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

ابرخازن با کارایی بالا بر پایه ی MnCo2S4@NiFeLDH@RGO به عنوان الکترودی جدید

سید سعید سید حسینی داورانی [۱*]، روناک حیاتی منجق تپه[۱]، اکبر محمدی[۱]

۱- ایران، تهران، اوین، دانشگاه شهیدبهشتی، دانشکده شیمی

چکیده

توسعه ی سریع تکنولوژی بر پایه ی انرژی الکتریکی در دهه های گذشته تحقیق بر روی منابع انرژی کارامد را به شدت تحت تاثیر قرار داده است.ابرخازن ها به عنوان یکی ازپیشرفته ترین دستگاه های ذخیره ی انرژی به دلیل سرعت بالای شارژ و دشارژ،نسبت به باتری ها ، چگالی انرژی بالاتر نسبت خازن های معمولی ، و عمر چرخه ای بالا وسازگار با محیط زیست توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در این کار ما ابرخازنی با کارایی بالا برپایه ی MnCo2S4@NiFeLDH.RGO به عنوان الکترود با کارایی بالا ساختیم .این الکترودنتایج قابل قبولی را دارا می باشد که نسبت به کارهای انجام شده مزیت هایی دارد.

واژه های کلیدی: ابرخازن، ذخیره انرژی، الکترود، MnCo2S4@NiFeLDH.RGO

مقدمه

در سال های اخیر ،با افزایش نگرانی آلودگی هوا و افزایش مقدار انرژی مصرفی ،درخواست ضروری برای ارائه ی مناسب دستگاه های ذخیره و تبدیل انرژی مطرح است.سیستم های ذخیره و تبدیل انرژی الکتروشیمیایی شامل باتری ها ،ابرخازن ها و پیل های سوختی هستند.از این میان ابرخازن ها به دلیل ویژگی های منحصر به فردشان برتری دارند.این ویژگی ها شامل شارژودشارژ سریع ،چگالی انرژی بالا ، عمر چرخه ای بالا و سازگار با محیط زیست می باشد.

در این کار ما ابرخازنی را با کارایی و ظرفیت بالا طراحی کرده ایم. MnCo2S4@NiFeLDH.RGO الکترودی با ظرفیت ۲۳۷۶.۷F/g است که نسبت به الکترود های اخیر کارای بالایی دارد.

بخش تجربی

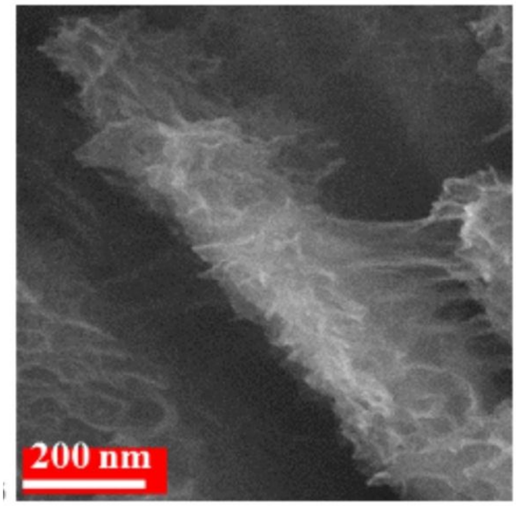
دراین کار یک مسیر سنتزی ساده برای ساخت الکترود MnCo2S4@NiFeLDH.RGO ارائه شد. این الکترود شامل سه لایه است که افزایش هر لایه سبب افزایش در ظرفیت و کارایی الکترود می شود . افزایش گرافن اکساید به دلیل رسانایی الکتریکی بالا سبب افزایش ظرفیت ابرخازن می شود.

نویسنده مسئول: rk.hayati20@gmail.com

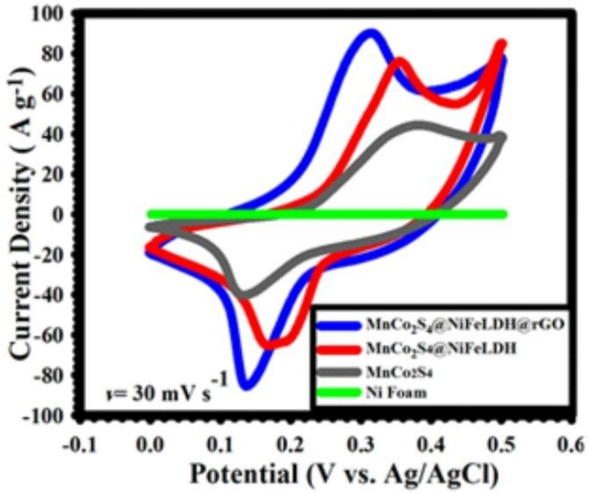
که با استفاده از نمودار های ولتامتری چرخه ای نشان داده شده است.

نتایج و بحث

مورفولوژی مربوط به این الکترود در شکل ۱ که تصویر SEM مربوطه است، به نمایش گذاشته شده است .این تصویر نشان دهنده افزایش سطح وپوریسیته ی الکترود می باشد . ولتامتری چرخه ای الکترود در شکل ۲ نشان داده شده است ، که نشان دهنده افزایش چگالی جریان و به تبع آن طبق محاسبات سبب افزایش ظرفیت ویژه الکترود می باشد.



شکل ۱- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی، MnCo2S4 @ NiFeLDH .RGO



شکل ۲ منحنی های ولتامتری چرخه ای سه لایه به همراه نیکل فوم خالص

نتیجه‌گیری

در این کار با استفاده از روشی ساده وهیبریدهای فلزی موفق به سنتز الکترود MnCo2S4@NiFeLDH.RGO با ظرفیت ویژه ۲۳۷۶.۷F/g شدیم.و تست های انجام شده همه در راستای تایید آن بودند.

تقدیر و تشکر

از استاد گرامی جناب آقای دکتر داورانی و آقای محمدی که مرا در انجام این کار یاری کردند نهایت سپاس را دارم.

منابع

[1] Chen, s.; Zhang, zh.; construction of NiCo2S4 @ NiMoO4 core-shell nanosheet arrays with superior electrochemical performance for asymmetric supercapacitors, *chemelectrochem* . 2019, 590-597

[2] Mohammadi, a.; Arsalani, n.; Engineering rGo-CNT wrapped Co3S4 nanocomposites for high performance asymmetric supercapacitor, *chemical Engineering* . **2018**, 334: 66-80

High performance supercapacitor based on MnCo2S4@ NiFeLDH.RGO as novel electrode

Seyed Saeid Hosseini Davarani[1a], ronak hayati monjoghtapeh[a]*, Akbar Mohammadi[a]

[a] *Faculty of Chemistry, Shahid Beheshti University, G. C., 1983963113, Evin, Tehran, Iran*

Abstract:

In recent years, with the increasing concern of air pollution and the growing amount of energy consumption, there has been an urgent demand for various sustainable energy storage and convertion. . Supercapacitor, as one of the promising advanced energy storage devices, has attracted considerable attention because it can offer much higher charge/discharge rate than batteries, higher energy density than conventional capacitors, and long cycle life and environmental friendliness. In this work we synthesis high performance suprcapacitor based on MnCo2S4 @ NiFeLDH.RGO as electrode novel with high performance. This electrode has acceptable results ,which has advantages over the work done.

Keywords: supercapacitor; energy storage;MnCo2S4@NiFeLDH.RGO ; Electrode;

*Corresponding author: rk.hayati20@gmail.com

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

تعیین کسر فنولی و فعالیت آنتی اکسیدانی آن در میوه رسیده درخت گردو رقم پکان خوزستان

محبوبه سادات علی رحمی[۱]، ژیلا صفری*[۲]

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز ، اهواز ، ایران
۱- گروه شیمی ، واحد دزفول ، دانشگاه آزاد اسلامی ، دزفول ، ایران

چکیده

هدف از این تحقیق اندازه گیری فعالیت آنتی اکسیدانی پلی فنول ها در گردوی رقم پکان خوزستان با استفاده از روش DppH و تعیین کسر فنولی با روش فولین سیکالتو می باشد گستره ی کسر فنولی نهایی ۰/۰۶۶ میلی گرم گالیک اسید در ۱۰۰ گرم میوه رسیده و فعالیت آنتی اکسیدانی دارای مقدار ۰/۹۳ می باشد. کسر فنولی و فعالیت آنتی اکسیدانی گردوی رقم پکان دارای ضریب هم بستگی بالایی R2=1 می باشد.ترکیبات فنولی گردوی رقم پکان عبارتند از : آلاجیک اسید ، ملاتونین ، کاتچین ، اسید فیتیک

واژه های کلیدی: فعالیت آنتی اکسیدانی فنول ها ، گردوی رقم پکان ، روش DppH ، روش فولین سیکالتو

مقدمه

یکی از مشکلات موجود در صادرات گردو کاهش کیفیت اولیه در حین انبار داری و آماده سازی می باشد. با توجه به این مسئله در این طرح عامل اصلی تغییر رنگ و کاهش کیفیت محصول تعیین و روش های موثر در کاهش آن بررسی خواهد شد و با کنترل غلظت این مواد، رنگ و همچنین خاصیت آنتی اکسیدانی آنها بهبود یافته و با اعمال شرایط بهینه حاصل از این طرح این رقم را به یک محصول صادراتی با کیفیت عالی تبدیل خواهد نمود.

درخت پکان نیاز سرمایشی پایینی داشته و شرایط گرم را بخوبی تحمل کرده و در مقایسه با گردوی ایرانی محصول مناسب و با کیفیت بالایی تولید می کند.با توجه به جایگاه استراتژیک محصولات خشکباری در بازارهای جهانی و اقبال عمومی به مصرف این فرآورده ها از نقطه نظر تغذیه ای و بهداشتی و نیز توجه به تقاضای مصرف کنندگان در امر تولید و صادرات به نظر می رسد توسعه و کشت این گیاه ارزشمند می بایست مدنظر قرار گیرد.

پلی فنول ها (یعنی تانن ها و مواد آنها) نزدیک به ۳ درصد از وزن خشک گردو را تشکیل میدهند. سه نوع از این مواد پلی فنولی نزدیک به ۹۸ درصد از تمامی این مواد را تشکیل می‌دهد و ۲ درصد باقی مانده را در حدود ۱۰ ماده دیگر فراهم می‌سازند. با توجه به این که ارقام متعدد گردو در سطح کشور تولید میشود که مختص این مرز و بوم می باشد، ضروری به نظر می رسد که روش های بهبود و بهینه سازی فراوری آنها نیز بررسی شود تا با کنترل کیفیت محصول درآمدزایی بیشتری در بخش صادرات غیرنفتی داشته باشیم.

نویسنده مسئول: zhila.safari@gmail.com

بخش تجربی

از گردویی استفاده می شود که تا قبل از تجزیه یعنی بلافاصله بعد از برداشت در انبار در دمای معین نگه داری شده باشد.

این نوع گردو را از باغ های شهر صفی آباد در استان خوزستان تهیه می کنیم و گردو را مغز کرده و مغز آن را آسیاب می کنیم و مورد آزمایش قرار میدهیم.

2) DPPH و ۲-دی فنیل -۱-پیکری هیدرازیل رادیکال)

گالیک اسید (۳و۴و۵- تری هیدروکسی بنزوئیک)

هیدروکلریک اسید ۳۷٪

استیک اسید

سدیم کلرید

متانول

معرف فنولی فولین سیکالتو

سدیم سولفات

دی اتیل اتر

برای تهیه ترکیب فنولی ۴گرم از مغز گردو در ۲۰ میلی لیتر حلال (آب و متانول که به نسبت (۱:۴) حل شده باشند) له شده و سابیده گردید تا کاملاً مخلوط شوند.

نمونه ۱- بلافاصله پس از مخلوط کردن به مدت ۱۰ دقیقه با سانترفیوز ۴۰۰۰ دور در دقیقه جداسازی گردید.

نمونه ۲- مایع روی جامد را جدا سازی کرده و سپس گردوهای درون لوله را با محلول از آب و متانول حل کرده و درون لوله درب آن را بسته و به مدت ۲۴ ساعت (یک روز) درون یخچال می گذارند تا متانول در آن کاملاً اثر کند و بعد سانترفیوز می کنند. مایع را جداسازی می کنند .

نمونه ۳- سپس ml10 از حلال آب و متانول را به گردوها اضافه کرده و حل کرده و درون لوله آزمایش گذاشته و بعد از ۴۸ ساعت (دو روز) سانترفیوژ و جداسازی می کنند.

سپس سه نمونه در دسترس خواهد بود:

نمونه ۱) بلافاصله بعد از مخلوط کردن گردو وحلال

نمونه ۲) ۲۴ ساعت بعد از اضافه کردن گردو وحلال

نمونه ۳) ۴۸ ساعت بعد از اضافه کردن گردو وحلال

- برای تعیین غلظت از روش فولین-سیکالتو استفاده می شود.(۲۰)

درون یک بشر ۳۹/۵ میلی لیتر آب مقطر و ۰/۵ میلی لیتر از نمونه و ۲/۵ میلی لیتر از معرف فولین سیکالتو اضافه کرده و می چرخانند بعد از یک دقیقه ۱۵ میلی لیتر سدیم بی کربنات محلول ۲۰٪ اضافه می کنند و مخلوط را به هم زده و سپس اجازه داده می شود تا در دمای اتاق بدون نور برای دو ساعت بماند و بعد جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت گردید.(از حلال آب و متانول به عنوان استاندارد استفاده می کنیم)

نسبت {(phenolic(µg)}/{DppH(µg} که در مقابل ٪ Of remaining DppH طراحی شده برای به دست آوردن مقدار نمونه لازم برای کاهش مختصر DppH با EC، 50% است.

بنابراین AE یا ارزش آنتی اکسیدانی فنل ها طبق روش زیر تعیین می شود.(۱۷)

AE=1/EC

EC : غلظت آنتی اکسیدانی

AE : تاثیر آنتی اکسیدانی

برای انجام تست DppH فعالیت آنتی اکسیدانی فنول ها توسط روش DppH تعیین می شود.

۱ میلی مول DppH و اتانول ۹۵٪ را اضافه می کنند و سپس ۱ میلی لیتر از نمونه به آن افزوده و هم بزنید و بگذارید به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد بماند و سپس سانتریفیوز قرائت کنید. (به مدت ۳۰ دقیقه با دور 4000 rpm) و بعد جذب را در طول موج 517 nm قرائت کنید.

از متانول برای نقطه صفر دستگاه استفاده می شود. غلظت DppH در واکنش با استفاده از منحنی کالیبراسیون تعیین می شود.

برای تهیه ترکیب فنولی باقیمانده ی مخلوط حاصل از آزمایشات، دوباره در ۰/۵ میلی لیتر متانول حل شده به عنوان نمونه برای آنالیز LC-DAD-MS استفاده گردید.

برای تجزیه HPLC به فیلتر ژلمان (0/45 µm) نیاز است. بر این اساس با توجه به قطعات یون-ملکولی [M+H]+ میتوان به ترکیبات تعیین کننده این سیگنال ها پی برد.

نتایج و بحث

فعالیت آنتی اکسیدانی فنول ها به طرق مختلف صورت می گیرد که از جمله آنها می توان به جمع آوری رادیکال های آزاد، دادن هیدروژن، جمع آوری اکسیژن منفرد، شلاته نمودن یونها و غیره اشاره نمود.

ضمناً ارتباط مستقیم بین میزان فنول و فعالیت آنتی اکسیدانی گیاهان وجود دارد.

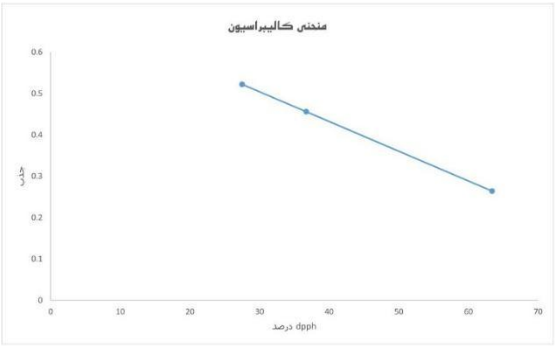
در جدول ضریب هم بستگی، ضریب آنتی رادیکالی و غلظت فنولی گردوی پکان آورده شده است:

جدول ۱- ضریب هم بستگی، ضریب آنتی رادیکالی وغلظت فنولی

Sample	EC50	AE	Conrrelation Coneffficient (۲R)	Total phenolic content
۱	۱/۰۸	۰/۹۳	۱	۰/۰۶۶

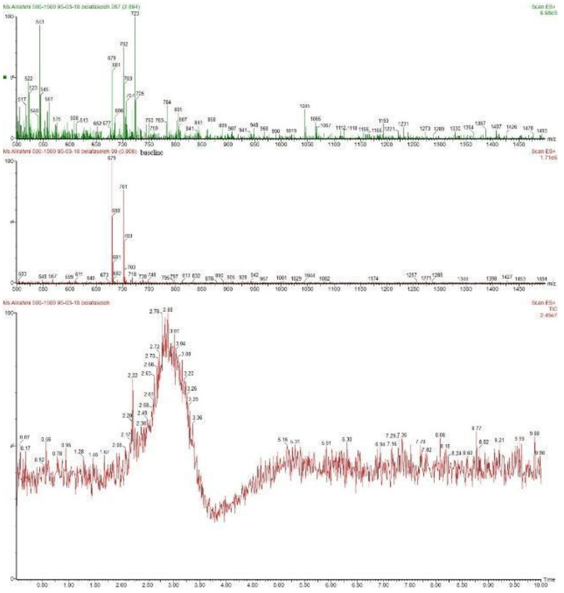
نتایج جدول نشان می دهد که فعالیت آنتی اکسیدانی با ضریب آنتی رادیکالی رابطه مستقیم دارد.

بهترین منحنی مابین غلظت فنولی و ضریب آنتی رادیکالی دارای R^2=۱ می باشد.

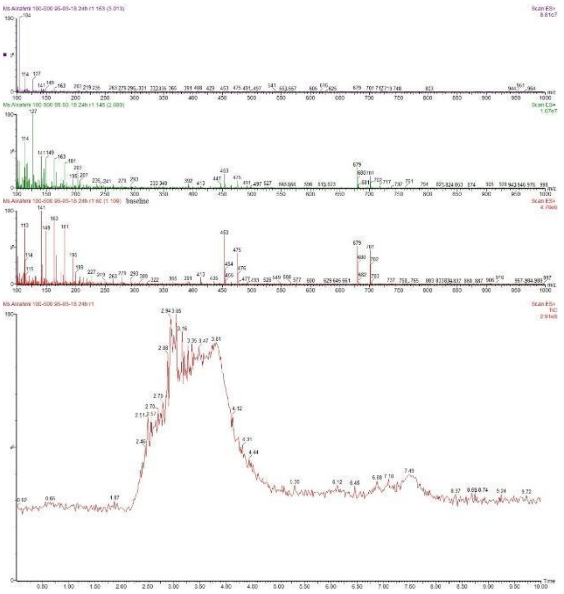


هر چه درصد Dpph بیشتر می شود جذب کمتر میشود.

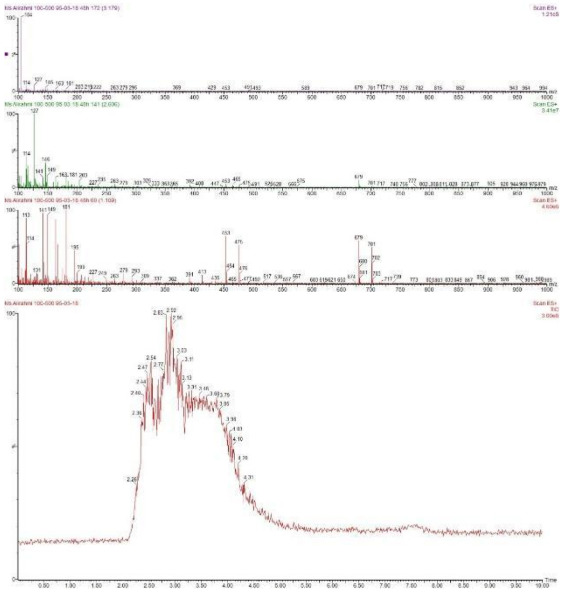
نمونه ۱



نمونه ۲



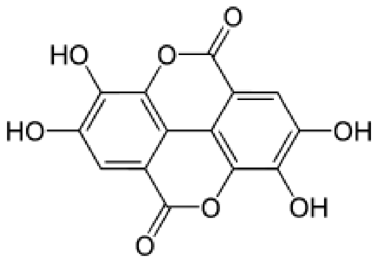
نمونه ۳



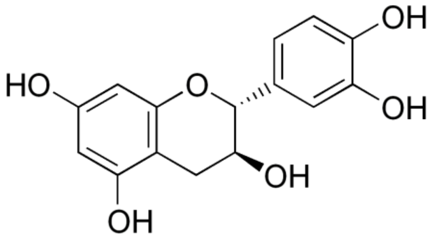
نتیجه‌گیری

ترکیباتی که از سیگنال های طیف LC-MS نتیجه شدند عبارتند از:

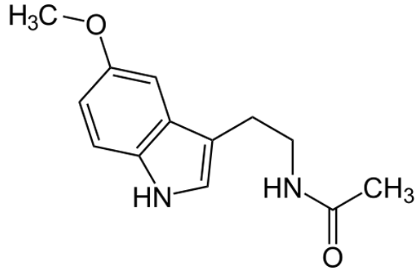
آلاجیک اسید: آلاجیک اسید به فرمول شیمیایی $C_{14}H_6O_8$ و جرم مولی 197/302 g/mol می باشد یک ترکیب شیمیایی با شناسه پاپ کم ۵۲۸۱۸۵۵ است و چگالی (67/1 g/cm3) این آنتی اکسیدان به همراه ترکیبات مشابه دیگری مانند آلاجیتانین به مقدار فراوانی در گردو یافت می شود.آلاجیک اسید می تواند احتمال بروز بیماری های قلبی و سرطان ها را کاهش دهد.



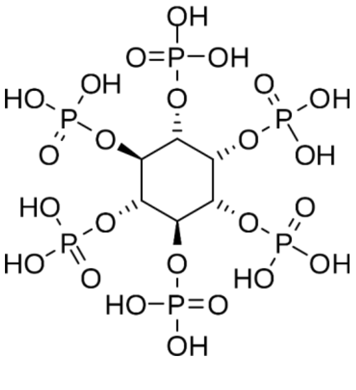
ملاتونین: ملاتونین با فرمول شیمیایی N-acetyl-5-Methoxytryptamine هورمونی است که در غده صنوبری (پینه آل) غده ی کوچکی در مغز،تولیدی میشود و به تنظیم چرخه خواب و بیداری در بدن کمک می کند. مقدار بسیار کمی از ملاتونین در غذاهایی مانند گوشت ها، حبوبات، میوه ها و سبزی‌ها وجود دارد.



کاتچین: کاتچین یا کتچین فلاون-۳-ال یک نوع فنول و آنتی اکسیدان طبیعی و متابولیست ثانویه یک گیاه است و کمک به سلامت قلب از فواید کاتچین است.



اسید فیتیک: فیتیک اسید یا هگزوفسفات اینو زینول ترکیبی آلی است که در بسیاری از مواد غذایی گیاهی یافت می شود از جمله در ذرت،گندم،برنج،سویا و به مقدار زیادی در گردو و در غلات و بقولات



نتایج آنتی اکسیدانی

با توجه به کار تحقیقاتی انجام شده نتایج زیر بدست آمد:

با توجه به کار تحقیقاتی انجام شده غلظت فنولی در ۱۰۰ گرم گالیک اسید برابر با ۰/۰۶۶ و ضریب آنتی رادیکالی آن ۰/۹۳ و ۱ = R^2 می باشد.

منابع

[1] Proteggente, A.R., Pannala, S.A., Paganga, G., Buren, L.V., Wagner, E., Wiseman, S., De Put, F.V., Dacombe, C. and Rice-Evans, C.A., 2002. The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. Free Radical Research 36, pp. 217–233 .

[2]Vayalil, P.K.,. Antioxidant and antimutagenic properties of aqueous extract of date fruit (Phoenix dactylifera L. Arecaceae). Journal of Agricultural and Food Chemistry 50, pp. 610–617 2002

[3] Waterman, P.G. and Mole, S., 1994. Analysis of phenolics plant metabolites (pp. 83–91) . , Blackwell Scientific Publication, Oxford.

[4] safari Z.، Mehrabi، M DAD-MS (ESI+) and DppH method and Folin-Ciocalteu test.

DETERMINATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY AND PHENOLIC FRACTION OF RIP FRUIT WALNUT PECAN CULTIVARS ON KHUZESTAN

Mahboubeh alsadat Alirahmi[a], Zhila Safari*

[a] ، *Islamic azad university، Ahwaz Branch، Ahwaz Iran*
[b] *Department of Chemistry، Dezful Branch، Islamic Azad University، Dezful، Iran*

Abstract*:*

The aim of this study was to determine the antioxidant activity by DPPH method and to estimate the phenolic content using the folin- cicalteu method of one variety of type walnut fruit from Khouzestan. The total phenolic content was in the range of 0.066 mg galic acid equivalents per 100 grams of fresh fruit. This fruit was showen to possess an antioxidant activity، giving values of antiradical efficiencies of the pecan variety were highly correlated.(R2=1).

Keywords Antioxidant activity of phenols, Pecan walnut, DppH method, Folin Ciccato method

*Corresponding author: zhila.safari@gmail.com

مقایسه کارایی نانورس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در حذف سم دیازینون از محلول های آبی

نرگس میری[۱]، ژیلا صفری[۲*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز ، اهواز ، ایران
۲- استادیارگروه شیمی ، واحد دزفول ، دانشگاه آزاد اسلامی ، دزفول ، ایران

چکیده

صنعتی شدن کشاورزی و افزایش بی رویه استفاده از سموم آفت کش و کودهای شیمیایی در دهه های اخیر باعث افزایش آلودگی منابع آب به این آلاینده های نوظهور شده است. سم آفت کش دیازینون، به جهت تأثیر بر طیف وسیعی از حشرات و همچنین ارزان قیمت بودن آن، یکی از پرمصرف ترین سموم مورد استفاده در کشاورزی است. در این پژوهش، امکان استفاده از جاذب نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی تترادسیل تری متیل آمونیوم کلراید (به عنوان جاذب ارزان قیمت و در دسترس) برای حذف دیازینون از محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای آزمایشگاهی pH، دوز جاذب، غلظت های اولیه دیازینون و زمان تماس به عنوان متغیرهای موثر در آزمایش های ناپیوسته حذف انتخاب شده و اثرات آن ها بر روی فرآیند جذب سطحی مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان داد حداکثر حذف دیازینون با نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر در حجم ۵۰ میلی لیتر پس از زمان ۶۰ دقیقه در حضور ۰/۸ گرم جاذب و pH برابر ۶ به دست آمد. نتایج نشان داد که حذف دیازینون با استفاده از جاذب نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی از ایزوترم فروندلیچ و سینتیک مرتبه دوم تبعیت می کند.

کلمات کلیدی: نانورس، نانورس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی، دیازینون، مدل سازی جذب.

مقدمه

افزایش کاربرد آفت کش ها و روش های نامناسب دفع فاضلاب ها، باعث آلوده شدن منابع آب و همچنین اثرات شدیدی بر محیط زیست می شود. آفت کش ها در میان مواد آلاینده آلی مقاوم در برابر تجزیه (POPs) جزء ترکیبات موجود در پساب ناشی از صنایع تولید کننده آفت کش ها و زهکش ها فعالیت های کشاورزی محسوب می شوند. به همین دلیل منابع آب از راه های مختلف می تواند به این سموم آلوده گردد. سموم آفت کشی که مورد استفاده قرار می گیرند می توانند از طریق شستشوی مستقیم و آبیاری از محل های مصرف وارد منابع آب گردند. دیازینون از جمله سموم ارگانو فسفره و حشره‌کش نسبتاً فرار است که برای از بین مگس و کنه به خصوص کنه تولوزانی به مقدار زیاد مورد استفاده قرار می گیرد. این سم به تنهایی در مزارع کشاورزی به وفور استفاده می شود و پسماند های این سم در آب های زیر زمینی و همچنین در رودخانه ها یافت می شود. ورود این مواد آلاینده به منابع تأمین آب شرب می تواند اثرات بدی بر سلامتی انسان و محیط زیست داشته باشد که میزان بروز اثرات سوء آن ها بستگی به نوع ماده شیمیایی، مدت زمان استفاده، زمان در معرض، غلظت سم ورودی و میزان سمیت مورد نظر دارد. تحقیقات نشان داده است سموم ارگانوفسفره مثل دیازینون بر روی استیل کولین استراز اثر گذاشته و باعث عوارض عصبی بسیار شدیدی در جنین می

* zhila.safari@gmail.com

شوند. همچنین دیازینون به راحتی از طریق پوست جذب شده و می تواند خاصیت سینرژیستی با دیگر سموم از جمله سموم پیرترین ها داشته اند. تحقیقات نشان داده است که کاهش وزن در اندام های جنسی، کاهش حرکت، افزایش ناهنجاری و مرگ اسپرم نیز از اثرات منفی آن بوده و ممکن است باعث صدمات سلولی، ژنتیکی و محیطی گردد. همچنین سردرد، تهوع، مشکلات گوارشی، عوارض پوستی، مشکلات کبدی و کلیوی و حتی تشنج و مرگ از جمله آلوده کننده های مواردی است که گوارش شده است. بنابراین تصفیه چنین آلوده کننده هایی از منابع آب ضروری می باشد. مطالعاتی در خصوص حذف سم دیازینون از منابع آب با استفاده از کربن فعال، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته گوناگون شامل واکنش فنتون، فوتو-فنتون، فرآیند UV/H_2O، UV، ازن، O_3/H_2O_2، و همچنین روش های فوتوکاتالیست همچون TiO_2، ZNO، CdS، WO_3 و ... انجام یافته که سم دیازینون توسط این روش ها به طور موفقیت آمیزی حذف شده است. امروزه روش جذب سطحی به طور گسترده برای تصفیه آب های سطحی و زیر زمینی جهت شرب مورد استفاده قرار می گیرد. با استفاده از این روش مواد آلی و بعضی از مواد معدنی محلول در آب که بر کیفیت آب تأثیر منفی گذاشته و مصرف آب را با مشکل روبرو می سازد، جذب جاذب ها شده و از آب جدا می شوند. متداول ترین جاذبی که جهت جذب آلاینده های آلی و معدنی از آب مورد استفاده قرار گرفته است، کربن فعال می باشد؛ اما در بیشتر موارد محدودیت اصلی این ماده هزینه بالای ساخت، فعال سازی و احیای آن است. در طی چند سال اخیر استفاده از خاک رس جهت حذف آلاینده های مختلف آلی و غیر آلی مورد توجه محققان قرار گرفته است، ویژگی های خاص این جاذب عبارتند از : پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا، تنوع در جنس و گونه، ارزان بودن، سطح ویژه بالا، در دسترس بودن و قدرت جذب بالا. در میان خانواده رس، مونت موریلونیت به دلیل داشتن ظرفیت تبادل کاتیونی و تخلخل و سطح بیشتر کاربرد بیشتری دارد. کانی های رس، آلومینو سیلیکات های آبداری بوده که از ترکیبات مانند کوارتز، کربنات و اکسیدهای فلزی تشکیل شده اند، که به دلیل حضور کاتیون های معدنی هیدراته در سطح خود، در طبیعت دارای خاصیت هیدروفیل هستند، به همین دلیل رس در حالت طبیعی، جاذبی بی اثر برای ترکیبات آلی موجود در آب و فاضلاب است، در این شرایط فاصله بین لایه های داخلی رس باریک است. از این رو روش های مختلف جهت بهبود و اصلاح خاصیت جذبی رس ایجاد شده است، که عبارتند از: روش های اصلاح معدنی، که شامل استفاده از اسید یا هیدروکسیل فلزات است و روش اصلاح ارگانیکی یا آلی، که بیشتر شامل استفاده از سورفکتانت های آلی می باشد. اصلاح سطح رس توسط سورفکتانت و جایگزین کردن این مولکول ها در سایت های رس، جاذب را از حالت هیدروفیل به حالت ارگانوفیل / هیدروفوب تغییر می دهد که نتیجه آن افزایش فاصله بین لایه های رس، ایجاد سایت های جدید جذب و افزایش تخلخل است. در نهایت محصولی که از عملیات اصلاح ایجاد می شود ارگانورس نام دارد. فرآیند اصلاح رس توسط سورفکتانت، تبادل کاتیون بین گروه عاملی سورفکتانت با کاتیون های روی سطح رس می باشد.. با توجه به مزایا و ویژگی های خاص کانی رس، هدف از این مطالعه بررسی قابلیت نانورس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (TDTAB) در حذف دیازینون از محلول های آبی بود، اثر پارامترهای موثر در فرآیند نظیر تاثیر pH اولیه محلول، زمان تماس، میزان بارگذاری سورفکتانت، غلظت دیازینون، دوز جاذب بررسی و در سینتیک و ایزوترم منطبق بر این مطالعه تعیین شد.

بخش تجربی

این مطالعه کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت جریان ناپیوسته در آزمایشگاه شیمی انجام شد. نانورس مونت موریلونیت با CEC برابر 48 meq/100 g و درصد ترکیب شیمیایی (، 19/6 Al2O3، 50/95 SiO، ، 0/98 Na2O، 3/29 MgO، 5/62 Fe2O3، 15/45 Li2O، 0/62TiO2، 1/97 CaO، 0/86 K2O) و همچنین سورفکتانت TDTAB (فرمول شیمیایی

CH3(CH2)13N(Br)(CH3) 3 جرم مولکولی برابر 336/39 g/mol) از شرکت سیگما آلدریچ (Sigma Aldrich) تهیه شد، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید از شرکت مرک (Merck) آلمان بود.

اصلاح نانورس با سورفکتانت TDTAB

به منظور اصلاح ۰/۵ گرم نانورس، با برقرار کردن معادله استوکیومتری بین CEC g 48 meq/100 و جرم مولکولی سورفکتانت TDTAB (336/39 g/mol) طبق روابط ۱و ۲، معادل گرمی سورفکتانت بر ای اصلاح به میزان 1 CEC، معادل ۰/۸ g بدست آمد، بنابراین برای اصلاح به میزان CEC ۴-۰/۵ کافی است مقدار ۰/۸ در این محدوده ضرب شود. در نتیجه برای اصلاح به میزان 1 CEC، ۰/۸ g سورفکتانت توسط آب مقطر به حجم 500 mL رسانده شد، سپس pH محلول روی ۷ تنظیم گردید، از محلول تهیه شده از محلول تهیه شده به مقدار ۱۰ mL/min روی نانورس که در داخل یک بشر 500 mL بود اضافه شد و به مدت ۲۴ h ساعت در دمای اتاق توسط همزن و مگنت مخلوط شد، سپس به منظور جدا کردن نانورس، محلول به مدت ۱۵ min دقیقه و با سرعت ۱۴۰۰۰ rpm سانترفیوژ شد، نانورس اصلاح شده چند با آب مقطر آبکشی و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

تعیین گروه های عامل و ساختار شیمیایی رس قبل و بعد از اصلاح

برای تعیین گروه های عامل و تغییر فاصله بین لایه ایی نانورس قبل و بعد از اصلاح، به ترتیب از آنالیز طیف سنجی مادون قرمز FTIR و آنالیز طیف سنجی پراش اشعه ایکس XRD استفاده شد.

آزمایش های جذب

غلظت های مورد نیاز از دیازینون توسط محلول مادر دیازینون (۱gr دیازینون در ۱۰۰۰ml آب مقطر) تهیه شد. آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته، در دمای محیط و در بشرهای ۱۰۰ml انجام شد. تنظیم pH توسط NaOH و H2SO4 با غلظت M ۰/۱ صورت گرفت. جهت اختلاط جاذب و آلاینده از همزن مغناطیسی و مگنت استفاده شد. بعد از اتمام زمان مورد نظر، از مایع رویی محلول جهت اندازه گیری غلظت دیازینون، ۱ ml نمونه برداشت شد و و به منظور اطمینان از نبود نانورس در محلول، نمونه به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۱۴۰۰ سانترفیوژ شد. مقادیر باقی مانده در نمونه ها طبق دستور العمل 5530 D، استاندارمتد با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ۲۴۸ nm اندازه گیری شد. نقطه بار صفر (pHzpc) نانوذرات رس اصلاح شده مطابق روش Su و همکاران تعیین شد. تآثیر زمان تماس (۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH اولیه محلول (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۱۰، ۱۲)، مقدار جاذب (۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۸، ۱/۰) و غلظت اولیه دیازینون (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰ و mg/L ۴۰۰) بعنوان فاکتورهای موثر بر کارایی نانورس اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر بارگذاری سورفکتانت (۰/۵ تاCEC ۴) و اثر محلول اصلاح، بر کارایی نانورس اصلاح شده در حذف دیازینون بررسی شد.

نتایج و بحث

آنالیز FTIR

طیف FTIR نانورس خام و نانورس اصلاح شده نشان می دهد که ، جایگاه اکثر باندهای موجود در ساختار نانورس خام بعد از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی TDTAB بدون تغییر می ماند که حاکی از حفظ ساختار کریستالی نانورس بعد از اصلاح است. بعد از اصلاح سه پیک جدید در جایگاه ۲۹۱۹، ۲۸۵۱، و ۱۴۶۹ cm^{-1} در ساختار نانورس ایجاد شده که به ترتیب مربوط به CH_2– غیرمتقارن انبساطی، CH_2– متقارن انبساطی و CH_2– ارتعاش برشی است.

آنالیز XRD

مقایسه طیف XRD نانورس خام ونانورس اصلاح شده نشان می دهد.که با اصلاح نانورس با سورفکتانت کاتیونی فاصله پایه در ساختار مونت موریلونیت از ۱۷ تا ۲۴A^0 افزایش می یابد.

منحنی کالیبراسیون برای تعیین غلظت دیازینون

منحنی کالیبراسیون برای دیازینون در رنج غلظتی (5-75 mg/l) رسم گردید. برای این کار mL ۵ از هر یک از محلول های استاندارد دیازینون با غلظت های مختلف (5-75 mg/l) تهیه شد، سپس هر نمونه را درون سل ریخته و جذب آن در طول موج ۲۴۸ نانومتر خوانده شده و منحنی کالیبراسیون رسم شد.

معادله خط منطبق بر داده های جذب $y = ۰/۰۲۲ x + ۰/۲۶۷$ است. از منحنی کالیبراسون به دست آمده برای تعیین غلظت تعادلی دیازینون و به منظور محاسبه درصد حذف دیازینون استفاده شد.

بهینه سازی پارامترهای مختلف

بررسی اثر اصلاح نانورس با دوز مختلف سورفکتانت کاتیونی(TDTAB)

به منظور اصلاح ۰/۵ گرم نانورس، با برقرار کردن معادله استوکیومتری بین نانورس و جرم مولکولی سورفکتانت مقدار سورفکتانت برای CEC ۱، معادل ۰/۰۸گرم بدست آمد. مقدار بهینه دوز سورفکتانت با توجه به نتایج بدست آمده ۰/۲۴گرم بدست آمد.

اثر pH

برای این کار محلول با غلظت (mg/l) ۲۵ تهیه گردید و در pH های مختلف (۱۱-۲) در کنار جذب اصلاح شده قرار گرفته و روی شیکر با دور rpm ۱۵۰، به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. جداسازی جاذب از محلول با سانتریفیوژ در دور rpm ۱۴۰۰۰، انجام شد سپس محلول با کاغذ صافی صاف گردید و میزان جذب در طول موج ماکزیمم ۲۴۸ نانومتر به روش اسپکتروفتومتری تعیین گردید و درصد حذف دیازینون محاسبه شد. در این شرایط بهینه ترین pH بررسی و بدست آمد. با رسم نمودار pH و در صد حذف مشخص شد که با افزایش pH تا ۶ درصد جذب افزایش یافته و بعد از آن کاهش جزیی در جذب به دست آمده است. با توجه به اینکه در این تحقیق هدف بدست آوردن شرایط بهینه جذب و استفاده از این شرایط در مراحل دیگر می باشد از pH بهینه ۶ در ادامه آزمایشات استفاده شده است

اثر غلظت دیازینون

برای این کار محلول با غلظتهای (mg/l) (۲۰۰، ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۲۵) تهیه گردید و درpH:۶ در کنار جاذب اصلاح شده قرار گرفته و روی شیکر با دور rpm ۱۵۰، به مدت زمان ۶۰ دقیقه هم زده شد. جداسازی جاذب از محلول با سانتریفیوژ در دور ۱۴۰۰۰rpm، انجام شد. سپس محلول با کاغذ صافی صاف گردید و میزان جذب در طول موج ۲۴۸ نانومتر به روش اسپکتروفتومتری تعیین گردید و درصد حذف دیازینون محاسبه شد. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش غلظت اولیه دیازینون از ۲۵ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر، درصد حذف از ۸۱/۰ درصد به ۶۱/۴ درصد کاهش یافت غلظت بهینه (mg/l) ۲۵ در نظر گرفته شد.

بررسی اثر مقدار دوز جاذب

برای مطالعه مقدار دوز جاذب، محلولهای دیازینون که حاوی ۲۵mg/l، pH:۷ به ارلن های مختلف با دوز جاذب مختلف (از۰/۱تا ۱گرم) اضافه گردید و میزان جذب در طول موج ماکزیمم ۲۴۸ نانومتر به روش اسپکتروفتومتری تعیین گردید و درصد حذف دیازینون محاسبه شد.مقدار بهینه جاذب با توجه به نتایج بدست آمده، ۰/۸گرم به دست آمد

بررسی اثر زمان تماس

برای این کارمحلول با غلظت (mg/l) ۲۵ تهیه گردید و در pH:۶ در کنار جذب اصلاح شده قرار گرفته و روی شیکر با دور ۱۵۰rpm، به مدت زمان‌های مختلف هم زده شد. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش مدت زمان تماس از ۵ تا ۶۰ دقیقه مقدار جذب دیازینون افزایش می یابد و سپس مقدار جذب تقریبا ثابت شده و پس از آن تغییری در مقدار جذب دیده نمی شود. به عبارت دیگر پس از ۶۰ دقیقه یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می آید. با توجه به نتایج به دست آمده مدت زمان بهینه ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

تعیین pH_z

برای تعیین این پارامتر از محلول ۰/۰۱ مولارنمک طعام به عنوان الکترولیت و از محلول سود و اسید هیدروکلریدریک ۰/۰۱مولار برای کنترل pH استفاده شد. مقداری از محلول الکترولیت را در ۶ عدد ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته و pH محلولها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود تنظیم شد، سپس ۰/۸گرم نانوذرات رس اصلاح شده با سورفکتانت (TDTAB)به هر کدام از ارلن ها اضافه شد. ارلن ها بر روی شیکر بادور rpm ۱۵۰، قرار داده و بعد از سپری شدن ۲۴ ساعت بعد از صاف سازی pH هر کدام از ارلن ها قرائت شد. نمودار pH اولیه در مقابل pH نهایی رسم گردید و نقطه تلاقی دو منحنی (۶/۶۵) به عنوان نقطه ایزوالکتریک معرفی شد.

تحلیل ایزوترم های جذب

دو ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیش با نتایج آزمایشات مقایسه شد و مشخص گردید که روند جذب پردازش خوبی با ایزوترم جذب فروندلیش داشته است.

تحلیل مدل های سینتیکی جذب

دو مدل سینتیکی جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم با نتایج آزمایشات مقایسه شد و مشخص گردید که روند جذب پردازش خوبی با سینتیک شبه مرتبه دوم دارد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه به بررسی کارایی نانورس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در حذف دیازینون پرداخته شد. نانورس سدیم مونت موریلونیت تحت شرایط مختلف از نظرpHهای مختلف اصلاح شد. نتایج نشان داد نانورس اصلاح شده در شرایط اسیدی نسبت به نانورس اصلاح شده در شرایط قلیایی و خنثی کارایی بهتری در حذف دیازینون دارد. در بررسی تأثیر pH اولیه محلول نیز حداکثر جذب دیازینون در شرایط اسیدی با برابر ۶ به دست آمد. اثر سورفکتانت در اصلاح نانورس دوگانه بود به طوری که با افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت از ۰/۵ تا ۳ برابر نانورس کارایی حذف دیازینون افزایش داشت، ولی با افزایش این پارامتر از ۳ به ۴ کارایی حذف کاهش یافت. افزایش دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده کارایی حذف به ترتیب افزایش و کاهش داد. بررسی طیف FTIR و XRD نانورس قبل و بعد از اصلاح، به ترتیب ایجاد باندهای جدید ارگانوفیل و افزایش فاصله بین لایه ای در ساختار نانورس را نشان داد. جذب دیازینون بر نانورس اصلاح شده با سورفکتانت با مدل لانگمویر و سینتیک درجه دو کاذب مطابقت داشت.

منابع

[1] صید محمدی، ع، "بررسی نانورس اصلاح با سورفکتانت کاتیونی در حذف ۴- کلروفنل از محیط های آبی"، مجله سلامت و بهداشت،۱۳۹۴ سال ششم، شماره دوم، ص ۱۶۸-۱۵۴،.

[2] Gupta, V.K., Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Enviromental Management, 90, PP.2313-2342.

[۳] Berger, M.R., Habs, M., Jahn, S.A.A., Schmahl, D., 1984, Toxicological assessment of seeds from oringa Oleifera and Moringa Stenopetala. Two highly efficient primary coagulants for domesticater treatment of tropical waters, East Afr. Med. J. 61, PP.712-717.

[۴] Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L., 1982, Process Chemistry for Water and Waste waterTreatment, Prentice-Hall Inc., PP. 191–210.

