds, XRD, FT-IR, and SEM techniques have been used. Square wave voltammetry was used for electrochemical measurements. The lowest detectable concentration (LOD) and the lowest quantitative concentration (LOQ) of MGO@AuNPs-MIPs were 8.72×10^{-9} and 2.63×10^{-8} $molL^{-1}$, respectively.

Keywords: Diazinon; Graphene oxide; Glassy carbon electrode; Imprinted polymer molecular, Electrochemically

*Corresponding author: eshaghi.m@iaut.ac.ir