Comparison of performance effectiveness of the nano clay and modified nano clay particles with cationic Surfactants for removing Diazinon from aquatic solution

Narges Miri[a], Zhila Safari*
[a] Masters student، ، Islamic azad university، Ahwaz Branch، Ahwaz, Iran
[b] *Department of Chemistry، Dezful Branch، Islamic Azad University، Dezful، Iran*

Abstract:

The industrialization of agriculture and the ever-increasing use of pesticides and chemical fertilizers in recent decades have increased the pollution of water resources from these emerging pollutants .Diazinon pesticide is one of the most used pesticides used in agriculture due to its impact on a wide range of insects as well as its low cost. In this study, the use of morphine-treated montmorillonite nanocrystalline absorbent (tetracyclic trimethyl ammonium chloride cationic surfactant) was investigated for removing diazinon from aqueous humorous media (as a cheap and available absorbent). Laboratory variables: pH, absorbent dose, initial concentrations of diazinon and contact time as effective variables in discontinuous tests were eliminated and their effects on the adsorption process were studied. The results showed that the maximum removal of diazinon with modified nano-montmorillonite in a concentration of 25 mg / l in a volume of 50 ml after 60 minutes in the presence of 0.8 g of adsorbent and pH was equal to 6. The results showed that the removal of diazinon by using the cyanide surfactant-modified nanoclay absorbent of the second order kinetic isotherm is followed by the removal of diazinon.

Keywords: Nanoclay, Cationic surfactant modified nanoclay, Diazinon, Absorption modeling.

Zhila.safari@gmail.com

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

تهیه و بکارگیری نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با نیتروژن و گوگرد برای حذف رنگ متیل اورانژ تحت نور مرئی

فرهاد اخگری وایقان[۱*]، ناصر صمدی[۲]، پریسا پدرود[۲]، مهرداد اخگری وایقان[۲]

۱- دانشگاه صنعتی مالک اشتر
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه

چکیده

در این کار پژوهشی خاصیت فوتوکاتالیستی نقاط کوانتومی کربن برای حذف رنگ متیل اورانژ تحت نور مرئی بررسی می گردد. نقاط کوانتومی با استفاده از روش هیدروترمال از سیتریک اسید تهیه شدند. به منظور دوپ کردن نیتروژن و گوگرد در ساختار نقاط کوانتومی از تیاوره استفاده شد. نقاط کوانتومی کربن سنتز شده با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی ، طیف سنجی مادون قرمز و فوتوالکترون مورد بررسی قرار گرفت. بررسی میزان حذف رنگ متیلن بلو در حضور نقاط کوانتومی عامل دار شده و H_2O_2 تحت نور مرئی نشان دهنده خاصیت فوتوکاتالیستی بالای این نانو ذرات می باشد.

واژه های کلیدی: *نقاط کوانتومی کربن عامل دار شده با نیتروژن و گوگرد، فوتوکاتالیست، تخریب رنگ، متیل اورانژ*

مقدمه

همراه با توسعه سریع صنعتی و رشد اقتصادی، محیط زیست و بحران انرژی در جهان به یکی از جدی‌ترین چالش‌های قرن تبدیل شده است. استفاده از انرژی خورشیدی علاوه بر دارا بودن مزایایی از جمله پاک بودن، در دسترس بودن و هزینه پایین در تولید انرژی می‌تواند در جهت رفع آلودگی‌های زیست محیطی نیز کاربرد داشته باشد. در حال حاضر، یکی از جذاب‌ترین کاربردهای انرژی خورشیدی، کاتالیز نوری می‌باشد. کاتالیز نوری به فرآیند تبدیل انرژی با بکارگیری کاتالیزورها و نور اشاره دارد. کاتالیز نوری به دنبال سرعت بخشیدن به نوع جدیدی از تکنولوژی « سبز» برای تخریب آلاینده‌ها (به ویژه برخی از رنگهای آزو) و دستیابی به انژری هیدروژنی ایده آل از نور خورشید و آب می‌باشد. برای کاتالیز نوری هیچ چیزی مهم تر از الکترون و حفره انرژی نیست. فرآیند کاتالیزوری نوری با تولید حامل‌های بار (یعنی الکترون و حفره) که توسط نور بوجود آمده‌اند، شروع می‌شوند[۱]. با این حال بسیاری از سیستم‌های کاتالیزوری نوری موجود از بهره‌وری پایین رنج می‌برند که بطور جدی بازده کوانتومی کلی و کاربرد عملی کاتالیزنوری را محدود می‌کند[۲]. کربن دات‌ها می‌توانند جفت‌های e-/h+ را تحت تابش‌دهی با نور تولید کنند. در سال ۲۰۱۲، بواسطه پوشش‌دهی اسپینی نقاط کوانتومی گرافنی عامل دار شده با پلی اتیلن گلیکول (PEG) بر روی بستر ITO، محققان مشاهده کردند زمانی که نقاط کوانتومی گرافنی در معرض نور قرار گرفتند، جفت‌های e-/h+ تولید شده و قطع می‌شوند. این پدیده نشانگر این است که نقاط کوانتومی گرافنی می‌توانند جریان فوتونی را تولید کنند. گرچه جریان فوتونی

تشخیص داده شده بسیار کم است، با این حال این کار امکان بکارگیری نقاط کوانتومی گرافنی برای تبدیل فوتون به جریان الکتریکی را فراهم می‌کند [۴،۳]. GQDs دوپه شده شیمیایی نیز پاسخ جریان فوتونی را نشان می‌دهند که می‌توانند برای دستگاه‌های تبدیل فوتون-انرژی و اپتوالکترونیک‌ها استفاده شوند. به منظور افزایش فعالیت کربن دات‌ها، دوپه کردن سایر عناصر با ظرفیت اهداکنندگی الکترون از طیف وسیعی از عناصر، شامل S، N،O و P روشی کارآمد می‌باشد. نیتروژن رایج‌ترین عنصر مورد استفاده می‌باشد که می‌تواند الکترون‌ها را به مواد مبتنی بر کربن تزریق کند وتابع کار کربن دات‌ها را کاهش دهد[۶،۵]. هدف از این کار پژوهشی بررسی توانایی نقاط کوانتومی دوپ شده با نیتروژن و گوگرد در حذف رنگ متیل اورانژ که به عنوان یکی از آلاینده های رنگی می‌باشد.

بخش تجربی

نقاط کوانتومی کربن دوپ شده با نیتروژن و سولفور (N,S-CDs) از مخلوط اسید سیتریک و تیاوره و آب دیونیزه دوبار تقطیر شده توسط روش هیدروترمال تهیه گردید. برای این منظور مقدار ۱۵ میلی لیترمحلول حاصله به درون دستگاه اتوکلاو انتقال داده شده و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۲۰ ^{o}C حرارت داده شد. محلول حاصل بعد از فیلتر شدن، جهت جداسازی ابعاد نقاط کوانتومی کربن سانتریفیوژ گردید. برای این منظور عمل سانتریفیوژ با دور بالای ۹۰۰۰ rpm به مدت ۲۵ دقیقه انجام شد و محلول بالایی جمع آوری گردید. محلول بالایی جمع آوری شده توسط دستگاه خشک کنی با انجماد، خشک گردید. مقدار ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از پودر بدست آمده دوباره در آب دیونیزه حل گردید و جهت انجام آنالیزهای مشخصه یابی در یخچال در دمای ۵ ^{o}C نگه داری شد.

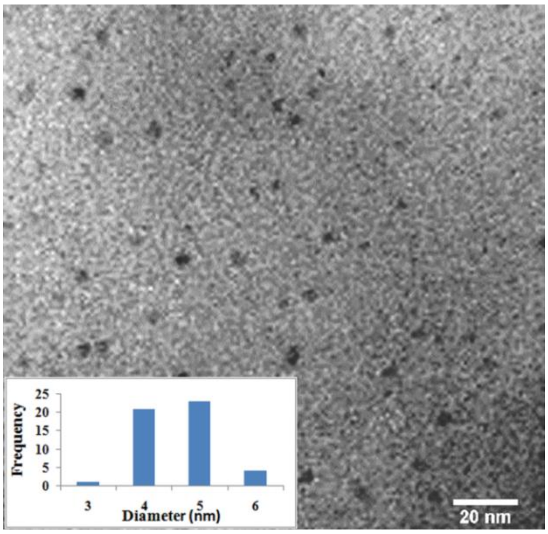
بررسی میزان حذف رنگ

۱ میلی لیتر از محلول نقاط کوانتومی با غلظت ۰/۱ میلی گرم بر میلی لیتر) به همراه ۱ میلی لیتر از محلول H_2O_2 با غلظت ۳ درصد به یک بشر اضافه گردید. محلول حاصل به حجم ۹ میلی لیتر با اضافه کردن آب دی یونیزه رسانده شد. درنهایت یک میلی لیتر از رنگ متیل اورانژ به همراه یک مگنت به ظرف واکنش اضافه گردید. بلافاصله عمل طیف‌گیری در زمان‌های مشخص زیر لامپ و بر روی هم زن مغناطیسی انجام گرفت.

نتایج و بحث

مشخصه یابی نقاط کوانتومی کربن N,S-CDs بوسیله تصویربرداری از طریق میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

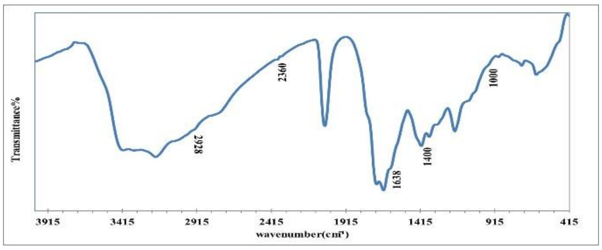
شکل تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نقاط کوانتومی کربن N,S-CDs می‌باشد. همانطور که در شکل (۳-۱۹) مشخص است نقاط کوانتومی کربن NCDs به خوبی از هم قابل تفکیک می‌باشند. نمودار توزیع ابعاد نقاط کوانتومی که از شمارش تعداد ۵۰ ذره بدست آمده نشان می‌دهد که ابعاد این نانوذرات در محدوده ۶-۳ نانومتر توزیع شده است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نقاط کوانتومی N,S-CDs، قلم بی زر اندازه ۹ ضخیم

آنالیز طیف بینی مادون قرمز (FT-IR) و طیف‌بینی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

ساختار و نوع گروههای عاملی موجود در سطح نقاط کوانتومی N,S-CDS با استفاده از تکنیک‌های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس XPS مورد بررسی قرار گرفت. پیک جذبی قوی در محدوده ۳۴۴۰cm-1 در طیف IR به نظر میرسد مربوط به جذب گروههای N-H و OH باشد (شکل ۳–۲۰).



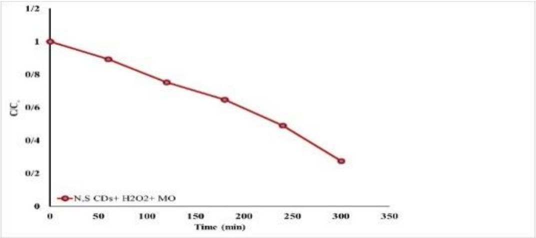
شکل ۲- طیف مادون قرمز (FT-IR) نقاط کوانتومی کربن N,S-CDs

همچنین پیکهای موجود در محدوده cm^{-1} ۲۹۲۸ و cm^{-1} ۱۶۳۸ را می‌توان به ترتیب به ارتعاشات کششی گروههای C-H و C=O نسبت داد [۷]. پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۲۳۶۰ به باند جذبی گروههای C-N , S-H و متعلق می‌باشد [۸]. همچنین پیکهای موجود در محدوده cm^{-1}۱۴۰۰–۱۰۰۰ را می‌توان به ارتعاشات کششی گروههای C-O , C-S و C–H نسبت داد [۹،۱۰،۱۱].

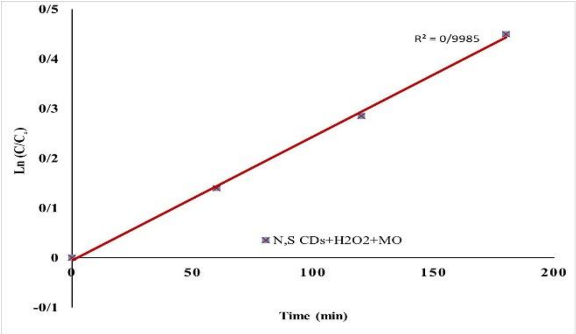
در این کار تحقیقی، به نظر می‌رسد که اسید سیتریک به عنوان منبع کربن و تیواوره به عنوان منبع نیتروژن و گوگرد در سنتز و شکل‌گیری نقاط کوانتومی نقش تعیین کننده‌ای را ایفا می‌کنند.

بررسی میزان حذف رنگ

میزان حذف رنگ در طی زمان در نمودار شکل ۴ قابل مشاهده می باشد. لامپ مورد استفاده در این آزمایش لامپ کم مصرف ارزان قیمت و متداول در بازار با توان ۱۶۰ وات می باشد. این لامپ تقریباً نور مرئی را نشر می دهند. همانطور که قابل مشاهده می باشد میزان حذف رنگ در طول موج مرئی در مدت زمان تقریباً ۵ ساعت در حدود ۷۸ درصد کاهش می‌یابد.



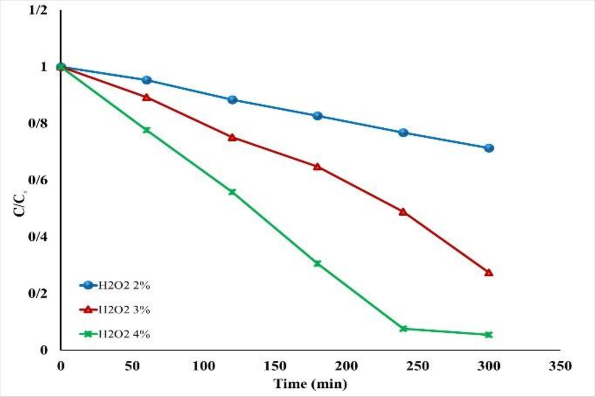
شکل ٤-میزان تخریب رنگ در طول زمان



شکل۵ -نمودارسینتیکی تخریب رنگ

بررسی تاثیر غلظت H_2O_2 در میزان حذف رنگ

برای بررسی میزان تاثیر H_2O_2، غلظتهای متفاوتی از این ماده به محلول اضافه گردید. نتایج حذف رنگ در طول زمان و با غلظتهای متفاوت از H_2O_2 در شکل قابل مشاهده است. با توجه به اینکه مقادیر نقاط کوانتومی و رنگ و سایر پارامترها در سه آزمایش یکسان می‌باشد به نظر می رسد که با افزایش میزان H_2O_2 میزان حذف بیشتر می گردد. ولی از طرفی چون میزان افزایش حذف رنگ به صورت خطی با میزان افزایش غلظت H_2O_2 رابطه مستقیم ندارد لذا به نظر می‌رسد غلظت نقاط کوانتومی در این آزمایش‌ها به صورت واکنش‌گر محدود کننده می باشد.



شکل ٦ - بررسی وابستگی میزان تخریب رنگ در غلظتهای متفاوتی از H_2O_2

نتیجه گیری

نقاط کوانتومی کربن می توانند به عنوان فوتوکاتالیست بکار گرفته شوند. نتایج نشان دهنده‌ی پتانسیل بالای این نانو ذرات در حذف آلاینده های رنگی می باشد. عامل‌دار شدن نقاط کوانتومی با گروههای عاملی نیتروژن و گوگرد در میزان افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی نقش مهمی را ایفا می‌کنند. با استفاده از این نانو ذرات می‌توان از نور خورشید در حذف آلاینده های رنگی بهره برد که خود این فناوری موجب کاهش هزینه و اتلاف انرژی می گردد.

منابع

[1] Zhang, Z.; Zheng, T.; Li, X.; Xu, J.; Zeng, H.; Progress of carbon quantum dots in photocatalysis applications. Syst. Char. **2016**, 33: 457-472.

[2] Wang, R.; Lu, K. -Q.; Tang, Z. -R.; Xu, Y. -J. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. J. Mater. Chem. A. **2017**, 5: 3717-3734.

[3] Shen, J.; Zhu, Y.; Yang, X.; Zhang, J.; Li, C. Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. Chem. Commun. . **2012**, 45 : 3686-3699.

[4] Hoffmann, M.R.; Choi, W.; Bahnemann, D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chem. Rev. **1995**, 95: 69-96.

[5] Chen, X.; Mao, S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, Chem. Rev. **2007**,107: 2891-2959.

[6] Deifallah, M.; McMillan, P. F.; Cora, F. Electronic and Structural Properties of Two-Dimensional Carbon Nitride Graphenes. J. Phys Chem. **2008**, 112 : 5447-5453.

[7] Akhgari, F.; Samadi, N.; Farhadi, K.; Akhgari, M., A Green One-pot Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-doped Carbon Quantum Dots for Sensitive and Selective Detection of Cephalexin. Canadian J. Chem. **2017**, 95 : 641-648.

[8] Dong, Y.; Pang, H.; Yang, H. B.; Guo, C.; Shao, J.; Chi, Y.; Li, C. M.; Yu, T., Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, 52: 7800-7804.

[9] Xu, Q.; Liu, Y.; Gao, C.; Wei, J.; Zhou, H.; Chen, Y.; Dong, C.; Sreeprasad, T. S.; Li, N.; Xia, Z. J., Synthesis, mechanistic investigation, and application of photoluminescent sulfur and nitrogen co-doped carbon dots, Mater. Chem. **2015**, 3: 9885-9893.

[10] Ding, H.; Wei, J.-S.; Xiong, H.-M., Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots with strong blue luminescence, Nanoscale. **2014**, 6: 13817-13823

[11] Sun, D.; Ban, R.; Zhang, P.-H.; Wu, G.-H.; Zhang, J.-R.; Zhu,J-J. , Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties, Carbon. **2013**, 64: 424-434

Synthesis and application of S, N co-doped graphene quantum dots with for visible light photocatalysis removal of methyl orange

Farhad Akhgari[a]*, Naser Samadi[b] , Parisa Pedroud[b], Mehrdad Akhgari[b]
[a] *Malek Ashtar University of Technology*

[b] *Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia*

Abstract*:*

In this study, the photocatalysis properties of carbon quantum dots are investigated to remove the methyl orange (MO) under visible light. Carbon quantum dots were prepared using hydrothermal method from citric acid n order to dop nitrogen and sulfur in the structure of quantu dots, thioura was used. Synthetic quantum dots using electron microscopy, infrared spectroscopy and Photoelectron was studied. The excellent photocatalytic performance for the S, N co-doped CQDs were demonstrated by degradation MO under visible light.

Keywords: N,S-Co doped Carbon Quantum dots; Photocatalytic activity; Dye degradation; Methyl Orange

*Corresponding author: Farhad_Akhgari@mut.ac.ir

اثر افزودن ارتقادهنده پتاسیم به روش تلقیح هم‌زمان بر فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست نیکل آلومینا در واکنش معکوس انتقال آب- گاز

عطیه رنجبر[۱]، عبداله ایران خواه[۲*]، سید فواد آقامیری[۱]

۱- دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی ومهندسی، گروه مهندسی شیمی
۲- دانشگاه کاشان، دانشکده فنی و مهندسی،گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه هیدروژن و پیل سوختی

چکیده

پایه‌ی نانوکریستالی آلومینا به روش رسوب‌گیری همراه با ماده‌ی فعال سطحی تهیه شد و به عنوان پایه کاتالیست‌های نیکل و کاتالیست‌های نیکل ارتق اداده شده در واکنش معکوس انتقال آب گاز (RWGS) استفاده گردید. آلومینا تهیه شده به سبب سطح ویژه بالا و ساختار مزوحفره قابلیت بالایی به عنوان پایه کاتالیست‌های نیکل ارتقا داده شده از خود نشان داد. در میان کاتالیست‌های نیکل ارتقاداده شده کاتالیست 5%Ni-2%K بیشترین فعالیت و انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن را از خود نشان داد. افزودن ارتقادهنده به روش تلقیح هم‌زمان به پایه کاتالیست موجب بهتر پراکنده شدن ذرات نیکل گردید، از سوی دیگر افزودن ارتقادهنده با خاصیت بازی جذب بیشتر CO_2 را افزایش داد و سبب انتخاب پذیری بالاتر مونوکسیدکربن گردید.

واژه های کلیدی: *کاتالیست‌های نیکل، آلومینا، پتاسیم، واکنش معکوس انتقال آب گاز (RWGS)*

مقدمه

در ۵۰ سال اخیر تولید گازهای گلخانه‌ای به سبب مصرف سوخت‌های فسیلی به شکل قابل توجهی افزایش یافته است. دی‌اکسیدکربن یکی از مهم‌ترین و فراوان‌ترین گازهای گلخانه‌ای است. مقدار این گاز در هوا از ۲۸۰ppm در اوایل قرن بیستم به ۳۹۰ppm در سال ۲۰۱۰ رسیده است و پیش بینی می‌شود که این مقدار به ۵۷۰ppm تا پایان این قرن برسد [۱-۲]. بازیافت CO_2 به عنوان یک منبع کربن ارزان قیمت و مطمئن به وسیله واکنش‌های شیمیایی کاتالیستی و تبدیل آن به ترکیبات آلی پرکاربرد یکی از بهترین فرصت‌ها برای استفاده از این گاز می‌باشد. واکنش‌های هیدروژناسیون CO_2 جهت تولید مستقیم سوخت یا سایر هیدروکربن‌ها بازده پایینی دارند به همین دلیل یکی از واکنش‌های امید بخش برای به چرخه آوری دی‌اکسیدکربن، واکنش معکوس انتقال آب-گاز (RWGS) است که مونوکسیدکربن و آب تولید می‌کند [۳].

واکنش معکوس انتقال آب-گاز با واکنش‌های جانبی متاناسیون همراه است. یکی از روش‌های افزایش فعالیت و کاهش واکنش های جانبی متاناسیون، کنترل اندازه ذرات و افزایش پراکندگی جزء فعال کاتالیستی با سنتز در مقیاس نانومتری می‌باشد. روش دیگر استفاده ازارتقادهنده‌های بازی و یا پایه‌های کاتالیستی با خاصیت بازی است. در این تحقیق استفاده از ارتقادهنده‌ی قلیایی مانند پتاسیم که خاصیت بازی

* نویسنده مسئول: irankhah@kashanu.ac.ir

دارد بر روی کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار می‌گیرد. تصور می‌گردد که این ارتقادهنده موجب پراکندگی بالاتر ذرات نیکل گردد، درعین حال خاصیت بازی کاتالیست را نیز افزایش دهد.

بخش تجربی

سنتز آلومینا به روش رسوب‌گیری همراه با ماده ی فعال سطحی CTAB صورت گرفت. درابتدا ماده‌ی فعال سطحی را در آب حل می‌کنیم، سپس نیترات آلمینیوم به محلول اضافه می‌گردد. با اضافه کردن آمونیاک به محلول و رساندن pH به۱۰ رسوب‌گیری صورت می‌گیرد. پس از پیرسازی و فیلتراسیون، رسوب بدست آمده به مدت یک روزدر دمای ۸۰ °C خشک وسپس در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۴ ساعت کلسینه گردید.

ساخت کاتالیست ارتقا داده به روش تلقیح همزمان انجام گردید. پس از پراکنده کردن پایه γ- آلومینا ساخته شده با درصدهای وزنی متفاوت ارتقادهنده پتاسیم و ۵٪ وزنی نیکل در دمای محیط تحت همزدن مداوم تلقیح می‌گردند. بعد از پیرسازی نمونه به مدت ۴h، نمونه‌ها در دمای ۸۰°C تحت اتمسفر هوا به مدت ۲۴h خشک و سپس در دمای ۶۰۰ °C (شیب حرارتی: ۳°C/min) به مدت ۴ ساعت تحت اتمسفر هوا کلسینه می‌شوند.

فعالیت و پایداری کاتالیست‌ها در محدوده دمایی ۴۰۰-۷۰۰°C و با فواصل دمایی ۱۰۰°C تعیین گردید و در هر دما سه اندازه‌گیری و با فواصل زمانی ثابت انجام شد.

میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن (X_{CO2}) و انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن (SCO) و متان (SCH_4) با استفاده از معادلات زیر محاسبه می‌گردند.

$$X_{CO_2} = ([CO_2]_{in} - [CO_2]_{out})/[CO_2]_{in} \times 100 \quad (۱)$$

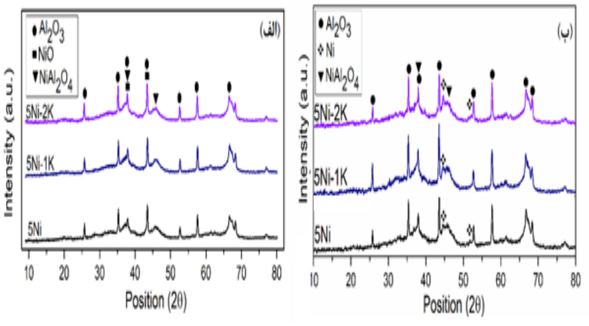
$$S_{CO} = [CO]_{out}/([CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}) \times 100 \quad (۲)$$

$$S_{CH_4} = [CH_4]_{out}/([CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}) \times 100 \quad (۳)$$

قبل از انجام واکنش، نمونه در دمای ۶۰۰°C (شیب حرارتی: ۱۰ °C/min) و به مدت ۲ ساعت تحت جریان هیدروژن با شدت جریان ۳۰ ml/min احیا می‌گردد.

نتایج و بحث

الگوی XRD کاتالیست‌های احیا نشده و احیا شده ۵٪ نیکل و نیکل ارتقا داده شده با ارتقا داده شده پتاسیم تهیه شده به روش تلقیح همزمان و کلسینه شده در دمای ۶۰۰°C در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. در نمودار XRD مربوط به کاتالیست‌های احیا نشده همانند کاتالیست‌های ارتقا داده نشده پیکی مرتبط با اکسید نیکل مشاهده نمی‌شود، شکل (۱- الف). اما در کاتالیست‌های ارتقا داده شده پیک مربوط به نیکل در زوایای ۴۴.۴۹ و۵۱.۸۵ درجه قابل مشاهده است، شکل (۱- ب). به سبب بارگذاری پایین ارتقادهنده‌ها در الگوی کاتالیست‌های احیا نشده و احیا شده پیکی مرتبط با ارتقادهنده مشاهده نمی‌گردد.

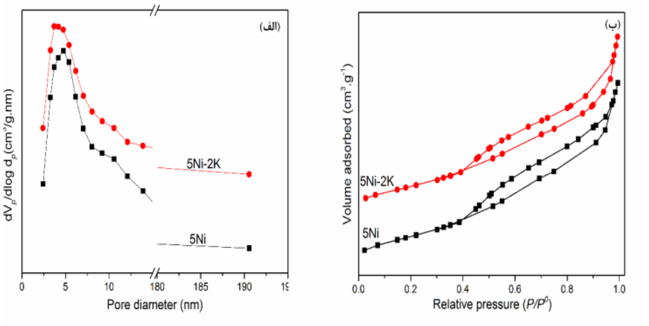


شکل ۱- الگوی XRD کاتالیست‌های ۵٪ نیکل و ۵٪ نیکل با ارتقادهنده‌ی K تهیه شده به روش تلقیح همزمان و کلسینه شده در دمای ۶۰۰°C؛ (الف) احیا نشده و (ب) احیا شده.

جدول ۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح یا تلقیح همزمان و کلسینه شده در دمای ۶۰۰ °C.

کاتالیست	اندازه کریستالی نیکل (nm)	مساحت BET ($m^2 g^{-1}$)	حجم کل حفرات ($cm^3 g^{-1}$)	اندازه متوسط حفرات (nm)
5Ni	–	۱۱۱.۰۸	۰.۲۲۱۵	۷.۹۷
5Ni-2K	۱۲.۴	۱۰۳.۱۱	۰.۲۱۳۱	۸.۲۶

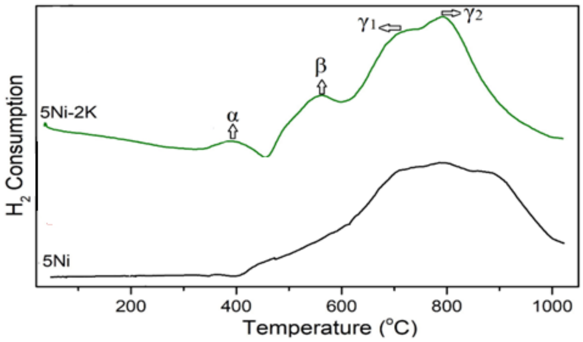
خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های ارتقا داده نشده و ارتقا داده شده تهیه شده به روش تلقیح و تلقیح همزمان در جدول (۱) آورده شده است. با افزودن ارتقادهنده به کاتالیست ۵٪ نیکل سطح ویژه و حجم کل حفرات را کاهش می‌یابد در حالی‌که متوسط قطر حفرات افزایش پیدا می‌کند.



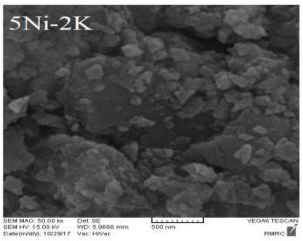
شکل ۲- (الف) توزیع اندازه حفرات و (ب) ایزوترم های جذب/دفع 5Ni و 5Ni-2K تهیه شده به روش تلقیح و تلیح همزمان در دمای کلسیناسیون 600^oC.

شکل (۲) توزیع اندازه حفرات و ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن مربوط به کاتالیست ۵٪ نیکل و ۵٪ نیکل ارتقا داده شده با پتاسیم را نشان می‌دهد.توزیع اندازه حفرات که با استفاده ازروش BJH محاسبه شده است و توزیع اندازه حفرات را بین ۱۰-۱ nm نشان می‌دهد، شکل (الف). ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن بر اساس استاندارد IUPAC می‌تواند از نوع ایزوترم IV در نظر گرفته شود که مربوط به مواد با ساختار مزوحفره می‌باشد. نوع حلقه پسماند از نوع H3 است، شکل (ب). این نوع ایزوترم در ساختارهای مزوحفره که جذب تک لایه یا چند لایه همراه با چگالش است ظاهر می‌گردد [۴].

شکل (۳) پروفایل‌های TPR 5Ni و 5Ni-2K را نشان می دهد. این پروفایل‌ها از پیک‌های مختلفی در محدوده دمایی 300^oC تا ۹۵۰ تشکیل شده‌اند. آنالیز TPR در واقع اختلاف درجه برهم‌کنش گونه‌های نیکل با پایه را نشان می‌دهد که به طور مستقیم روی درجه احیاشوندگی تاثیر می‌گذارند. پروفایل TPR با افزایش برهم‌کنش بین جز فلزی و پایه به سمت دماهای بالاتر انتقال پیدا می‌کند. β مربوط به گونه‌های نیکل است که برهم‌کنش قوی با پایه دارند.γ_1 مشخصه گونه‌های Ni^{2+} است که در ساختار اکتاهدرال قرار گرفته‌اند. γ_2 که در دماهای بالای 800^oC دیده می‌شود مرتبط با گونه‌های Ni^{2+} هست که در محیط تتراهدرال مربوط به اسپینل $NiAl_2O_4$ قرار گرفته‌اند [۵-۶]. پیک‌های β، γ_1 و γ_2 فقط در کاتالیست 5Ni-2k به طور مجزا قابل مشاهده. برای نمونه‌ی 5Ni-2k یک پیک کوچک به نام α در شانه‌ی چپ پروفایل‌ها حدود دمای 380^oC مشاهده می گردد، که نشانگر گونه‌ی اکسید نیکل با پراکندگی بالا و برهم کنش ضعیف با پایه است.



شکل ۳- پروفایل‌های TPR کاتالیست $5Ni/Al_2O_3$ تهیه شده به روش تلقیح و کاتالیست ارتقا داده شده $5Ni\text{-}2K/Al_2O_3$ تهیه شده به روش تلقیح هم‌زمان در دمای کلسیناسیون 600^oC.

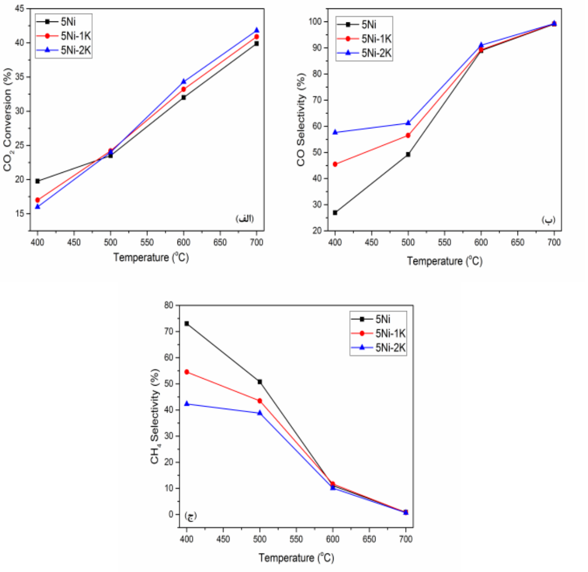


شکل ٤- عکس SEM کاتالیست $5Ni\text{-}2K/Al_2O_3$ تهیه شده به روش تلقیح همزمان در دمای کلسیناسیون 600^oC.

شکل (۴) عکس SEM کاتالیست نیکل ارتقاداده شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شودکاتالیست شکل مشخصی ندارند.

اثر افزودن ارتقادهنده پتاسیم به کاتالیست $5Ni/Al_2O_3$ بر روی میزان تبدیل CO_2، انتخاب‌پذیری CO و CH_4 به ترتیب در شکل (۵) (الف) تا (ج) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که

افزودن ارتقادهنده قلیایی در دمای $400^{o}C$ موجب کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود ولی در دماهای بالاتر نه تنها موجب افت فعالیت نمی‌شود بلکه موجب افزایش فعالیت نیز گردیده است. در میان این کاتالیست‌ها، کاتالیست دو درصد پتاسیم بیشترین میزان تبدیل CO_2 را در دماهای بالای $500\ ^{o}C$ از خود نشان داد. کاتالیست ۲٪ پتاسیم بالاترین انتخاب پذیری CO را در کلیه دماها از خود نشان داد.



شکل ۵- $5Ni\text{-}K/Al_2O_3$ تهیه شده به روش تلقیح هم‌زمان (الف) میزان تبدیل CO_2، (ب) انتخاب پذیری CO و (ج) انتخاب پذیری CH_4 در دماهای مختلف؛ H_2/CO_2=۱، GHSV=۱/۵×۱۰⁴ml/(g_{cat} .h)

افزودن ارتقادهنده به روش تلقیح هم‌زمان میزان پراکندگی ذرات نیکل را افزایش می‌دهد، همانطور که پروفایل TPR این مسئله را تایید می‌کند. افزایش فعالیت کاتالیست‌های ارتقاداده شده به دلیل بازآرایی گونه‌های نیکل بر روی سطح توسط بسیاری از محققین مورد تایید قرار گرفته است [۷]. افزایش احیاپذیری و پراکندگی ذرات نیکل پس از تلقیح به صورت هم‌زمان توسط کو و همکاران تایید شده است [۸]. گونه‌های نیکل با پراکندگی بالا و ذرات ریز برای واکنش RWGS مطلوب هستند در حالیکه ذرات درشت و کلوخه‌ای واکنش متاناسیون را پیش می‌برند.

نتیجه‌گیری

کاتالیست های نیکل آلومینا ارتقاداده شده با پتاسیم با توجه به خواص ساختاری و بازی خود عملکرد بسیار خوبی در واکنش معکوس انتقال آب گاز از خود نشان داد. کاتالیست 5Ni-2K بالاترین میزان تبدیل و انتخاب پذیری CO را ایجاد کرد.

منابع

[1] Wang W.; Wang S.; Ma X.; & Gong J., Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.* **2011** 40: 3703-3727.

[2] Jadhav S. G.; Vaidya P. D.; Bhanage B. M.; & Joshi J. B., Kinetics of reverse water-gas shift reaction over Pt/Al_2O_3 catalyst, *Can. J. Chem. Eng.* **2016** 94:101-106.

[3] Baran T.; Wojtyła S.; Dibenedetto A.; Aresta M.; &Macyk W., Zinc sulfide functionalized with ruthenium nanoparticles for photocatalytic reduction of CO_2, *Appl.Catal.s B: Environ.* **2015** 178: 170-176.

[4] Thommes M.; Kaneko K.; Neimark A.V.; Olivier J. P.; Rodriguez-ReinosoF.; Rouquerol J.; & Sing K. S., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, *Pure Appl. Chem.* **2015** 87: 1051-1069.

[5] Zhang L.; Wang X.; Chen C.; Zou X.; Shang X.; Ding W.; & Lu X., Investigation of mesoporous $NiAl_2O_4/MOx$ (M= La, Ce, Ca, Mg)–γ-Al_2O_3 nanocomposites for dry reforming of methane, *RSC Adv.* **2017** 7: 33143-33154.

[6] Li J.; Ren Y.; Yue B.; & He H., Ni/Al_2O_3 catalysts derived from spinel NiAl2O4 for low-temperature hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride, *Chin. J.Catal.* **2017** 38: 1166-1173.

[7] García-Diéguez M.; Herrera C.; Larrubia M. Á.; &Alemany L. J., CO_2-reforming of natural gas components over a highly stable and selective $NiMg/Al_2O_3$nanocatalyst, *Catal. Today* **2012** 197: 50-57.

[8] Koo K. Y.; Roh H. S.; Seo Y. T.; Seo D. J.; Yoon W. L.; & Park S. B., Coke study on MgO-promoted Ni/Al_2O_3 catalyst in combined H_2O and CO_2 reforming of methane for gas to liquid (GTL) process, *Appl. Catal.* **2008** 340: 183-190.

Effect of addition of K promoter by co-impregnation technique on catalytic activity of Ni alumina nanocatalysts in reverse water gas shift reaction

Atieh Ranjbar[a], Abdullah Irankhah[b]*, Seyed Foad Aghamiri[a]
[a] *Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan*

[b] *Hydrogen and Fuel Cell Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Kashan*

Abstract*:*

Nanocrystalline alumina was prepared by surfactant (CTAB) assisted precipitation technique and employed as support of Ni and Ni promoted catalysts in reverse water gas shift reaction (RWGS). The prepared alumina showed high specific surface area and mesoporous structure. Among the promoted Ni catalysts 5Ni-2K showed highest CO_2 conversion and CO selectivity at all temperatures. Addition of promoter by co-impregnation technique enhanced the dispersity of Ni species, as it was confirmed by TPR results. Addition of K also increased the CO_2 adsorption by its basic nature and increased the CO selectivity.

Keywords: Ni catalysts; Alumina; K; Reverse water gas shift reaction (RWGS)

*Corresponding author: Irankhah@kashanu.ac.ir

بررسی عملکرد نانوکاتالیست های نیکل بر پایه آلومینات منیزیم در واکنش معکوس انتقال-آب گاز

عطیه رنجبر[۱]، سید فواد آقامیری[۱*]، عبداله ایران خواه[۲]

۱- دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی ومهندسی، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشگاه کاشان، دانشکده فنی و مهندسی،گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه هیدروژن و پیل سوختی

چکیده

آلومینات منیزیم به روش رسوب‌گیری با ماده‌ی فعال سطحی تهیه و به عنوان پایه کاتالیست‌های نیکل در واکنش معکوس انتقال آب-گاز (RWGS) استفاده گردید. پایه ی تهیه شده سطح ویژه بالا ($151\ m^2.g^{-1}$) و ساختار مزو حفره از خود نشان دادند. استفاده از پایه با خاصیت بازی باعث جذب بیشتر CO_2 و افزایش انتخاب پذیری مونوکسیدکربن گردید. در میان کاتالیست‌های نیکل با بارگذاری‌های مختلف، کاتالیست ٪1.5 نیکل فعالیت بالا و انتخاب‌پذیری CO بالای ٪۹۰.۵ در کلیه دماها از خود نشان داد. کاتالیست ٪1.5 نیکل به سبب سطح ویژه بالا و پراکندگی بیشتر ذرات نیکل انتخاب‌پذیری بالاتری نسبت به مونوکسیدکربن از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: *کاتالیست‌های نیکل، آلومینات منیزیم، ساختار مزوحفره، واکنش معکوس انتقال آب-گاز (RWGS)*

مقدمه

منابع انرژی تجدیدپذیر مانند انرژی باد و نور خورشید در بسیاری از کشورها به طور گسترده‌ای به جای سوختهای فسیلی استفاده می‌شوند اما این قبیل انرژی‌ها با مشکلاتی مانند ذخیره سازی و دوره‌ای بودن مواجه هستند. از طرفی رشد مصرف انرژی، نیاز بشر به منابع سوختی را افزایش داده است، در حالیکه سوخت های فسیلی رو به نقصان هستند [۲-۱]. با توجه به موارد ذکر شده، بازیافت CO_2 به عنوان یک منبع کربن ارزان قیمت و مطمئن به وسیله واکنش‌های شیمیایی کاتالیستی و تبدیل آن به ترکیبات آلی پرکاربرد یکی از بهترین فرصت‌ها برای استفاده از این گاز می‌باشد. یکی از واکنش‌های امید بخش برای به چرخه آوری دی‌اکسیدکربن، واکنش معکوس انتقال آب-گاز (RWGS) است که مونوکسیدکربن و آب تولید می کند [۳]. مونوکسید کربن تولیدی از واکنش معکوس انتقال آب-گاز (واکنش ۱) برای تولید متاتول و هیدروکربن های سنگین تر استفاده می گردد.

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad \Delta H = +42.0\ kJ/mol \qquad (۱)$$

معکوس انتقال آب-گاز با واکنش‌های جانبی متاناسیون همراه است. یکی از روش‌های افزایش فعالیت و کاهش واکنش های جانبی متاناسیون، کنترل اندازه ذرات و افزایش پراکندگی جزء فعال کاتالیستی با سنتز در مقیاس نانومتری می‌باشد. به عبارتی دیگر استفاده از پایه های کاتالیستی با سطح ویژه بالا

* نویسنده مسئول: sfaghamiri@gmail.com

است که موجب پراکندگی بالاتر ذرات نیکل می گردد. روش دیگر استفاده از پایه‌ی بازی مانند آلومینات منیزیم و بررسی میزان تاثیر آن بر میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و انتخاب‌پذیری مونوکسیدکربن درکاتالیست های نیکل می باشد.

تصور می‌گردد که استفاده از پایه با خاصیت بازی جذب دی اکسید کربن را افزایش دهد و بدین ترتیب میزان تبدیل و انتخاب پذیری CO افزایش یابد.

بخش تجربی

سنتز آلومینات منیزیم به روش رسوب‌گیری همراه با ماده ی فعال سطحی CTAB صورت گرفت. در ابتدا ماده‌ی فعال سطحی را در آب حل می‌کنیم، سپس نیترات آلمینیوم و منیزیم به محلول اضافه می‌گردد. با اضافه کردن آمونیاک به محلول و رساندن pH به ۱۰ رسوب‌گیری صورت می‌گیرد. پس از پیرسازی و فیلتراسیون، رسوب بدست آمده به مدت یک روزدر دمای ۸۰ ^oC خشک وسپس در دمای ۷۰۰ ^oC به مدت ۴ ساعت کلسینه گردید.

ساخت کاتالیست به روش تلقیح انجام گردید. پایه آلومینات منیزیم ساخته شده با درصدهای وزنی متفاوت نیکل در دمای محیط تحت هم‌زدن مداوم تلقیح می‌گردد. بعد از پیرسازی نمونه به مدت 4h، نمونه‌ها در دمای ۸۰^oC تحت اتمسفر هوا به مدت 24h خشک و سپس در دمای ۶۰۰ ^oC (شیب حرارتی ۳$^oC/min$) به مدت ۴ ساعت تحت اتمسفر هوا کلسینه می‌شوند.

فعالیت کاتالیست ها با استفاده از ست آپ کاتاتست مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از بارگذاری کاتالیست و قبل از انجام واکنش، نمونه در دمای ۶۰۰^oC و به مدت ۲ ساعت تحت جریان هیدروژن با شدت جریان ۳۰ ml/min احیا می گردد. پس از احیا خوراک که شامل دی‌اکسیدکربن و هیدروژن است به نسبت ۱:۱ ترکیب و به داخل راکتور کوارتزی تزریق می‌گردد.

فعالیت و پایداری کاتالیست‌ها در محدوده دمایی ۴۰۰-۷۰۰^oC و با فواصل دمایی ۱۰۰^oC تعیین گردید و در هر دما سه اندازه‌گیری و با فواصل زمانی ثابت انجام شد.

میـزان تبـدیل دی‌اکسـیدکربن (X_{CO2}) و انتخـاب‌پـذیری مونوکسیدکربن (SCO) و متان (SCH_4) با استفاده از معادلات زیر محاسبه می‌گردند.

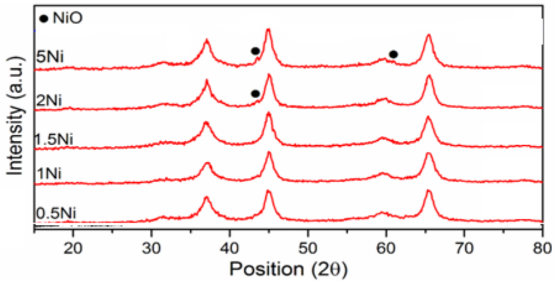
$$X_{CO_2} = ([CO_2]_{in} - [CO_2]_{out})/[CO_2]_{in} \times 100 \quad (۲)$$

$$S_{CO} = [CO]_{out}/([CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}) \times 100 \quad (۳)$$

$$S_{CH_4} = [CH_4]_{out}/([CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}) \times 100 \quad (۴)$$

نتایج و بحث

الگوی XRD کاتالیست‌های نیکل بر پایه منیزیم آلومینات در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که شکل نشان می‌دهد پیک‌های مشخصه مربوط به اکسید نیکل را نمی‌توان دید، زیرا میزان بارگذاری نیکل پایین است. هرچند در در بارگذاری‌های بالای دو درصد پیک‌های کوچکی در زاویه‌ی 2θ برابر ۴۳.۶ و ۶۲.۵ می‌توان مشاهده کرد که مربوط به گونه‌ی اکسید نیکل با ساختار مکعبی می‌باشد [۴].



شکل ۱- الگوی XRD کاتالیست‌های نیکل بر پایه ی آلومینات منیزیم، کلسینه شده در دمای ۶۰۰^oC.

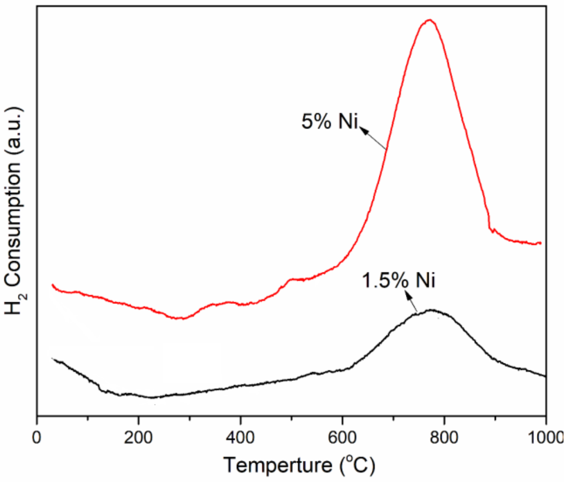
جدول ۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های نیکل بر پایه ی آلومینات منیزیم.

نمونه	مساحت BET ($m^2 g^{-1}$)	حجم کل حفرات ($cm^3 g^{-1}$)	اندازه متوسط حفرات (nm)
$MgAl_2O_4$	۱۵۱.۸۶	۰.۷۱۷۶	۱۸.۰۹
1.5Ni	۱۲۱.۷۷	۰.۵۲۹۶	۱۷.۳۹
5Ni	۱۰۴.۲۹	۰.۴۳۱۷	۱۶.۵۵

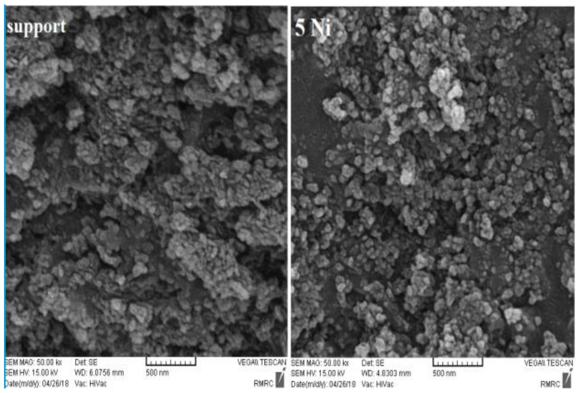
جدول(۱) خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. سطح ویژه کاتالیست‌ها با افزایش افزایش میزان بارگذاری نیکل کاهش می یابد. افزایش بارگذاری علاوه بر

کاهش سطح ویژه و موجب کاهش حجم کل حفرات و اندازه متوسط آن ها نیز می‌شود.

شکل (۳) پروفایل TPR کاتالیست ها را نشان می دهد. برای کاتالیست ۱.۵٪ نیکل بر پایه منیزیم آلومینات فقط یک پیک پهن با ماکزیمم دما در$792^{o}C$ مشاهده می‌شود. وجود این پیک بزرگ و ظاهر نشدن پیک‌های کوچک که در دمای $350\ ^{o}C$ و $480\ ^{o}C$ برای نمونه ۵٪ نیکل ظاهر گشته است نشاگر پراکندگی بالا و عدم کلوخه شدن ذرات نیکل در این کاتالیست می باشد [۵ و ۶]. با افزایش بارگذاری از ۱.۵٪ به ۵٪ نیکل احیاپذیری افزایش می‌یابد و دمای ماکزیمم پیک بزرگ اصلی از $792^{o}C$ به $773\ ^{o}C$کاهش پیدا می کند.



شکل ۳- پروفایل های TPR کاتالیست‌های نیکل بر پایه آلومینات منیزیم، تهیه شده به روش تلقیح در دمای کلسیناسیون $600\ ^{o}C$.



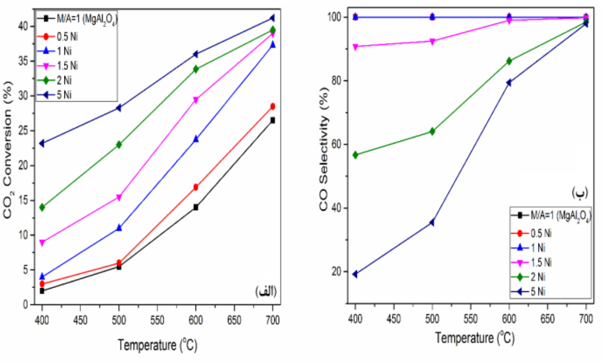
شکل ٤- آنالیز SEM پایه‌ی آلومینات منیزیم کلسینه شده در دمای $700\ ^{o}C$ و کاتالیست۵٪ نیکل بر پایه آلومینات منیزیم کلسینه شده در^{o}C ۶۰۰ .

عکس‌های SEM کاتالیست‌های تهیه شده بر پایه ی آلومینات منیزیم شکل (۴) نشان داده شده است. کاتالیست‌های تهیه شده دارای شکل مشخصی نیستند ولی توزیع اندازه ذرات یکنواختی دارند.

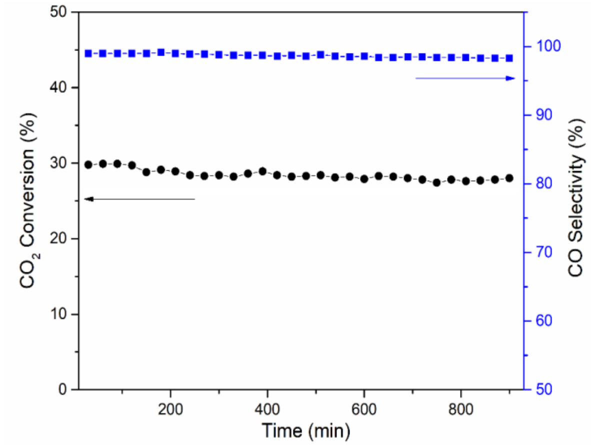
میزان تبدیل CO_2 و انتخاب‌پذیری CO کاتالیست‌های نیکل با بارگذاری‌های مختلف بر پایه‌ی آلومینات منیزیم در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. افزایش بارگذاری نیکل میزان تبدیل CO_2را در دماهای پایین به شدت افزایش می‌دهد. کاتالیست ۵٪ نیکل بالاترین فعالیت کاتالیستی و کم‌ترین میزان انتخاب‌پذیری CO را در کلیه دماها از خود نشان می‌دهد. کاتالیست ۱.۵٪ نیکل فعالیت خوب با انتخاب‌پذیری CO بالای ۹۰٪ از خود نشان می‌دهد. با افزایش بارگذاری نیکل بیش از ۱.۵٪ انتخاب‌پذیری CO به شدت کاهش می‌یابد. با افزایش میزان بارگذاری از ۱.۵٪ به ۲٪ و ۵٪، انتخاب‌پذیری CO به ترتیب از ۹۱٪ به ۵۸٪ و ۱۹ کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر افزایش بارگذاری نیکل بیش از ۱.۵٪ موجب کاهش پراکندگی و کلوخه شدن ذرات نیکل می‌شود که متعاقبا واکنش متاناسیون CO_2 را شدت می‌بخشد. واکنش متاناسیون CO مسیر متوالی را طی می‌کند، یعنی ابتدا CO_2 به CO تبدیل می شود و در پی آن طی واکنش هیدروژناسیون مجدد به متان تبدیل می‌گردد [۷ و ۸]. به همین دلیل مرحله‌ی جدایش CO از سطح سایت‌های فعال کاتالیست مرحله‌ی بسیار مهمی است، اگر CO به سطح سایت‌ها بچسبد متاناسیون CO رخ می‌دهد. افزایش بارگذاری بیشتر از ۱.۵٪ نیکل باعث کاهش برهم‌کنش و پراکندگی ذرات نیکل می‌شود. بر هم‌کنش قوی گونه‌های نیکل در کاتالیست ۱.۵٪ به وسیله‌ی آنالیز TPR تایید گردیده است.

پایداری بلند مدت کاتالیست ۱.۵٪ نیکل بر پایه $MgAl_2O_4$ به مدت ۱۵ ساعت در دمای $600^{o}C$ بررسی شد، شکل (۶). کاتالیست در طول ۱۵ ساعت پایداری، افت قابل ملاحظه‌ای در

میزان تبدیل CO_2 از خود نشان نداد. انتخاب‌پذیری CO نیز در طول ۱۵ ساعت بالای ٪۹۶.۵ پایدار باقی ماند.



شکل ٥- (الف) میزان تبدیل CO_2 و (ب) انتخاب‌پذیری COکاتالیست‌ها با بارگذاری‌های مختلف نیکل بر پایه ($MgAl_2O_4$) در دماهای مختلف؛M/A=۱، H_2/CO_2=۱، ml/(g_{cat} GHSV=۲/٤×۱۰٤.h)



شکل ٦- پایداری بلند مدت $1.5Ni/MgAl_2O_4$ در دمای ٦۰۰°C، H_2/CO_2=۱، GHSV=۲/٤×۱۰٤ ml/(g_{cat} .h).

نتیجه‌گیری

کاتالیست های نیکل بر پایه آلومینات منیزیم عملکرد بسیار خوبی در واکنش معکوس انتقال آب گاز از خود نشان دادند. ساختار مزوحفره کاتالیست ها و خاصیت بازی پایه کاتالیست موجب فعالیت بالای این کاتالیست ها شده است. کاتالیست ٪1.5 میزان تبدیل بالای ٪۳۰ و انتخاب پذیری های بالای ٪۹۶.۵ را ازخود نشان داد.

منابع

[1] De Falco M.; Giansante S.; Iaquaniello G.; Barbato L., Methanol Production from CO_2 Via Reverse-Water–Gas-Shift Reaction. In *CO_2: A Valuable Source of Carbon* Springer, London. **2013** 171-186

[2] Ginés M.J.L.; Marchi A. J.; Apesteguia C.R.; Kinetic study of the reverse water-gas shift reaction over $CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* **1997,** 154(1-2): 155-171.

[3] Chen C.S.; Cheng W.H.; Lin S.S., Mechanism of CO formation in reverse water–gas shift reaction over Cu/Al_2O_3 catalyst, *Catal. Lett.* **2000** 68(1-2): 45-48.

[4] Arena F.; Frusteri F.; Parmaliana A.; Plyasova L.; Shmakov A.N., Effect of calcination on the structure of Ni/MgO catalyst: An X-ray diffraction study, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.***1996** 92(3): 469-471.

[5] Koo K.Y.; Roh H.S.; Seo Y.T.; Seo D.J.; Yoon W.L.; Park S.B., Coke study on MgO-promoted Ni/Al_2O_3 catalyst in combined H_2O and CO_2 reforming of methane for gas to liquid (GTL) process, *Appl. Catal.s A: Gen.* **2008** 340(2): 183-190.

[6] Choi S.; Sang B.I.; Hong J.; Yoon K.J.; Son J. W.; Lee J.H.; Kim H., Catalytic behavior of metal catalysts in high-temperature RWGS reaction: In-situ FT-IR experiments and first-principles calculations, *Sci. rep.* **2017** 7: 41207.

[7] Wu H.C.; Chang Y.C.; Wu J.H.; Lin J.H.; Lin I.K.; Chen C.S., Methanation of CO_2 and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO_2 catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.* **2015** 5(8): 4154-4163.

[8] Lu B.; Kawamoto K., Direct synthesis of highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for producer gas conversion, *RSC Adv.* **2012** 2(17): 6800-6805.

Catalytic study of Ni nanocatalysts supported on magnesium aluminate in reverse water gas shift reaction

Atieh Ranjbar[a], Seyed Foad Aghamiri[a]*, Abdullah Irankhah[b]
[a] *Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan*

[b] *Hydrogen and Fuel Cell Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Kashan*

Abstract*:*

Nanocrystalline magnesium aluminate was prepared by surfactant (CTAB) assisted precipitation technique and employed as support of Ni catalysts in reverse water gas shift reaction (RWGS). The prepared magnesium aluminate support showed high specific surface area of 151 $m^2.g^{-1}$ and mesoporous structure. Using magnesium aluminate as catalyst support increased the CO_2 adsorption and CO selectivity by its basic nature. Among the different Ni loadings 1.5% Ni showed high CO_2 conversion and CO selectivity higher than 90.5% at all temperatures. The high catalytic activity and CO selectivity of 1.5% Ni was due to high specific surface area and dispersity of Ni particles.

Keywords: Ni nanocatalysts; Magnesium Aluminate; mesoporous; Reverse water gas shift reaction (RWGS)

*Corresponding author: sfaghamiri@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

ساخت غشاهای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO و استفاده از آنها در جداسازی Cl-VOCs از آب با استفاده از فرآیند تراوش

شفق مختارزاده*[۱]، یعقوب منصورپناه[۱]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی غشا، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

چکیده

نانوکامپوزیتهایی بر پایه ی پلی آکریلونیتریل (PAN) ، گرافن اکسید (GO) و پلی آمید شاخه دار BPA (Branched polyamide) سنتز شده با استفاده از پیش پلیمرهای پلی اتیلن ایمین و ۴،۴'-هگزافلوروایزوپروپیلدن بیس بنزوئیک اسید ساخته شد. سپس غشاهای کامپوزیت BPA/PAN و نانوکامپوزیت های BPA/PAN/GO-2 و BPA/PAN/GO-5 با استفاده از روش solution-casting تهیه گردیدند. مشخصات این غشاها به وسیله ی دستگاههای FT-IR, TGA, SEM تعیین شدند.سپس غشاهای به دست آمده برای حذف انتخابی ترکیبات آلی کلرینه فرار (Cl-VOCs) شامل پنتا کلرو اتان، ۱،۱،۱،۲- تتراکلرو اتان ، تری کلرو اتیلن و ۱،۲- دی کلرو اتیلن از آب با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری (pervaporation) مورد مطالعه قرار گرفتند. اثرات ترکیب خوراک،غلظت گرافن اکسید وانواع خوراک بر عملکرد فرآیند تراوش تبخیری مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که غشاهای نانوکامپوزیت به دلیل داشتن نانوفیلر گرافن اکسید و خاصیت آبدوستی بالا، انتخاب پذیری زیادی نسبت به آب دارند و در نتیجه فرآیند جداسازی بهتر انجام می شود. همچنین مشخص شد که بالاترین میزان فلاکس (g/m^2h ۲۰۳) مربوط به غشای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO-5 حاوی ۵ wt% گرافن اکسید است.

واژه های کلیدی: *پلی آمید شاخه دار، ترکیبات آلی کلرینه فرار (Cl-VOCs)، غشاهای نانوکامپوزیت، فرآیند تراوش تبخیری*

مقدمه

(Cl-VOCs) دسته ای از آلاینده ها هستند که در سالهای اخیر به طور گسترده ای در محیط زیست شناسایی شده اند. این ترکیبات سرطان زا بوده و تهدیدی جدی برای موجودات زنده می باشند بنابراین حذف آنها از فاضلاب های صنعتی بسیار ضروری است [۱]. فرآیند تراوش تبخیری (pervaporation) یک تکنولوژی غشایی عالی برای جداسازی مخلوط های مایع است که به دلیل جداسازی بهتر، مصرف انرژی پایین و هزینه ی کم در مقایسه با تکنیک های دیگر بهترین روش می باشد. مکانیزم جداسازی در این تکنولوژی بر اساس تفاوت در ویژگی های انتشار و نفوذ اجزاء جداشونده است. کارایی فرآیند تراوش تبخیری اساسا به ویژگی پلیمرهای به کار رفته در ساخت غشا بستگی دارد، بنابراین ساخت غشاهایی با عملکرد تراوش تبخیری بالا بسیار مهم است [۲]. پلی آمید ها با داشتن ویژگی هایی مانند خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی بالا می توانند

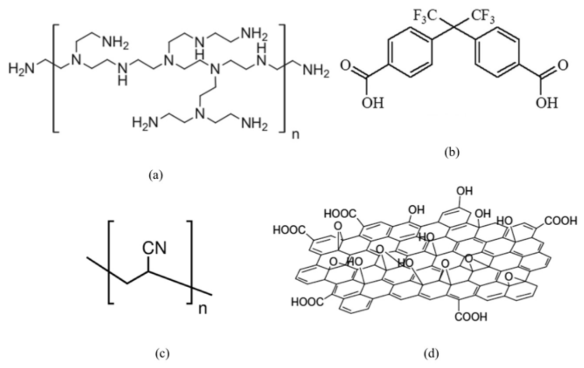
* نویسنده مسئول : shafagh.mo2930@gmail.com

در فرآیند تراوش تبخیری مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین ساخت پلی آمید های جدید با کارایی جداسازی بالا حائز اهمیت است [۳]. از طرف دیگر پلی آکریلونیتریل (PAN) یک پلیمر ترموپلاستیک نیمه کریستالی است که به علت دارا بودن خاصیت آب دوستی جذب بالایی به آب نشان می دهد[۴]. ترکیب کردن دو پلیمر پلی آمید و پلی آکریلونیتریل می تواند برای جداسازی مفید باشد، همچنین ترکیب کردن نانوفیلرها با پلیمرها می تواند مزایای زیادی داشته باشد [۵]. در میان نانو فیلرهای مختلف گرافن اکسید (GO) یک ماده آب دوست با گستره ای از گروههای عاملی اکسیژن فعال مانند گروههای کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسید است که این گروههای عاملی واکنش بین ماتریکس پلیمر و ترکیبات آلی کلورینه فرار را بهبود می بخشند و باعث تسهیل فرآیند جداسازی می شوند [۶].

بخش تجربی

مواد: پلی اتیلن ایمین شاخه دار با جرم مولکولی g/mol ۲۵۰۰۰، ۴،۴'-هگزافلورو ایزوپروپیلیدن بیس بنزوئیک اسید، پلی آکریلونیتریل با جرم مولکولی g/mol ۵۲۰۰۰، گرافن اکسید از شرکت Sigma-Alderich (آمریکا) خریداری شدند. N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)، N,N- دی متیل استآمید، تری فنیل فسفیت (TPP)، کلسیم کلرید ($CaCl_2$) و پیریدین از شرکت Merck (آلمان) فراهم شدند. ساختار شیمیایی مواد به کار برده شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

دستگاهها: FT-IR, TGA, SEM, GPC



شکل ۱- ساختار شیمیایی (a) پلی اتیلن ایمین شاخه دار (b) ٤،٤'- هگزا فلورو ایزوپروپیلیدن بیس بنزوئیک اسید (c) پلی آکریلونیتریل (d) گرافن اکسید

ساخت پلی آمید شاخه دار

مخلوطی از پلی اتیلن ایمین شاخه دار (۱/۹۸g،۲/۵ mmol)، ۴،۴'-هگزا فلورو ایزوپروپیلیدن بیس بنزوئیک اسید (۲/۵ mmol، ۳/۸g)، کلسیم کلرید (۱/۴g) ، تری فنیل فسفیت(۱/۸ ml)، پیریدین(۲/۱ ml) و N-متیل-۲-پیرولیدینون(۸ ml) در دمای ۱۲۰°C به مدت ۴ ساعت و در حضور گاز نیتروژن همزده شد سپس مخلوط حاصل از واکنش که مایعی ویسکوز بود به آهستگی به داخل ۳۰۰ml متانول ریخته شد و رسوبی فیبر مانند به دست آمد، رسوب ها جمع آوری و سپس با استفاده از متانول و آب گرم ۳ بار به طور متوالی شستشو داده شد. رسوب های حاصل روی یک کاغذ صافی جمع آوری و سپس در آون خلأ در دمای ۱۱۰°C به مدت یک شبانه روز خشک گردید [۷].

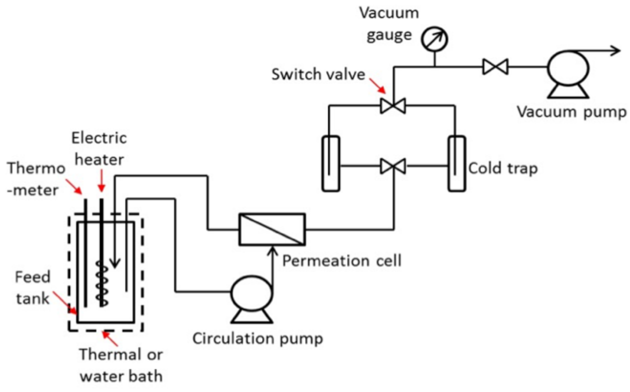
تهیه ی غشاهای نانوکامپوزیت

غشاهای نانوکامپوزیت با استفاده از روش solution-casting تهیه شدند. ابتدا پلیمرهای ترکیبی BPA/PAN از طریق حل کردن BPA۱۲wt% و PAN ۴wt% در N,N –دی متیل استآمید با نسبت (BPA:PAN) ۳/۱ تهیه گردیدند. مخلوطها به مدت ۹ ساعت همزده شد و به مدت ۴ ساعت در اولتراسونیک نگه داشته شدند. سپس مقدار مشخصی از گرافن اکسید(۲و۵wt%) به NMP افزوده و به مدت ۱۲ ساعت در °C ۶۰ سونیک شد تا توزیع GO در ماتریکس پلیمر یکنواخت شود سپس محلول GO با محلول پلیمر BPA/PAN تحت دمای °C ۷۰ به مدت ۲۴ ساعت با همزدن مخلوط و حدود ۴۵ دقیقه سونیک شد تا GO در ماتریکس پلیمر بهتر توزیع شود. محلول های تهیه شده به داخل یک بشقاب شیشه ای تمیز ریخته شدند و

در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردیدند. برای خشک شدن بهتر،غشاها در یک آون خلأ در دمای ۵۰°C به مدت ۳ روز قرار داده شدند. بعد از خشک شدن کامل، غشا با دقت از ظرف شیشه ای جدا شد.

اندازه گیری فرآیند تراوش تبخیری

تراوش تبخیری مخلوط های آب/پنتاکلورواتان، آب/۱،۱،۲،۲-تتراکلورواتان،آب/تریکلورواتیلن،آب/۱،۲-دی کلورواتیلن با استفاده از یک دستگاه استاندارد فرآیند تراوش تبخیری نشان داده شده در شکل ۲ در دمای ۳۰°C و فشارmmHg ۶ انجام شد. مقدار فلاکس ترکیبات آلی کلورینه فرار در ترکیب خوراک در غلظت های wt% ۰/۰۱ تا ۰/۱ اندازه گیری شد.



شکل 2- دستگاه استاندارد فرآیند تراوش تبخیری

نتایج و بحث

ویژگی های پلی آمید شاخه دار ساخته شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

پلی آمید	راندمان تولید (٪)	η_{inh} (dl/g)	M_n (Da)	PDI	P_n
BPA	۹۹	۰/۸۹	۲۸/۲	۱/۳۲	٦٤

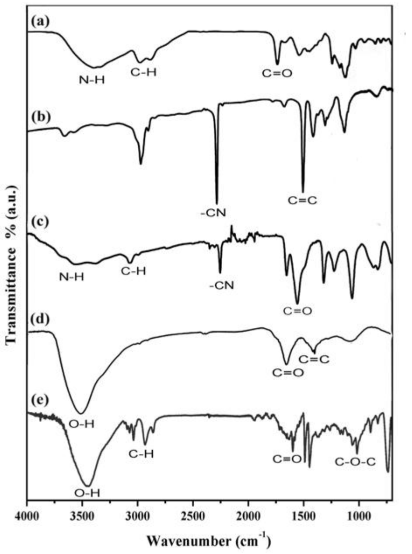
جدول 1- ویژگی های پلی آمید ساخته شده

ویژگی های فیزیکی غشاهای نانوکامپوزیت حاصل در جدول ۲ نشان داده شده اند.

جدول 2- ویژگی های غشای پر نشده BPA/PAN، غشاهای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO-2 و BPA/PAN/GO-5

Membrane designation	GO (Wt%)	Contacts angle (degree)	Thickness (µm)	Tensile strength (MPa)
BPA/PAN	0	74	50	29.2
BPA/PAN/GO-2	2	70	50	35.8
BPA/PAN/GO-5	5	65	50	40.7

ساختار BPA ، غشای پر نشده BPA/PAN و غشای نانوکامپوزیتBPA/PAN/GO-5 با استفاده از طیف FT-IR نشان داده شده در شکل ۳ تأیید شد. برای مقایسه طیف FT-IR PAN و GO نیز آورده شده است.

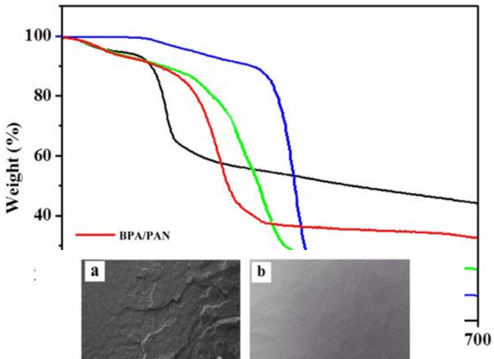


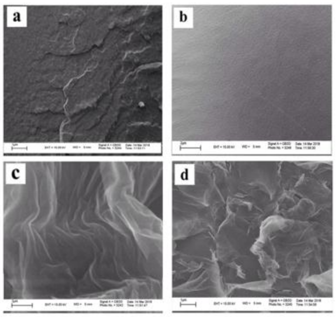
شکل 3- طیف (a) BPA (b) PAN (c) غشای پر نشده BPA/PAN (d) GO (e) غشای نانوکامپوزیتBPA/PAN/GO-5

پایداری حرارتی غشاهای ساخته شده با استفاده از TGAاندازه گیری شد و در شکل ۴ نشان داده شده است.

معلوم شد که افزایش نانو فیلر گرافن اکسید می تواند پایداری حرارتی پلیمر ترکیبی را بهبود ببخشد و در نتیجه می توان از غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده حتی در دماهای بالا برای آزمایش های فرآیند تراوش تبخیری استفاده نمود.

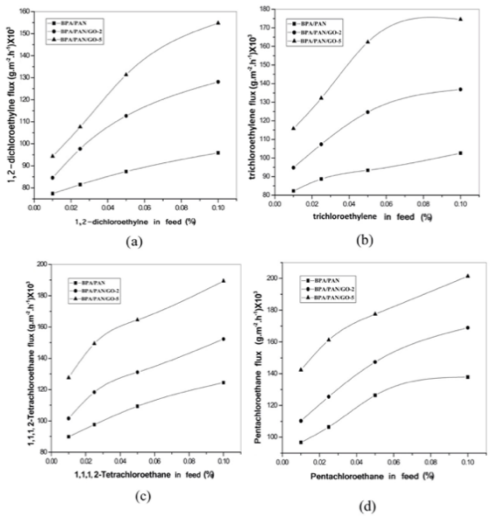
شکل 4 - ترموگرام TGA از غشای پر نشده BPA/PAN , GO غشای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO-2 و BPA/PAN/GO-5,





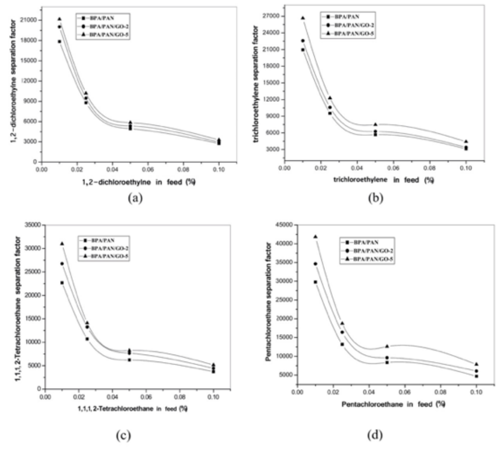
تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح خارجی BPA ، غشای پر نشده BPA/PAN ، غشای نانوکامپوزیتBPA/PAN/GO-2 و غشای نانوکامپوزیتBPA/PAN/GO-5 در شکل ۵ نشان داده شده اند.

شکل 5- تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی (a) BPA (b) غشای پر نشده BPA/PAN (c) غشای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO-2 و (d) غشای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO-5



اثرات ترکیب خوراک، مقدار نانوفیلر گرافن اکسید و انواع مختلف خوراک در عملکرد فرآیند تراوش تبخیری مورد مطالعه قرار گرفتند.

شکل 6- فلاکس فرآیند تراوش تبخیری به عنوان عملکردی از غلظت آنها در خوراک برای غشای پر نشده BPA/PAN , غشای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO-2 و BPA/PAN/GO-5 در ۳۰ °C (a) ۱،۲ -دی کلرو اتیلن (b) تری کلرو اتیلن (c) ۱،۱،۱،۲-تتراکلرواتان و (d) پنتاکلرواتان



شکل 7- فاکتور جداسازی فرآیند تراوش تبخیری به عنوان عملکردی از غلظت آنها در خوراک برای غشای پر نشده BPA/PAN , غشای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO-2 و BPA/PAN/GO-5 در ۳۰ °C (a) ۱،۲ -دی کلرو اتیلن (b) تری کلرو اتیلن (c) ۱،۱،۱،۲-تتراکلرواتان و (d) پنتاکلرواتان

شکل ۶ مقادیر فلاکس و شکل ۷ مقادیر فاکتور جداسازی ترکیبات آلی کلورینه فرار را به عنوان عملکردی از غلظت آنهادر خوراک برای غشای BPA و غشاهای نانوکامپوزیت BPA/PAN/GO نشان می دهد. با استفاده از این نمودارها می توان دریافت که مقدار فلاکس هر ۳ غشای استفاده شده در جداسازی ترکیبات کلورینه فرار در دمای ۳۰ °C با افزایش غلظت از wt% ۰/۰۱-۰/۱ افزایش می یابد. از این نمودارها معلوم می شود که با افزایش غلظت نانوفیلر از wt% ۵-۲ میزان فلاکس افزایش می یابد همچنین در بین ۴ ترکیب آلی کلورینه فرار جداسازی مخلوط

آب/پنتاکلورواتان به دلیل بزرگتر بودن‌اندازه مولکولی راحت تر از ۳ مخلوط دیگر انجام می شود.

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیتهایی بر پایه ی پلی آکریلونیتریل (PAN) ، گرافن اکسید (GO) و پلی آمید شاخه دار (Branched polyamide) BPA سنتز شده با استفاده از پیش پلیمرهای پلی اتیلن ایمین و ۴،۴'-هگزافلوروایزوپروپیلدن بیس بنزوئیک اسید ساخته شد. سپس غشاهای کامپوزیت BPA/PAN و نانوکامپوزیت های BPA/PAN/GO-2 و BPA/PAN/GO-5 با استفاده از روش solution-casting تهیه گردیدند و برای حذف انتخابی ترکیبات آلی کلرینه فرار (Cl-VOCs) شامل پنتا کلرو اتان، ۱،۱،۱،۲- تتراکلرو اتان ، تری کلرو اتیلن و ۱،۲- دی کلرو اتیلن از آب با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری (pervaporation) مورد مطالعه قرار گرفتند. اثرات ترکیب خوراک،غلظت گرافن اکسید وانواع خوراک بر عملکرد فرآیند تراوش تبخیری مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که غشاهای نانوکامپوزیت به دلیل داشتن نانوفیلر گرافن اکسید و خاصیت آبدوستی بالا، انتخاب پذیری زیادی نسبت به آب دارند و در نتیجه فرآیند جداسازی بهتر انجام می شود.

منابع

[1]. T. Uragami, H. Yamada, T. Miyata, Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly (alkylmethacrylate) and poly (dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology, J. Membr. Sci. **2001**, 187: 255-263.

[2]. Smitha, B.; Suhanya, D.; Sridhar, S.; Ramakrishna, M. Separation of organic–organic mixtures by pervaporation- A review. J. Membr. Sci. **2004**, 241: 1-10

[3]. A. El-Gendi, H. Abdallah, pervaporation of methanol/methylacetate mixture using polyamide-6 membranes, DESALIN WATER TREAT. **2013**, 51: 7807-7816.

[4]. Park, C. H., Nam, S. Y. & Lee, Y. M. Pervaporation separation of an aqueous organic mixture through a poly (acrylonitrile-co-vinyl phosphonic acid) membrane, J. Appl. Polym. Sci. **1999**, 74: 83-91.

[5]. Magalad, V. T.; Gokavi, G. S. Aminabhavi, T. M. Pervaporation separation of water-ethanol mixtures using organic-inorganic nanocomposite membranes. J. Phys. Chem. **2011**, 115: 14731-14739.

[6] Suhas, D. P.; Aminabhavi, T. M.; Jeong, H. M . Graphene-loaded sodium alginate nanocomposite membranes with enhanced isopropanol dehydration performance via pervaporation technique. RSC Adv. **2013**, 3: 17120-17128.

[7]. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F. J, synthesis of aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts, J. Polym. Sci. B. **1975**, 13: 13-21.

Synthesis and characterization of novel branched polyamide/poly (acrylonitrile)/graphene oxide nanocomposite membranes for the separation of chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) from water via pervaporation

Sh. Mokhtarzadeh[a*], Y. Mansourpanah[a]

[a] *(Department of Chemistry, Lorestan University, 68137-17133 Khorramabad, Iran)*

Abstract*:*

In the present study, novel branched polyamide (BPA) was synthesized by direct polycondensation using branched polyethyleneimine (PEI) and hexafluoroisopropylidene bis benzoic acid as monomers. The newly developed branched polyamide was blended with poly (acrylonitrile) (PAN) at ratio of 3:1 (BPA/PAN), then BPA/PAN/GO nanocomposite membranes were prepared by addition of different concentrations (2 and 5 wt%) of graphene oxide (GO) into BPA-PAN polymer matrix on the basis of solution-casting method. The prepared membranes were systematically characterized using FT-IR, TGA, SEM, GPC, contact angle and mechanical strength and used for the selective removal of chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) such as pentachloroethane, 1,1,1,2-tetrachloroethane, trichloroethylene and 1,2-dichloroethylene from water through pervaporation process. The effects of feed composition, GO content and various feed types on pervaporation performance were investigated in detail. The highest permeation rate (203 $g/m^2.h$) was observed for the BPA/PAN/GO-5 nanocomposite membrane containing 5 wt % GO for separating pentachloroethane/water mixtures at 30 °C for 0.1 wt % pentachloroethane in the feed.

Keywords: Branched polyamide; Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs); Nanocomposite membranes; Pervaporation process

*Corresponding author: shafagh.mo2930@gmail.com

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

ساخت غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT و استفاده از آنها در جداسازی فنل و کلروفنلهااز آب با استفاده از فرآیند تراوش

شفق مختارزاده*[1]، یعقوب منصورپناه[1]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی غشا، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

چکیده

نانوکامپوزیتهایی بر پایه ی کیتوسان (CS) ، پلی استایرن (PS) و مقادیر مختلفی از نانو ماده ی مونت موریلونیت (MMT) ساخته شد. سپس غشاهای کامپوزیت CS/PS، نانوکامپوزیت های CS/PS/MMT-5، CS/PS/MMT-10 و CS/PS/MMT-15 با استفاده از روش solution-casting تهیه گردیدند. مشخصات این غشاها به وسیله ی دستگاههای FT-IR, TGA, SEM, XRD تعیین شدند.سپس غشاهای به دست آمده برای حذف انتخابی فنل، پاراکلروفنل و ۱،۲-دی کلروفنل از آب با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری (pervaporation) مورد استفاده قرار گرفتند. اثرات ترکیب خوراک،غلظت مونت موریلونیت وانواع خوراک بر عملکرد فرآیند تراوش تبخیری مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار فلاکس هر ۴ غشای استفاده شده در جداسازی فنل و کلروفنل ها از آب در دمای ۳۰ °C با افزایش غلظت آنها از wt% ۰/۱ تا ۰/۴افزایش می یابد. همچنین معلوم شد که با افزایش غلظت نانوفیلر از wt% ۱۵-۵ میزان فلاکس افزایش می یابد و در بین ۳ مخلوط، جداسازی مخلوط آب/پنتاکلروواتان به دلیل بزرگتر بودن*اندازه مولکولی راحت تر از ۳ مخلوط دیگر انجام شد. همچنین مشخص شد که بالاترین میزان فلاکس (g/m^2h ۱۴/۲) مربوط به غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15 حاوی wt% ۱۵ نانوفیلر مونت موریلونیت است.*

واژه های کلیدی: *کیتوسان، فنل و کلروفنل ها،مونت موریلونیت، غشاهای نانوکامپوزیت، فرآیند تراوش تبخیری*

مقدمه

فنل و کلروفنل ها شامل پاراکلروفنل و ۱،۲-دی کلروفنل دسته ای از آلاینده ها هستند که در سالهای اخیر به طور گسترده ای در محیط زیست شناسایی شده اند. این ترکیبات حتی در غلظت های کم نیز خطرناک بوده و تهدیدی جدی برای موجودات زنده می باشند بنابراین حذف آنها از فاضلاب های صنعتی بسیار ضروری است [۱]. فرآیند تراوش تبخیری (pervaporation) یک تکنولوژی غشایی عالی برای جداسازی مخلوط های مایع است که به دلیل جداسازی بهتر، مصرف انرژی پایین و هزینه ی کم در مقایسه با تکنیک های دیگر بهترین روش می باشد. مکانیزم جداسازی در این تکنولوژی بر اساس تفاوت در ویژگی های انتشار و نفوذ اجزاء جداشونده است. کارایی فرآیند تراوش تبخیری اساسا به ویژگی پلیمرهای به کار رفته در ساخت غشا بستگی دارد، بنابراین ساخت غشاهایی با عملکرد تراوش تبخیری بالا بسیار مهم است [۳،۲]. غشاهایی که از پلی

* نویسنده مسئول : shafagh.mo2930@gmail.com

ساکاریدها ساخته می شوند اخیرا توجه دانشمندان را به خود جلب کرده اند، در بین پلی ساکاریدها کیتوسان یک پلیمر زیست سازگار و غیر سمی بوده همچنین خواص ضد باکتریایی بالایی دارد و به دلیل آبدوست بودن در ساخت غشا مورد استفاده قرار می گیرد[۴]. از طرف دیگر پلی استایرن (PS) یک پلیمر ترموپلاستیک آروماتیک است و غشاهای ساخته شده از آن نفوذپذیری بالایی نسبت به ترکیبات آروماتیک در مقایسه با همولوگهای آلیفاتیکشان نشان می دهند[۵]. ترکیب کردن دو پلیمر کیتوسان و پلی استایرن می تواند برای جداسازی مفید باشد، همچنین ترکیب کردن نانوفیلرها با پلیمرها می تواند مزایای زیادی داشته باشد [۶]. در میان نانو فیلرهای مختلف مونت موریلونیت (MMT) یک نانوفیلر معدنی متعلق به خانواده ی سیلیکات ها می باشد که از دو ورقه ی تتراهدرال سیلیکا و یک ورقه ی اکتاهدرال آلومینیوم یا منیزیم تشکیل شده است. این ماده خاصیت جذب بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی خوبی دارد که این خواص واکنش بین ماتریکس پلیمر غشا و ترکیبات فنل و کلروفنل ها را بهبود می بخشند و باعث تسهیل فرآیند جداسازی می شوند [۷].

بخش تجربی

مواد: کیتوسان با جرم مولکولی g/mol ۳۰۰۰۰، پلی استایرن با جرم مولکولی g/mol ۴۰۰۰۰، مونت موریلونیت، N,N- دی متیل فرمآمید (DMF)، استیک اسید. مشخصات نانو فیلر MMT در جدول ۱ آورده شده است.

جدول 1- ویژگی نانوفیلر مونت موریلونیت

Filler	Montmorillonite
Filler concentration	120 meq/100 g clay
Particle size of clay	91-96 nm
Density	1.68 g/cm³
Basal spacing	d_{00} is 2.19 nm

دستگاهها: FT-IR, TGA, XRD, SEM

تهیه ی غشای پر نشده CS/PS و غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT

غشای پر نشده CS/PS و غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT با استفاده از روش solution-casting تهیه شدند. ابتدا پلیمرهای ترکیبی CS/PS از طریق حل کردن 12wt% CS در محلول آبی استیک اسید (۲درصد حجمی) و PS 4wt% در DMF با نسبت (CS:PS) ۳/۱ تهیه گردیدند. مخلوطها به مدت ۹ ساعت همزده شد و به مدت ۴ ساعت در اولتراسونیک نگه داشته شدند. سپس مقدار مشخصی از گرافن اکسید(wt% ۱۵ و۵،۱۰) به محلول پلیمر ترکیبی CS/PS اضافه شد و تحت دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ ساعت همزده و حدود ۲ ساعت سونیک شد تا کریستال های تجمع یافته ی MMT شکسته شده و در ماتریکس پلیمر بهتر توزیع شود. محلول های تهیه شده به داخل یک بشقاب شیشه ای تمیز ریخته شدند و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک گردیدند. برای خشک شدن بهتر،غشاها در یک آون خلأ در دمای ۵۰°C به مدت ۳ روز قرار داده شدند. بعد از خشک شدن کامل، غشا با دقت از ظرف شیشه ای جدا شدند. مشخصات غشاهای ساخته شده در جدول ۲ نشان داده شده اند.

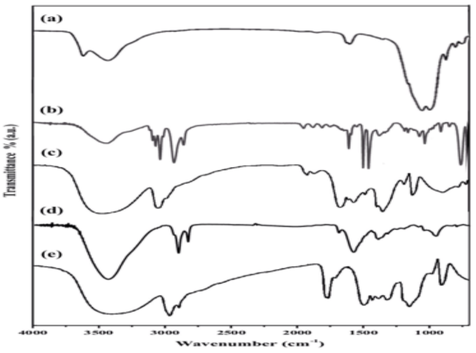
جدول 2- مشخصات غشا های ساخته شده

Membrane designation	MMT (Wt%)	Contacts angle (degree)	Thickness (µm)	Tensile strength (MPa)
CS/PS	0	74	30	8.97
CS/PS/MMT-5	5	70	30	12.85
CS/PS/MMT-10	10	65	30	19.67
CS/PS/MMT-15	15	61	30	25.08

اندازه گیری فرآیند تراوش تبخیری

تراوش تبخیری مخلوط های آب/فنول ، آب/پاراکلوروفنول و آب/۲،۴-دی کلوروفنول با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT در یک دستگاه استاندارد فرآیند تراوش تبخیری نشان داده شده در شکل ۱ در دمای ۳۰°C و فشار۶ mmHg انجام شد. مقادیر فلاکس فنول و کلروفنول ها در ترکیب خوراک در غلظت های wt% ۰/۱ تا ۰/۴ اندازه گیری شدند.

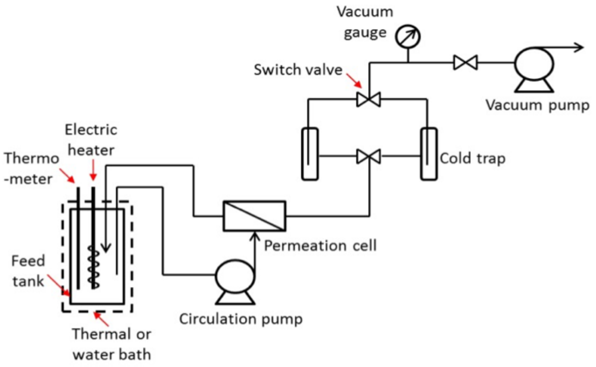
شکل 1- دستگاه استاندارد فرآیند تراوش تبخیری



نتایج و بحث

ساختار غشای پر نشده CS/PS و غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15 با استفاده از طیف FT-IR نشان داده شده در شکل ۲ تأیید شد. برای مقایسه طیف FT-IR کیتوسان، پلی استایرن و مونت موریلونیت نیز آورده شده است.

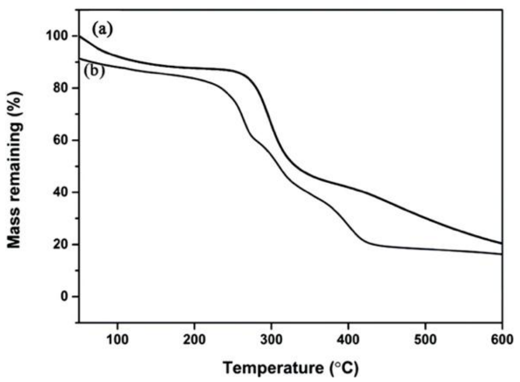
شکل 2- طیف FT-IR (a) MMT (b) CS (c) PS (d) غشای پر نشده



CS/PS (e) غشای نانوکامپوزیتCS/PS/MMT-15

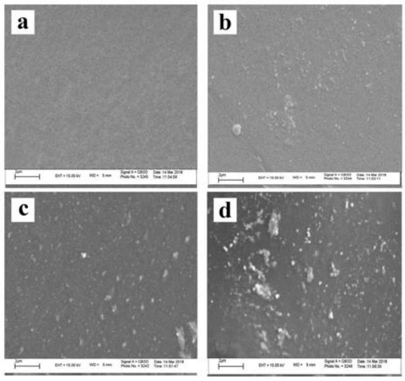
پایداری حرارتی غشای پر نشده CS/PS و غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15 با استفاده از TGAاندازه گیری شد ودر شکل ۳ نشان داده شده است. معلوم شد که افزایش نانو فیلر مونت موریلونیت می تواند پایداری حرارتی پلیمر ترکیبی را بهبود ببخشد و در نتیجه می توان از غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT تهیه شده حتی در دماهای بالا برای آزمایش های فرآیند تراوش تبخیری استفاده نمود.

شکل 3 - ترموگرام TGA از(a) غشای پر نشده CS/PS b) غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15

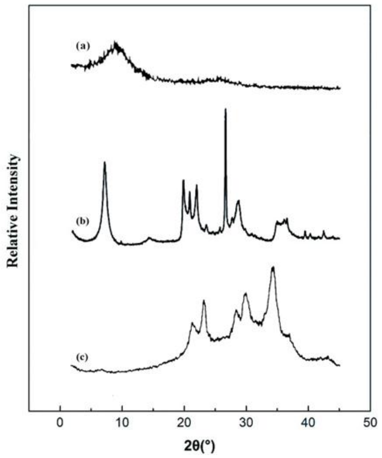


تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح خارجی غشای پر نشده CS/PS ، غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-5 ، CS/PS/MMT-10وCS/PS/MMT-15 در شکل ۴ نشان داده شده است.

شکل 4- تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی (a) غشای پر نشده CS/PS (b) غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-5 (c) غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-10 و (d) غشای نانو کامپوزیت CS/PS/MMT-15



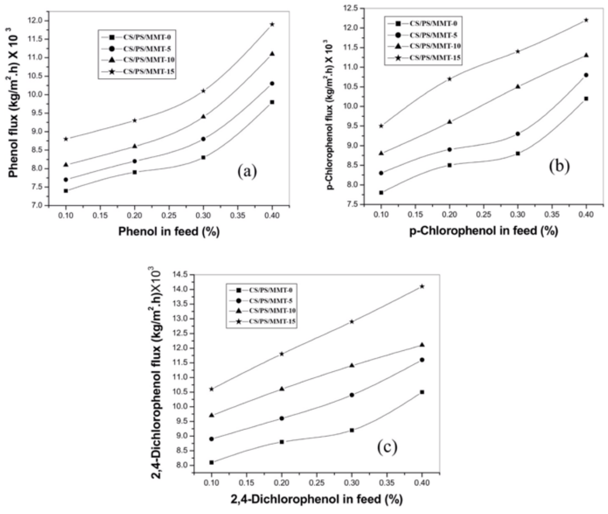
مطالعات پراش پرتو X برای غشای پر نشده ی CS/PS، MMT و غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15 انجام شد ومنحنی های حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش MMT طیف XRD، غشای پر نشده CS/PS از حالت آمورف به حالت کاملا کریستالی در طیف XRD، غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15 تغییر می یابد که نشاندهنده ی توزیع یکنواخت و مناسب MMT در ماتریکس پلیمر است.



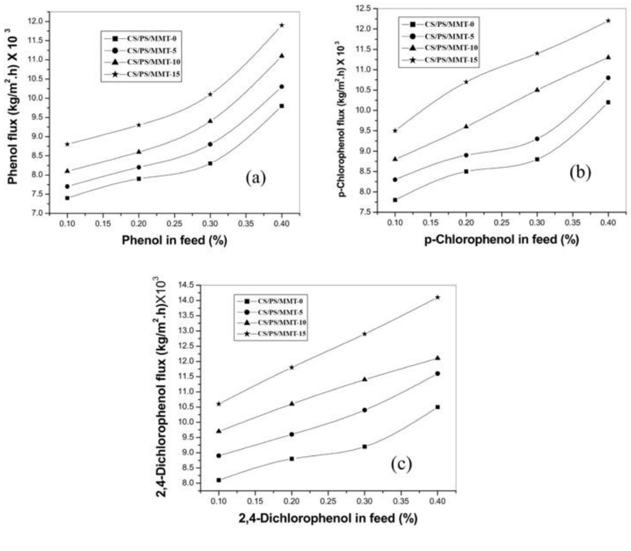
شکل 5- طیف XRD(a) غشای پر نشده CS/PS (b) MMT (c) غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15

اثر ترکیب خوراک، مقدار نانوفیلر مونت موریلونیت و انواع مختلف خوراک در عملکرد فرآیند تراوش تبخیری مورد مطالعه قرار گرفت.

شکل 6- فلاکس فرآیند تراوش تبخیری به عنوان عملکردی از غلظت آنها در خوراک برای غشای پر نشده CS/PS ,غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-5 ، CS/PS/MMT-10 و CS/PS/MMT-15در °C ۳۰ (a) فنول (b) پاراکلروفنول (c) ۲،٤-دی کلروفنول



شکل 7- فاکتور جداسازی فرآیند تراوش تبخیری به عنوان عملکردی از غلظت آنها در خوراک برای غشای پر نشده CS/PS ,غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-5 ، CS/PS/MMT-10 و CS/PS/MMT-15در °C ۳۰ (a) فنول (b) پاراکلروفنول (c) ۲،٤-دی کلروفنول



شکل ۶ مقادیر فلاکس و شکل ۷ مقادیر فاکتور جداسازی ترکیبات فنول و کلروفنولهارا به عنوان عملکردی از غلظت آنهادر خوراک برای غشای پر نشده CS/PS و غشاهای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT نشان می دهد. با استفاده از این نمودارها می توان دریافت که مقدار فلاکس هر ۴ غشای استفاده شده در جداسازی ترکیبات فنول و کلروفنولها در دمای °C ۳۰ با افزایش غلظت از wt% ۰/۱ تا ۰/۴ افزایش می یابد. از این نمودارها معلوم می شود که با افزایش غلظت نانوفیلر از wt% ۱۵-۵ میزان فلاکس افزایش می یابد همچنین در بین ۳ مخلوط، جداسازی مخلوط آب/۲،۴-دی کلروفنول به دلیل بزرگتر بودن اندازه مولکولی راحت تر از ۳ مخلوط دیگر انجام می شود.

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیتهایی بر پایه ی کیتوسان (CS) ، پلی استایرن (PS) و نانو ماده ی مونت موریلونیت (MMT) ساخته شدند. سپس غشاهای کامپوزیت CS/PS، نانوکامپوزیت های CS/PS/MMT-5، CS/PS/MMT-10 و CS/PS/MMT-15 با استفاده از روش solution-casting تهیه گردیدند. غشاهای به دست آمده برای حذف انتخابی فنل، پاراکلروفنل و ۱،۲-دی کلروفنل از آب با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری (pervaporation) مورد استفاده قرار گرفتند. اثرات ترکیب خوراک،غلظت مونت موریلونیت وانواع خوراک بر عملکرد فرآیند تراوش تبخیری مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار فلاکس هر ۴ غشای استفاده شده در جداسازی فنل و کلروفنل ها از آب در دمای ۳۰ °C با افزایش غلظت آنها از wt% ۰/۱ تا ۰/۴افزایش می یابد. همچنین معلوم شد که با افزایش غلظت نانوفیلر از ۵-۱۵ wt% میزان فلاکس افزایش می یابد و در بین ۳ مخلوط، جداسازی مخلوط آب/پنتاکلورواتان به دلیل بزرگتر بودناندازه مولکولی راحت تر از ۳ مخلوط دیگر انجام شده همچنین مشخص شد که بالاترین میزان فلاکس ($۱۴/۲\ g/m^2h$) مربوط به غشای نانوکامپوزیت CS/PS/MMT-15 حاوی ۱۵ wt% نانوفیلر مونت موریلونیت است.

منابع

[1]. Al-Thani, R.F., Abd-El-Haleem, A.M., Al-Shammri, A., Isolation, biochemical and molecular characterization of 2-chlorophenol-degrading Bacillus isolates. Afr. J. Biotechnol. **2007**, 6: 2675–2681.

[2]. Smitha, B.; Suhanya, D.; Sridhar, S.; Ramakrishna, M. Separation of organic–organic mixtures by pervaporation- A review. J. Membr. Sci. **2004**, 241: 1-10

[3]. Shao, P., H. Y. M. Robert.Polymeric membrane pervaporation. J. Membr. Sci. **2007**, 287: 162-179.

[4]. Liu, Y-L., C-H. Yu, K-R. Lee, J-Y. Lai. Chitosan/poly(tetrafluoroethylene) Composite membranes using in pervaporation dehydration processes. J. Membr. Sci. **2006**, 125: 79-87.

[5]. T. Miyata, J. Higuchi, H. Okuno and T. Uragami. Preparation of poly(dimethylsiloxane)/polystyrene inter- penetrating polymer network membranes and permeation of aqueous ethanol solutions through the membranes by pervaporation. J. Appl. Polym. Sci. **1996**, 61: 1315-1324.

[6] Magalad, V. T.; Gokavi, G. S.; Nagadowda, M. N.; Aminabhavi, T. M. Pervaporation separation of water-ethanol mixtures using organic-inorganic nanocomposite membranes. J. Phys. Chem. **2011**, 115: 14731-14739.

[7]. Wang, S.F.; Shen, L.; Tong, Y.J.; Chen, L.; Phang, I.Y.; Lim, P.Q.; Liu, T.X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. Polym. Degrad. Stab. **2005**, 90: 123-131.

Synthesis and characterization of nanocomposite membranes based on chitosan, polystyrene and montmorillonite for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water

Sh. Mokhtarzadeh[a*], Y. Mansourpanah[a]

[a] *Department of Chemistry, Lorestan University, 68137-17133 Khorramabad, Iran*

Abstract:

In the present study, novel nanocomposite membranes were prepared successfully by incorporating the different concentrations (5, 10 and 15 wt%) of montmorillonite (MMT) as a nanoadditive into a blend of chitosan/polystyrene at ratio of 3:1 (CS/PS) on the basis of solution-casting method and were used for the separation of phenol, p-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water through pervaporation process. Then, the prepared nanocomposite membranes were systematically characterized using FT-IR, TGA, SEM, XRD, contact angle and mechanical strength. The effects of feed composition, MMT content and various feed types on pervaporation performance were investigated in detail. The experimental results revealed that all the membranes were water selective and the permeation rate increased with increasing the MMT content. The presence of MMT, increased the hydrophilicity of the CS/PS blend polymer matrix, which resulted in the formation of a higher flux to water molecules. The best separation performance was observed for the CS/PS/MMT-15 nanocomposite membrane containing 15 wt % MMT with 2,4-dichlorophenol in feed, increase in 2,4-dichlorophenol concentration from 0.1 to 0.4 wt %, increases the flux values from 10.7 to 14.2 g/m^2.h and separation factor decreased from 1784 to 721.

Keywords: Pervaporation; phenol and chlorophenols; chitosan; nanocomposite membrane; montmorillonite.

*Corresponding author: shafagh.mo2930@gmail.com

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

حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ با استفاده از تابش پالسی در سیستم (UV-LED/$(NH_4)_2S_2O_8$)

مریم گنج‌خانلو[*و۲و۱]، سید علی حسینی[۱]، محمدحسین رسولی‌فرد[۲]، محمدرضا اسکندریان[۲]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، آذربایجان غربی، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

چکیده

در این مطالعه غیرفعال سازی ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ با تابش پالسی با استفاده از UV-LED ها طی فرایند اکسایش پیشرفته مورد بررسی قرار گرفت. صنعت نساجی مقادیر زیادی از پساب‌های رنگی تولید می‌کند که بسیار مقاوم و سمی هستند. رنگ‌های آزو و قرمز اسیدی ۱۴ به طور گسترده در صنعت نساجی و به عنوان یک ماده رنگزا در رنگرزی الیاف کتان و سلولزی کاربرد دارد. در نتیجه تخریب این ماده توسط فرایند اکسایش پیشرفته و با استفاده از دیودهای نور فرابنفش به عنوان منبع تابش پالسی و به کارگیری پرسولفات انجام گرفت. دیودهای نور فرابنفش به عنوان یک منبع سازگار با محیط زیست و پایدار است که جهت ضدعفونی و تصفیه آب و فاضلاب موثر است و به اصطلاح UV-LED نامیده می‌شوند. اثر پارامترهای درصد تابش پالسی(مدت زمان روشنایی لامپ در یک چرخه) و دوره تناوب(مدت زمان روشنایی و خاموشی لامپ در یک چرخه) و انرژی حاصل از حذف AR14 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که روش فوق به طور موثر و در شرایط مطلوب سبب حذف AR14 شده و استفاده از LEDها سبب کاهش E_{E0} می‌شود. بنابراین استفاده از LEDها از نظر اقتصادی منطقی می‌باشد، چرا که انرژی الکتریکی در فرایند تصفیه آب و حذف آلاینده‌ها بخش مهمی از هزینه‌های فرایند اکسایش پیشرفته را شامل می‌شود. در نتیجه صرفه‌جویی در مصرف انرژی بسیار مهم و حائز اهمیت است.

واژه های کلیدی: *قرمز اسیدی ۱۴، تابش پالسی، لامپ‌های UV-LED، تصفیه آب، پرسولفات*

مقدمه

آب یک سرمایه ملی بوده که جایگزین مناسبی برای آن وجود ندارد. دسترسی به منابع آب آشامیدنی سالم موضوع مهم در سراسر جهان می‌باشد. در دهه‌های اخیر، افزایش میزان آلودگی آب یک مشکل جدی در جهان است. آلودگی آب می‌تواند ناشی از انواع مختلف آلاینده از جمله: رنگ‌ها، ترکیبات فنولی، آفت کش‌ها، علف کش‌ها، داروها و محصولات مراقبت شخصی(PPCPs) باشد. وجود این آلاینده‌ها در آب تهدید جدی برای مخازن آب و محیط زیست می‌باشد. آب آلوده نه تنها برای انسان‌ها بلکه برای تمام گونه‌های زنده از جمله حیوانات و گیاهان نیز یک تهدید به شمار می‌آید[۱-۳]. در نتیجه تصفیه آب یک امر ضروری برای اطمینان از ایمنی و سلامت آب آشامیدنی می‌باشد. فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) و استفاده همزمان از نور UV به عنوان یک روش مناسب و کارامد جهت تصفیه آب و تخریب رنگ‌ها پیشنهاد شده است[۴-۶].

نویسنده مسئول: MaryamGanjkhanloo@yahoo.com

رنگ‌ها به طور گسترده در صنایع صنعتی مانند کاغذ، چرم، لوازم آرایشی و مواد غذایی استفاده می‌شوند. حذف رنگ به دلیل اهمیت ویژه آن در محیط زیست، یکی از مسائل مهم در تصفیه آب می‌باشد[۸ و ۷].

به لحاظ نظری دو مرحله برای AOPsها وجود دارد که عبارت اند از : ۱) تولید رادیکال هیدروکسیل، ۲) واکنش بین این رادیکال‌ها و مولکول‌ها. نور فرابنفش موجب تبدیل پرسولفات به رادیکال سولفات شده که این رادیکال‌ها گونه‌های بسیار فعالی هستند که به عنوان اکسید کننده به آلاینده‌های موجود در آب حمله می‌کنند و به تدریج به مواد کم خطر تبدیل می‌شوند. AOPsها برای مصرف پایین انرژی فرایند در نظر گرفته می‌شوند[۱۰ و ۹].

در سال‌های اخیر، کاربرد رادیکال سولفات در تخریب آلاینده و تصفیه آب به دلیل پتانسیل بازآفرینی بالا،ارزان بودن و عمر طولانی‌تری که نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل دارند، افزایش یافته است[۱۲ و ۱۱].

در سال‌های اخیر با توسعه صنعت نیمه‌هادی‌ها دیودهای اشعه فرابنفش(UV-LED) برای تولید تابش UV و منبع جدید و جایگزین لامپ‌های UV مورد استفاده قرار گرفته است. لامپ-های UV دارای معایبی چون: شکنندگی، بزرگی اندازه، سمی بودن به دلیل وجود جیوه، حساس به درجه حرارت می‌باشند.

در مقابل دیودهای LED دارای مزایی از قبیل: عمر طولانی، توانایی روشن و خاموش شدن در فرکانس‌های بالا، مصرف انرژی کمتر، هزینه‌های کمتر، توانایی تنظیم طول موج، و بر خلاف UV فاقد جیوه هستند، می‌باشد.

UV-LEDها انعطاف پذیری بالایی را برای تابش پالسی با فرکانس‌های مختلف ارائه می‌دهند که حاکی از آن است که تابش پالسی به طور قابل توجهی کارامد و موثرتر از تابش پیوسته می‌باشد که دارای انرژی لحظه‌ایی بیشتر بوده و منجر به تخریب آلاینده می‌شود[۱۳-۱۵].

این مطالعه با هدف استفاده از تابش پالسی UV-LED و پرسولفات با مصرف انرژی کم برای تخریب رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ مورد مطالعه قرار گرفت.

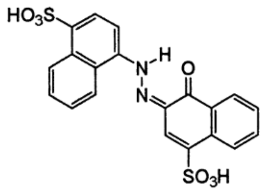
بخش تجربی

مواد شیمیایی

ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ تهیه و به طور مستقیم استفاده شد. خصوصیات رنگ در جدول ۱ آمده است. آمونیوم پرسولفات در غلظت ۵۰ میلی‌مولار(mM)، دستگاه اسپکتروفوتومتر، یک برد الکتریکی جهت تولید تابش پالسی(۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درصد) و دوره تناوب دیودها استفاده شد. برای تابش نور UV ۶ عدد لامپ LED با توان 3W تهیه شد که دستگاهوری آن را در شکل ۱ مشاهده می‌کنید.

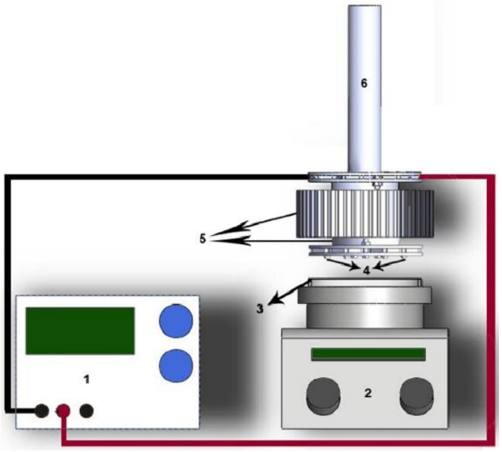
همزن مغناطیسی، منبع تغذیه و ترازو با دقت ۰/۰۰۱ نیز مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱- ویژگی‌های قرمز اسیدی ۱۴

جرم مولکولی(kg/mol)	طول موج ماکسیمم(nm)	ساختار مولکولی
۵۰۲/۳	۵۱۴	

روش کار

آزمایش‌ها در یک محفظه تاریک و در داخل راکتور و در یک کریستالیزور که حاوی ۵۰ میلی‌لیتر نمونه حاوی آلاینده رنگی و اکسنده می‌باشد، انجام شد. غلظت ماده رنگزا 20 ppm و غلظت اکسنده 50 mM، به عنوان شرایط بهینه در نظر گرفته شد. از مگنت مغناطیسی و همزن برای یکنواخت شدن محلول حاوی آلاینده استفاده شد که کریستالیزور بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و تحت تابش‌های پالسی مختلف و در دوره تناوب (ms) ۹۰ و در بازه زمانی ۳۵ دقیقه قرار گرفت.



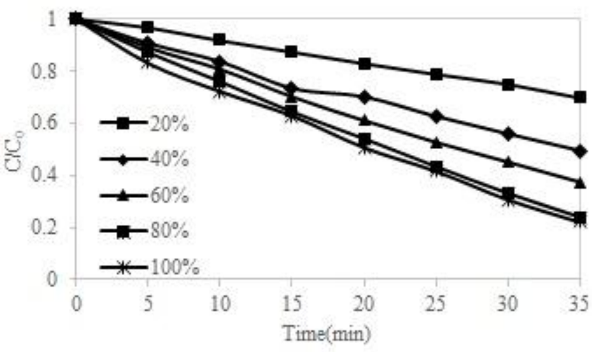
شکل ۱- دستگاهوری LED: ۱- منبع تغذیه ۲- همزن مغناطیسی ۳- ظرف حاوی نمونه ۴- LEDها ۵- سیستم خنک کننده ۶- گیره

نتایج و بحث

اثر تابش پالسی

نتایج نشان می‌دهد که حذف رنگ تحت تاثیر تابش پالسی قرار گرفته و میزان حذف با افزایش مدت زمان روشنایی افزایش می‌یابد(شکل ۳). این افزایش ناشی از افزایش مقدار هیدروکسیل و رادیکال‌های سولفات است.

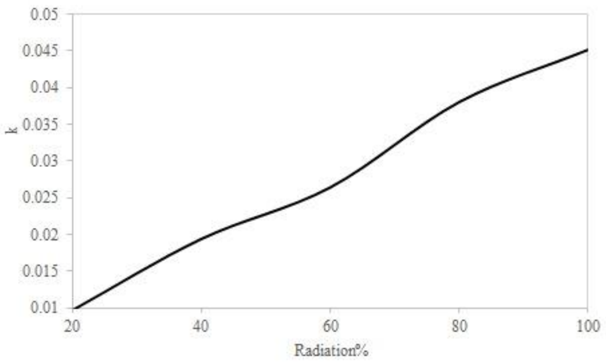
با این وجود با افزایش درصد تابش از ۸۰ درصد به ۱۰۰ درصد تغییرات محسوسی در حذف رنگ مشاهده نشد و عملکرد حذف رنگ تقریبا به مقدار ثابت تبدیل شده است. که به دلیل برهمکنش بین رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات می‌باشد که منجر به تولید دیگر عوامل غیراکسید کننده می‌باشد.



شکل ۳- بررسی تاثیر تابش پالسی در دوره تناوب (ms) ۹۰ در حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴
$[AR14] = 20$ ppm, $[S_2O_8^{-2}] = 50$ mM

اثر تابش پالسی بر میزان ثابت سرعت واکنش (k)

تاثیر تابش پالسی در درصدهای تابش مختلف بر میزان ثابت سرعت واکنش در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش درصد تابش پالسی میزان k نیز افزایش یافته، در نتیجه میزان حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی نیز به دلیل تاثیر موثر تابش نور فرابنفش و افزایش تولید رادیکال‌های سولفات، افزایش یافته است.



شکل ٤- بررسی تاثیر تابش پالسی بر میزان ثابت سرعت واکنش(k)

محاسبه مصرف انرژی و رسم نمودار مربوط به حذف قرمز اسیدی ۱۴

مصرف انرژی الکتریکی یکی از هزینه‌های فرایند اکسایش پیشرفته بوده و در فرایند تصفیه آب بخشی از هزینه‌های مربوطه را شامل می‌شود. در نتیجه صرفه جویی در مصرف انرژی حائز اهمیت می‌باشد[۱۶].

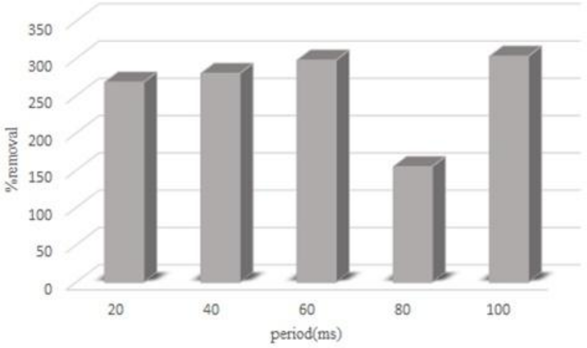
اتحادیه شیمی محض و کاربردی (IUPAC) معیاری جهت انجام فرایندهای اکسایش پیشرفته مبنی بر UV معرفی کرده است که در آن انرژی الکتریکی(رابطه ۱)، میزان انرژی مورد نیاز برای کاهش غلظت آلاینده در یک لیتر مکعب آب تعریف می‌شود و بر حسب(KWh) می‌باشد[۱۷ و ۱۶].

(۱)

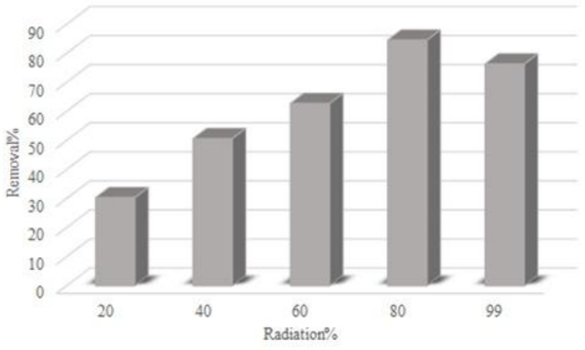
$$EE0 = \frac{P * T * 1000}{V * \log\left(\frac{C0}{Ct}\right) * 60}$$

در این رابطه P توان لامپ بر حسب KW، T مدت زمان انجام واکنش، V حجم محلول حاوی آلاینده بر حسب L، C_0 و C_t به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی آلاینده می‌باشند.

نمودار حاصل از مصرف انرژی بر حسب درصد تابش پالسی را در شکل ۵ مشاهده می‌کنید. نتایج بیان‌گر آن است که تابش پالسی نسبت به تابش پیوسته سبب کاهش مصرف انرژی الکتریکی شده است. زمانی که لامپ UV-LED برای مدت زمان ۸۰ درصد روشن می‌ماند، بیشترین مقدار حذف و کمترین میزان مصرف انرژی(شکل ۶) را در پی دارد.



شکل ۵- اثر تابش پالسی بر میزان مصرف انرژی



شکل ٦- میزان حذف رنگزای قرمز اسیدی ۱٤ در تابش‌های پالسی مختلف

نتیجه‌گیری

- استفاده از LEDها به جای لامپ‌های معمولی سبب کاهش مصرف انرژی الکتریکی می‌شود.
- با افزایش زمان روشن ماندن لامپ در یک چرخه میزان حذف افزایش یافته و در مدت زمان ۸۰ درصد به میزان ۸۴/۵۰ درصد حذف آلاینده را شاهد بودیم.
- با افزایش درصد تابش پالسی، سرعت تولید گونه‌های فعال رادیکالی افزایش یافت که در میزان تخریب آلاینده نقش اساسی داشت.
- UV-LEDها جایگزین‌های مناسب و امیدوار کننده برای ضدعفونی آب هستند.
- ویژگی‌های منحصر به فرد UV-LEDها و توانایی تابش پالسی، می‌تواند حذف آلاینده در شرایط مطلوب را بهبود بخشد.
- نور فرابنفش به عنوان منبع تابش، سبب تبدیل پرسولفات به رادیکال سولفات شده که باعث افزایش میزان تخریب و حذف رنگزا می‌شود.
- به طور کلی از روش فوق می‌توان به عنوان یک روش موثر در حذف آلاینده و صرفه‌جویی در مصرف انرژی استفاده کرد.

منابع

[1] Song, K.; Mohseni, M.; Taghipour, F., Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review, *Water research*. **2016**, 94:341-9.

[2] Ramezanalizadeh, H.; Manteghi, F., Synthesis of a novel MOF/CuWO4 heterostructure for efficient photocatalytic degradation and reoval of water pollutants, *J. cleaner production*. **2018**, 172:2655-66.

[3] Rasoulifard, MH.; Fazli, M.; Eskandarian, MR., Performance of the light-emitting-diodes in a continuous photoreactor for degradation of Direct Red 23 using UV-LED/S2O82− process, *J. Industrial and Engineering Chemistry*. **2015**, 24:121-6.

[4] Rasoulifard, MH.; Marandi, R.; Majidzadeh, H.; Bagheri, I,. Ultraviolet light-emitting diodes and peroxydisulfate for degradation of basic red 46 from

[5] Rasoulifard, M.; Fazli, M.; Eskandarian, M., Kinetic study for photocatalytic degradation of Direct Red 23 in UV–LED/nano-TiO2/S2O82− process: dependence of degradation kinetic on operational parameters, *J. Industrial and Engineering Chemistry*. **2014**, 20(5):3695-702.

[6] Song, K.; Taghipour, F.; Mohseni, M., Microorganisms inactivation by continuous and pulsed irradiation of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs), *Chemical Engineering*. **2018**, 343:362-70.

[7] Wang, A.; Qu, J.; Liu, H.; Ru, J,. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2008**, 84(3-4):393-9.

[8] Eskandarian, MR.; Fazli, M.; Rasoulifard, MH.; Choi, H., Decomposition of organic chemicals by zeolite-TiO2 nanocomposite supported onto low density polyethylene film under UV-LED powered by solar radiation, *Applied Catalysis B: Environmental*. **2016**, 183:407-16.

[9] Mehrjouei, M.; Müller, S.; Möller, D., A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater, *J. Chemical Engineering*. **2015**, 263:209-19.

[10] Tisa, F.; Raman, AA.; Daud, WM., Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes : a review, *J. environmental management*. **2014**, 146:260-75.

[11] Wacławek, S.; Lutze, HV.; Grübel, K.; Padil, VV.; Černík, M.; Dionysiou, DD., Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review, *J. Chemical Engineering*. **2017**, 330:44-62.

[12] Ghanbari, F.; Moradi, M.; Gohari, F., Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals. *J. Water Process Engineering*. **2016**, 9:22-8.

[13] Chen, J.; Loeb, S.; Kim, JH., LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications, *Environmental Science: Water Research & Technology*. **2017**, 3(2):188-202.

[14] Yin, R.; Ling, L.; Shang, C., Wavelength-dependent chlorine photolysis and subsequent

contaminated water, *Environmental Engineering Science*. **2011**, 28(3):229-35.

radical production using UV-LEDs as light sources, *Water research*. **2018**, 142:452-8.

[15] Li, J.; Hirota, K.; Yumoto, H.; Matsuo, T.; Miyake, Y.; Ichikawa, T., Enhanced germicidal effects of pulsed UV- LED irradiation on biofilms, *J. applied microbiology*. **2010**, 109(6):2183-90.

[16] Lau, TK.; Chu, W.; Graham, NJ., The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S2O82-: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization, *Environmental science & technology*. **2007**, 41(2):613-9.

[17] Khataee, AR.; Mirzajani, O., UV/peroxydisulfate oxidation of CI Basic Blue 3: modeling of key factors by artificial neural network, *Desalination*. **2010**, 251(1-3):64-9.

Removal of Acid Red 14 Using Pulsed Radiation in UV-LED/$(NH_4)_2S_2O_8$ system

Maryam Ganjkhanloo[a,b,*], **Seyed Ali Hosseini**[a], **Mohammad Hossein Rasoulifard**[b], **Mohammad Reza Eskandarian**[b]

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

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

Abstract*:*

In this study, the inactivation of Acid Red 14 under pulsed radiation was investigated using UV-LEDs**.** Annually, the textile industry produces large quantities of colored wastewaters which are highly resistant and toxic. Azo dyes, especially Acid-Red 14 (AR14) are widely used in the textile industry as a chromogen material in dyeing fabrics and cellulose fibers. Therefore, the destruction of this material was carried out by an advanced oxidation process using ultraviolet LEDs, as a source of pulsed radiation, and utilizing persulfate. The so-called UV-LEDs are ultraviolet diodes as eco-friendly and sustainable source of irradiation which are effective in treating and disinfecting the water and wastewater samples. The effect of the operational parameters such as pulse-pulsed radiation percentage time of irradiation for lamp in a cycle), the frequency period (time of irradiation and darkness period in a cycle) and the energy resulting from the elimination of AR14 were investigated. The results showed that the applied method in the optimum conditions eliminated the AR14 significantly and the utilization of LEDs has led to a decrease in E_{EO}. Therefore, using LEDs would be economical in view point of electrical energy consumption in the process of pollutants removal since it includes the main part of the costs for advanced oxidation processes. Obviously, the less energy consumption as less as possible is quite crucial.

Keywords: Acid Red 14; Pulsed illumination; UV-LEDs; Water treatment; Persulfate

*Corresponding author: MaryamGanjkhanloo@Yahoo.com

تهیه Zr (UiO-66-NH_2) مغناطیسی و کاربرد آن در کاتالیز کارآمد سنتز رنگ نفتوکینون [2,3-*b*]فوران

مریم کیمیا، کورش راد مقدم*
گروه شیمی ،دانشگاه گیلان ،رشت

چکیده

پژوهش‌ها در زمینه سنتز و بررسی ویژگی‌های چارچوب‌های آلی‌فلزی (MOF) نشان می‌دهند که آن‌ها برای بسیاری از کاربردها مانند برجذب، رسانش دارو و فرایندهای کاتالیزگری امیدبخش هستند. این پژوهش‌نامه به روشی برای تولید نانوذرات ریز مگنتیت و جایگزاری آن‌ها در حفره‌های Zr (UiO-66-NH_2) می‌پردازد. نانوکامپوزیت تهیه‌شده توان کاتالیزگری بسیار خوبی را در سنتز سه-جزیی دسته‌ای از رنگ‌های نفتوکینون[2,3-*b*]فوران نشان داده است. این نانوکامپوزیت را می‌توان به‌سادگی پس از هر بار سنتز به‌کمک یک آهنربای دایمی از فراورده‌ی آلی جدا کرد و بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیزگری در سنتز دیگری به‌کار برد. ساختار فراورده‌های شناخته‌شده از مقایسه داده‌های فیزیکی و طیفی آن‌ها با گزارش‌های پیشین شناسایی شد. برای شناسایی فراورده-های جدید از روش‌های طیف‌سنجی IR, ^1H & ^{13}C NMR و داده‌های طیف جرمی استفاده شد.

واژه های کلیدی: *نانو کامپوزیت مغناطیسی، کاتالیزگر ناهمگن،سنتز رنگ‌دانه، چارچوب آلی فلزی.*

مقدمه

چارچوب‌های آلی‌فلزی (MOF) در دو دهه اخیر رشد چشمگیری را در زمینه تهیه مواد متخلخل بنا نهاده‌اند. آن‌ها نوع جدیدی از مواد هستند که به صورت طبقه گسترده‌ای از مواد بلورین بسیارمتخلخل(بیش از۹۰ درصد حجم خالی) با مساحت سطح درونی بسیار زیاد (تا حتی بیش از $6000\ m^2/g$) پدیدار شدند . MOFها از شمار پلیمرهای کوئوردیناسیونی و بلورهای هیبریدی آلی‌معدنی هستند که بااتصال یون‌های فلزی کوچک به چند لیگاند آلی (مانند کربوکسیلات ،تترازولات، و سولفوکسالات) و تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی سنتز می-شوند. این ترکیبات در زمینه‌های گوناگونی مانند کاتالیز واکنش‌ها، ذخیره‌سازی گازهایی مانند هیدروژن، جداسازی مولکولی از مخلوط‌های گازی و مایع، جداسازی انانتیومرها، حسگرها، جداسازی گازها و رهاسازی داروها کاربرد داشته‌اند. فعالیت کاتالیزگری ناهمگن یکی از اولین پیشنهادهای ارائه شده خواص میزبان میهمان MOF ها است . تخلخل یکی از ویژگی-های بارز چارچوب‌های آلی‌فلزی است و از این نظر میان این ترکیبات و رده دیگری از کاتالیزگرهای متخلخل یعنی زئولیت-ها و آلومینوسیلیکات مشابهت زیادی وجود دارد .این تخلخل موجب ایجاد سطح درونی نسبتا بزرگ و تسهیل فعالیت

* نویسنده مسئول: maryam_kimia@msc.guilan.ac.ir

کاتالیزگری آن‌ها می‌شود. این دو دسته از ترکیبات در شماری از ویژگی‌ها مانند، اندازه و حجم بزرگ حفره، نفوذپذیری نسبت به مولکول‌های بزرگ واکنش‌دهنده، توان برجذب و دفع میهمان، انتقال سریع مولکول‌ها، نظم ساختار حفره‌ها، بهره-مندی از درجه‌ای از گزینش‌پذیری فرایند کاتالیزگری بر اساس اندازه و شکل واکنش‌دهنده، حدواسط یا فراورده، و در بعضی موارد پایداری بالای گرمایی(هرچند کمتر از بسیاری از زئولیت‌ها) مشترک هستند. از این‌رو در ده سال گذشته به استفاده از چارچوب‌های آلی‌فلزی در کاتالیزگرهای جامد نگاه ویژه‌ای شده است. دلیل این توجه اندازه بزرگ حفره‌ها و قابلیت عامل‌دارشدن چارچوب است که می‌تواند برای گستره وسیعی از واکنش‌های کاتالیزگری تنظیم شود. از طرفی دیگر، از آن‌جایی که پایداری گرمایی آن‌ها بالا و حلالیت‌شان پایین است، گزینه مناسبی به‌عنوان کاتالیزگر ناهمگن محسوب می-شوند. در فرایندهای کاتالیزگری، گزینش‌پذیری حفره‌ها نیز بسیار مهم است. گزینش‌پذیری پس از کاتالیز شدن یک واکنش که فراورده جانبی دارد، کمک مهمی به جداسازی فراورده‌ها می‌کند.

Zr (UiO-66-NH_2) یا همان MOF-66 چارچوب آلی-فلزی شناخته شده‌ای است که از ۲-آمینوتری‌فتالیک‌اسید و زیرکونیوم تتراکلرید ساخته می‌شود.

ترکیبات با هسته کینون در طبیعت فراوان هستند و در فعالیت-های مهم زیست‌شناختی مانند زنجیره تنفسی غشاهای میتوکندری و در باکتری‌ها نقش دارند. علاوه بر این، آن‌ها خواص زیست‌شناختی و دارویی ارزشمندی دارند. به‌ویژه، نفتو[۲،۳-*b*]فوران-۴،۹-دی‌اون ها نمایندگان بسیار مورد توجه از این دسته هستند که تلاش‌های زیادی را به سنتز خود معطوف کرده‌اند. شماری از این ترکیبات که از منابع طبیعی زیستی جدا شده‌اند فعالیت‌های زیستی متنوعی از خود نشان داده‌اند.

بخش تجربی

معرف‌ها و مواد

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش حاضر از شرکت-های Merck & Aldrich و برخی از حلال‌ها از شرکت‌های تولید کننده داخلی تهیه شدند و از کیفیت بالایی برخوردارند.

تهیه MOF-Zr با هسته مغناطیسی

برای تهیه این کامپوزیت مقدار ۰.۴ گرم از Zr (UiO-66-NH_2) که بر اساس روش گزارش شده‌ای سنتز شد [۱] به همراه ۰.۰۷ گرم از نانوذرات مگنتیت با روکش آمیلوز [۲] در ۱۵ میلی لیتر دی‌کلرو متان در حمام فراصوت پراکنده شد و سپس در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری به‌مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌خورد. کامپوزیت حاصل با سرریز حلال بر روی یک آهنربا جدا و در گرم‌خانه در دمای ^{o}C ۵۰ خشک شد.

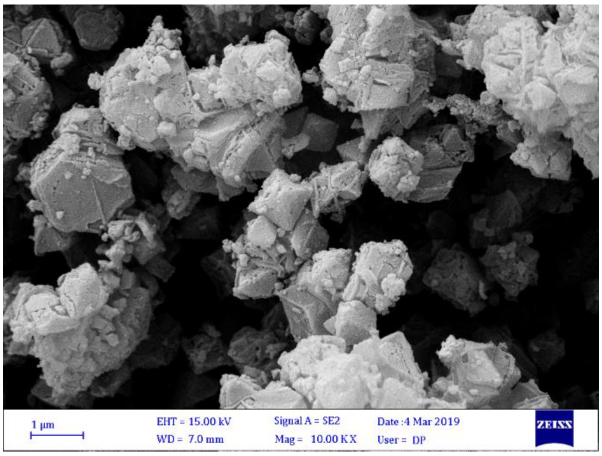
روش نمونه برای سنتز فراورده

3-phenyl-2-aminonaphtho[2,3-*b*]furan-4,9-dione

مخلوطی از ۰.۱۷۴ گرم از ۲-هیدروکسی-۱-۴-نفتوکینون و ۰.۲۹۸ گرم از بتانیترواستایرن و ۰.۰۵ گرم از کاتالیزگر و ۳ میلی لیتر آب مقطر در یک همزن مغناطیسی در ۱۱۰ درجه سانتیگراد نزدیک به ۸ دقیقه گرم شد. پایش پیشرفت واکنش با TLC بر روی صفحات سیلیکاژل و با استفاده از حلال شویش اتیل استات/هگزان نرمال انجام شد. پس از این رسوبات با صافی جدا و در آون قرار داده شد تا خشک شود. رسوب مخلوط فراورده و کاتالیزگر در دی‌کلرومتان (۵ میلی لیتر) هم خورد. نانوکامپوزیت به‌کمک یک آهن‌ربای قوی با سرریز کردن محلول فراورده در دی‌کلرومتان جدا شد. محلول فیلتر شده فراورده با استفاده از کروماتوگرافی بر روی سیلیکاژل خالص شد.

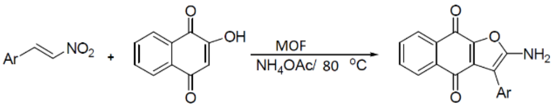
بحث و نتیجه‌گیری

تصویر میکروسکوپ الکترونی نیروی میدانی کامپوزیت مگنتیت و چارچوب آلی‌فلزی Zr (UiO-66-NH$_2$) وجود ذرات هشت وجهی منتظمی را نشان می‌دهد (شکل ۱). خاصیت مغناطیسی این ذرات نشان می‌دهد که نانوذرات مگنتیت بی‌آنکه ساختار منتظم این چارچوب آلی‌فلزی را تخریب کنند در حفرات آن وارد شده‌اند و احتمالا دسته دیگری به واسطه روکش پلی‌ساکاریدی خود به سطح چارچوب آلی‌فلزی اتصال یافته‌اند.



شکل ۱- FE-SEM image of Zr (UiO-66-NH$_2$)/Fe$_3$O$_4$

به‌نظر می‌رسد در این سنتز Zr(UiO-66-NH$_2$) با ایفای نقش یک اسید (لوییس و برونستد) موجب فعال‌ترشدن واکنش‌دهنده بتانیترواستایرن نسبت به افزایش واکنش‌دهنده ۲-هیدروکسی-بنزو-۱،۴-دی‌اون به شیوه مایکل شده باشد. سطح بالای نانوکامپوزیت کاتالیزگر این امکان را فراهم می‌آورد که واکنش به‌طور ناهمگن با کارایی بالایی بر سطح آن انجام شود. در مقابل این پرسش که آیا ممکن است مقداری از نانوکامپوزیت به‌واسطه حل‌شدن در آب سبب کاتالیز واکنش شده باشد، حلال آبی واکنش پس از صاف کردن رسوبات در واکنش مشابه دیگری مورد استفاده قرار گرفت اما بازده ناچیزی از فراورده به‌دست آمد. این مشاهده فرض حل شدن مقداری از نانوکامپوزیت و به‌عهده گرفتن نقش کاتالیزگری را رد می‌کند.



با استفاده از مشتقات متنوعی از بتانیترواستایرن در این روش سنتزی دسته‌ای از فراورده‌های مورد نظر سنتز شدند که نشان از سازگاری روش حاضر با استخلاف‌های متنوع حاضر بر حلقه آروماتیک بتانیترواستایرن است (جدول ۱).

جدول ۱. سنتز فراورده‌های ۲-آمینو-۳-آریل نفتو[۲-۳-*d*]فوران-۹،۴-دی-اون

Entry	Ar	Time (min)	Yield (%)
1	2-MeO$^{\cdot}$C$_6$H$_4$	8	**81**
2	4-Me$^{\cdot}$C$_6$H$_4$	11	**79**
3	Tere-C$_6$H$_4$	9	**73**
4	Me$_2$CH$^{\cdot}$C$_6$H$_4$	9	**69**
5	2-Me-3-NO$_2^{\cdot}$C$_6$H$_3$	8	**65**
6	2,4-Cl$_2^{\cdot}$C$_6$H$_3$	10	**79**
7	2-MeO-6-HO$^{\cdot}$C$_6$H$_3$	9	**77**

[1] M. Pintado-Sierra , AM. Rasero-Almansa , A Corma , M Iglesias , Journal of Catalysis 2013, 137–145.
[2] S. Razikazemi, K. Rad-Moghadam, S. Toorchi, New J. Chem., 2018, **42**, 12476-12485.
[3] K. Rad-Moghadam, S. A. R. Mousazadeh and S. Toorchi, ***RSC Adv.***, 2016, **6**, 13152-13159

The first fabrication of magnetite incorporated Zr(UiO-66-NH_2) and its application as efficient catalyst in the synthesis of naphthoquinone[2,3-b]furan dyes

Maryam Kimia, **Kurosh Rad-Moghadam***

Chemistry Department, University of Guilan, Rasht P.O. Box 413351914. E-mail:

Abstract:

Metal organic frameworks (MOFs) represent a class of porous materials which are formed by strong bonds between metal ions and organic linkers. By judicious selection of these constituents, MOFs can be fabricated to exhibit very high surface area, large pore volume for incorporation of materials, and valuable chemical properties. Research on synthesis, structures and properties of various MOFs has shown that they are promising materials for many applications, such as sorption, drug delivery, and catalysis. Here we describe a method for production and incorporation of fine magnetite nano-particles into the pores of Zr(UiO-66-NH2). The modified magnetic Zr-MOF obtained in this way has shown an excellent stability due to precoation of magnetite nanoparticles with a polyhydroxy material which acts as a cohesive between the incorporated nanoparticles and the MOF matrix. Interestingly, the modified Zr-MOF appeared as an efficient catalyst in the synthesis of some naphthoquinone[2,3-b]furan dyes. In the case of new products, the structures were elucidated from 1H- 13C NMR, IR, and mass spectral data.

Keywords: Magnetic nano-composite; Heterogeneous catalyst; Bio-derived material; Metal Organic Framework.

*Corresponding author: maryam_kimia@msc.guilan.ac.ir

کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید بوسیله‌ی نانوکامپوزیت TRGO-PMF–Pt/GC

حسین علی نجفی*[۱]، علی اصغر انصافی[۱]، بهزاد رضایی[۱]

۱- دانشگاه صنعتی اصفهان دانشکده شیمی.

چکیده

در این کار نانوکامپوزیت پلی‌ملامین فرمالدهید-گرافن‌اکسید احیا شده سنتز و بوسیله‌ی تکنیک‌های مختلف مشخصه‌یابی و توصیف شد. سپس، از آن در کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید استفاده شد. پارامترهای موثردر بازده کاهش کربن‌دی‌اکسید مانند پتانسیل احیا و pH بهینه شد. برای شناسایی محصولات تولید شده در کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید بر روی سطح الکترود TRGO-PMF-Pt/GC از ^{13}CNMR استفاده شد؛ آنالیزها نشان‌دادندکه تنها محصول تولید شده بر روی سطح الکترود TRGO-PMF-Pt/GC متانول با راندمان ۹۵ درصدمی باشد و دانسیته جریان در طی کاهش کربن‌دی‌اکسید در ۰/۴ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ثابت باقی می‌ماند.

واژه های کلیدی: *پلی‌ملامین فرمالدهید، کربن‌دی‌اکسید، متانول، گرافن‌اکسید.*

مقدمه

انرژی را می‌توان مهم‌ترین موضوع قرن ۲۱ دانست. همه پیشرفت‌های صنعتی و تکنولوژیکی بشر در قرن جاری در گرو این موضوع است. در حال حاضر سوخت‌های فسیلی اصلی‌ترین منابع تأمین انرژی بشر هستند. اما این منابع به سرعت در حال اتمام‌اند و معضلات زیست‌محیطی ناشی از سوختن آن‌ها نیز به شدت دامن‌گیر نسل بشر شده است. از این رو از دهه‌های گذشته تلاش‌های بسیار زیادی در سراسر جهان معطوف به تحقیق، توسعه و گسترش منابع پاک و تجدیدپذیر شده است تا بدین صورت جایگزین‌های مناسبی برای سوخت‌های فسیلی معرفی گردد. در حالت ایده‌آل باید مقدار کربن‌دی‌اکسید تولیدشده و مصرف‌شده در جو زمین برابر باشد. متأسفانه با فعالیت‌های صنعتی و استفاده از سوخت‌های فسیلی، این تعادل دچار اختلال‌شده و مقدار کربن‌دی‌اکسید تولیدشده در جو زمین بیشتر ازکربن‌دی‌اکسید مصرف‌شده است. کربن‌دی‌اکسید موجود در جو به دلیل جذب پرتو فروسرخ و بازتاب آن به زمین باعث افزایش دمای کره‌ی زمین و ایجاد پدیده‌ی گرمایشِ جهانی می‌شود که باعث افزایش میانگین درجه

* نویسنده مسئول: h_najafi40@yahoo.com

حرارت در سطح زمین می‌شود. تبدیلِ کربن‌دی‌اکسید به سوخت و مواد شیمیاییِ قابل‌استفاده، از طریق فرایندهای فتوکاتالیستی، شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام می‌شود. با این حال موانع زیادی وجوددارد که تبدیل کربن‌دی‌اکسید و استفاده از آن را محدود می‌کند؛ این موانع عبارتند از:

۱. هزینه‌ی بالای ذخیره‌سازی، جداسازی، تصفیه و حمل و نقل آن به مراکز تبدیل کربن‌دی‌اکسید،
۲. نیاز به انرژی بالا برای تبدیل کربن‌دی‌اکسید به سوخت و مواد شیمیایی قابل مصرف،
۳. عدم تعهد صنعتی برای افزایش تولیدات مواد شیمیایی بر پایه‌ی کربن‌دی‌اکسید.

ولی با وجود چنین چالش‌هایی ذخیره‌سازی، تبدیل و بهره‌برداری از کربن‌دی‌اکسید همچنان ادامه دارد. در سال‌های اخیر تبدیل کربن‌دی‌اکسید بوسیله‌ی کاتالیست‌های الکتروشیمیایی یاکاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید به سوخت و مواد شیمیاییِ قابل استفاده، با توجه به مزایای زیرمورد توجه قرار گرفته است:

۱. فرایند تبدیل کربن‌دی‌اکسید بوسیله‌ی پتانسیل اعمال شده، قابل کنترل است.
۲. جداسازی محصولات تولیدشده از الکترولیت حامل به راحتی امکان‌پذیر است و مواد شیمیایی مصرف شده برای تبدیل کربن‌دی‌اکسید به سوخت و مواد شیمیایی مفیدکاهش می‌یابد.
۳. انرژی الکتریکی تولید شده می‌تواند بدون ایجاد کربن‌دی‌اکسید از طریق انرژی بادی، خورشیدی، زمین گرمایی و جزرو مد تولید شود.

کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید همراه با انتقال دو، چهار، شش و یا هشت الکترون انجام می‌گیرد؛ که مهمترین محصولات تولید شده عبارتند از: کربن‌مونواکسید، فرمیک اسید، فرمالدهید، اگزالیک اسید، متانول، متان، اتیلن و اتان. یکی از مهمترین محصولاتی که ازکاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید تولید می‌شود، متانول می‌باشد. متانول یک ماده‌ی اولیه‌ی خامِ مهم برای صنایع شیمیایی است، که به دلیل تولید زیست گازوییل تقاضای زیادی برای تولید آن وجود دارد. متانول می‌تواند در حکم یک حامل هیدروژن مناسب مصرف-شود، زیرا به عنوان یک سوخت مستقیم در بعضی از سلول‌های سوختی مصرف می‌شود. امروزه متانول از گاز سنتز تولید می-شود که حاوی مقدار زیادی هیدروژن و کربن‌مونواکسید است. متانول یک ماده‌ی شیمیایی مهم در تولید برخی از مواد شیمیایی مانند فرمالدهید، استیک اسید، متیل ترشیو بوتیل اتر و متیل متاکریلات است و نیز به عنوان حلال استفاده می‌شود. امروزه تقاضای بازار جهانی برای متانول حدود ۳۲ میلیون تن است. یکی از کاتالیست‌هایی که برای کاهش الکتروشیمیایی کربن-دی‌اکسید به مواد شیمیاییِ مفید استفاده می‌شود، آمین‌های آروماتیک بویژه پیریدین است. کاهش الکتروشیمیایی کربن-دی‌اکسید بوسیله پیریدین، بصورت هموژن و بر روی الکترود پلاتین انجام می‌شود. در کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید بوسیله‌ی پیریدین محصولاتی مانند فرمیک اسید، فرمالدهید و بویژه متانول تولید می‌شود. در این روش پیریدین به عنوان کاتالیست هموژن و پلاتین و یا پالادیوم برای تولید هیدروژن رادیکالی و یا هیدروژن اتمی و انتقال آن به کربن‌دی اکسید و کاهش کربن‌دی‌اکسید به متانول، فرمالدهید و یا فرمیک اسید مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

دستگاه‌های مورد استفاده

تمام اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سل سه الکتردی شامل الکترود کمکی پلاتین و الکترود مرجع نقره–نقره کلرید اشباع(Ag/AgCl (KClsat و الکترود کار کربن شیشه‌ای اصلاح شده با کاتالیست‌های سنتز شده، اجرا شد. ثبت ولتاموگرام‌ها با استفاده از کامپیوتر شخصی (Pentium IV انجام شد. جهت رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

به منظور برازش و ویرایش طیف‌های پراش اشعه‌ی ایکس از نرم‌افزار X'pert استفاده گردید.

سنتز نانوکامپوزیت گرافن اکساید احیا شده–پلی ملامین فرمالدهید

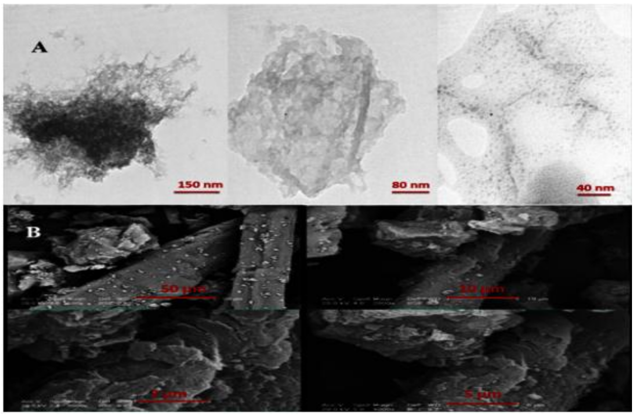
ابتدا ۰/۷۵۶ گرم ملامین و ۰/۳۲۴ گرم پارافرمالدهید به ۲۵ میلی‌لیتر دی متیل سولفواکسید (DMSO) افزوده شد. سپس به طور جداگانه ۰/۱۰ گرم گرافن اکسید به ۵ میلی لیتر DMSO افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام مافوق صوت قرار گرفت. در ادامه این دو به هم افزوده شدند و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شدند. سپس آنها را به اتو کلاو انتقال داده و در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت نگه داری کردیم تا محصول جامد نانوکامپوزیت گرافن اکساید احیا شده–پلی ملامین فرمالدهید سنتز شود. در طی مرحله هیدروترمال همچنین گرافن‌اکسید به گرافن‌اکسید یافته تبدیل می‌شود. محصول نهایی به طور متوالی بوسیله‌ی دی متیل سولفواکسید، متانول، تتراهیدروفوران و استون شسته شد و تحت خلا در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

نتایج و بحث

در این کار نانوکامپوزیت گرافن‌اکسید احیا شده- پلی ملامین فرمالدهید (TRGO-PMF) طبق مراحل گفته شده سنتز شد. سپس، پلاتین بر روی سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با TRGO-PMF به‌صورت الکتروشیمیایی رسوب داده‌شد و به عنوان الکترود برای کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید مورد استفاده قرارگرفت. ملامین در ساختار خود دارای گروه ۱و۳و۵ تری‌آزین است که به‌عنوان مرکز فعال الکتروکاتالیست، برای کاهش کربن‌دی‌اکسید عمل می‌کند؛ و وقتی با پارا فرمالدهید تشکیل پلی‌ملامین‌فرمالدهید را می‌دهد تعداد این مراکز فعال افزایش می‌یابد. این مسئله باعث افزایش راندمان کاهش کربن‌دی‌اکسید می‌شود. از پلاتین به‌عنوان تولید کننده-ی هیدروژن اتمی یا هیدروژن رادیکالی و انتقال آن به کربن-دی‌اکسید استفاده می‌شود.

مشخصه‌یابی TRGO-PMF نانوکامپوزیت

ساختارTRGO-PMF نانوکامپوزیت به وسیله‌ی TEM وSEM (شکل۱) مورد بررسی قرارگرفت. همانطور که تصاویر TEM نشان می‌دهد، ساختار پلی‌ملامین فرمالدهید سنتز شده بصورت متخلخل و گرافن‌اکسید در ساختار متخلخل پلی‌ملامین فرمالدهید به صورت یکنواخت پخش‌شده است. در تصاویر SEM نیز رشته‌های پلیمری و صفحات گرافنی موجود در ساختار TRGO-PMF نانوکامپوزیت به خوبی قابل مشاهده است.



شکل ۱- (A) تصاویر TEM و (B) تصاویر SEM مربوط به TRGO-PMF نانوکامپوزیت.

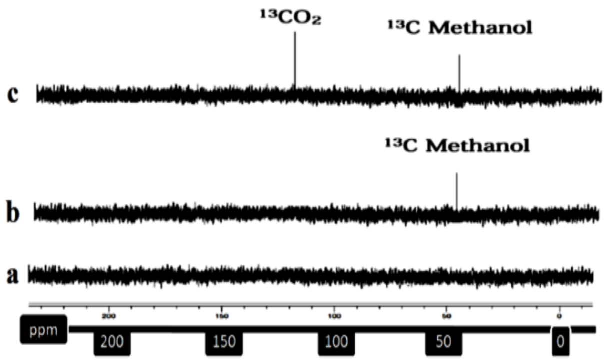
تعیین شرایط بهینه برای کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید

در این کار پارامترهایی که در راندمان کاهش الکتروشیمیایی کربن دی اکسید تأثیرگذارند عبارتند از: پتانسیل احیا، pH الکترولیت و مقدار پلاتینی که بصورت الکتروشیمیایی بر روی سطح الکترود رسوب داده می‌شود؛ پس این پارامتر ها در ادامه بهینه شد.

آنالیز محصولات تولید شده

برای شناسایی محصولات تولید شده در کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید بر روی سطح الکترود TRGO-PMF-Pt/GC از ^{13}CNMR استفاده شد. برای آنالیز محصولات حاصل از کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید بر روی سطح الکترود -TRGO

PMF-Pt/GC بوسیله‌ی ^{13}CNMR ابتدا محلول ۰/۱ مولار KNO_3 اشباع شده با کربن‌دی‌اکسید در pH=۲/۰ تحت پتانسیل ثابت ۰/۳۵- ولت به مدت ۳۰ ساعت الکترولیز شد. سپس طیف 13CNMR محلول الکترولیز شده به دست آمد (شکل۲). همانطور که طیف 13CNMR نشان می‌دهد، دو پیک در ppm ۴۸ و ppm ۱۲۲قابل مشاهده است. پیک ظاهر شده در ppm ۴۸ مربوط‌به کربن متانول تولید شده و پیک ظاهر شده در ppm ۱۲۲ مربوط‌به کربن‌دی‌اکسید حل شده در محلول الکترولیت است که در مرحله‌ی الکترولیز تبدیل به متانول نشده است.



شکل ۲-طیف ^{13}CNMR محصولات تولید شده

نتیجه‌گیری

در این کار نانوکامپوزیت پلی‌ملامین فرمالدهید-گرافن‌اکسید احیا شده سنتز و بوسیله‌ی تکنیک‌های مختلف مشخصه‌یابی و توصیف شد. سپس، از آن در کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید استفاده شد. پارامترهای موثردر بازده کاهش کربن‌دی‌اکسید مانند پتانسیل احیا و pH بهینه شد. برای شناسایی محصولات تولید شده در کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید بر روی سطح الکترود TRGO-PMF-Pt/GC از استفاده شد؛ آنالیزها نشان‌دادندکه تنها محصول تولید شده بر روی سطح الکترود TRGO-PMF-Pt/GC متانول با راندمان ۹۵ درصدمی باشد و دانسیته جریان در طی کاهش کربن‌دی‌اکسید در ۰/۴ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ثابت باقی می‌ماند. نتایج به دست آمده توانایی خوب این الکترود در کاهش الکتروشیمیایی کربن‌دی‌اکسید نشان می‌دهد. نتایج به‌دست آمده در این کار و نتایج گزارش شده در متون مقایسه شده-است. الکتروکاتالیست پیشنهادی در این تحقیق، دارای پتانسیل کاهش کمتر نسبت به الکتروکاتالیست‌های گزارش شده در متون است و راندمان بیشتری در کاهش کربن‌دی‌اکسید نسبت به الکترکاتالیست‌های ارائه شده دارد. همچنین، تنها محصول تولید شده در این کار متانول است که از مزیت‌های این کار نسبت به کارهای مشابه می‌باشد.

منابع

[1] Cao, C.; Wen, Z., Cu nanoparticles decorating rGO nanohybrids as electrocatalyst toward CO_2 reduction, *J. CO_2 Utilization*, **2017**, 22: 231-237.

[2] Zhong, H.; Fujii, K.; Nakano, Y., Effect of $KHCO_3$ concentration on electrochemical reduction of CO_2 on copper electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164: F923-F927.

[3] Luca, O. R.; McCrory, C. C. L.; Dalleska, N. F., Koval, C. A.; The selective electrochemical conversion of preactivated CO_2 to methane, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162:H473-H476.

[4] Zhanga, X.; Zhao, Y.; Hua, S.; Gliegea, M. E.; Liua, Y.; Liua, R.; Scudieroc, R.; Hua, Y.; Haa, S.,Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid in ionic liquid [Emim][N(CN)$_2$]/water system, *Electrochim. Acta*, **2017**, 247: 281–287.

[5] Shi, J.; Li, Feng Shi, Q-Y.; Song, N.; Jia, Y-J.; Hu, Y-Q.; Shen, F-X.; Yang, D-W.; and Dai, Y-N., Design of a two-compartment electrolysis cell for the reduction of CO_2 to CO in tetrabutylammonium perchlorate/propylene carbonate for renewable electrical energy storage, J. Electrochem. Soc. **2016**, 163: G82-G87.

Electrochemical reduction of carbondioxide to methanol using TRGO-PMF-Pt/GCE nanocomposite

Hossein A. Alinajafi[a]*, Ali A. Ensafi[a], B. Rezaei[a]
[a]*Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156–83111, Iran*

Abstract:

Recently, carbon dioxide conversion to methanol and other useful chemical compounds has received unprecedented attention which is due to its implications for climate change and clean energy research. Designing and fabricating electrocatalyst for the purpose ofCO_2conversion to valuable products at low overpotential remain a moot point. To achieve this aim, rGO-PMF/GCE was synthesized. Then, to prepare Pt@rGO-PMF/GCE, Pt was electrodeposited at the surface of rGO-PMF/GCE. Raman spectrum, gas chromatography, and ^{13}C-NMR spectroscopy were used to detect the products. The results of the analysis revealed that methanol is the main product of CO_2 reduction. Different analyses of the liquid products confirmed that methanol is the predominant product with the Faradic efficiency of 93%, the turnover number of 12554, and turnover frequency of 2510 h^{-1}.

Keywords: CO_2 reduction; Methanol; poly-melamine-formaldehyde, Carbon dioxide .

*Corresponding author: h_najafi40@yahoo.com

تصفیه هوای آلوده واحد استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمه بوسیله بیوفیلتر

ناهید حسینی [*۱]، محمد حسن فضائلی پور-[۲]، عباس مظفری [۳]، زهرا منافی [۴]

۱- دانشگاه شهید باهنر کرمان بخش مهندسی شیمی
۲- مجتمع مس سرچشمه واحد تحقیق و توسعه

چکیده

صنعت مس یکی از بزرگترین صنایع ایران می‌باشد. در فرایند استخراج مس توسط حلال، محلول آبی حاوی یون های مس(PLS) و فاز آلی(Organic) که ترکیبی از استخراج کننده و رقیق کننده است با یکدیگر مخلوط می‌شوند . یون‌های مس جذب استخراج کننده می‌شوند و به فاز آلی منتقل می گردند. این فاز فرار بوده و هوای واحد استخراج به این ماده آلوده می‌شود. فضای واحد استخراج با حلال این صنعت حاوی برخی از ترکیبات آلی فرار می‌باشد. هدف پژوهش حاضر بررسی تصفیه هوای آلوده به این ترکیبات با روش بیوفیلتراسیون بود. بدین منظور از یک ستون PVC به ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر و قطر ۵ سانتی‌متر استفاده شد. درون این ستون با ماده پرلیت پر شد و با نمونه‌ای از لجن فعال تلقیح شد. از یک محیط کشت معدنی برای مرطوب سازی پرلیت استفاده شد. هوای آلوده به حلال مورد استفاده در واحد استخراج مس به صورت سنتزی تهیه شده و به بیوفیلتر وارد شد، و عملکرد بیوفیلتر حاصل در چند دبی مختلف هوای ورودی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی عملکرد بیوفیلتر در فواصل زمانی معین نمونه‌هایی از ورودی و خروجی بیوفیلتر گرفته و غلظت مواد آلی در آن اندازه-گیری شد. در دبی‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ $L\ min^{-1}$ و غلظت ۱/۲ $mg\ m^{-3}$ بیوفیلتر قادر به حذف بیش از ۸۰ درصد از مواد آلی ورودی بود.

واژه های کلیدی: *آلودگی هوا، ترکیبات آلی فرار، بیوفیلتراسیون ، استخراج با حلال، مس.*

مقدمه

ترکیبات آلی فرار دسته بزرگی از هیدروکربن‌های گازی شکل هستند که در دمای ۲۹۳/۱۵ درجه کلوین دارای فشار بخار ۰/۰۱ کیلو پاسکال هستند[۱]. ۶۰ درصد از سهم ترکیبات آلی فرار در اتمسفر مربوط به منابع ثابت می‌باشد که در این میان فرآیندهایی که از حلال‌های صنعتی استفاده می‌نمایند بیشترین سهم را دارا می‌باشند[۲]. امروزه جهت‌گیری و رویکرد صنعت تولید مس به سوی روش‌های هیدرومتالورژی می‌باشد. در روش هیدرومتالورژی کانسنگ‌های معدنی پس از استخراج از معدن تحت عملیات خردایش قرار گرفته و با انجام عملیات انحلال (لیچینگ) بر روی آن محلول حاوی عنصر معدنی حاصل می‌شود. فرایند استخراج با حلال و یا استخراج

* نویسنده مسئول: NAHID.HOSSEINI67@YAHOOO.COM

مایع-مایع یک فرایند تعادلی بین دو فاز نامحلول آبی و آلی است که کمپلکس آلی از فلز محلول در محیط آبی تشکیل می‌شود و اگر شرایط تعادل برقرار باشد، فاز آلی به صورت پایدار باقی می ماند. از آنجا که این ماده آلی از لحاظ اقتصادی حائز اهمیت است و نسبتا قیمت گرانی دارد و چون این مواد در ساختار شیمیایی خود دارای ترکیبات سمی می باشند، در نتیجه تجزیه پذیری آن هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ زیست محیطی حائز اهمیت است[۳]. پس از اثبات زیست تخریب پذیری بیولوژیک این فاز آلی از توانایی میکروارگانیسم‌ها برای تصفیه هوای آلوده واحد استخراج با حلال این مجتمع استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، فرآیند-های بیولوژیکی برای کنترل گازهای آلاینده توسعه یافته است. در این بین، بیوفیلتراسیون یکی از موفق‌ترین این فرآیند ها است [۴].در بیوفیلترها، از میکروارگانیسم های تثبیت شده روی یک بستر متخلخل برای کاستن از مقدار آلاینده‌های موجود در یک جریان گازی استفاده می‌شود. در حین عبور از هوا از میان بستر، آلاینده‌های موجود در آن پس از جذب شدن در لایه زیستی و آکنه‌ها، در آنجا تخریب زیستی می‌شوند [۵].

تاکنون مطالعات زیادی درزمینه بیوفیلتراسیون برای حذف ترکیبات آلی انجام گرفته است. از این میان می توان به مطالعات رنه[۱] و همکاران برای حذف مخلوط تولوئن و بنزن از جریان هوا بیوفیلتر پر شده با کمپوست و تلقیح شده با جمعیت میکروبی اشاره کرد. این پژوهشگران اثرات غلظت ورودی و نرخ جریان ورودی بر بازده حذف با تغییر دادن غلظت بنزن و تولوئن و نرخ جریان هوای ورودی مورد بررسی قرار دادند. مخلوط این دو گاز در بیوفیلتر طراحی شده قابل تصفیه بودند. افزایش غلظت باعث کاهش بازده حذف هر دو آلاینده شد [۶]. ناتاراجان[۲] و همکاران نیز پژوهشی دیگر برای حذف مخلوط بنزن، اتیل بنزن و زایلن از جریان هوا انجام دادند. در این پژوهش اثرات بار ورودی و نرخ جریان هوا و غلظت ورودی بر بازده حذف بررسی شد . برای هر سه آلاینده با افزایش نرخ هوا و در نتیجه افزایش بار ورودی و کاهش زمان اقامت بازده حذف کاهش یافت که علت آن تماس کوتاه‌تر آلاینده با بیوفیلم و اثرات بازدارندگی آلاینده‌ها روی هم گزارش شد[۷]. نظر به نتایج امیدوار کننده ارائه شده توسط سایر پژوهشگران [۸،۹،۱۰]، در این تحقیق به‌عنوان یک مطالعه موردی تصمیم گرفته شد که عملکرد بیوفیلتراسیون برای تصفیه هوای آلوده موجود در هوای واحد استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمه مورد بررسی قرار گیرد.

پارامترهای مهم فرایند بیوفیلتراسیون

زمان اقامت در بستر خالی(EBRT)

$$EBRT = \frac{V_F}{Q}$$

در رابطه فوق V_F حجم بیوفیلتر خالی، Q دبی حجمی هوای آلوده است. با کاهش دبی یا افزایش حجم بیوفیلتر،EBRT افزایش یافته و عملکرد بیوفیلتر بهبود می‌یابد [۱۱].

شدت بارگذاری

$$\text{شدت بارگذاری جرمی} = \frac{Q \times C_{Gi}}{V_F}$$

که در آن C_{Gi} غلظت آلاینده درگاز ورودی بر حسب گرم بر مترمکعب خواهد بود [۱۱].

۲-۳- بازده حذف[۳](RE) و ظرفیت حذف[۴](EC)

$$RE = \frac{C_{Gi} - C_{Go}}{C_{Gi}} \times 100 \quad [۱۱]$$

---

[۱] Rene

[۲] Natarajan
RE)([۳] Removal Efficiency
[۴] Elimination Capacity(EC)

$$EC = \frac{(C_{Gi} - C_{Go}) \times Q}{V_F}$$ [۱۱]

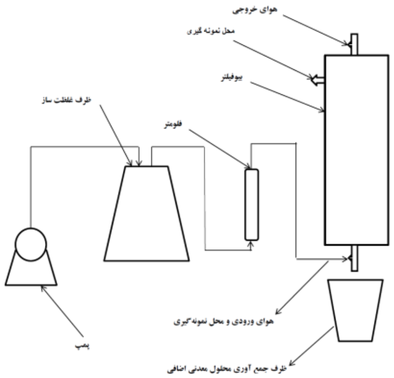
بخش تجربی

بیوفیلتر ساخته شده در این تحقیق از نوع ستون پر شده می‌باشد. این نوع ستون که به‌طور اختصاصی جهت انجام آزمایش‌های این پروژه طراحی وساخته شده است دارای ارتفاع ۵۰ cm و قطر داخلی ۵ cm می‌باشد. این ستون از جنس لوله پلیکا (PVC) می‌باشد. در قسمت فوقانی ستون دو مجرا یکی جهت خارج شدن هوای تصفیه شده و دیگری جهت افزودن محلول معدنی تعبیه شده است. دو مجرای مشابه نیز در پایین ستون وجود داردکه یکی ورودی هوای آلوده و دیگری محلی برای خارج شدن محلول اضافی از ستون می‌باشد شکل (۱).برای پر کردن بستر بیوفیلترها از پرلیت استفاده شده است. در این آزمایش‌ها از پرلیت منبسط شده تیپ M1 تهیه شده از شرکت پرلیت سیمین لنجان استفاده شده است. قطر متوسط ذرات این پرلیت +۲/۴ میلی‌متر می‌باشد.رنگ سفید، رطوبت آزاد ۰/۵ درصد، pH ۸-۶ و چگالی m^{-3} ۱۴۵kg –۱۱۰ دارد. مجموعه میکروبی از فاضلاب شهر مس سرچشمه تهیه شد و مقدار ۴۰ میلی‌لیتر از این نمونه در ستون مورد نظر تلقیح شد. برای ایجاد فشار و حرکت هوا در قسمت‌های مختلف سیستم بیوفیلتراسیون از یک پمپ آکواریم استفاده شده است. این پمپ از نوع سانتریفوژی بوده و حداکثر دبی $9\ L\ min^{-1}$ را تأمین می‌کند. این پمپ دارای پیچ تنظیم بوده که می‌توان با آن شدت جریان هوا را کم و زیاد کرد. در این پژوهش از یک ارلن ۲۰۰۰ میلی‌لیتر جهت تامین هوای آلوده با غلظت ثابت استفاده شد. مقداری از فاز آلی مورد نظر در ارلن ریخته شد. غلظت مورد نظر با گذراندن دبی ثابت هوا از ظرف غلظت ساز بدست آورده شد. فلومتر استفاده شده

دراین پژوهش از نوع روتامتر بود. محدوده دبی این روتامتر $mL\ min^{-1}$ ۱۰۰-۹۰۰۰ بود و دبی هوای ورودی به ستون‌ها را تنظیم کرد. شیلنگ‌های رابط بین پمپ، ظرف غلظت‌ساز از نوع سیلیکونی بود. بین فلومتر و ستون از شیلنگ‌های ضخیم‌تری استفاده شد. برای نمونه‌گیری از هوای خروجی از هر ستون دو پورت بر روی آن تعبیه شد. آلاینده که حلال آلی واحد استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمه می‌باشد ترکیبی از استخراج کننده CP 150 ساخت شرکت چرموکس کشور چین و چند رقیق کننده با نسبت ۱۰ به ۹۰ می‌باشد. به منظورآبزنی بیوفیلترها از یک محیط کشت معدنی استفاده شد. این محلول از ترکیب محلول عناصر اصلی و محلول عناصر جزئی بدست آمد. تمامی این ترکیبات متعلق به شرکت مرک آلمان می‌باشد. pH این محلول ۶/۷ است. این محلول دارای ظرفیت بافری بسیار بالایی است و به خوبی می‌تواند مانع از تغییرات pH در ستون بیوفیلتر شود. در این پژوهش جهت نمونه‌برداری آلاینده‌های هوا از یکی از انواع لوله‌های زغال فعال استاندارد توصیه شده از سوی NIOSH [۱۲]. داخل لوله‌ها از دو لایه زغال فعال پر شده است که بخش پیشین آن ۱۰۰ و بخش پسین آن ۵۰ میلی‌گرم می‌باشد. برای اندازه‌گیری غلظت آلاینده در هوای ورودی و خروجی بیوفیلتر از یک دستگاه GC-MS مدل CP3800متعلق به شرکت واریان ساخت کشور آلمان استفاده شد. آشکارساز استفاده شده از نوع یونش – شعله ای[۱] بود که برای اکثر ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ستون نصب شده بر روی GC از نوع موئین[۲] ۳۰ متری با قطر داخلی ۰/۲۲ میلی‌متربود. گاز حامل هلیوم بود. مقدار جدایش[۳] استفاده شده ۵:۱ است قسمت دمای

---
۱ Flame Ionization Detector(FID)
۲ Capillary

انژکتور، آشکار ساز به ترتیب بر روی ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. مدت زمان هر آنالیز ۳۰ دقیقه بود [۱۷]. قبل از نمونه‌برداری، ابتدا پمپ نمونه‌برداری کالیبره شده و دبی آن روی مقدار مورد نظر تنظیم شد. پس از نمونه‌برداری، درپوش‌های لوله‌ها را گذاشته و روی آن با پارافیلم پوشانده شد؛ لوله‌ها داخل فلاسک محتوی یخ قرار داده شد و به آزمایشگاه منتقل شد. پس از نمونه‌برداری و انتقال لوله‌های زغال فعال به آزمایشگاه، اعمال مربوط به مراحل بازیافت، آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها بر روی آنها انجام شد. در این پژوهش از روش بازیافت شیمیایی به کمک حلال دی‌سولفید کربن، به منظور استخراج گونه-های جذب شده بر روی زغال فعال استفاده شد. پس از استخراج نمونه‌ها آماده تزریق به دستگاه GC می‌شد.توسط سرنگ‌های مخصوص مقدار ۱ میکرولیتر از محلول برداشته و به دستگاه تزریق می‌شد. با تهیه نمونه‌های استاندارد و تزریق آنها به دستگاه GC و رسم نمودار استاندارد غلظت نمونه‌های مجهول بدست آمد.



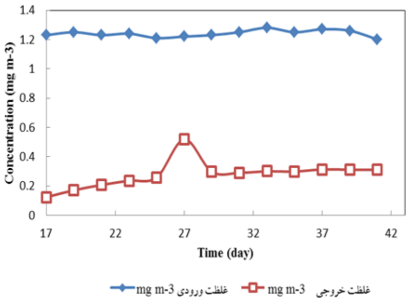
شکل(۱) شماتیک بیوفیلتر طراحی شده

نتایج و بحث

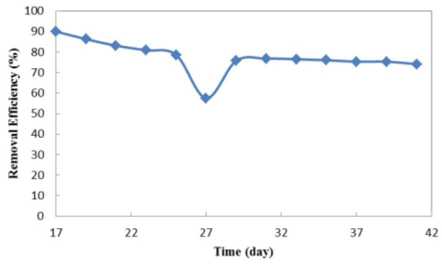
بررسی تأثیر نرخ جریان هوای ورودی بر عملکرد سیستم

برای بررسی تأثیر نرخ جریان هوای ورودی بر عملکرد سیستم جریان هوای ورودی به سیستم به ترتیب ۰/۳، ۰/۱ و $0/5 \text{ L min}^{-1}$تنظیم شد. در هر مرحله پس از رسیدن سیستم به حالت پایدارجریان هوای ورودی به سیستم تغییر داده می‌شد. با ثابت ماندن دبی هوای ورودی ، غلظت ورودی به سیستم در طول دوره نمونه برداری mg m^{-3} ۱/۲بدست آمد .

شکل(۲) غلظت ورودی و خروجی به سیستم را در جریان هوای ورودی $0/3 \text{ L min}^{-1}$ نشان می‌دهد. زمان اقامت در بستر خالی متناظر با این جریان هوای ورودی ۱۹۶/۲ ثانیه بود. همان‌طور که درشکل(۳) مشاهده می‌شود، بازده حذف روز هفدهم به مقدار ۹۰ درصد رسید. زمان رسیدن به حالت پایا ۳۰ روز طول کشید. بازده حذف در حالت پایا برای این جریان به ۷۶ درصد رسید و میانگین بازده حذف برای این جریان هوا ۷۷/۲۷ درصد مشاهده شد.

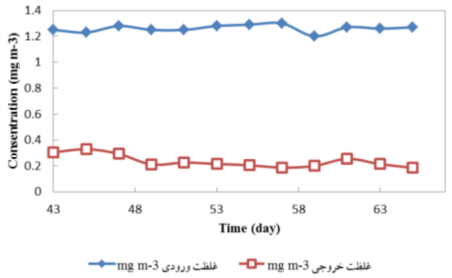


شکل(۲) غلظت ورودی و خروجی به سیستم نسبت به زمان برای جریان هوای ورودی $0/3 \text{ L min}^{-1}$

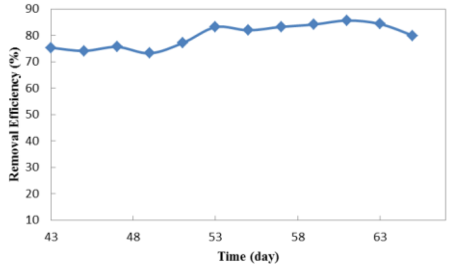


Lشکل(۳) بازده حذف نسبت به زمان برای جریان هوای ورودی
min^{-1} ۰/۳ و غلظت هوای mg m^{-3}۱/۲

شکل(۴) غلظت ورودی و خروجی به سیستم را در نرخ جریان هوای ورودی ۰/۱L min^{-1} به سیستم نشان می‌دهد. همان‌طور که درنمودار قابل مشاهده است غلظت ورودی در طول کارکرد سیستم تقریباً g m^{-3} ۱/۲بود. شکل(۵) بازده حذف سیستم را برای این نرخ جریان هوای ورودی نشان می‌دهد. همان‌طور که قابل مشاهده است با کاهش نرخ جریان هوای ورودی به سیستم بازده حذف افزایش یافته است این افزایش به علت افزایش زمان تماس آلاینده با جمعیت میکروبی می‌باشد. بیشترین بازده حذف مشاهده شده در این نرخ جریان هوا ۸۵/۶ درصد بود. سیستم پس از ۱۰ روز به حالت پایدار رسید. علت کمتر شدن زمان رسیدن به حالت پایدار در این مرحله نسبت به مرحله راه-اندازی سیستم سازگاری بیشتر میکروارگانیسم‌ها با آلاینده مورد نظر نسبت به مرحله راه‌اندازی می‌باشد. بازده حذف در حالت پایدار ۸۳ درصد بدست آمد. میانگین بازده حذف برای این نرخ جریان ورودی هوا ۸۱/۲ درصد بدست آمد. زمان اقامت در بستر خالی متناظر با این جریان هوای ورودی ۵۸۸/۶ ثانیه بود.

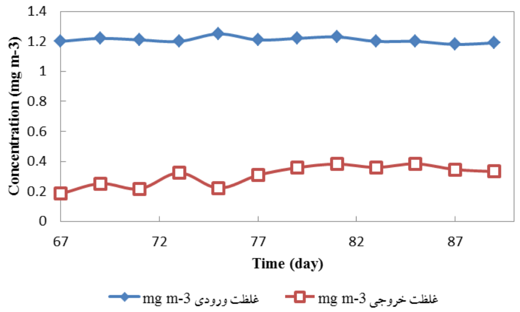


شکل(۴) غلظت ورودی و خروجی نسبت به زمان برای جریان هوای
ورودیL min^{-1}۰/۱

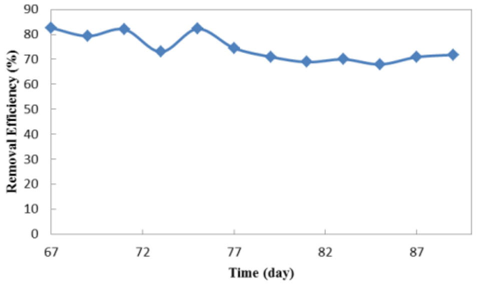


Lشکل(۵) بازده حذف نسبت به زمان برای جریان هوای ورودی
min^{-1}و غلظت هوای ۰/۱ mg m^{-3}۱/۲

شکل(۶)غلظت ورودی و خروجی به سیستم در جریان هوای ورودیL min^{-1} ۰/۵ را نشان می‌دهد .با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل (۷) قابل مشاهده است که با افزایش نرخ جریان هوای ورودی بهL min^{-1} ۰/۵ بازده حذف کاهش یافته است و در بیشینه مقدارخود به مقدار۸۲/۶ درصد رسیده است. میانگین بازده حذف برای این جریان هوا به مقدار۷۴/۶ درصد رسید. در حالت پایدار برای این جریان هوا بازده حذف تقریباً ۷۰درصد بدست آمد .زمان اقامت در بستر برای این جریان هوای ورودی ۱۱۷/۷۲ ثانیه بود. با توجه به کاهش زمان اقامت در بستر و کمتر شدن زمان تماس مجموعه میکروبی با آلاینده نسبت به مرحله قبل بازده حذف کاهش یافته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش جریان آلاینده ورودی بازده حذف کاهش می‌یابد که این کاهش در بازده حذف به علت افزایش سرعت جریان آلاینده که باعث کانالیزه شدن بستر و کمتر شدن مدت زمان تماس آلاینده با میکروارگانیسم‌ها و کاهش نفوذ آلاینده در بیوفیلم می-باشد. بیشترین میانگین بازده حذف ۸۱/۲ درصد در جریان هوای ورودی L min^{-1} ۰/۱ متناظر با زمان ماند۵۸۸/۶ ثانیه مشاهده شد.

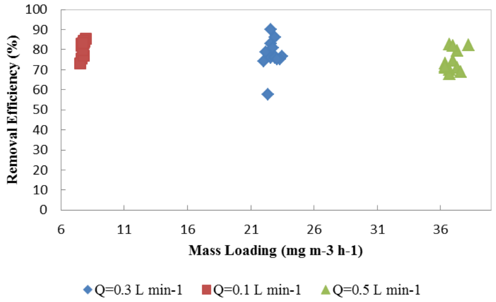


شکل(۶) غلظت هوای ورودی و خروجی به سیستم نسبت به زمان برای جریان هوای ورودی ۰/۵ $L\ min^{-1}$



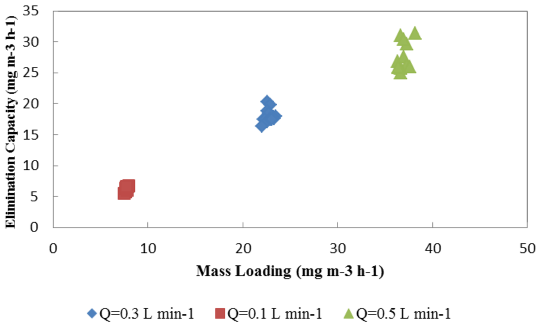
شکل(۷) بازده حذف نسبت به زمان برای جریان هوای ورودی ۰/۵ $L\ min^{-1}$ و غلظت هوای ۱/۲ $mg\ m^{-3}$

درشکل(۸) بازده حذف نسبت به بار هوای ورودی رسم شده است. بار ورودی از رابطه(۲-۴) بدست آمده است. بیشترین بازده حذف برای جریان هوای ورودی۰/۳، ۰/۱ و ۰/۵ $L\ min^{-1}$ به ترتیب ۹۰، ۸۵/۶ و ۸۲/۶ درصد و در بار ورودی ۲۲/۵۶، ۷/۹۵ و ۳۶/۶۹ $mg\ m^{-3}.h^{-1}$ مشاهده شد. همان‌طور که قابل مشاهده است با افزایش بار هوای ورودی بازده حذف کاهش یافته است به این علت که با افزایش نرخ جریان ورودی و در نتیجه افزایش بار ورودی زمان تماس بین میکروارگانیسم‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه میکروارگانیسم‌ها تجزیه زیستی کمتری انجام می-دهند.



شکل (۸) بازده حذف نسبت به بار ورودی

درشکل(۹) ظرفیت حذف نسبت به بار ورودی رسم شده است. این پارامتر از رابطه(۲-۶) بدست آمده است. میانگین ظرفیت حذف برای جریان‌های ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ $L\ min^{-1}$ به تر تیب ۶/۳۰، ۱۷/۹۷، و ۲۷/۶۲ $mg\ m^{-3}\ h^{-1}$ بدست آمد. مشاهده می‌شودکه با افزایش بار ورودی ظرفیت حذف افزایش پیدا کرده است. بیشترین ظرفیت حذف ۳۱/۴۳ $mg\ m^{-3}\ h^{-1}$ برای نرخ جریان هوای ورودی ۰/۵ $L\ min^{-1}$ و بار ورودی ۳۸/۲۲ $mg\ m^{-3}\ h^{-1}$ بدست آمد. در طی این پژوهش رابطه مستقیمی میان بار ورودی آلاینده و ظرفیت حذف مشاهده شد.



شکل(۹) ظرفیت حذف نسبت به بارورودی

غلظت ورودی و خروجی سیستم به مقدار ناچیزی رسید.این سیستم در مدت ۸ روز به بازدهی ۳۲ درصد رسید و در روز دوازدهم بازده سیستم به ۱۷درصد رسید.

نتیجه‌گیری

- این ترکیبات از لحاظ زیستی تخریب پذیر می باشند.

- با بررسی تأثیر نرخ جریان هوای ورودی به سیستم مشخص شد با افزایش نرخ جریان هوای ورودی بازده حذف کاهش می‌یابد.
- در زمان ماند ۱۹۶/۲ ثانیه بازده حذف ۷۵ درصد، در زمان ماند ۵۸۸/۶ ثانیه بازده حذف۸۳ درصد و در زمان ماند ۱۱۷/۷۲ ثانیه ۷۰ درصد مشاهده شد.
- رابطه خطی میان ظرفیت حذف و بار ورودی مشاهده شد.
- بیشترین ظرفیت حذف در نرخ جریان هوای ورودی $L\ min^{-1}$ ۰/۵ به مقدار $mg\ h^{-1}\ m^{-3}$ ۳۱/۴۳ مشاهده شد.

تشکر و قدردانی

در پایان از زحمات و راهنمایی‌های استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر فضائلی‌پور کمال تشکر و قدردانی را دارم و همچنین از حمایت‌های واحد تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه به خاطر در اختیار نهادن آزمایشگاه‌های مجهز و مساعدت کارمندان این واحد بخصوص سرکار خانم مهندس زهرا منافی و آقای مهندس عباس مظفری نهایت سپاس و قدردانی را دارم.

مراجع

[1]. Bahrami A, Zare Sakhvidi M., Engineering, particle control methods, Tehran, Fanavaran, 2011.1985, 2011.
[2]. Heinrich-Ramm, R., Jakubowski, M., Heinzow, B., Christensen, J.M., Olsen, E., Hertel, O., Biological Monitoring For Exposure To Volatile Organic Compounds, Pure and Applied Chemistry, 72, 385-436, 2004.
[۳]. ذوالفقاری مجد، م. امتیازی، گ. گلبانگ، ن. منافی، ز. بررسي تخریب پذیری بیولوژیك فاز آلي واحد استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمه، چهامین همایش ملی بیوتکنولوژی جمهوری اسلامی ایران، کرمان ۱۳۸۴
[4]. G. Gallastegui, A. Ávalos Ramirez , A. Elías , J.P. Jones , M. Heitz. 2011. Performance andmacrokinetic analysis of biofiltration of toluene and p-xylene mixtures in a conventional biofilter packed with inert material. Bioresource Technology. 102:7657–7665
[5]. Álvarez-Hornos, F.J., Izquierdo, M., Martínez- Soria, V., Penya-roja, J.M., Sempere, Gabaldón, F., C., Influence Of Ground Tire Rubber On The Transient Loading Response Of A Peat Biofilter, Environmental Management 92, 1978-
[6]. Rene, E.R., Saurajyoti, K. A, Jagannathan Krishnan, K., Pakshirajan, M.,Estefanía López, D.V.S., Murthy, T., Swaminathan. Start-Up, Performance And Optimization Of A Compost Biofilter Treating Gas-Phase Mixture Of Benzene And Toluene. Bioresource Technology, 190, 529–535, 2015.
[7]. Natarajan, R., Al-Sinani, J., Biodegradation of Benzene, Ethylbenzene, and Xylene Mixture in a Date Palm Tree Bark-based Upflow Biofilter, Bioresoures, 10, 6730-6740, 2015.
[8]. Moshrefzadeh, A. and Sabour, M.R. Assessing the Ability of Biofiltration to Remove and Treat Diethanolamine from Contaminated Air Streams Using Compost-Based Biofilter. Environmental Research., 8, 979-986, 2014
[9]. Chen, H., Chunping, Y., Guangming, Z. , Shenglian, L., Guanlong, Y., Tubular Biofilter For Toluene Removal Under Various Organic Loading Rates And Gas Empty Bed Residence Times, Bioresource Technology, 121, 199–204, 2012.
[10].. Zamir, S. M., Halladj, R., Nasernejad, B., Removal Of Toluene Vapors Using A Fungal Biofilter Under Intermittent Loading. Process Safety and Environmental Protection, 89, 8–14, 2011
[11]. Devinny, J.S., Deshusses, M.A., Webster, T.S., Biofiltration for Air Pollution Control, Lewis Publishers, 1999
[12]. National Institute for Occupational Safety and Health.(Niosh). NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM) 1501 USA: The national institute for occupational safety and health (NIOSH); 1996 [cited 2013 23 April]. Available from: www.cdc.gov/niosh/docs/2003154/pdfs/1501.pdf

Treatment of polluted air from the solvent extraction unit of Sarcheshmeh copper complex by biofilter

Nahid Hosseini[a], Mohammad Hassan Fazaelipoo[b]*, Abbas Mozaffari[c], Zahra Manafi[d]
[a] *shahid bahonar university of kerman*
[b] *sarcheshmeh copper complex*

Abstract:

Volatile organic compounds (VOCs) constitute a major part of air pollutants. VOCs are dangerous to the environment and some of them are odorous. Biofiltration is one of the most important methods for the treatment of air streams with low concentration of VOCs. The main mechanisms leading to the removal of pollutants in biofiltration are absorption of pollutants in the bed of biofilter, and oxidation by microorganisms; which results in the formation of H_2O, CO_2 and biomass. Unlike absorption, the bed never saturates with pollutants. Copper industry is one of the largest industries in Iran. The atmosphere in the unit of solvent extraction in this industry contains some VOCs. The objectives of this research are identification of the pollutants, and investigation of their treatment by biofiltration. For this purpose, a PVC column packed with perlite and inoculated with activated sludge. A mineral solution was used to moisten the packing materials. The polluted air was created artificially. The performance of the biofilter was monitored under air flow rates of 0.1, 0.3 and 0.5 L min^{-1},with the entering pollutant concentration of 1.2 mg m^{-3}. The biofilter was able to remove more column with the respective hight and internal diameter of 50 cm and 5 cm was used. The than 80% of the pollutants under the mentioned conditions.

*Corresponding author: NAHID.HOSSEINI67@YAHOOO.COM

بررسی تحلیلی انواع سیستم پخت بر روی خواص مکانیکی برپایه لاستیک طبیعی/ پودر لاستیکی ضایعاتی

فرشته مطیعی[۱]، فهیمه سادات مصطفوی نیشابوری[۱*]

۱- دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش سیستم پخت بهینه از میان انواع سیستم پخت بر روی خواص مکانیکی براساس لاستیک طبیعی با پودر لاستیک بازیافتی مورد بررسی واقع شد. نتایج حاکی از آن است که ویژگی‌های مکانیکی مورد مطالعه از جمله مقاومت سایشی، خستگی، کشش، مدولوس ۱۰۰٪ و ازدیاد طول در آمیزه‌هایی که توسط سیستم نیمه موثر SE بدست آمده به دلیل وجود اتصالات عرضی ویژه دارای خواص بهینه می‌باشد. بارگذاری بخشی از پودر لاستیک (۱۰ phr) به جای ماتریس پلیمری اولیه تاثیر چشمگیری بر روی رفتار پخت آمیزه‌ها بر پایه لاستیک طبیعی ندارد.

واژگان کلیدی: *سیستم پخت، خواص مکانیکی، لاستیک طبیعی، پودر لاستیک ضایعاتی*

مقدمه

قیمت بالای لاستیک در آمیزه‌های لاستیکی صنعتگران را برآن داشته که با بازیافت محصولات لاستیکی فرسوده و تهیه‌ی پودر لاستیک از تایرهای ضایعاتی و جایگزینی آن با حفظ بالاترین خواص مورد انتظار از آمیزه و استفاده از آن در صنایع مختلف حائز اهمیت باشد [۱]. از آنجایی که حداکثر و حداقل گرمایش لاستیک سبب کاهش خواص مکانیکی آن می گردد، بنابراین یافتن سیستم پخت و زمان پخت بهینه در قطعات لاستیکی از اهمیت فراوانی برخوردار می‌باشد [۲].

از مطالعات مرتبط در این زمینه می‌توان به نقش سیستم پخت بر روی خواص مکانیکی و مقاومت زمانمندی

*نویسنده مسئول: ys271ys110@gmail.com

حرارتی NR با پودر لاستیک بازیافتی (WRP) در سال ۲۰۰۵ اشاره کرد که نتایج نشان داد اکثر خواص مکانیکی آمیزه‌های پخت شده با روش CV از آمیزه‌های پخت شده با روش EV بهتر است [۳]. پژوهشگران در سال ۲۰۱۰ به مطالعه اثر سیستم‌های پخت و پرکننده بر روی خواص زمانمندی حرارتی NR پرداختند، با توجه به اینکه زمانمندی و تجزیه مواد پلیمری مبتنی بر عوامل مختلف محیطی تحت تاثیر قرار گرفته است. نتایج تجربی را می‌توان با تغییر دانسیته اتصالات عرضی و همچنین استفاده از مواد ضد تخریب ناشی از زمانمندی حرارتی توضیح داد. به نظر می‌رسد که پرکننده‌ها و سیستم‌های پخت بر روی مورفولوژی سطح نمونه‌ها تاثیر می‌گذارند. تغییر دانسیته اتصالات عرضی عامل اصلی تغییرات تنش گزارش شده است [۴]. عده‌ای از محققین به بررسی خواص مکانیکی و حرارتی پودر لاستیک بازیافتی توسط سیستم‌های مختلف پخت در سال ۲۰۱۵ پرداختند و نشان داد که ویژگی‌های استاتیک و دینامیک مکانیکی پودر لاستیک بازیافتی با حرارت بالا به شدت به نوع سیستم پخت بستگی دارد از این رو بهترین روش پردازش و خواص مکانیکی برای انعطاف لاستیک بازیافتی پخته شده با سیستم‌های مختلف پخت تخمین زده شد. نتایج نشان داد که پودر لاستیک بازیافتی بدست آمده از اکستروژن با درجه حرارت پایین برای استفاده در ترکیبات لاستیک مناسب است [۵]

تاکنون مطالعات زیادی در زمینه استفاده از پودر لاستیک در صنعت تایر و بررسی خواص آمیزه‌ها انجام شده است ولی در خصوص نقش WRP بر روی سیستم‌های پخت و ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های لاستیکی مطالعات بسیار محدودی صورت گرفته است. در این پژوهش پودر لاستیک ضایعاتی جایگزین ماتریس پلیمری NR تا ۱۰ phr شده است و نوع سیستم پخت بهینه و نقش آن در خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی تحت شرایط محیطی(دمای ۳۰c ± ۲۵) مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد

مواد استفاده شده در این مطالعه در جدول ۱ خلاصه شده است:

جدول ۱: مواد مورد استفاده

	کشور	شرکت	ماده
۱	ایران	شرکت پارس تایر	NR
۲	ایران	شرکت پارس تایر	WRP
۳	ایران	شرکت پارس تایر	N-330
۴	ایران	شرکت شیمیایی وحدت	Aromatic oil
۵	ایران	شرکت شکوهیه	ZnO
۶	مالزی	Acid Chem	Stearic Acid
۷	چین	Nanjing	HB
۸	هند	Nocil	IPPD
۹	ایران	شرکت ایران شیمی	Wax
۱۰	ایران	شرکت تسداک	Sulfur
۱۱	ایران	شرکت پارس تایر	TMTD
۱۲	چین	کیلون کمیکال	CBS

دستگاه‌ها

دستگاه‌های مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از: میل دو غلتکی نیمه صنعتی از شرکت WSM CO , LTD کشور تایوان، تست کشش ساخت کشور انگلستان، تست سایش ساخت کشور آلمان و تست خستگی ساخت شرکت هیوا از ایران.

آمیزه‌سازی

برای مخلوط سازی اجزای آمیزه از میل دو غلتکی نیمه صنعتی مدل ۶- SYM ساخت کشور تایوان و محدوده دمایی ۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد- استفاده شد.

به علت آنکه عموماً پایه آمیزه‌های لاستیکی، پلیمر سیر نشده است که با دوده تقویت شده و به وسیله سیستم گوگردی ولکانیزه می‌شود، اجزای آمیزه یکباره در حین ساخت ترکیب نمی‌شوند بلکه در چند مرحله اختلاط صورت می گیرد [۶]

فرایند آمیزه سازی بر روی میل دو غلتکی در پنج مرحله به شرح ذیل انجام گردید؛

مرحله ۱: نرم کردن الاستومر NR؛

مرحله ۲: اضافه نمودن فعال کننده‌ها؛

مرحله ۳: افزودن پر کننده (دوده) و کمک فرایند (روغن آروماتیک)؛

مرحله ۴: افزودن آنتی اکسیدانت ها (HB و IPPD) و آنتی اوزونانت

مرحله ۵: اضافه نمودن عوامل پخت (Sulfur و CBS) در مرحله آخر می باشد.

جدول ۲ فرمولاسیون ۶ آمیزه لاستیکی که در این پژوهش مطابق مراحل فوق ساخته شده است را نشان می دهد. نمونه‌های شاهد آمیزه‌هایی بدون پودر لاستیک و دارای سیستم‌های پخت مختلف می‌باشد که عبارتند از سیستم پخت متداول (CV)، سیستم پخت موثر (EV) و سیستم پخت نیمه موثر (Semi EV) که به ترتیب با BCV , BEV و BSE نمایش داده شده است. آمیزه‌های بعدی نیز حاوی ۱۰ phr پودر لاستیک می‌باشد که توسط سیستم‌های مختلف پخت مورد بررسی قرار گرفته است، که بدین ترتیب می‌باشد PCV , PEV , PSE.

جدول۲: فرمول بندی آمیزه‌ها و مشخصه‌های ترکیبات لاستیکی بر پایه NR و NR/WRP

فرمول	B_{CV}	B_{EV}	B_{SE}	P_{CV}	P_{EV}	P_{SE}
NR	100	۱۰۰	۱۰۰	۹۰	۹۰	۹۰
N-330	45	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵
Aromatic Oil	5	۵	۵	۵	۵	۵
ZnO	6	۶	۶	۶	۶	۶
Stearic Acid	۲	۲	۲	۲	۲	۲
HB	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
IPPD	۱	۱	۱	۱	۱	۱
Wax	2	2	2	2	2	2
Sulfur	/۵ ۲	0/9	1/7	/۵ ۲	0/9	1/7
CBS	/۹ ۰	2/5	1/7	0/9	2/5	1/7
WRP	–	–	–	۱۰	۱۰	۱۰

بحث نتایج

خواص مکانیکی

به منظور بررسی سیستم‌های مختلف پخت بر روی

کمیت های اندازه گیری	میزان سایش Abrasion (mm^3)	خستگی Cycle\Sec	استحکام کششی Stress. Peak (N/mm^2)	ازدیاد طول Elong. Peak (mm)	Stress ۱۰۰% (N/mm^2)
BCV	۲۲۲	۴۱۶۹۱	22/16	۴۳۶	1/86
BEV	۱۹۶	۲۰۶۸۹	25/44	466/5	2/07
BSE	۱۴۴	۲۲۸۵۱	24/67	۴۱۵	2/67
PCV	۱۶۳	۱۸۱۴۹	20/86	362/5	2/82
PEV	۲۰۶	۱۰۵۸۰	20/15	۳۶۸	2/44
PSE	۱۵۳	۱۲۸۸۰	20/04	۳۴۸	2/69

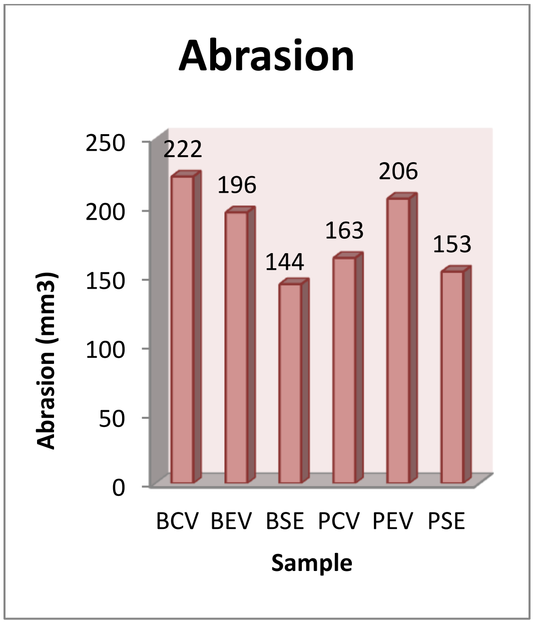
خواص آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR/WRP نتایج

جدول ۳: نتایج خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR و NR/WRP

بدست آمده از خواص مکانیکی، مورد بررسی و تفسیر قرار گرفت.

مقاومت سایشی

سایش در واقع از بین رفتن تدریجی سطح یک لاستیک در تماس با یک سطح دیگر می‌باشد.

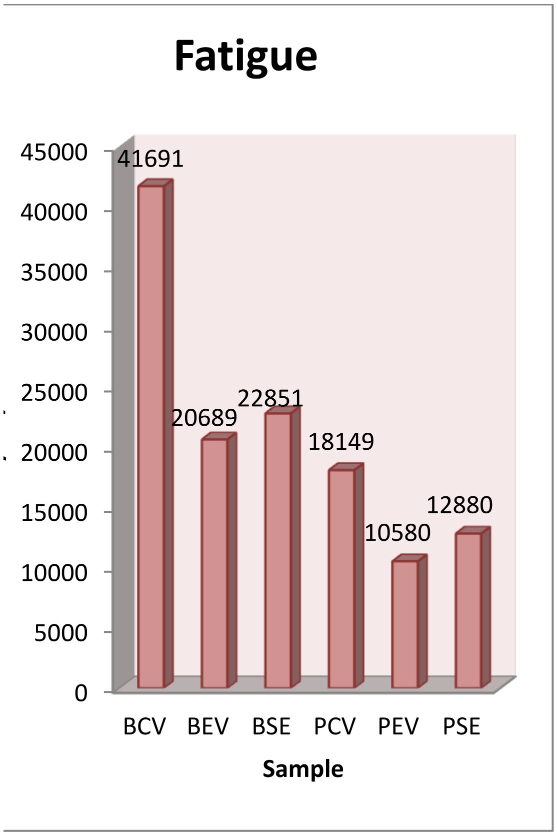


نمودار ۱: تغییرات میزان سایش آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR و NR/WRP

طبق مطالعات صورت گرفته می‌توان گفت عوامل مختلفی بر روی مقاومت سایشی آمیزه‌های لاستیکی اثرگذارند از جمله این عوامل دانسیته اتصالات عرضی است که با افزایش آن، مقاومت سایشی افزایش و میزان سایش کاهش می‌یابد. همانطور که در نمودار ۱ مشاهده میکنید با افزایش پودر لاستیک تغییر قابل توجهی ملاحظه نمی‌شود [۷]

خستگی

ضعف در خواص فیزیکی-مکانیکی یک محصول لاستیکی زمانی که لاستیک برای مدتی در معرض تغییرهای تنش‌های مکانیکی قرار می‌گیرد را خستگی گویند .

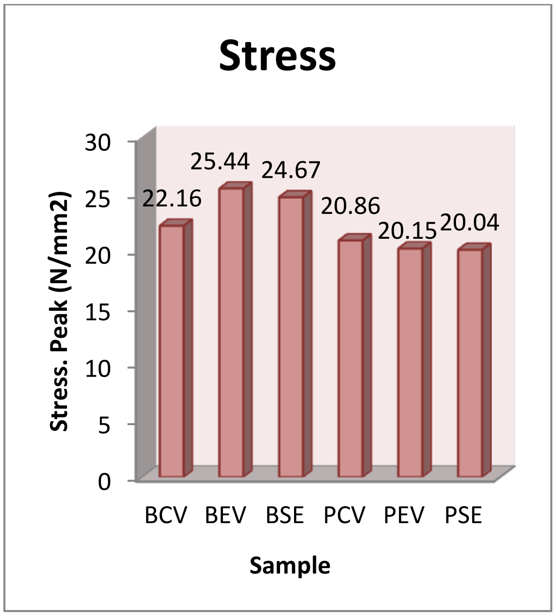


نمودار ۲: تغییرات میزان خستگی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR و NR/WRP

از آنجایی که اتصالات C–S نسبت به پیوند C–C دارای پایداری کمتری است و همچنین پیوندهای پلی‌سولفید بسیار ناپایدارتر نسبت به پیوندهای مونوسولفید و دی‌سولفید هستند، مقاومت خستگی با توجه به نمودار بالا کاهش می‌یابد. در سیستم پخت CV به دلیل افزایش انعطاف پذیری میزان خستگی افزایش چشمگیری دارد [۷]

استحکام کششی

تنش مورد نیاز برای کشش تا حد پارگی نمونه لاستیک پخته شده را گویند.

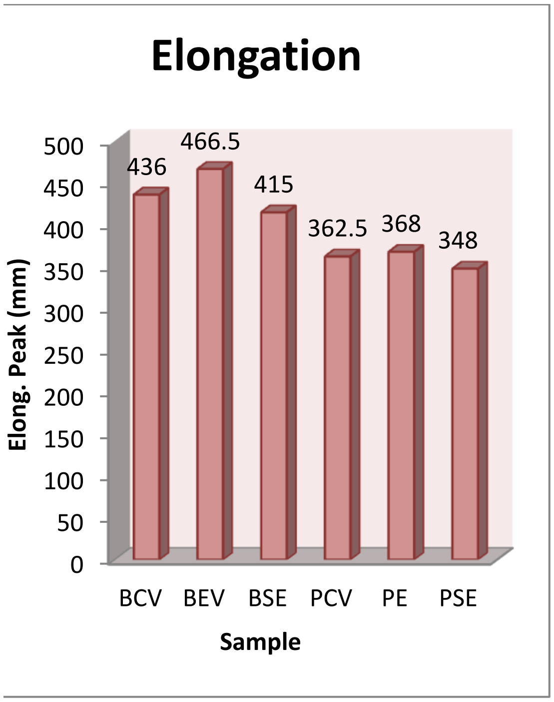


نمودار ۳: تغییرات میزان کشش آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR و NR/WRP

نوع اتصالات عرضی و دانسیته لاستیک ولکانه بر خواص مکانیکی نظیر مدولس، مقاومت کششی و ازدیاد طول در برابر پارگی تاثیر می‌گذارد. در سیستم اتصالات عرضی گوگرد، مقاومت کششی با افزایش دانسیته اتصالات عرضی بهبود می‌یابد. مقدار مقاومت کششی SE که دارای پیوند مونو و دی سولفیدی است در مقایسه با دو سیستم پخت دیگر- که CV دارای پیوندهای پلی سولفیدی و EV دارای پیوندهای مونوسولفیدی است- بهبود یافته است [۸]

ازدیاد طول

افزایش طول یک نمونه لاستیک پخته شده تا حد پارگی را ازدیاد طول گویند.

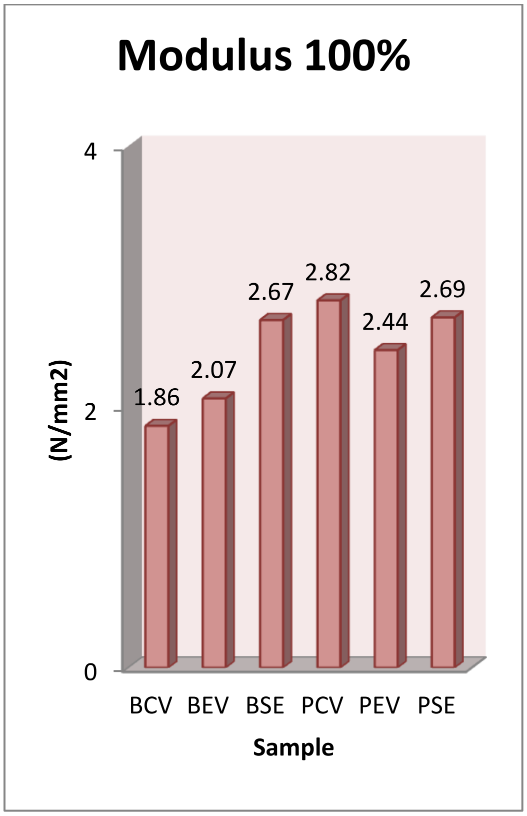


نمودار ٤: تغییرات رفتار ازدیاد طول آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR و NR/WRP

افزایش کربن سیاه و دانسیته اتصالات عرضی با افزایش پودر لاستیک ضایعاتی می‌تواند باعث کاهش ازدیاد طول در پارگی شود. ازدیاد طول در برابر پارگی در تمام سیستم‌ها با افزایش محتوای پودر لاستیک ضایعاتی کاهش می‌یابد [۷]

مدولوس ۱۰۰٪

مدولوس عبارت است از نیروی کششی لازم برای کشیدن یک نمونه لاستیکی تا حد مشخص. این حد همان ازدیاد طولی نمونه می‌باشد.



نمودار ٥: تغییرات میزان مدولوس ۱۰۰٪ آمیزه‌های لاستیکی بر پایه NR و NR/WRP

در یک سطح مشخص از محتوای لاستیک ضایعاتی، مدولوس نمونه در سیستم SE به وضوح بزرگتر از دو سیستم CV و EV است. نتایج نشان می دهد که دانسیته اتصالات عرضی در سیستم SE بیشتر است زیرا گوگرد موجود برای تشکیل اتصالات عرضی در مقایسه با سیستم EV بیشتر است [۹]

نتیجه گیری

در این پژوهش پودر لاستیک ضایعاتی تا ۱۰ phr جایگزین الاستومر NR شده و در شرایطی محیطی

نقش پودر لاستیک بازیافتی و نوع سیستم پخت در تغییر مکانیکی فرآیندی آمیزه بررسی گردید.

همانطور که نتایج نشان داد سیستم پخت نیمه موثر (SE) بدون پودر لاستیک و حاوی پودر لاستیک، به عنوان سیستم پخت بهینه معرفی شد که حاکی از وجود مقادیر مساوی شتاب‌دهنده CBS و گوگرد بود، ولی در سیستم پخت متداول (CV) مقدار گوگرد بیشتر از شتاب‌دهنده است در نتیجه تعداد پیوندهای گوگردی افزایش یافته و انعطاف پذیری نیز بیشتر می‌شود، در همین راستا، در سیستم پخت موثر (EV) مقدار شتاب‌دهنده بیشتر از گوگرد است و دارای پیوندهای مونوسولفیدی می‌باشد، در نتیجه از استحکام کمتری برخوردار خواهد بود.

با توجه به نتایج بدست آمده مقاومت سایشی در آمیزه SE بیشتر و میزان خستگی کمتر می‌باشد که این حاکی از آن است که این سیستم پخت دارای پیوندهای مونو و دی سولفیدی بوده و نسبت به دو سیستم پخت دیگر بهبود قابل ملاحظه ای داشته است. طبق نتایج بدست آمده می‌توان گفت پودر لاستیک ضایعاتی تا ۱۰phr در خواص مکانیکی آمیزه‌ها تاثیر چشمگیری نداشته است و تغییری در سیستم مشاهده نشده است و در نتیجه هر سه رفتار یکسانی از خود نشان داده‌اند.

مراجع

[1] Bozorgi. M, (2011), Experimental Study on the Effect of Process and Materials on Mechanical Properties of the WGRT Injection Molded Parts, M. S. Thesis, University of Dezful.

[2] PingZhangFeiZhaoYuanYuanXinyanShiShugaoZhao Network evolution based on general-purpose diene rubbers/sulfur/TBBS system during vulcanization (I) polymer, vol.51, pp. 257-263, (2010)

[3] Effect of curing system on the mechanical properties and heat aging resistance of natural rubber/tire tread reclaimed rubber blends (۲۰۰۵).

[4] Sung-Seen Choi, Jobin Jose, Min-Young Lyu, Yang-Il Huh, Baik Hwan Cho, Changwoon Nah, (2010), Influence of filler and cure systems on thermal aging resistance of natural rubber vulcanizates under strained condition, Applied Polymer, Volume 118, Issue 5, Pages 3074–3081.

[5] Krzysztof Formela, Dominik Wąsowicz, Magdalena Formela, Aleksander Hejna, Józef Haponiuk, (2015), Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems, Iranian Polymer Journal, Volume 24, Issue 4, pp 289–297

1.H. Nabil, H. Ismail, A. R. Azura (۲۰۱۴), Properties of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene rubber blends prepared using various vulcanizing systems, Iranian Polymer Journal, Volume ۲۳, Issue ۱, pp ۳۷–۴۵.

[6] N. Rattanasom, A. Poonsuk, T. Makmoon,(2005), Effect of curing system on the mechanical properties and heat aging resistance of natural rubber/tire tread reclaimed rubber blends, Polymer Testing 24 , pp 728–732.

[7] Pollawat Charoeythornkhajhornchai, Chavakorn Samthong, Anongnat Somwangthanaroj, (2017), Influence of sulfenamide accelerators on cure kinetics and properties of natural rubber foam, Applied Polymer, Volume 134, Issue 19.

[8] P.K. Pal, A.K. Bhowmick, S.K. De, (1982), The Effects of Carbon Black-Vulcanization System Interactions on Natural Rubber Network Structures and Properties, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 55, No. 1, pp. 23-40

Analytical study of all types of curing system on mechanical properties based on natural rubber /waste rubber powder

Fereshteh motiee[a*], **fahimeh sadat mostafavi neyshabori**[a]

[a] *Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

Abstract:

In this study, an optimal curing system was investigated from a variety of curining systems to mechanical properties based on natural rubber with waste rubber powder. The results indicate that the mechanical properties studied, including wear resistance, fatigue, tensile strength, modulus 100%, and elongation in the mixtures obtained by the semi-effective SE system, have the optimal properties due to the special cross links. The loading of a part of the waste rubber powder (10phr), instead of the primary polymer matrix, has no significant effect on the behavior of the curing of the compounds on the basis of natural rubber.

Keywords: curing system, Mechanical properties, Natural rubber, Waste rubber powder

* corresponding author: ys271ys110@gmail.com

بررسی فعالیت ضد سرطانی لیگاند شیف باز بر پایه ی تیوسمی کاربازون و کمپلکس های آن با برخی از فلزات واسطه

سید ابوالفضل حسینی یزدی*، سهیلا جنابی سردرود
ایران، تبریز ،دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

چکیده

در این کار پژوهشی لیگاند شیف باز بر پایه ی تیوسمی کاربازون و کمپلکس های آن با برخی عناصر واسطه سنتز و شناسایی گردید. سمیت این ترکیبات با روش MTT و تغییرات مورفولوژیک ایجاد شده توسط میکروسکوپ فلورسانس بروی رده های سلولی K562 (سرطان سلول های میلوییدی خون انسان) و MCF-7 (سرطان پستان) بررسی گردید. نتایج بدست آمده نشان داد کمپلکس ها فعالیت بیشتری نسبت به لیگاند آزاد دارند و در بین کمپلکس ها کمپلکس مس سمیت بیشتری بر روی هر دو رده سلولی از طریق آپاپتوز اعمال میکند.

واژه های کلیدی: *تیوسمی کاربازون, فعالیت ضد سرطانی, آپاپتوز, روش MTT, MCF-7, K562*

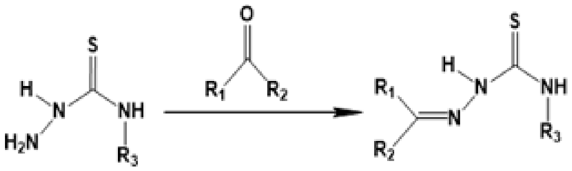
مقدمه

امروزه درمان سرطان بواسطه داروهای شیمیایی و القا ی مرگ سلولی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. یکی از ترکیباتی که امروزه به عنوان دارو در شیمی درمانی علیه اکثر سرطان ها استفاده میشود کمپلکس سیس پلاتین است اما ایراد اساسی آن اثرات جانبی آن است که به سلول های سالم فرد نیز صدمه میزند. بنابراین محققان درتلاشند تا داروهای جدیدتری با اثرات جانبی کمتر را جایگزین این دارو بکنند[۱]. در این میان شیف بازهای تیوسمی کاربازون علاوه بر شیمی کئوردیناسیون جالبشان, بعلت فعالیت بیولوژیکی بالقوه شان من جمله خاصیت ضد سرطانی آنها بیشتر مورد توجه بوده اند [۲-۵] . لیگاند های تیوسمی کاربازون دارای اتم های دهنده ی نیتروژن و سولفور هستند که از واکنش تراکمی الدهید یا کتون با تیوسمی کاربازید ها بدست می آیند (شمای ۱). خواص دارویی چنین ترکیباتی به خاطر داشتن سیستم NNS مزدوج و به دنبال آن قدرت کی لیت سازی بالقوه ی آنها با یون های فلزی موجود در سیستم های بیولوژیکی میباشد [۶-۷] .

در این کار پژوهشی نیز با توجه به اثرات ضد سرطانی

* نویسنده مسئول: www.hosseiniyazdi@yahoo.com

گزارش شده از این ترکیبات لیگاند بر پایه ی تیوسمی کاربازون و کمپلکس های آن با برخی عناصر واسطه سنتز و فعالیت ضد سرطانی آنها مورد ارزیابی قرار گرفت.



شمای ۱: شمای سنتز تیوسمی کاربازون

بخش تجربی

لیگاند تیوسمی کاربازون (H3L) از واکنش تراکمی تیوسمی کاربازید با ۳-فرمیل-۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید در حلال متانول بدست امد همچنین کمپلکس ها از واکنش لیگاند بانمک های فلزی $FeCl_3$, $Mn(CH_3COO)_3.2H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ سنتز گردید و توسط طیف سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته سنتز آنها تایید شد.

جهت بررسی سمیت ترکیبات سنتز شده ازمون نمک تترازولیوم (MTT)به کار گرفته شد که بر پایه ی شکسته شدن نمک تترازولیوم زرد به فورمازان کریستالی ارغوانی رنگ توسط سلول های فعال از نظر متابولیکی می باشد. بدین منظور سوسپانسیون سلولی در پلیت های ۹۶ چاهکی کشت داده شد و با غلظت های مختلف ترکیبات به مدت ۲۴ و ۴۸ ساعت تیمار گردید. در ادامه پس از زمان مورد نظر میزان ۲۰ میکرولیتر از محلول MTT به هر چاهک اضافه شدو بعد از تغییر رنگ برای توقف واکنش ۲۰۰ میکرولیتر DMSO اضافه گردید. در ادامه میزان جذب توسط دستگاه الایزا در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه گیری شد.

برای بررسی نوع مرگ سلولی بعد از تیمار سلول ها با کمپلکس مس برای ۴۸ ساعت با استفاده از رنگ hoechst رنگ آمیزی و عکس برداری شدند.

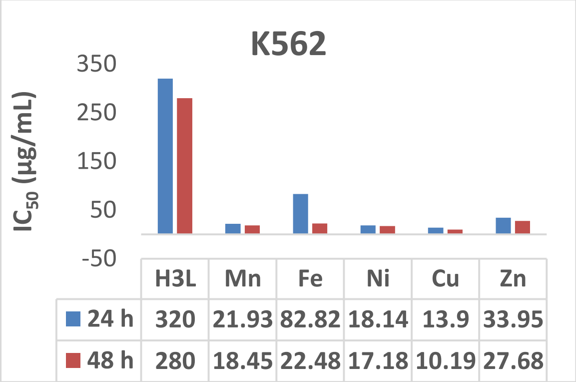
نتایج و بحث

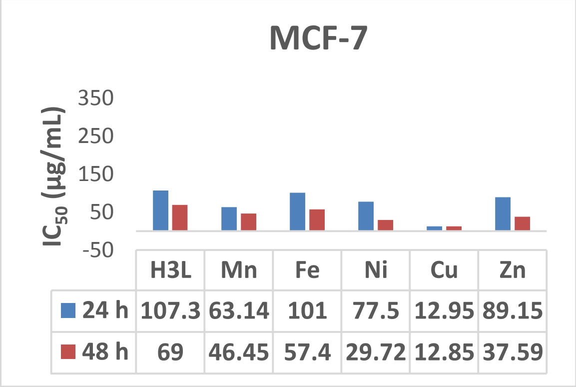
در طیف IR لیگاند ظهور نوار مشاهده شده در ناحیه ی cm^{-1} ۱۶۲۷ مربوط به ارتعاشات کششی C=N و, نوارهای جذبی در ناحیه ی cm^{-1} ۱۶۹۵ و cm^{-1} ۱۶۴۸ بترتیب مربوط به ارتعاشات گروه کربونیل و پیوند دوگانه C=C حلقه میباشد که تاییدی برای سنتز لیگاند میباشند. با مقایسه طیف زیر قرمز لیگاند با کمپلکس ها مشاهده میشود این باندهای جذبی با جابجایی قرمز همراه هستند که نشان دهنده ی برهمکنش فلز و لیگاند و سنتز کمپلکس ها میباشد.

نتایج آنالیز MTT برای سنجش سمیت ترکیبات سنتز شده بر روی دو رده ی سلولی توسط کمیت IC_{50} (غلظتی از دارو که ۵۰٪ رشد سلول را نسبت به کنترل کاهش میدهد) در شکل ۱ آورده شده است.

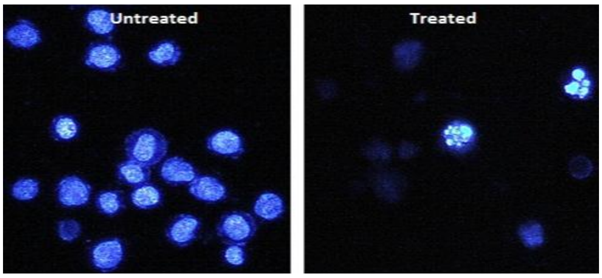
نتایج بدست امده نشان داد که کمپلکس ها نسبت به لیگاند ازاد در هر دو رده سلولی فعالیت بهتری دارند. همچنین کمپلکس مس در مقایسه با سایر کمپلکس ها سمیت بیشتری از خود نشان داد.

بررسی تغییرات مورفولوژی سلول ها با میکروسکوپ فلورسانس، چروکیدگی، کاهش سیتوپلاسم و قطعه قطعه شدن کروماتین را نشان داد که نتیجه ای از مرگ برنامه ریزی شده آپاپتوز میباشد (شکل ۲)





شکل ۱: مقادیر IC_{50} ترکیبات در مقابل رده های سلولی K562 و MCF-7



شکل ۲: بررسی فورمولوژی سلول های تیمار شده با کمپلکس مس

نتیجه گیری

داده های حاصل از طیف سنجی نشان داد سنتز لیگاند و کمپلکس ها موفقیت امیز بوده است نتایج حاصل از آنالیز MTT برای تعیین میزان سمیت ترکیبات در مقابل سلول های سرطانی و بررسی مورفولوژی سلول ها نشان داد که این ترکیبات دارای فعالیت ضد سرطانی هستند که باعث مرگ سلولی از نوع آپاپتوز میشوند. همچنین از بالا بودن فعالیت کمپلکس ها نسبت به لیگاند و سمیت بیشتر کمپلکس مس در مقایسه با سایر کمپلکس ها میتوان چنین نتیجه گرفت که کی لیت شدن, نوع کئوردیناسیون و نوع فلز مرکزی در فعالیت این ترکیب ها تاثیر گذار است.

تقدیر و تشکر

این مطالعه حاصل فعالیت حمایت پژوهشی نویسندگان بوده که با حمایت دانشگاه تبریز انجام گرفته است.

منابع

[1] Santini. C, Pellei. M, Gandin. V, Porchia. M, Tisato. F, Marzano. C, Advances in Copper complexes as anticancer agents, *Chem. Rev*. **2014**, 114: 815-862.

[2] West. D. X; Liberta. A. E.; Padhye. S. B.; Chikate. R. C. Sonawane. P. B; Kumbhar. A. S.; Yerande. R. G, Thiosemicarbazone complexes of copper(II): structural and biological studies, *Coord. Chem. Rev*., **1993**, 123: 49-71.

[3] Beraldo. H.; Gambino. D, The Wide Pharmacological Versatility of Semicarbazones, Thiosemicarbazones and Their Metal Complexes, *Mini-Rev. Med. Chem*., **2004**, 4: 31-39.

[4] Taylor. M. R.; Gabe. E. J..; Glusker. J. P. Minki. J. A, Patterson. A. L, the Crystal Structures of Compounds with Antitumor Activity. 2-Keto-3-ethoxybutyraldehyde Bis(thiosemicarbazone) and Its Cupric Complex, *J. Am. Chem. Soc*, **1966**, 88: 1845-1846.

[5] Crim. J. A.; Petering. H. G., The Antitumor Activity of Cu(II)KTS, the Copper(II) Chelate of 3-Ethoxy-2-oxobutyraldehyde Bis(thiosemicarbazone), *Cancer Res*., **1967**, 27, 1278-1285.

[6] Suvarapu. N. L, Somala. A. R, Koduru. J. R, Beak. O.S, Ammireddy. V. R, A critical review on analytical and biological applications of thio- and

phenylthiosemicarbazones, *Asian J. Chem*., **2012**, 24: 1889-1898.

[7] Raj. V, Kumar. V, Kumar. S, Review on CNS activity of thiosemicarbazone derivatives, *Int. J. Pham. Integ. Life Sci*., **2013**, 1: 30-45.

Anticancer activity of Schiff base ligand based on thiosemicarbazone and its complexes with some of transition metals

Seyed abolfazl hosseini -yazdi[a]*, <u>soheila jenabi sardroud[a]</u>

[a] *University of Tabriz, Faculty of Chemistry,Tabriz,Iran*

Abstract:

In this work, we synthesized and characterized Schiff base ligand based on thiosemicarbazone and its complexes with some of transition metals. The cytotoxic effect of these compounds by MTT assay and the morphological changes on K562 (human chronic myelogenow leukemia) and MCF-7 (human breast cancer cells) cell lines by fluorescence microscope examined According to the results, all complexes exhibited high activity relative to the free ligand and copper complex exhibited the most cytotoxicity and fluorescence microscope analyse indicated the apoptosis induction of copper complex in cell lines.

Keywords: thiosemicarbazone, anticancer activity, apoptosis, MTT assay, MCF-7, K562

*Corresponding author: hosseiniyazdi@yahoo.com

مطالعه ی خواص ضد سرطانی یک لیگاند تیوسمی کاربازون محلول در آب و کمپلکس های آن

سید ابوالفضل حسینی یزدی*، آزاده میرزااحمدی، سهیلا جنابی

ایران ،تبریز ،دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی

چکیده

*لیگاند شیف باز جدید و محلول در آب به نام (سدیم ۳-{[(آمینوکربونوتیوایل)هیدرازونو]متیل}-۴-هیدروکسی بنزن سولفونات) NaH_2L1، سنتز و با روش های آنالیز عنصری، تکنیک های اسپکتروسکوپی ($FTIR$, UV-Vis, ^1HNMR, $^{13}CNMR$)، شناسایی گردید. از واکنش لیگاند مذکور با نمک های استات مس(II)، نیکل(II) و روی(II) تحت عمل بازروانی در حضور حلال متانول کمپلکس های مربوط سنتز گردیده است. کمپلکس های به دست آمده با لیگاند NaH_2L1 به صورت $Cu_2(HL1)_2(H_2O)_3$ (CuHL1)، $Ni(HL1)(H_2O)_{1.5}$ (**NiHL1**) و $Zn(HL1)(H_2O)_2$ (ZnHL1)، می باشند. کمپلکس ها با استفاده از روش های آنالیز عنصری، تکنیک های اسپکتروسکوپی (FTIR, UV-Vis) شناسایی شدند. بررسی های ضد سرطانی با استفاده از روش MTT بر روی ترکیبات مذکور انجام شد و مشاهده شد که کمپلکس های مذکور زنده مانی سلول های K562 سرطان خون انسانی را در یک روند وابسته به غلظت و زمان کاهش می دهند و در این بین کمپلکس مس فعالیت بیشتری را از خود نشان داد. بنابراین مطالعات مورفولوژیکی با میکروسکوپ نوری و فلورسانس و آزمون قطعه قطعه شدن DNA به روش الکتروفورز بر روی کمپلکس مس انجام گرفت که نتایج تایید کننده ی بروز فرآیند مرگ سلولی به طریق آپاپتوز می باشند.*

واژه های کلیدی: *تیوسمی کاربازون های محلول در آب، کمپلکس مس، کمپلکس نیکل، کمپلکس روی، خواص ضد سرطانی.*

مقدمه

یکی از اصلی ترین نگرانی های بشر در حوزه سلامت و یکی از اهداف اولیه ی شیمی دارویی، بیماری سرطان می باشد. بنابراین کشف داروهای درمان سرطان در تحقیقات دارویی پیوسته در حال پیشرفت می باشد. به همین منظور، سیس پلاتین (سیس-دی آمین دی کلرید پلاتین(II)) دارویی امیدوارکننده و معروف برای درمان سرطان می باشد. ولی این دارو نیز به علت مقاوم شدن سلول های تومور و همچنین اثرات جانبی جدی (حالت تهوع، آسیب کلیه و کبد به دلیل سمیت فلزات سنگین) دارای محدودیت های خاصی می باشد [۱-۵]. بنابراین، داروهای ضد سرطانی که موثرتر، دارای سمیت کمتر، و هدف-گزین با پیوند غیر کووالان به DNA باشند، در حال گسترش هستند و تلاش های قابل ملاحظه ای برای جایگزینی این دارو با داروهای مناسب دیگر انجام شده است، از این رو تعداد بسیاری کمپلکس با عناصر واسطه فلزی سنتز شده و فعالیت ضد سرطانی آن ها مورد مطالعه قرار گرفته است. کمپلکس های Cu(II) امید بخش ترین جایگزین برای سیس پلاتین، به عنوان داروی ضد سرطان مورد توجه قرار گرفته اند [۶-۹]. در سال

*نویسنده مسئول : hosseiniyazdi@yahoo.com

۱۹۵۶ بوکمن و همکارانش اثر ضد سرطان خون مشتقات ۲-فرمیل پیریدین تیوسمی کاربازون (PT) را گزارش کردند ، ولی بررسی ها نشان داد که انباشت این ترکیب در یک مکان باعث سمیت می شود [۱۰]. یکی از چالش ها در طراحی تیوسمی کاربازون های جدید به عنوان ترکیبات ضد سرطانی، یافتن یک تعادل مطلوب بین چربی دوستی و حلالیت در آب بدون از دست دادن تاثیر دارویی می باشد. افزایش خواص بیولوژیکی به ویژه خاصیت ضد سرطانی در محیط in vivo در نتیجه چربی دوستی بالای مواد دارای خاصیت دارویی، در موارد زیادی در مقاله های علمی گزارش شده است[۱۱ و ۱۲]. به هر حال چربی دوستی بالا اغلب منجر به حلالیت آبی پایین می گردد که مشکلاتی را در زمینه انجام بررسی ها ایجاد می کند و ممکن است دستیابی به غلظت مناسب داروی مورد نیاز برای پاسخ درمانی مطلوب را محدود کند. به علاوه حلالیت پایین مانع مطالعه در حلال های آبی می شود که بیشترین اهمیت را در زمینه ی بررسی نحوه فعالیت این ترکیبات دارد. حلالیت پایین تیوسمی کاربازون ها در محیط آبی یک دلیل آشکار برای محدودیت مطالعات در حلال های آبی است که تا کنون گزارش شده است [۱۳-۱۸] . اخیرا نشان داده شده است که سالیسیل آلدهید تیوسمی کاربازون (STSC) می تواند با L و یا D-پرولین جفت شود و باعث مزدوج شدن و در نتیجه ویژگی های کیلیت کنندگی خوب و حلالیت آبی بهبود یافته این سری از ترکیبات گردد. تیوسمی کاربازون ها سری ترکیبات با دهنده های متنوع بوده و به علت پایداری بالا می توان آن ها را در محیط های زیستی بدون واکنش های جانبی و با پایداری مناسب بکار برد. در این پروژه ما از روش کریکر [۱۹] برای سنتز سالیسیل آلدهید سولفونه شده استفاده کرده و از آن به عنوان پیش ماده ای برای سنتز لیگاندهای محلول در آب و از خانواده تیوسمی کاربازون ها استفاده نمودیم. همچنین رفتار ضد سرطانی این لیگاند و کمپلکس های آن ها مورد مطالعه قرار گرفته اند تا علاوه بر بررسی این ترکیبات از نظر دارا بودن خاصیت ضد سرطانی، تاثیر یون های فلزات واسطه در تغییر خواص بیولوژیکی لیگاند و نیز تاثیر حلالیت افزایش یافته این ترکیبات در افزایش یا کاهش خواص بیولوژیکی در مقایسه با انواع مشابه نامحلول آن ها مورد مطالعه قرار بگیرد.

بخش تجربی

روش بررسی اثرات سایتوتوکسیک:

برای بررسی اثرات کشندگی ترکیبات 2×10^{4} سلول (از رده مورد بررسی) در هر چاهک در پلیت های ۹۶ تایی کشت داده شد. بعد از ۲۴ ساعت غلظت های مختلف دارویی از این ترکیبات به هر چاهک برای زمان های ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت اضافه شد. در ادامه پس از زمان مورد نظر میزان ۲۰ میکرولیتر از محلول MTT به هر چاهک اضافه شد و سپس پلیت را در انکوباتور ۳۷ درجه به میزان ۳ الی ۴ ساعت قرار داده تا واکنش تغییر رنگ کامل انجام گیرد. در ادامه پس از برداشتن محلول رویی با اضافه کردن ۲۰۰ ماکرولیتر از محلول DMSO با بافر سورنسون با نسبت (۱۶:۲) واکنش متوقف شد. این محلول ها باعث حل شدن رسوب فورمازون بنفش رنگ در سلول های سالم نیز می شود. در ادامه میزان جذب، توسط دستگاه خوانشگر الایزا در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه گیری شد. این آزمایش ها سه مرتبه به طور مستقل انجام شد.

مطالعه آپاپتوز با استفاده از میکروسکوپ فلورسانس:

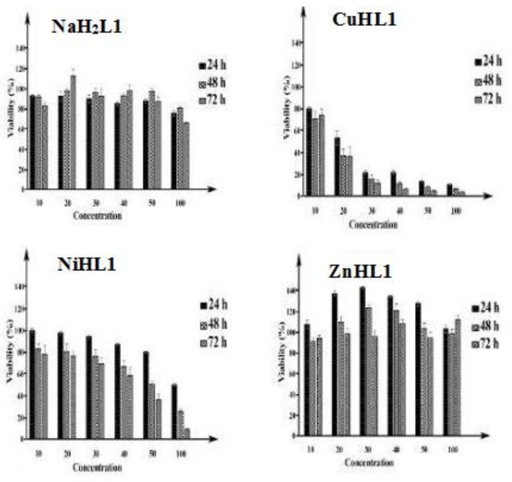
این تکنیک یکی از راهکارهای دقیق و آسان تشخیص آپاپتوز می باشد که در آن با مشاهده ی تغییرات ظاهری می توان به آپاپتوزی شدن سلول ها پی برد. در رنگ آمیزی توسط رنگ های آکریدین اورنج (AO) و اتیدیوم برماید (EtBr)، سلول های زنده به رنگ سبز یکنواخت در می آیند. سلول هایی که در مراحل اولیه ی آپاپتوز هستند، رنگ سبز به خود می گیرند و دارای نقاط سبز روشن در هسته می باشند که این امر نشانگر متراکم شدن کروماتین و قطعه قطعه شدن هسته می باشد. سلول هایی که در مرحله آخر آپاپتوز هستند رنگ اتیدیوم برماید را از خود عبور داده و رنگ نارنجی به خود می گیرند. در مقایسه با سلول های آپاپتوز ثانویه که قطعه قطعه شدن هسته و متراکم شدن کروماتین را نشان می دهند، سلول های نکروزی

نیز به رنگ نارنجی در می آیند با این تفاوت که کروماتین آن ها متراکم و قطعه قطعه نمی شوند [۲۰].

نتایج و بحث

مطالعات بازداری رشد سلولی برای لیگاند NaH_2L1 و کمپلکس های مربوط:

در این پروژه روش MTT برای ارزیابی اثر ترکیبات مورد بررسی روی زنده مانی سلول های K562 به کار برده شده است به این ترتیب که سلول های سرطانی با غلظت های متفاوتی از ترکیبات برای مدت زمان ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت تیمار شدند. نتایج حاصل از روش MTT شکل ۱ نشان داد که کمپلکس های مس و نیکل زنده مانی سلول های سرطانی را در یک روال وابسته به زمان و غلظت کاهش می دهند. همانطور که در جدول ۱ ملاحظه می شود مقدار IC_{50} اندازه گیری شده برای کمپلکس مس و نیکل بعد از ۷۲ ساعت به ترتیب ۱۶±۱/۰ و ۴۸±۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمده است. بنابراین کمپلکس مس سمیت بیشتری را نسبت به ترکیبات دیگر داشته و برای مطالعات بیشتر انتخاب گردید. همانطور که در مورد کمپلکس **ZnHL1** مشاهده می شود این ترکیب در این تست محرک رشد بوده است.



شکل ۱- بررسی اثرات سایتوتوکسیک لیگاند NaH_2L1 و کمپلکس های آن بر روی سلول های K562

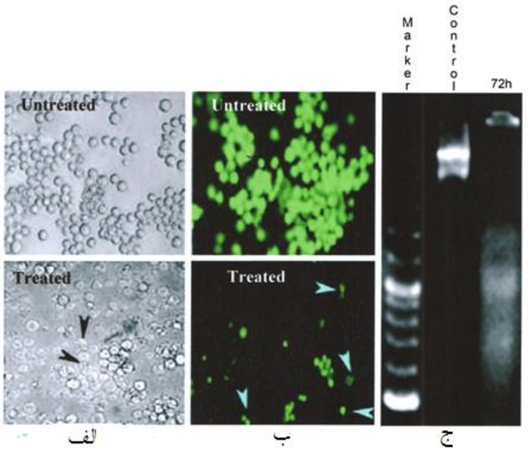
جدول ۱- زیستایی سلول های K562 توسط لیگاند NaH_2L1 و کمپلکس های مربوط وابسته به غلظت و زمان. مقادیر ارائه شده در جدول به صورت میانگین سه تکرار مستقل ± انحراف استاندارد (SD) می باشد.

ترکیب	IC_{50} (میکروگرم بر میلی لیتر)		
	۲۴ ساعت	۴۸ ساعت	۷۲ ساعت
NaH_2L1	–	–	–
CuHL1	۲۰±۲/۵	۱۷±۱/۵	۱۶±۱/۰
NiHL1	۱۰۴±۳/۵	۶۱±۴/۰	۴۸±۲/۰
ZnHL1	–	–	–

مطالعه آپاپتوز کمپلکس مس:

مورفولوژی سلول های K562 با ۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر از کمپلکس مس با میکروسکوپ تمایز فاز مورد بررسی قرار گرفت. سلول های کنترل در فرم گرد می باشند در حالی که سلول های آپاپتوزی از سیتوپلاسم و هسته متراکم شده بعد از ۷۲ ساعت تشکیل شده اند (شکل ۲ الف). مورفولوژی هسته ای سلول ها با استفاده از تکنیک میکروسکوپ فلورسانت مطالعه شده است. آنالیز میکروسکوپ فلورسانت نشان داد که در سلول های کنترل هسته ها گرد بوده و بدون تراکم و متلاشی شدن هستند در حالی که سلول های تیمار شده تراکم کروماتین و متلاشی شدن را نشان دادند که بیانگر رخ دادن عمل آپاپتوز می باشد (شکل ۲ ب). سلول های زنده دارای ظاهر سبز رنگ با هسته های صدمه ندیده می باشند در حالی که سلول های آپاپتوزی هسته های متراکم را نشان می دهند که به رنگ سبز یا نقطه های سبز روشن در هسته اشان می باشند. به علاوه متلاشی شدن دی ان ای به روش الکتروفورز با ژل آگاروز الگوی لدر شدن DNA را در طی تیمار با ۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر از

کمپلکس مس را نشان داد (شکل ۲ ج) که این داده ها رخ دادن آپاپتوز در سلول های تیمار شده را تأئید می کند.



شکل ۲- تغییرات مورفولوژی سلول های K562 تیمار شده با کمپلکس CuHL1؛ الف: تصویر میکروسکوپ نوری معکوس از سلول های K562 تیمار شده با کمپلکس در مقایسه با کنترل بعد از ۷۲ ساعت، ب: تصویر میکروسکوپ فلورسانس، ج: الکتروفورز DNA استخراج شده از سلول های K562 تیمار شده با کمپلکس مس بعد از ۷۲ ساعت

نتیجه‌گیری

لیگاند مذکور از نظر ویژگی ضد سرطانی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان داد که این ترکیب نسبت به ویژگی مذکور فعالیتی نداشت سمیت سلولی ترکیبات بر روی رده سلولی سرطان خون K562، انجام گرفت. بررسی خاصیت ضد سرطانی کمپلکس ها فعالیت بالای عمدتا کمپلکس های مس و نیکل را در مقابل سلول های سرطانی را نشان داده و بررسی های بیشتر مرگ سلولی از نوع آپاپتوز را در سلول های سرطانی نشان داده است. کمپلکس روی خاصیت ضد سرطانی از خود نشان نداد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه تبریز به دلیل همکاری و حمایت از انجام پروژه مربوطه تقدیر و تشکر می گردد.

منابع

1) T. Boulikas, M. Vougiouka, Cisplatin and platinum drugs at the molecular level (Review), *Oncol. Rep.*, 2003, *10, 1663−1682*.

2) E. Wong, C. M. Giandomenico, Current Status of Platinum-Based Antitumor Drugs, *Chem. Rev.*, **1999**, *99, 2451- 2466.*

3) M. Galanski, V. B. Arion, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, Recent Developments in the Field of Tumor-Inhibiting Metal Complexes, *Curr. Pharm. Des.*, **2003**, *9, 2078-2089.*

4) D. Wang, S. J. Lippard, Cellular processing of platinum anticancer drugs, Nat. *Rev. Drug Discovery*, **2005**, *4, 307- 320.*

5) A. M. Angeles-Boza, P. M. Bradley, P. K. L. Fu, S. E. Wicke, J. Bacsa, K. M. Dunbar, C. Turro, DNA Binding and Photocleavage in Vitro by New Dirhodium(II) dppz Complexes: Correlation to Cytotoxicity and Photocytotoxicity, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43, 8510-8519.*

6) S. S. Bhat, A. A. Kumbhar, H. Heptullah, A. A. Khan, V. V. Gobre, S. P. Gejji, V. G. Puranik., Synthesis, electronic structure, DNA and protein binding, DNA cleavage, and anticancer activity of fluorophore-labeled copper (II) complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50, 545-558.*

7) V. Rajendiran, K. Karthik, M. Palaniandavar, H. Stockli-Evans, V. S. Periasamy, M. A. Akbarsha, B. S Srinag, H. Krishnamurthy, Mixed-ligand copper(II)-phenolate complexes: effect of coligand on enhanced DNA and protein binding, DNA cleavage, and anticancer activity, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46, 8208-8221.*

8) M. F. Primik, S. Goschl, M. A. Jakupec, A. Roller, B. K. Keppler, V. B. Arion, Structure-activity relationships of highly cytotoxic copper(II) complexes with modified indolo[3,2-c]quinoline ligands. *Inorg. Chem.*, **2011**, *49, 11084-11095.*

9) P. Krishnamoorthy, P. Sathyadevi, A. H. Cowley, R. R. Butorac, N. Dharmaraj, Evaluation of DNA binding, DNA cleavage, protein binding and in vitro cytotoxic activities of bivalent transition metal hydrazone complexes. *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, *46, 3376-3387.*

10) R. W. Brockman, J. R. Thomson, M. J. Bell, H. E. Skipper, Observations on the antileukemic activity of pyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone and thiocarbohydrazone, *Cancer Res.*, **1956**, *16*, *167*.

11) G. A. Showell, J. S. Mills, Chemistry challenges in lead optimization: silicon isosteres in drug discovery, *Drug Discovery Today,* **2003**, *8, 551−556.*

12) T. Akama, H. Ishida, U. Kimura, K. Gomi, H Saito, Structure−Activity Relationships of the 7 Substituents of 5,4‘Diamino 6,8,3‘Trifluoro flavone, a Potent Antitumor Agent, *J. Med. Chem.*, **1988**, *41, 2056-2067.*

13) J. M. Knight, H. Whelan, D. H. Petering, Electronic substituent effects upon properties of 5-substituted-2-formylpyridine thiosemicarbazones and their metal complexes, *J. Inorg. Biochem.,* **1979**, *11, 327-338.*

14) M. N. M. Milunovic, E. A. Enyedy, N. V. Nagy, T. Kiss, R. Trondl, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, R. Krachler, G. Novitchi, V. B. Arion, L- and D-proline thiosemicarbazone conjugates: coordination behavior in solution and the effect of copper(II) coordination on their antiproliferative activity, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51, 9309-9321.*

15) E. A. Enyedy, E. Zsigo, N. V. Nagy, C. R. Kowol, A. Roller, B. K. Keppler, T Kiss, Complex-Formation Ability of Salicylaldehyde Thiosemicarbazone towards Zn^{II}, Cu^{II}, Fe^{II}, Fe^{III} and Ga^{III} Ions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *4036-4047.*

16) E. A. Enyedy, N. V. Nagy, E. Zsigo, C. R. Kowol, V. B. Arion, B. K. Keppler, T. Kiss., Comparative Solution Equilibrium Study of the Interactions of Copper(II), Iron(II) and Zinc(II) with Triapine (3-Aminopyridine-2-carbaldehyde Thiosemicarbazone) and Related Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *2010, 1717-1728.*

17) E. A. Enyedy, G. M. Bognár, N. V. Nagy, T. Jakusch, T. Kiss, D. Gambino, Solution equilibrium studies of potential anticancer metal complexes of salicylaldehyde semicarbazone and its bromo derivative, *Polyhedron*, **2014**, *67, 242-252.*

18) E. A. Enyedy, M. F. Primik, C. R. Kowol, V. B. Arion, T. Kiss, B. K. Keppler, Interaction of triapine and related thiosemicarbazones with iron(III)/(II) and gallium(III). A comparative solution equilibrium study, *Dalton Trans.,* **2011**, *5895-5905.*

19) G.W. Kirker, An efficient synthesis of 5-sulfosalicylaldehyde sodium salt, *The New Journal for Organic Synthesis,* **1980**, *12, 246-249.*

20) M. Mahdavi, R. Yazdanparast, Gnidilatimonoein from Daphne mucronata induces differentiation and apoptosis in leukemia cell lines, *Arch Pharm Res,* **2007**, *30, 177-181.*

Investigation of anticancer activity of a water-soluble thiosemicarbazone ligand and its complexes

Seyed Abolfazl Hosseini-Yazdi[a]*, Azadeh Mirzaahmadi[a], Soheila Jenabi[a]

[a] *Inorganic chemistry,faculty of chemistry, university of tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract:

New Schiff base thiosemicarbazone ligand with aqueous solubility, namely, sodium 3-{[(aminocarbonothioyl)hydrazono]methyl}-4-hydroxybenzenesulfonate (**NaH_2L1**), synthesized and characterized by elemental analysis and spectroscopic methods (UV-Vis, ^{1}HNMR, ^{13}CNMR FTIR). Reactions of the ligands with copper(II), nickel(II), and zinc(II) acetates were investigated under reflux conditions in methanol to produce expected complexes. Obtained complexes with NaH_2L1 ligand are as: $Cu_2(HL1)_2(H_2O)_3$ (**CuHL1**), $Ni(HL1)(H_2O)_{1.5}$ (**NiHL1**), and $Zn(HL1)(H_2O)_2$ (**ZnHL1**). The complexes characterized by elemental analysis and spectroscopic methods (UV-Vis, FTIR). It was observed that mentioned complexes decreased the viability of the human chronic myeloid leukemia K562 cells in a dose and time dependent manner relative to the ligand in this work. Morphological studies by optical and fluorescence microscopes and DNA fragmentation assay by electrophoresis clearly indicated that the all three complexes as the strongest compound, induce apoptosis in the K562 cell line.

Keywords: Water-soluble thiosemicarbazones; Copper complex, Nickel complex, Zinc complex, Anticancer activity

*corresponding author : hosseiniyazdi@yahoo.com

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

انواع روش‌های اصلاح بنتونیت برای افزایش جذب سطحی

ناهید حاجی‌پور[۱]، محمد قربان‌پور*[۱]

۱- ایران ، اردبیل ،دانشگاه محقق اردبیلی ،گروه مهندسی شیمی

چکیده

امروزه آلودگی محیط زیست به‌دلیل تخلیه فاضلاب‌های صنعتی پیش از تصفیه رو به افزایش است. با توجه به کمبود منابع آب تمیز باید تکنیک‌های حذف ذرات رنگی از پساب‌های صنعتی اعمال شود. یک روش ایده‌آل روشی است که بتواند مقدار زیادی رنگ را از پساب‌ها در مدت‌زمان کم حذف کرده و از نقطه‌نظر اقتصادی هم کم‌هزینه باشد. در این تحقیق جذب سطحی به عنوان یک روش مؤثر و بنتونیت به عنوان یک جاذب کارآمد و ارزان‌قیمت معرفی می‌شود. از طرفی دیگر نانو جاذب‌ها به‌دلیل مساحت سطحی زیاد، سایت‌های فعال بالا و مقاومت کم بین ذرات طیف وسیعی از کاربردها را در زمینه مهندسی دارند. از این رو روش‌های مختلفی برای سنتز نانو بنتونیت جهت افزایش ظرفیت جذب آن انجام شده است، که در این تحقیق انواع این اصلاحات مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: *بنتونیت، جذب سطحی، اصلاح جاذب، پساب*

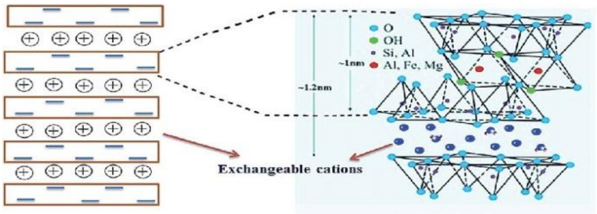
مقدمه

تخلیه پساب‌های صنعتی به بدنه آبی محیط زیست یک تهدیدی جدی برای اکوسیستم می‌باشد. با تبدیل شدن آب‌های آلوده به محیطی برای رشد باکتری‌ها مردم از داشتن منابع آب بی‌بهره شده و یا بدون آگاهی با مصرف آن بیمار می‌شوند. هنگامی که پساب‌های رنگ با منابع آب ترکیب می‌شوند، به‌دلیل تشکیل لایه مرئی بالای سطح آب نفوذ نور خورشید در آب کاهش یافته و به دنبال آن در عمل فتوسنتز اختلال ایجاد می‌گردد که تهدیدی جدی برای زندگی آبزیان می‌باشد. به علت کمبود منابع آب تنها راه یافتن منابع آب جدید استفاده مجدد از فاضلاب‌های تصفیه شده است. از میان تکنیک‌های تصفیه‌ای موجود، جذب سطحی به عنوان روشی مؤثر برای تصفیه پساب‌های صنعتی می‌باشد. جذب سطحی یک فرایند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب سطحی جامد منتقل می‌شوند. جذب سطحی را می‌توان تمایل مولکول‌های فاز سیال برای چسبیدن به سطح جامد معرفی کرد. جاذب، عامل اصلی در سیستم جذب است. استفاده از جاذب کم‌هزینه و کارآمد از نقطه‌نظر اقتصادی بسیار مهم است. بنتونیت یک خاک رس فیلوسیلیکات آلومینیومی است که عمدتا□ شامل مونتموریلونیت بوده و به گروه اسمکتیت‌ها تعلق دارد. تاکنون برای افزایش ظرفیت جذب بنتونیت روش‌های مختلفی استفاده شده است. روش‌هایی مانند فعال‌سازی اسیدی، فعال‌سازی حرارتی، فعال‌سازی اسیدی-حرارتی، فعال‌سازی بازی، فعال‌سازی با ماکروویو، تبادل یونی، اصلاح با سورفکتانت‌های کاتیونی و اصلاح با سورفکتانت‌های کاتیونی و پیلارینگ.

بنتونیت

* نویسنده مسئول: Ghorbanpour@uma.ac.ir

مواد معدنی خاک رس شامل برخی از مواد معدنی مانند بنتونیت ، میکا وکائولینیت که دارای ساختارهای مختلف مولکولی هستند برای مقاصد مختلف استفاده می‌شوند. بنتونیت به عنوان یک خاک رس فیلوسیلیکات آلومینیومی است که عمدتا شامل مونتموریلونیت و به گروه اسمکتیت‌ها تعلق دارد. مونتموریلونیت کلسیم غالب‌ترین مواد معدنی اسمکتیت است که در بسیاری از نقاط جهان یافت می‌شود. بنتونیت در خانواده سیلیکات‌های صفحه‌ای و گروه اسمکتیت بوده و از نظر ساختمانی دارای ساختمان سه لایه‌ای هستند که یک لایه آلومینیوم هشت‌وجهی بین دو لایه سیلیس چهاروجهی قرار می-گیرد. صفحات چهاروجهی از SiO4 تشکیل شده است و هر چهاروجهی آن توسط ۳ اتم اکسیژن با چهاروجهی‌های مجاور خود پیوند می‌یابد شکل۱.



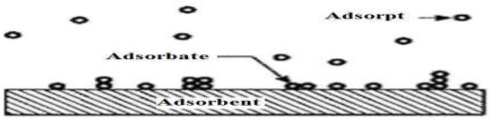
شکل ۱- ساختار بنتونیت

طیف گسترده کاربردهای بنتونیت را می‌توان به خواص فیزیکی و سنتزی آن نسبت داد [۳-۱]. مزایای استفاده از بنتونیت در جذب سطحی عبارتند از: ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، تخلخل بالا، ظرفیت جذب فوق‌العاده، اندازه ذرات کوچک، مساحت سطح بالا، ویسکوزیته بالا، تیکسوتروپیک، ارزان بودن و فراوانی.

جذب سطحی

جذب سطحی یک فرآیند انتقال جرمی است که در آن عناصر در فصل مشترک دو فاز مشابه یا متفاوتی برای مثال گاز ـ مایع، گاز ـ جامد، مایع ـ مایع و جامد ـ مایع گرد هم می‌آیند [۴]. معمولا ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود تا جامد تقریبا سیر شود و دیگر نتوان به جداسازی مورد نظر دست یافت.

در جذب سطحی از جامد متخلخل استفاده می‌شود که این منافذ سطح بسیار زیادی را ایجاد می‌کنند، یعنی تنها جذب در سطح خارجی انجام نمی‌گیرد بلکه در تخلخل هم رخ می‌دهد. هراندازه سطح جاذب افزایش یابد مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. برای سیستم جذب سطحی از ذرات با تخلخل زیاد استفاده می‌شود. جاذب پدیدآورنده جذب سطحی است. در جذب سطحی ماده‌ای که جذب می‌شود را ماده جذب‌شونده می‌نامند، در حالی‌که ماده‌ای که ماده جذب‌شونده را جذب می-کند جاذب می‌گویند شکل۲.



شکل ۲- فرایند جذب سطحی

اساس پدیده جذب سطحی

پدیده ناپیوستگی

در این پدیده خواص سطح جاذب از خواص بقیه جاذب متفاوت است در واقع اتم‌های سطح از اتم‌های توده متفاوت هستند.

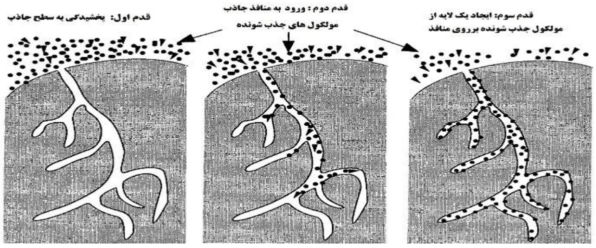
اتم‌های سطح جامد غیر اشباع

در این پدیده در زیر سطح، اتم‌های جامد با اتم‌های مجاور پیوند سطحی ایجاد کرده است اما در سطح اتم‌ها از بالا آزاد هستند و توانایی ایجاد پیوند با مولکول‌های دیگر را دارند. از این رو یک حالت تمایل برای رسیدن به حالت اشباع در مولکول‌های سطح وجود دارد. بنابراین خاصیت جذب سطحی در آن ایجاد می-شود.

مکانیسم جذب سطحی

هر جاذب یک سطح درونی و یک سطح بیرونی دارد. سطح بیرونی جاذب قابل توجه نیست اما منافذ و سطوح داخلی سطح

قابل توجهی را ایجاد می‌کنند. مراحل جذب در سطوح درونی در شکل ۳ نشان داده شده است. در مرحله اول یا پخشیدگی جذب‌شونده به سطح جاذب، مولکولی که می‌خواهد جذب شود خودش را از توده سیال به سطح جاذب می‌رساند. مرحله دوم پخشیدگی درونی است که در آن مولکول مورد نظر وارد مجراهای مشخص شده در شکل می‌گردد. در مرحله آخر یک لایه از مولکول جذب‌شونده بر روی منافذ قرار می‌گیرد. بدین ترتیب عمل جذب تکمیل می‌گردد.



شکل ۳- مکانیسم جذب سطحی

روش‌های اصلاح بنتونیت

نانو جاذب‌ها به‌دلیل داشتن مساحت سطح و سایت‌های فعال زیاد و مقاومت کم بین ذرات کاربردهای بسیار زیادی در زمینه مهندسی دارند [۵,۶]. نانو جاذب‌ها داری حفره‌هایی در مقیاس نانو، انتخاب‌پذیری و نفوذپذیری بالا، پایداری مکانیکی خوب و ثبات گرمایی مناسب می‌باشند. از این رو برای سنتز نانو بنتونیت جهت افزایش ظرفیت جذب آن روش‌هایی انجام شده است، که در این پژوهش انواع این روش‌ها در ادامه ذکر می‌شود.

فعال‌سازی حرارتی

فعال‌سازی حرارتی یکی از روش‌های فیزیکی اصلاح بنتونیت است که در آن ساختار و ترکیب بنتونیت در دمای بالا مورد تغییر قرار می‌گیرد. اولین تغییرات اصلی در احیای حرارتی در دمای زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد. این تغییرات به‌دلیل آزاد شدن مولکول‌های آب که در بین لایه‌های اسمکتیت قرار دارند اتفاق می‌افتد [۷]. در واقع فعال‌سازی حرارتی تخلخل بیشتری نسبت به بنتونیت از طریق فروریختن فضای بین لایه‌ها ایجاد می‌کند که نتیجه آن یک ساختار محکم است شکل ۴- الف [۸].

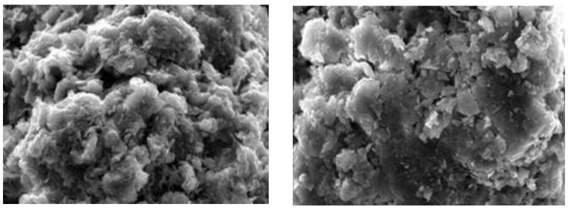
فعال‌سازی اسیدی

یکی از رایج‌ترین روش‌های بهبود شیمیایی بنتونیت فعال‌سازی اسیدی است. این فعال‌سازی‌ها معمولاً با یک محلول اسیدی معدنی مانند هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید انجام می‌شود. از اسیدهای آلی مانند استیک و سیتریک نیز استفاده می‌شود. در فعال‌سازی اسیدی کاتیون‌های قابل تبادل بین لایه‌های بنتونیت با پروتون تبادل می‌شوند، سپس یون‌های فلزی در ساختار بنتونیت با در هم شکستن لایه‌های هشت‌وجهی تجزیه می‌شوند [۹]. درواقع فعال‌سازی اسیدی لیچینگ کاتیون‌ها را نتیجه می‌دهد و سطحی با تخلل بالاتر نسبت به بنتونیت ایجاد می‌کند [۸]. نتیجه چنین فعال‌سازی، بنتونیتی با تخلخل بالا و میزان بالای سیلیس خواهد بود.

فعال‌سازی حرارتی و اسیدی

در این روش که ترکیبی از فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی است مورفولوژی سطح به‌طور چشمگیری تغییر می‌کند. در این تغییر ممکن است صفحه‌های کوچک مورد حمله اسید قرار گرفته باشند و شکل‌گیری منافذ کوچک وقتی رخ می‌دهد که ناخالصی‌ها برداشته شود و کاتیون‌های قابل تعویض با پروتون تعویض شوند شکل ۴- ب [۸].

۴-الف ۴-ب



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فعال‌سازی حرارتی (الف) و فعال‌سازی اسیدی-حرارتی (ب)

فعال‌سازی با ماکروویو

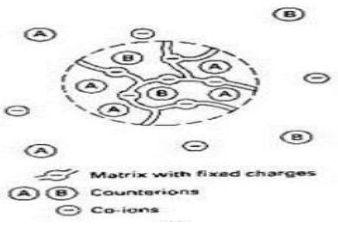
استفاده از تکنیک‌های حرارت‌دهی با ماکروویو نیز یکی دیگر از روش‌های فعال‌سازی بنتونیت است. در این روش دما و زمان مورد نیاز برای حرارت‌دهی خیلی کمتر از حرارت‌دهی روش-های معمول است. این روش از نظر اقتصادی و زمان مقرون به صرفه است [۱۰].

فعال‌سازی بازی

در این روش از محلول سدیم هیدروکسید جهت اصلاح بنتونیت استفاده شده است. بعد از احیا با محلول ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید مساحت سطح ویژه از ۰/۳۳ m^2/rg به ۱/۲ m^2/rg رسید. بعد از فعال‌سازی اسیدی مساحت سطح ویژه از m^2/rg ۱۵/۲به ۱۹ /۳ m^2/rg رسید. در مقایسه با فعال‌سازی بازی، فعال-سازی اسیدی درصد جذب بالاتری را نشان می‌دهد. استفاده از این روش به علت کم‌هزینه بودن سدیم هیدروکسید نسبت به اسیدهای معدنی می‌تواند مناسب باشد [۱۱].

تبادل یونی

فرایند تبادل یونی واکنش شیمیایی بین یون‌های داخل فاز مایع و یون‌های فاز جامد است. یون‌های خاصی در داخل مایع توسط مبدل یونی جامد جذب می‌شود. به خاطر این‌که باید حالت خنثی الکتریکی برقرار گردد، مبدل جامد یون‌هایی را به داخل مایع آزاد کرده که جایگزین یون‌های جذب‌شده گردد شکل ۵.



شکل۵- تبادل یونی

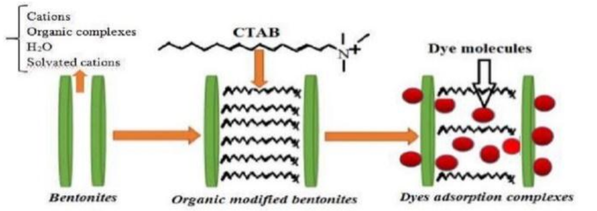
به عنوان مثال کاتیون‌های تبادلی کلسیم موجود در ساختار بنتونیت با آهن می‌توانند تبادل یون کنند سپس آهن اکسید تولید شود.

$FeCl_2$ + bentonite: Ca^{2+} => bentonite: Fe^{2+} + $CaCl_2$ (۱)

Bentonite: Fe^{2+} + O_2 => bentonite: Fe_xO_y (۲)

اصلاح با سورفکتانت کاتیونی

سورفکتانت‌ها معمولا ترکیبات آلی دارای یک گروه هیدروفوبیک (دافع آب) که نقش دم و دنباله را دارند و یک گروه هیدروفیلیک (جاذب آب) که نقش سر را دارند، هستند. قسمت آب‌گریز این مواد یک دنباله هیدروکربنی طولانی که با رزین سازگار بوده و در جهت آن حرکت می‌کند، در حالی که قسمت آب‌دوست آن به سمت بیرون (آب) جهت‌گیری می-کند. استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی مانند CTAB فاصله بین لایه‌ها را بزرگ‌تر می‌کند در نتیجه ظرفیت جذب بالا می-رود. دلیل چنین افزایشی تبادل زنجیره طولانی هیدروکربنی با کاتیون قابل تبادل بین لایه‌های بنتونیت می‌باشد شکل ۶ [۱۲,۱۳].

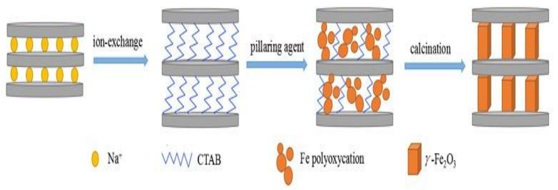


شکل ٦- ساختار بنتونیت اصلاح شده و جذب رنگ

اصلاح با سورفکتانت و پیلارینگ

این روش استفاده هم‌زمان سورفکتانت و پیلارینگ می‌باشد. سورفکتانت‌ها با زنجیره طولانی خود فاصله بین لایه‌های بنتونیت را افزایش سپس ظرفیت جذب را بالا می‌برند. در حالی که پیلارینگ با استفاده از ترکیب فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی ساختار بنتونیت را تغییر می‌دهد. در واقع پیلارینگ راه رسیدن به لایه‌های بنتونیت را افزایش می‌دهد. از طرفی در پیلارینگ تثبیت ذرات اکسید شده برای جلوگیری از تجمع آن‌ها به‌وسیله فعل و انفعالات بین لایه‌ای می‌باشد. پیلار یون آهن در این فرایند

جهت احیای مجدد جاذب در فرایندهایی مانند فتوفنتون می‌باشد شکل۷ [۱۴].



شکل ۷- ساختار بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت و پیلارینگ

نتیجه‌گیری

هدف اصلی این بررسی معرفی جاذبی کم‌هزینه با ویژگی‌های منحصر به فرد برای فرایند جذب می‌باشد. از طرفی پیشرفت‌های اخیر فناوری نانو در سنتز نانو ذرات حاوی بنتونیت و کامپوزیت-های آن است. بنابراین ما در این پژوهش روش‌های اصلاح بنتونیت برای رسیدن به نانو جاذب نانو بنتونیت جهت افزایش ظرفیت آن‌ها برای جذب انواع آلاینده‌های آلی که در آب موجود هستند را ارائه نمودیم. همچنین از نقطه‌نظر اقتصادی روشی را بیان کردیم که امکان احیای مجدد جاذب وجود دارد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاونت تحقیقات دانشگاه محقق اردبیلی برای حمایت مالی این طرح اعلام می‌دارند.

منابع

[1] Ahmaruzzaman, M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. Adv. Colloid Interface Sci. 2008, 143: 48–67.

[2] Koyuncu, H., Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite, Appl. Clay Sci. 2008, 38: 279-287.

[3] Khenifi, A.; Bouberka, Z.; Kameche, F.; Derriche, Z., Adsorption a study of an industrial dye by an organic clay, Adsorption. 2007, 3: 149-158.

[4] Yagub, M.T.; Tushar K.S.; Sharmeen A.; and H, M, Ang., Dye And Its Removal From Aqueous Solution By Adsorption: A Review, Advances In Colloid And Interface Science. 2014, 209: 172-184.

[5] Singh, V.; Singh, S.K.; Pandey, S.; Sanghi, R., Synthesis and characterization of guar gum templated hybrid nano silica, Int J Biol Macromol. 2011, 49(2): 233-40.

[6] Simelane, L.P.; Fosso-Kankeu, E.; Waanders, F.; Njobeh, P.; Pandey, S., Physico- Chemical Treatment Influenced by Bacterial Membrane and Impact on Dye Adsorption Capacity. Int'l Conf. on Advances in Science, Engineering, Technology & Natural Resources. 2016, (ICASETNR-16): 94-97.

[7] Ilic, B. R.; Mitrovi, A. A.; & Milicic, L. R., Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaoline, Hemijska industrija. 2010, 64(4): 351-356.

[8] Manjot, T.; Bo, J., Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, Chemical Engineering Journal. 2012, 187: 79– 88.

[9] Hussin, F.; Aroua, M. K.; & Daud, W. M. A. W., Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review, Chemical Engineering Journal. 2011, 170(1): 90-106.

[10] Clark, D. E.; Folz, D. C.; & West, J. K., Processing materials with microwave energy, Materials Science and Engineering. 2000, A, 287(2): 153-158.

[11] Novikova, Y. A.; & Korsakov, V., Structure and functional composition of the surface of Cambrian clay as influenced by modification conditions, Russian journal of applied chemistry. 2003, 76(4): 536-540.

[12] D.M. Chen.; J. Chen.; X.L. Luan.; H.P. Ji.; Z.G. Xia., Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and Its application for the removal of methyl orange, Chem. Eng. J. 2011, 171: 1150–1158.

[13] Z. Huang.; Y. Li.; W. Chen.; J. Shi.; N. Zhang.; X. Wang.; Z. Li.; L. Gao.; Y. Zhang., Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater, Materials Chemistry and Physics. 2017, 202: 266-276.

[14] S. Chen.; Y. Wu.; G. Li.; J. Wu.; G. Meng.; X. Guo.; Z. Liu., A novel strategy for preparation of an

effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye, Applied Clay Science. 2017, 136: 103-111.

Types of Bentonite Modification for Increasing Adsorption

Mohammad Ghorbanpour[a*], Nahid Hajipour[a]

[a] *Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil*

Abstract:

nowadays, environmental pollution is increasing due to the discharge of industrial sewage before treatment. Due to the lack of clean water sources, techniques for removing colored particles from industrial wastewater should be applied. An ideal method is a method that can eliminate a large amount of color from the wastewater in a short period and be low from the economic point of view. in this study, adsorption is introduced as an effective method and bentonite was introduced as an efficient and inexpensive adsorption. On the other hand, nano-adsorbents have a wide range of applications in the field of engineering due to their high surface area, high active sites and low resistance to particles. Therefore, various methods for the synthesis of nano-bentonite have been made to increase its absorption capacity, in which all types of these amendments are examined.

Keywords: Bentonite; Adsorption; Adsorbent modification; Wastewater

*Corresponding author: Ghorbanpour@uma.ac.ir

تهیه الکترود اصلاح شده با فیلم تهیه شده از پروتئین های لاکتوفرین شیر , زیین ذرت و متیلن بلو جهت کاربرد الکتروکاتالیستی

مهسا حسن زاده[۱]، خلیل فرهادی*[۲]، حسین تاجیک[۳]

۱- گروه شیمی تجزیه ، دانشکده شیمی ، دانشگاه ارومیه ، ارومیه ، ایران.
۲- گروه بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی ، دانشکده دامپزشکی ، دانشگاه ارومیه ، ارومیه ، ایران.

چکیده

اصلاح سطح الکترود با کاتالیزورها جهت افزایش حساسیت و گزینش پذیری سنسورهای الکتروشیمیایی انجام می گیرد. با مطالعه سطح فیلم زیین توسط عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص می‌شود که فیلم زیین با توجه به قدرت چسبندگی و کشسانی خود توانایی نگهداری الکتروکاتالیست ها را دارا میباشد. به این منظور برای اصلاح سطح الکترود طلا محلولی شامل نسبت ۲:۱:۱ از زیین ، متیلن بلو و شیر گاو که حاوی لاکتوفرین می باشد تهیه می‌شود. این اصلاح در چهار مرحله با قطره گذاری روی سطح الکترود انجام می گیرد و در هر مرحله به الکترود فرصت داده می‌شود تا در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک شود. سپس تکنیک ولتامتری چرخه ای برای بررسی الکترود اصلاح شده استفاده می شود. ولتاموگرام ها نشان می دهد که فیلم زیین باعث ثابت ماندن متیلن بلو به عنوان کاتالیست می شود که حتی بعد از ۳۰ روبش همچنان به صورت ثابت در سطح الکترود باقی می ماند و پیک های مربوط به اکسایش و کاهش خود را به وضوح نشان می‌دهد و با اضافه کردن لاکتوفرین به فیلم اصلاحی لاکتوفرین نیز در همان پتانسیل ها پیک اکسایش و کاهش خود را نشان می دهد که باعث افزایش شدت پیک های متیلن بلو شده و حساسیت را افزایش می دهد. لذا استفاده از دو ماده طبیعی و زیست تخریب پذیر زیین و شیر برای اصلاح سطح الکترود باعث کاهش هزینه می شود. مازاد بر اینکه شیوه اصلاح با توجه به اینکه صرفاً از طریق قطره گذاری انجام می گیرد بسیار ساده و سریع می باشد. در نهایت الکترود اصلاح شده با موفقیت برای اندازه گیری هیدروژن پراکسید به کار برده شد که دارای محدوده خطی وسیع ۵۵۰-۲۸ میکرومولار از غلظت هیدروژن پراکسید می باشد.

واژه های کلیدی: *لاکتوفرین , زیین , متیلن بلو , اصلاح , الکتروکاتالیست , هیدروژن پراکسید.*

مقدمه

به طور کلی ویژگی های الکترودهای اصلاح شده شیمیایی از ترکیب تکنیک های مرسوم الکتروشیمی با مواد شیمیایی خاص برای ایجاد لایه های اصلاحی جدید شکل می گیرد [۱ , ۲]. اساساً اصلاح سطح الکترود می تواند سیگنال الکتروشیمیایی را با رفتار واسطه‌گری و کاتالیز واکنش انتقال بار بهبود ببخشد [۳] و همچنین از سطح در مقابل پسیو شدن محافظت کند [۴]. از ویژگی های مهم اصلاح‌گر مناسب این می باشد که سطح مناسبی برای نگهداری مواد به عنوان الکتروکاتالیست ایجاد کند. به این منظور در مطالعات قبلی از فیلم هایی سنتزی به شرح زیر استفاده گردیده است: نافیون [۵ ، ۶] , پلی (۲-نفتول) [۷] , پلی

ایندول [۸] , پلی (اورتو- فنیلن دی آمین) [۹] و فیلم های سیلیکا [۱۰-۱۲]. شایان ذکر است که تمامی فیلم های موجود با روش‌هایی مانند تکنیک سل-ژل [۱۱] ویا الکتروپلیمریزاسیون [۱۲ , ۱۳] روی سطح الکترود قرار می گیرند. از این رو استفاده از فیلمی که منبع گیاهی داشته و زیست تخریب پذیر باشد و همچنین ارزان قیمت بوده و نیز با روشی راحت و سریع مانند قطره گذاری در سطح الکترود نشانده شود بسیار سودمند خواهد بود. در این کار زیین به عنوان فیلم نگه دارنده مواد الکتروکاتالیست شامل متیلن بلو و لاکتوفرین در سطح الکترود استفاده شد. زیین پروتئین ذخیره شده در دانه‌های ذرت می‌باشد که نیمی از آمینو اسید های واقع در آن غیرقطبی می‌باشند که منجر به انحلال این پروتئین طبیعی در محلول اتانول-آب می شود و انحلال آن به دلیل خاصیت آب گریزی در آب امکان پذیر نمی باشد [۱۴]. لاکتوفرین نیز گلیکوپروتئینی متصل شده به آهن و متعلق به خانواده ترانسفرین می باشد که در سیستم های بیولوژیکی بسیار حائز اهمیت است و به مقدار بسیار زیادی در شیر و به مقدار کمی در مایعات ترشحی زیستی (عرق , ادرار و بزاق) وجود دارد [۱۵ , ۱۶]. در حالت عادی , شیر گاو حاوی ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر لاکتوفرین می باشد [۱۷]. مطالعات انجام گرفته در مورد لاکتوفرین در حوزه الکتروشیمی و سنسورها مختص به اندازه گیری و تشخیص لاکتوفرین هستند [۱۷-۲۰]. در این کار از لاکتوفرین برای اولین بار برای اصلاح سطح الکترود به همراه متیلن بلو تحت عنوان الکتروکاتالیست استفاده می شود. از مزایای استفاده از دو الکتروکاتالیست به صورت همزمان می‌توان به افزایش حساسیت و گزینش پذیری سنسور اشاره کرد. متیلن بلو نیز معمولاً در سنسورها به عنوان ذره دهنده سیگنال و نیز الکتروکاتالیست رفتار می‌کند [۲۱]. این رنگدانه کاتیونی محلول در آب می باشد و می تواند توسط روش الکتروشیمیایی در سطح الکترود پلیمریزه شود [۲۲]. از مزایای استفاده از فیلم زیین این می باشد که متیلن بلو توسط قطره گذاری و بدون نیاز به الکتروپلیمریزاسیون در سطح الکترود به دلیل خاصیت چسبندگی فیلم زیین کاملا پایدار می شود.

الکترودهای اصلاح شده با متیلن بلو مزایای زیادی در آنالیزهای الکتروشیمیایی دارند به طوری که حتی در مورد آنالیت هایی که نیاز به اورپتانسیل های بالا دارند هم قابل کاربرد هستند [۲۳ , ۲۴]. از این رو در این کار الکترود طلا اصلاح شده با فیلم تهیه شده از پروتئین های لاکتوفرین شیر , زیین ذرت و متیلن بلو با قطره گذاری از محلول آن ها روی سطح الکترود تهیه می شود. استفاده از دو ماده طبیعی زیین و شیر گاو با روش اصلاحی آسان و سریع از مزایا الکترود پیشنهادی می باشد. ضمن اینکه استفاده همزمان از دو الکتروکاتالیزور متیلن بلو و لاکتوفرین باعث افزایش حساسیت پاسخ سنسور خواهد شد.

بخش تجربی

واکنشگرها: پودر زیین از شرکت سیگما تهیه شد. اتانول خالص و متیلن بلو از شرکت مرک خریداری شدند. شیر گاو خام و تازه از مغازه لبنیاتی محلی خرید شد. محلول ۰.۱ مولار پتاسیم کلرید به عنوان الکترولیت حامل مورد استفاده قرار گرفت. محلول زیین با انحلال ۰.۱ گرم از پودر زیین در اتانول ۷۰ درصد تهیه شد. همه محلول ها با آب دوبار تقطیر شده تهیه شدند. محلول متیلن بلو به غلظت ۰.۱ مولار تهیه شد. حجم الکترولیت مورد استفاده در مطالعات ۲۰ میلی لیتر می باشد. تمامی آزمایشات در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شده اند.

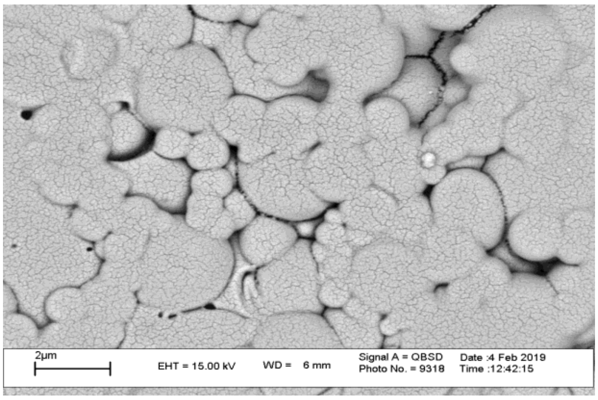
تهیه الکترود اصلاح شده فیلم تهیه شده از پروتئین های لاکتوفرین شیر , زیین ذرت و متیلن بلو: ابتدا الکترود با کاغذهای سنباده شماره ۶۰۰ , ۲۰۰۰ و سپس پودر آلومینیوم اکسید به ترتیب صیقل داده شد. بعد از شستشو در آب مقطر قرار گرفت تا چند دقیقه التراسونیک (EURONDA 4D) شود و عاری از ناخالصی احتمالی گردد. سپس سطح الکترود با آب دوبار تقطیر شده شسته شد و ۲ میکرولیتر از محلول زیین با سمپلر در یک مرحله روی سطح الکترود گذاشته شد. سپس الکترود خشک شد و در آزمایشگاه برای تست های آتی نگهداری شد. مخلوطی از سه محلول زیین (۵۰ میکرولیتر) ,

متیلن بلو (۵۰ میکرولیتر) و شیر (۱۰۰ میکرولیتر) تهیه شد. محلول حاصل در ۴ مرحله جداگانه هر مرحله به اندازه ۳۰ میکرولیتر در سطح الکترود طلا نشانش شد. بعد از هر مرحله الکترود در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد برای خشک شدن محلول اصلاحی آن قرار گرفت تا برای تست های الکتروشیمیایی آماده گردد. برای تهیه فیلم متیلن بلو و زیین نیز همان مراحل بالا انجام می گیرد و نسبت هر کدام از آ ن ها یک به یک انتخاب می شود.

اندازه گیری های الکتروشیمیایی: تست های الکتروشیمیایی توسط سیستم پتانسیواستات-گالوانواستات (AutoLab71695 Methrom) با ۳ الکترود انجام گرفت. الکترود طلا با قطر ۲ میلیمتر , الکترود نقره/نقره کلرید اشباع با پتاسیم کلرید و یک تکه سیم استیل به عنوان الکترود کار , مرجع و کمکی به ترتیب مورد استفاده قرار گرفتند. روش ولتامتری چرخه ای با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نیز در محدوده پتانسیلی۰.۴-۰.۸- ولت به کار برده شد.

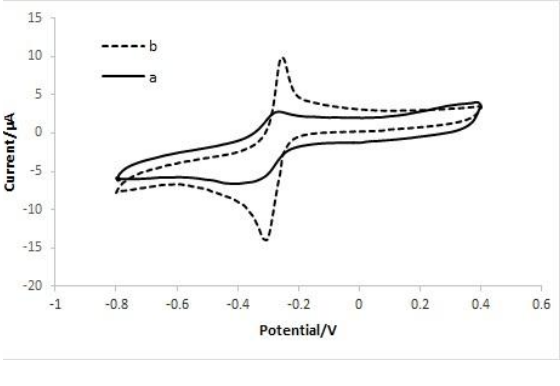
نتایج و بحث

مورفولوژی سطح فیلم زیین توسط عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در عکس شماره ی ۱ ملاحظه می شود در سطح فیلم زیین ذرات تشکیل دهنده به حالت خمیری شکل به هم متصل هستند که نشان از حالت کشسانی و قدرت چسبندگی آن دارد که می تواند به عنوان فیلمی مناسب برای نگهداری سایر مواد برای اصلاح سطح الکترود عمل کند.



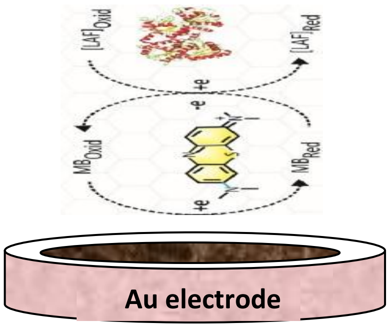
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم زیین مورد استفاده.

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است ولتاموگرام a مربوط به الکترود اصلاح شده با فیلم زیین و متیلن بلو میباشد که پیک های مربوط به متیلن بلو بعد از ۳۰ بار روبش ثابت مانده و در ولتاموگرام ملاحظه می‌شود و در ولتاموگرام b که مربوط به الکترود اصلاح شده با فیلم زیین و متیلن بلو و شیر می باشد ملاحظه می‌شود که بعد از ۳۰ بار روبش اکسایش و کاهش مربوط به لاکتوفرین در همان محل پیک‌های متیلن بلو ظاهر شده و باعث افزایش شدت پیک ها می شود که این امر باعث افزایش حساسیت در اندازه گیری آنالیت های مدنظر خواهد شد. نکته قابل توجه در بررسی لاکتوفرین در مطالعات الکتروشیمی این هست که لاکتوفرین متصل به آهن با لاکتوفرین غیر متصل به آهن رفتار الکتروشیمیایی متفاوتی خواهد داشت. پروتئین های حاوی آهن پیکی را در پتانسیل ۰.۵±۰.۳۵- ولت نسبت به الکترود نقره/نقره کلرید در pH=7 نشان می‌دهند اما پروتئین‌های بدون آهن پیکی را در ۰.۱± ۰.۴۵ ولت نشان می‌دهند که به رفتار سیستم ردوکس آهن (II/III) آزاد شباهت دارد [۲۵]. با توجه به محدوده ظهور پیک ها می توان وجود آهن را در شیر گاو و اتصال آن به لاکتوفرین را استنباط کرد.



شکل ۲- ولتاموگرام های چرخه ای در الکترولیت پتاسیم کلرید ۰.۱ مولار بعد از ۳۰ روبش با الکترود طلا اصلاح شده به ترتیب: a) با فیلم زیین و متیلن بلو و b) اصلاح شده با فیلم زیین , متیلن بلو و لاکتوفرین.

جهت درک بهتر از فرایند الکتروکاتالیزوری متیلن بلو و لاکتوفرین شکل ۳ به تشریح فرایند انجام شده و نحوه مبادله الکترون بین الکتروکاتالیست ها در سطح الکترود اصلاح شده پرداخته است. در نهایت الکترود پیشنهادی برای آنالیز موادی که قابلیت کاتالیز شدن با لاکتوفرین و متیلن بلو را دارند پیشنهاد می شود. از موادی که می تواند همراه با زوج ردوکس متیلن بلو آنالیز شوند می‌توان به آفلاتوکسین B۱ [۲۶] , هیدروژن پروکسید [۲۱] , دوپامین [۲۷] , نوراپین [۲۸] و غیره اشاره کرد. که در کار حاضر هیدروژن پراکسید توسط الکترود اصلاح شده به روش آمپرومتری مورد اندازه گیری قرار گرفت که در محدوده گسترده غلظتی ۵۸۰-۲۸ میکرو مولار از هیدروژن پراکسید دارای پاسخ خطی می باشد.



شکل ۳- نمایش نحوه مبادله الکترون در سطح الکترود طلا اصلاح شده با فیلم زیین , متیلن بلو [MB] و لاکتوفرین [LAF].

نتیجه‌گیری

مطالعه سطح فیلم زیین توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص کرد که زیین حالت خمیری و قدرت چسبندگی دارد که می تواند به عنوان فیلمی مناسب برای نگهداری الکتروکاتالیست ها در سطح الکترود عمل کند. تست های ولتامتری هم نشان داد که استفاده از فیلم زیین باعث ثابت ماندن متیلن بلو به عنوان الکتروکاتالیزور می شود. همچنین استفاده از لاکتوفرین نیز باعث افزایش شدت پیک متیلن بلو و افزایش حساسیت خواهد شد. لذا شیوه اصلاحی ارائه شده با توجه به استفاده از دو ماده طبیعی زیین و شیر با کاهش هزینه و همچنین تسریع در فرآیند اصلاح سطح الکترود با قطره گذاری برای الکتروکاتالیز هیدروژن پراکسید قابل کاربرد می باشد.

منابع

[1] Niu, L.M.; Luo, H.Q.; Li, N.B., Electrochemical behavior of dopamine at a penicillamine self-assembled gold electrode and its analytical application, *Arch. Pharm.* **2006**, 339: 356–360

[۲] Shervedani, R.K.; Bagherzadeh, M.; Mozaffari, S.A., Determination of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid by using gold cysteamine self-assembled monolayers as a nanosensor, *Sens. Actuator. B Chem.* **2006** 115(2): 614–621

[۳] Wang, H.S.; Li, T.H.: Jia, W.L.; Xu, H.Y., Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly(3-methylthiophene) modified electrode, *Biosens. Bioelectron.* **2006**, 22(5): 664–669

[۴] Garcia, C.D.; Ortiz, P.I., Glassy carbon electrodes modified with different electropolymerized resol prepolymer mixtures for phenol and derivatives quantification, *Anal. Sci.* **1999**, 15: 461–465

[۵] Szentirmay, M.N.; Martin, C.R., Ion-exchange selectivity of nafion films on electrode surfaces, *Anal. Chem.* **1984**, 56: 1898–1902

[۶] Singh, K.; Shahi, V.K., Electrochemical studies on Nafion membrane, *J. Membr.* Sci. **1998**, 140: 51–56

[۷] Ciriello, R.; Cataldi, T.R.I.; Guerrieri, C., Permselective behavior of an electrosynthesized, nonconducting thin film of poly(2-naphthol) and its application to enzyme immobilization, *Electroanalysis*, **2000**, 12(11): 825–830

[۸] Ghita, M.; Arrigan, D.W.M, Electrochemical overoxidation of polyindole and its cation-

[۱۹] Tuccitto, N.; Giamblanco, N.; Licciardello, A.; Marletta, G., Patterning of lactoferrin using functional SAMs of iron complexes, *Chem. Commun.* **2007**, 25: 2621–2623

[۲۰] Tuccitto, N.; Giamblanco, N.; Marletta, G.; Licciardello, A., ToF-SIMS investigation of FIB-patterning of lactoferrin by using self-assembled monolayers of iron complexes, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255: 1075–1078

[21] Shalini Devi, K.S.; Mahalakshmi, V.T.; Ghosh, A.R.; Kumar, A.S., Unexpected co-immobilization of lactoferrin and methylene blue from milk solution on a Nafion/MWCNT modified electrode and application to hydrogen peroxide and lactoferrin biosensing, *Electrochim. Acta,* **2017***,* 244: 26–37

[22] Christopher, M.A.B.; Gyorgy, I.; Vilmos, K., Poly(methylene blue) modified electrode sensor for hemoglobin, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385(1–3): 119–123

[23] Arvand, M.; Sohrabnezhad, Sh.; Mousavi, M.F.; Shamsipur, M.; Zanjanchi, M.A., Electrochemical study of methylene blue incorporated into mordenite type zeolite and its application for amperometric determination of ascorbic acid in real samples, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 491: 193–201

[24] Dilgin, Y.; Dursun, Z.; Nisli, G.; Gorton, L., Photoelectrochemical investigation of methylene blue immobilised on zirconium phosphate modified carbon paste electrode in flow injection system, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 542: 162–168

[2۵] Moore, A.S.; Anderson, B.F.; Groom, R.C.; Haridas, M.; Baker, E.N., Three dimensional structure of diferric bovine lactoferrin at 2.8 A resolution, *J. Mol. Biol.* **1997**, 274: 222–236

[2۶] Goud, K.Y.; Hayat, A.; Catanante, G.; Satyanarayana M.; Gobi, K.V.; Marty, J.L., An electrochemical aptasensor based on functionalized graphene oxide assisted electrocatalytic signal amplification of methylene blue for aflatoxin B1 detection, *Electrochim. Acta,* **2017**, 244: 96–103

[2۷] Sun, W.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Ju, X.; Li, G.; Sun, Z., Poly(methylene blue) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode for the electrochemical detection of dopamine, *Anal. Chim. Acta,* **2012**, 751: 59–65

permselective behavior, *Electroanalysis*, **2004**, 16(12): 979–987

[۹] Yano, J., Poly(o-phenylenediamine)-film-coated electrode having a permselective response to halogenide ions, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139(5): L52–L53

[۱۰] Fattakhova-Rohlfing, D.; Wark, M.; Rathouský, J., Ion-permselective pH-switchable mesoporous silica thin layers, *Chem. Mater.* **2007**, 19(7): 1640–1647

[۱۱] Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S., Polymer-modified mesoporous silica thin films for redox-mediated selective membrane gating, *Adv. Func. Mater.* **2014**, 24(11): 1591–1601

[۱۲] Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B.N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A., Mesoporous hybrid thin film membranes with pmetac@silica architectures: Controlling ionic gating through the tuning of polyelectrolyte density, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24 (21): 1591–1601

[۱۳] Mustafa Ozden, M.; Ekinci, E.; Karagözler E., Electrochemical preparation of poly(o-toluidine) film and its application as a permselective membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71: 2141–2146

[۱4] Dong, F.; Padua, G.W.; Wang, Y., Controlled formation of hydrophobic surfaces by self-assembly of an amphiphilic natural protein from aqueous solutions, *Soft Matter.* **2013**, 9: 5933–5941

[15] Tomita, M.; Wakabayashi, H.; Shin, K.; Yamauchi, K.; Yaeshima, T.; Iwatsuki, K., Twenty-five years of research on bovine lactoferrin applications, *Biochimie,* **2009**, 91(1): 52–57

[16] García-Montoya, I.A.; Cendón, T.S.; Arévalo-Gallegos, S.; Rascón-Cruz, Q., Lactoferrin a multiple bioactive protein: An overview, *Biochim. Biophysica. Acta*, **2012**, 1820(3): 226–236

[۱۷] Pan, Y.; Rowney, M.; Guo, P.; Hobman, P., Biological properties of lactoferrin: An overview, Aust. J. Dairy. Techno. **2007**, 39(1): 97–101

[۱۸] Dipaola, C.; Mandel, I.D., Lactoferrin concentration in human parotid saliva as measured by an enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA), *J. Dent. Res.* **1980**, 59(9): 1463–1465

[2٨] Gholivand, M.B.; Ahmadi, E.; Haseli, M., A novel voltammetric sensor for nevirapine, based on modified graphite electrode by MWCNs/poly(methylene blue)/gold nanoparticle, *Anal. Biochem.* **2017**, 527: 4–12

Preparation of a modified electrode with film produced from proteins of milk lactoferrin, maize zein and methylene blue for electrocatalytic applications

Mahsa Hasanzadeh[a], **Khalil Farhadi**[b*], **Hosein Tajik**[c]

[a,b] *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran*

[c] *Department of Food Hygiene and Quality Control, Faculty of Veterinary Medicine, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

Modification of electrode surface with catalysts to increase the sensitivity and selectivity of electrochemical sensors will be done. By studying the surface of zein film, by the scanning electron microscope imaging, it clearly becames that the zein film has the ability to keep electrocatalysts due to its adhesion and elasticity. So, for the modification of the gold electrode surface, a solution containing **1**:**1**:**2** ratio of zein, methylene blue and cow's milk containing lactoferrin is prepared. This modification takes place in four steps with dropping on the electrode surface, and at each stage it is allowed to dry the electrode at **40** ° C. Cyclic voltammetric technique is then used to check the modified electrode. The voltammograms showed that the zein film stabilizes methylene blue as a catalyst, so that after **30** scans, the electrode surface shows well known oxidation and reduction peaks of methylene blue. By adding lactoferrin to the modifier film, the intensity of oxidation and reduction peaks of methylene blue increases and improves the sensitivity of modified electrode. Therefore, the use of two natural and biodegradable substances like zein and milk to modify the electrode surface reduces the cost of the proposed new electrode. Moreover, the modification method is very simple and fast due to using dropping method. Finally, the modified electrode was successfully used to measure hydrogen peroxide which has a wide linear range of **2.8-550** micromolar of hydrogen peroxide concentration.

Keywords: Lactoferrin; Zein; Methylene Blue, Modification; Electrocatalyst, Hydrogen Peroxide.

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

جذب فسفات از آب‌های طبیعی با استفاده از نانو کامپوزیت Cu(II)-chitosan/ nano-CuO

سیامک زواره*، زیبا جمشیدی

۱- دانشگاه مراغه، دانشکده علوم پایه،گروه شیمی

چکیده

آلودگی آب‌های طبیعی با فسفات به عنوان یک مسئله زیست‌محیطی مورد توجه است. بنابراین، حذف موثر و انتخابی فسفات از آب از اهمیت زیادی برخوردار است. هدف از این کار، افزایش توانایی جذب کیتوسان برای حذف موثر و انتخابی فسفات در pH خنثی، که pH آب‌های طبیعی است می‌باشد. برای این منظور، نانو کامپوزیت CuO/کیتوسان اصلاح شده با Cu^{2+} تهیه و به عنوان جاذب در حذف فسفات از آب به کار برده شد. رفتار جذبی فسفات برروی Cu(II)-chitosan/ nano-CuO ، Cu(II)-chitosan و کیتوسان خالص با استفاده از مطالعات ایزوترم‌های جذب در دمای اتاق، تاثیر pH، تاثیر عوامل مداخله گر بررسی شد. جاذب‌های اصلاح شده ظرفیت جذب بیشتری در مقایسه با Cu(II)-chitosan و کیتوسان نشان داد. اثر عوامل مختلف ازقبیل pH و عوامل مداخله‌گر بر روی جذب فسفات توسط جاذب تهیه شده نشان دادند که جاذب مورد نظر از کارایی بالا یی در pH آب‌های طبیعی و انتخاب پذیری بالا یی در مقابل آنیون‌های متداول در آب‌های طبیعی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: فسفات، نانوکامپوزیت،آلودگی، مس

مقدمه

کیفیت منابع آبی به دلیل توسعه برنامه‌ریزی نشده شهر نشینی، سرعت سریع صنعتی شدن، فعالیت‌های خانگی و کشاورزی و دیگر فعالیت‌های زمین‌شناسی و زیست محیطی، در حال تخریب است. منابع اصلی آلودگی آب شیرین را می‌توان به تخلیه ضایعات صنعتی فرآوری نشده و سمی، تخلیه پساب‌های صنعتی و رواناب از زمین‌های کشاورزی نسبت داد. بنابراین آلودگی آب به یک مساله جدی در سناریوی فعلی تبدیل شده است و بر همه موجودات زنده تاثیر می‌گذارد [1]. فسفات یکی از اصلی‌ترین مواد بسیاری از کارخانه‌ها و صنایع است که به میزان خیلی زیادی در بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند ساخت کودها، مواد شوینده، نرم کننده‌های آب، فراورده‌های غذایی و نوشیدنی، متالوژی و دیگر فرآیندهایی استفاده می‌شوند که پایه اصلی آن‌ها فسفات است [2]. فسفر در آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها از نظر شیمیایی معمولا به شکل فسفات‌های آلی (مانند مواد شوینده) و فسفات‌های معدنی (پلی فسفات و اورتوفسفات) دیده می‌شود. پلی فسفات‌ها و فسفات‌های آلی بعد از هیدرلیز و تجزیه بیولوژیکی به ارتوفسفات‌ها تبدیل می‌شود [3].

* نویسنده مسئول: ss.zavareh@gmail.com

یوتریفیکاسیون منابع آبی یکی از مهمترین مشکلات محیط زیستی است که در آب‌های راکد اتفاق می‌افتد. فسفات‌ها از عوامل اصلی ایجاد و کنترل پدیده‌ی یوتریفیکاسیون در منابع آبی است. این پدیده به توسعه فراوان گیاهان آبزی، رشد جلبک‌ها و اختلال در تعادل ارگانیسم‌های موجود در منابع آبی می انجامد. بنابراین، حذف فسفات‌ها از محلول‌های آبی برای پیشگیری از پدیده‌ی یوتریفیکاسیون و حفظ کیفیت منابع محدود آب‌های شیرین، به ویژه در نواحی نزدیک به مناطق شهری، ضروری است [4].

طیف گسترده‌ای از فن‌آوری‌های تصفیه برای حذف فسفر از فاضلاب از جمله رسوب شیمیایی، فیلتراسیون، تبادل یونی، اسمز معکوس، انعقاد، حذف بیولوژیکی فسفر و جذب وجود دارد. رسوب شیمیایی اغلب با هزینه‌های بالا و عدم مدیریت لجن تولیدی و راندمان پایین جهت حذف فسفات در غلظت‌های پایین برخوردار است [5]. برای همین منظور، امروزه محققان به دنبال روش‌های ساده و ارزان قیمت‌اند که علاوه بر اینکه معایب روش‌های گذشته را نداشته باشد، بلکه با راندمان بالاتری فسفر موجود در فاضلاب را کاهش دهد. برای همین منظور در سال-های اخیر اغلب از فرایند جذب سطحی با استفاده جاذب‌های طبیعی برای حذف فسفر استفاده شده که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و یک روش بسیار کارآمد برای حذف فسفات به ویژه برای غلظت‌های کم فسفات موجود در آب است[6,7]. انواعی از جاذب‌ها برای جذب فسفات مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته‌اند که آلومنیوم هیدروکسید[8]، آلومنیوم اکسید[9]، اکسید آهن معدنی یک آبه[10]، زیرکونیوم هیدروکسید، ژیپسیت، فریک هیدروکسید، فیبر کربن فعال لود شده با اکسید لانتانیم را می‌توان نام برد[11].

در پروژه حاضر از یک جاذب جدید برای حذف فسفات از آب‌های طبیعی استفاده شده است. برای این منظور نانوکامپوزیتی از کیتوسان تهیه و با استفاده از مس دو ظرفیتی اصلاح شده است. قابلیت جذب جاذب جدید با کیتوسان اصلاح شده و کیتوسان مقایسه شد. آزمایشات انجام شده بیانگر برتری جاذب نانوکامپوزیت اصلاح شده با مس دو ظرفیتی نسبت به کیتوسان اصلاح شده با مس دوظرفیتی و کیتوسان می-باشد.

بخش تجربی

مواد:

پتاسیم دی هیدروژن فسفات، کیتوسان، سولفات مس، آمونیوم متاوانادات، آمونیوم مولیبدات، اسید پرکلریک، اسید سولفوریک،استیک اسید، سود، استات مس

همه مواد در گرید آزمایشگاهی بودند.

دستگاه‌ها:

اسپکتروسکپ مادون قرمز (FT-IR)، اسپکتروفتومتر ماورای بنفش-مرئی و pH متر

روش‌ها:

روش تهیه جاذب‌ها:

در این کار پژوهشی برای تهیه جاذب نانوکامپوزیت Cu(II)-chitosan/nanoCuO ، نانو ذرات اکسید مس با روش ترسیب سریع با ترکیب محلول‌های استات مس، استیک اسید، و سود تهیه گردید. از کیتوسان که یک پلیمر طبیعی است برای تهیه نانو کامپوزیت استفاده شد، بدین صورت که کیتوسان در محیط اسیدی حل و پس از تنظیمpH محلول در محدوده خنثی، نانوذرات را اضافه کرده به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد سپس pH محلول به حدود ۱۳ رسانده شد تا کیتوسان رسوب کرده و پس از صاف کردن به خوبی شستشو داده در دمای ۴۵درجه سانتی گراد خشک گردید و برای استفاده به صورت ذرات یکنواخت پودر گردید. محلول سولفات مس برای اصلاح نانو کامپوزیت بکار گرفته شد.

جاذب Cu(II)-chitosan نیز با قرار گرفتن کیتوسان در محلول سولفات مس به مدت حداقل ۲ ساعت تهیه گردید. جاذب حاصل بعد از صاف کردن و شستشو در دمای حداکثر ۴۵ درجه-ی سانتی گراد خشک گردید.

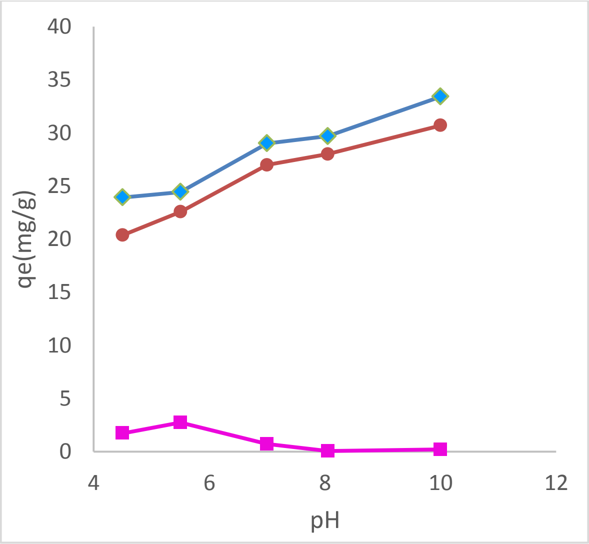
نتایج و بحث

آزمایش‌های جذب:

روش انجام آزمایش‌ها به این صورت است که با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، راندمان جاذب‌های مورد مطالعه بررسی شد. برای مثال، برای تعیین تاثیر غلظت اولیه فسفات بر راندمان حذف ، محلول های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ppm۵۰ فسفات تهیه و مقدرا ۵۰ سی سی از هرکدام در بشرهای مورد نظرمنتقل وسپس pH در حدود ۵.۵ تنظیم، روی هم زن قرار داده شد و بعد از اضافه کردن مقدار ۰.۰۵ گرم جاذب به هر کدام از بشرها به مدت ۱۵ ساعت هم زده شد بعد از جداکردن جاذب‌ها، و افزودن معرف مقدار فسفر باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. با ترسیم ظرفیت جذب در مقابل غلظت تعادلی ، نمودارهای ایزوترم مربوط به جاذب ها و پارامترهای تعادلی بدست آمدند. سایر پارامترها نیز مشابه پارامتر تعادلی بررسی شد.

تاثیر pH محلول بر راندمان حذف فرایند:

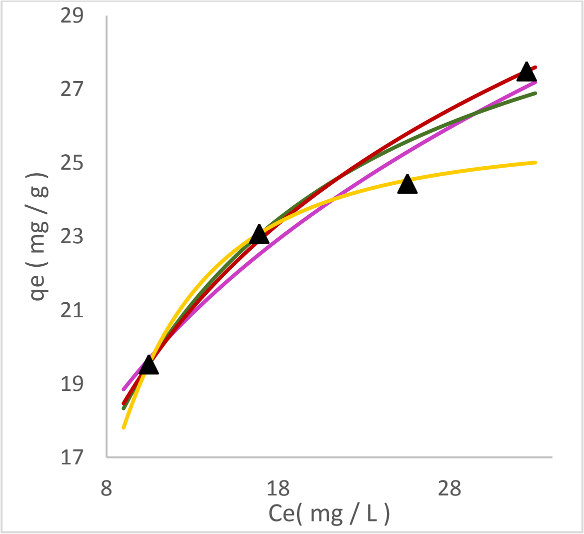
شکل ۱ تاثیر pH محلول بر راندمان حذف فسفر با استفاده از سه جاذب نانوکامپوزیت، کیتوسان اصلاح شده با مس دوظرفیتی و کیتوسان را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در مورد کیتوسان در pH های بالای ۷ جذبی مشاهده نمی‌شود، اما در مورد دو جاذب تهیه شده مشاهده می‌شود که با افزایش pH مقدار جذب افزایش می یابد و قدرت جذب جاذب‌های اصلاحی خیلی بیشتر از خود کیتوسان است.



شکل ۱ : تاثیر pH بر راندمان حذف فسفر با استفاده از نانو کامپوزیت Cu(II)-chitosan/nano-CuO خط آبی، Cu(II)-chitosan خط نارنجی، کیتوسان خط بنفش .(مقدار جاذب یک گرم بر لیتر، غلظت اولیه فسفر ppm۵۰).

بررسی ایزوترم‌های جذب فسفات بر فرایند جذب سطحی جاذب‌ها:

ایزوترم جذب بر روی هر سه جاذب Cu(II)-chitosan/nano-CuO، Cu(II)-chitosan *و کیتوسان به منظور بررسی رفتار جذبی فسفات توسط جاذب‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. برای این کار مقدار ۱گرم بر لیتر جاذب در ۵۰ میلی لیتر از محلول-های با غلظت اولیه متفاوت ازفسفات که* pH *محلول‌ها روی خنثی تنظیم شده بود، اضافه گردید و پس از ۱۲ ساعت هم زدن و رسیدن به حالت تعادل، ظرفیت جذب تعادلی جاذب‌ها محاسبه گردید. انطباق داده‌های جذبی محلول فسفات بر فرم غیر خطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ برای جاذب* Cu(II)-chitosan/nano-CuO *در شکل ۲ نشان داده شده است.*

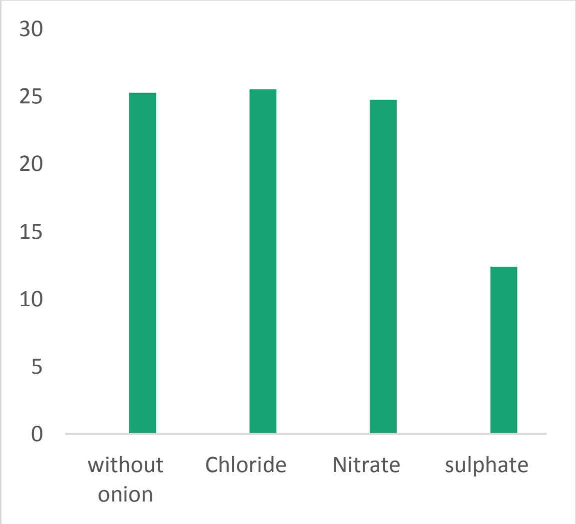


شکل ۲ : انطباق داده‌های جذبی بر ایزوترم لانگمویر(خط سبز)، ایزوترم فروندلیچ(خط بنفش)، ایزوترم تمکین(خط قرمز) و ایزوترم

دوبینین- رادوشکویچ(خط زرد) برای جاذب chitosan/nano-CuO -Cu(II)نقاط مشخص شده به رنگ سیاه مقادیر تجربی می‌باشند.

بررسی انتخاب پذیری:

برای بررسی تاثیر عوامل مداخله‌گر و میزان انتخاب‌پذیری جاذب Cu(II)- chitosan/ nano-CuO از آنیون‌های نیترات، سولفات و کلرید به عنوان یون‌های رایج آب‌های طبیعی استفاده شد. نتایج در شکل۳ نشان داده شده است. غلظت یون‌های مداخله‌گر ۱۰ برابر فسفات انتخاب شد. همانطور که مشاهده می‌شود حضور یون‌های کلرید و نیترات اثر قابل توجهی بر جذب نداشتند. میزان تداخل آنیون سولفات بیشتر بود. دلیل این مشاهده تمایل سولفات برای تشکیل کمپلکس با مس (II) موجود در جاذب می‌باشد.



شکل۳ : ظرفیت جذب جاذب Cu(II)- chitosan/nano-CuOدر حضور آنیون‌های مداخله‌گر در محلول فسفات

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با اصلاح سطح جاذب توسط مس دو ظرفیتی و افزایش سطح تماس جاذب با نانوذرات مس اکسید، قدرت جذب کیتوسان که یک پلیمر طبیعی است افزایش می‌یابد. مطالعات ایزوترمی که مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است، نشان داد که جاذب اصلاحی با توجه به ثابت های ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ روی هر دو جاذب اصلاحی مطلوب می‌باشد و در مورد جاذب نانوکامپوزیت اصلاحی مقدار ضریب هم بستگی R^2 در مدل تمکین بیشتر از دیگر مدل‌ها می‌باشد بنابراین جذب سطحی فسفات بر روی جاذب Cu(II)-chitosan/nano-CuO از مدل تمکین تبعیت می‌کند.

بررسی تاثیر pH نشان داد که در محیط خنثی حدود ۵ تا ۷ که pH آب‌های طبیعی است جاذب نانوکامپوزیت از ظرفیت جذب بالا یی برخوردار است و در محیط قلیایی نیز بیشترین ظرفیت جذب را دارد.

بررسی تاثیر عوامل مداخله گر نشان داد که جاذب‌های اصلاحی از انتخاب پذیری بالا یی در جذب فسفات آب در حضور آنیون‌های رایج برخوردار است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه مراغه به دلیل حمایت مالی از این طرح تشکر و قدردانی می‌کنند

منابع

(1) Ali, I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. Chemical reviews, 112(10), 5073-5091.

(2) Yu, Y., Wu, R., & Clark, M. (2010). Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell. Journal of Colloid and Interface Science, 350(2), 538-543.

(3) Wang, W. Y., Yue, Q. Y., Xu, X., Gao, B. Y., Zhang, J., Li, Q., & Xu, J. T. (2010). Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for

phosphate removal. Chemical Engineering Journal, 157(1), 161-167.
(4) Monclús, H., Sipma, J., Ferrero, G., Rodriguez-Roda, I., & Comas, J. (2010). Biological nutrient removal in an MBR treating municipal wastewater with special focus on biological phosphorus removal. Bioresource technology, 101(11), 3984-3991.
(5) De-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer. Water Research, 38(19), 4222-4246.
(6) Oguz, E. (2005). Thermodynamic and kinetic investigations of PO3− 4 adsorption on blast furnace slag. Journal of Colloid and Interface Science, 281(1), 62-67.
(7) Saha, B., Chakraborty, S., & Das, G. (2009). A mechanistic insight into enhanced and selective phosphate adsorption on a coated carboxylated surface. Journal of Colloid and Interface Science, 331(1), 21-26.
(8) Tanada, S., Kabayama, M., Kawasaki, N., Sakiyama, T., Nakamura, T., Araki, M., & Tamura, T. (2003). Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. Journal of Colloid and Interface Science, 257(1), 135-140.
(9) Chubar, N. I., Kanibolotskyy, V. A., Strelko, V. V., Gallios, G. G., Samanidou, V. F., Shaposhnikova, T. O., ... & Zhuravlev, I. Z. (2005). Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 255(1-3), 55-63.
(10) Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., & Hirotsu, T. (2006). Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. Journal of Colloid and Interface Science, 298(2), 602-608.
(11) Zhang, S., Zhang, J., Wang, W., Li, F., & Cheng, X. (2013). Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. Solar Energy Materials and Solar Cells, 117, 73-80.

adsorption of phosphate from natural water using Cu(II)-Ct/ nano-CuO

Ziba Jamshidi ، **Siamak Zavareh***

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

Abstract:

The pollution of natural water whit phosphate is considered as an environmental issue. Therefore, effective and selective removal of it is of great importance. The goal of this work is to increase the performance of chitosan for efficient and selective removal of phosphate from water at neutral pH values, pHs of natural water. In this work, Cu^{2+} modified chitosan / CuO nanocomposite was prepared and employed as adsorbent for removal of phosphate from water. Adsorption behavior of neat chitosan, Cu^{2+}-chitosan and Cu^{2+}-chitosan / nano-CuO hybrid, were investigated using isothermal studies at room temperature. It was found that the modified adsorbent has higher adsorption capacity rata compared to pristine chitosan and Cu^{2+}-chitosan. The results of selectivity and studies on the modified chitosan showed that is has higher performance for selective removal of phosphate from natural water (neutral pH values) in the presence of interfering anions.

Keywords: Phosphate 1; nanocomposite 2; pollution 3; Copper 4

*Corresponding author: ss.zavareh@gmail.com

استفاده از بایوسنسور برپایه Ni/NiO جهت تشخیص اتانول در محیط قلیایی

رویا یعقوبی*[۱]، حوریه محمدزاده[۲]

ایران ،ارومیه ،دانشگاه ارومیه ، دانشکده فنی و مهندسی ، گروه مهندسی مواد

چکیده

در پژوهش حاضر ساختار سه بعدی از NiO بوسیله روش عملیات حرارتی ساده به صورت موفقیت آمیز سنتزشد. فرایند اکسیداسیون بدون اضافه کردن پیش ماده‌های نیکل، سورفکتانت و یا تمپلیت خاص انجام گرفت. مورفولوژی سطحی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویربرداری گردید. از نمونه ساخته شده به عنوان الکترود برای شناسایی اتانول مورد استفاده قرار گرفت، NiO رشد داده شده بر روی سطح فوم نیکل، بازده بسیار خوبی برای الکترواکسیداسیون اتانول(بدلیل بازده بالای پتانسیل اکسیداسیون) نشان داد. زمانی که سطح نیکل اکسید شد در واقع مکان‌های فعال در ساختار افزایش یافته و منجر به افزایش فعالیت گردید. در اثر افزایش فعالیت کاتالیستی ناشی از افزایش میزان مکان‌های کاتالیستی، میزان اتانول با بازدهی بالایی اکسید شده و شناسایی آن به راحتی بیشتری صورت گرفت. در این فرایند جریان بالا و مسمومیت پایین مکان‌های سطحی، منجر به گستره خطی شناسایی بالا؛ یعنی mM-2M ۰/۱ و مقدار LOD برابر با ۰/۰۳mM گردید. به علاوه نتایج نشان داد که حساسیت بالای 3593.6 $mA.mM^{-1}$ ، مزیت دیگر حاصل از این روش می باشد. در واقع به کار بردن این نوع از بایوسنسورها جهت کابردهای بسیار حساس برای شناسایی مواد الکتروفعال شیمیایی بسیار حائز اهمیت است.

واژه های کلیدی: *Ni/NiO ، بایوسنسور، تشخیص اتانول ، حد تشخیص، الکتروکاتالیست.*

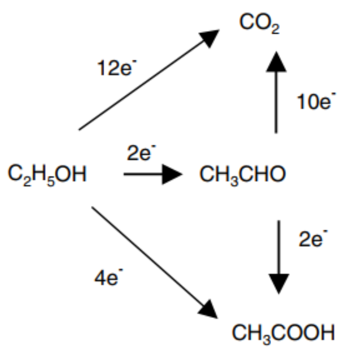
مقدمه

اتانول از جمله سوخت‌های تجدیدپذیر است که گزینه‌ای مناسب برای کابردهای پیل سوختی می‌تواند باشد. بنابراین اکسیداسیون اتانول در راستای تولید انرژی، علاقه‌مندی‌های زیادی را در این زمینه ایجاد کرده است. به طور کلی، تبدیل اتانول به کربن دی اکسید در اثر به کار بردن الکتروکاتالیست مناسب از جمله چالش اصلی در این زمینه می‌باشد[۱،۲].

روش‌های اسپکتروسکوپی و همچنین الکتروشیمیایی زیادی برای بررسی مکانیزم الکترواکسیداسیون اتانول مورد بررسی قرار گرفته است. اتانول در حین اکسیداسیون تحت چندین واکنش همزمان قرار میگیرد که تولید استالدهید، استیک اسید و کربن دی اکسید من‌جمله آن‌ها است، که در واقع تعداد الکترون‌ها برای انجام هر یک از واکنش‌ها در شماتیک ۱ نشان داده شده است[۳]. همچنین نشان داده شده است که استفاده از کاتالیست‌های به کار رفته، اکسیداسیون اتانول بسیار به ماهیت

* نویسنده مسئول: dreamygb75@gmail.com

کاتالیست و مکانیسم انجام اکسیداسیون و اثر لیگاندها در پاسخ به الکترواکسیداسیون اتانول موثر بوده‌اند[۶-۴].



شماتیک ۱: اکسیداسیون اتانول در مسیرهای مختلف برای تولید محصولات مختلف با توجه به تعداد الکترونی که در واکنش شرکت کرده است[۳].

در سال‌های اخیر توجهات بسیاری برای تشخیص غیرآنزیمی اتانول به کار گرفته شده است. از این اصلاحات انجام شده می‌توان به ترکیبات کمپلکس مس، نیکل و همچنین اکسید روی و اکسید روتنیم نام برد. از آنجایی که نیکل ماده‌ای ارزان نسبت به مواد اشاره شده است و همچنین کاتالیست بسیار خوبی برای بسیاری از فرآیندهای الکترواکسیداسیون است [۷]در واقع کاتالیست‌های برپایه نیکل در اثر تشکیل گونه‌های اکسی‌هیدروکسید در محیط قلیایی رفتار کاتالیستی بسیار خوبی دارند[۸].

در این پژوهش سعی بر این بوده است که یک بایوسنسوری برای کاربردهای تشخیصی برای مواد الکتروشیمیایی مانند اتانول به کار رود که مطابق علم ما در این زمینه این بایوسنسور قابلیت به کارگیری در بسیاری کاربردهای پزشکی جهت تشخیص مواد الکتروفعال دیگر را دارد. در واقع از مزیت فعالیت الکتروکاتالیستی بالای Ni/NiO استفاده شده و در یک محیط قلیایی برای تشخیص میزان اتانول مورد بررسی قرار گرفته است و حساسیت و رینج خطی و در نهایت LOD[۱] بهتری داشته است. همچنین بایو سنسور سنتز شده تحت تست‌های آمپرومتری قرار گرفته و نتایج آن گزارش شده است.

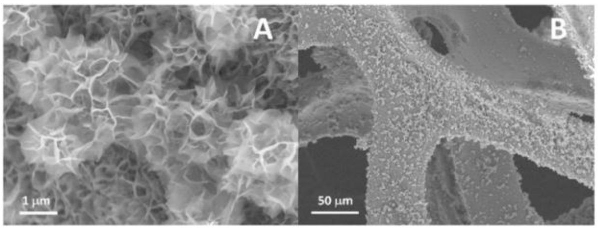
بخش تجربی

برای سنتز الکترود Ni/NiO، ابتدا فوم نیکل را شستشو داده و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت اکسید شد. در این مرحله NiO در روی سطح فوم نیکل تشکیل گردید . قبل از اکسیداسیون سطحی، سطح نیکل به رنگ نقره‌ای بود، اما پس از اینکه سطح آن اکسید شد به رنگ خاکستری متمایل به تیره در آمد.

در ادامه برای انجام تست‌های تکمیلی، ریزساختار نمونه سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد شناسایی شد به علاوه آزمون های آمپرومتری و الکتروشیمیایی نیز توسط دستگاه اتولب در یک سیستم سه الکترودی، متشکل از الکترود کار (الکتروکاتالیست ارائه شده در این کار)، الکترود مقابل (ورق پلاتینی) و الکترود مرجع که یک الکترود نقره/نقره کلرید بود، انجام گردید. تمامی تست‌های الکتروشیمیایی در محیط قلیایی ۰/۱ مولار سود در دمای محیط انجام گردید.

نتایج و بحث

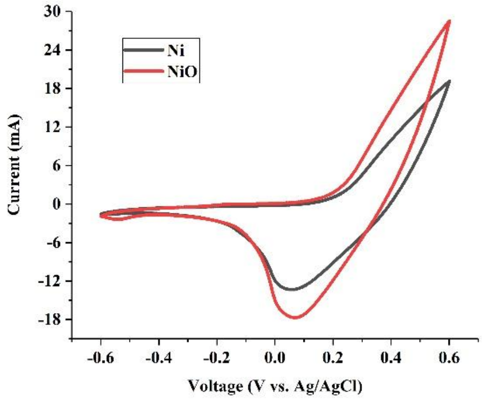
خواص بایوسنسوری الکترود ساخته شده از Ni/NiO به عنوان الکترودی برای شناسایی اتانول مورد بررسی قرار گرفت در شکل ۱ ریزساختار میکروسکوپی آن نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود ساختار متخلخل NiO روی فوم متخلخل را نشان میدهد. در واقع NiO به صورت یکنواخت روی سطح فوم نیکل رشد یافته‌اند.



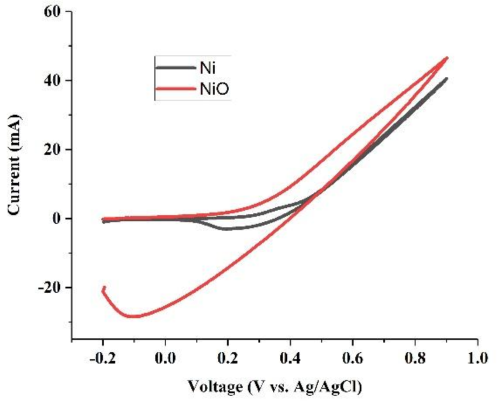
شکل ۱- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار الکتروکاتالیست پس از اکسیده شدن (NiO).

---
[۱] Limit Of Detection

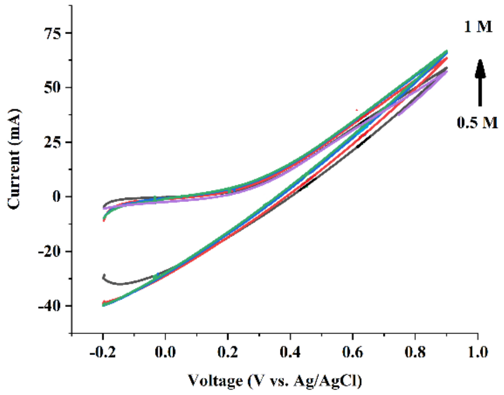
برای انجام آنالیز بایوسنسور الکتروکاتالیست ساخته شده را به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفت ولتاژهای گزارش شده نسبت به الکترود مرجع نقره/نقره کلرید ثبت شده است. شکل ۲ نمودار ولتامتر چرخه‌ای را نشان می‌دهد که در داخل ۰/۱ مولار سود در عدم حضور اتانول انجام شده است. طبق شکل ۲ وقتی از NiO استفاده شده است جریان پیک آندی و جریان پیک کاتدی افزایش یافته است، که این افزایش را می توان به میزان بالای مکان کاتالیستی ربط داد، و همچنبن پیک‌های کاتدی و آندی مشاهده شدند که آن‌ها را می‌توان به کوپل اکسایشی Ni(II)/Ni(III) ارتباط داد[۱۰-۸]. شکل ۳ نمودار را پس از افزودن ۰/۵میلی مولار اتانول نشان می‌دهد، در اثر افزودن اتانول افزایش خوبی در میزان جریان آندی مشاهده شد، که در واقع نشان دهنده اثر کاتالیستی اکسید نیکل روی اتانول است. جهت بررسی اثر زیرلایه فوم نیکلی و همچنین اثر اکسیداسیون در سیستم، فوم نیکل به تنهایی و بدون اصلاح سطحی تحت فرایند الکترواکسیداسیون اتانول قرار گرفت. در شکل ۲ نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به فوم نیکل و اکسید نیکل را نشان داده شده است در واقع شرایط اعمال آزمون برای هردو نمونه یکسان بوده است. نتایج نشان می‌دهد که پاسخ جریانی فوم نیکل نسبت به NiO خیلی مطلوب نبوده است. نمودار ۴، نشان دهنده ی نمودار ولتامتری در غلظت‌های مختلف اتانول استفاده شده است .هماطور که دیده می‌شود با افزایش میزان غلظت اتانول جریان‌های آندی افزایش یافته است که تغییرات جریان برای الکترود NiO با تغییر غلظت اتانول نشانگر آن است که انجام فرایند اکسیداسیون منجر به افزایش مکان‌های فعال الکتروشیمیایی می‌شود وچنین افزایشی در مکان‌های فعال منجر به افزایش میزان اکسیداسیون اتانول و در نتیجه منجر به افزایش بیشتر جریان شده است [۱۱].



شکل ۲: نمودار ولتامتری چرخه‌ای بدون حضور اتانول در داخل ۰/۱ مولار سود سرعت روبش ۰/۰۵ میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۳: نمودار ولتامتری چرخه‌ای با حضور نیم مولار اتانول در داخل ۰/۱ مولار سود سرعت روبش ۰/۰۵ میلی ولت بر ثانیه.

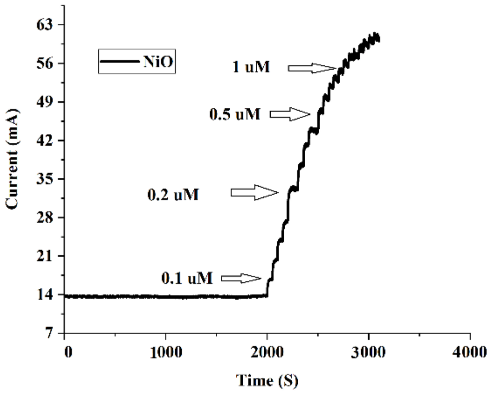


شکل ٤: نمودار ولتامتری چرخه‌ای با حضور غلظت‌های مختلف اتانول در داخل ۰/۱مولار سود سرعت روبش ۰/۰۵میلی ولت بر ثانیه.

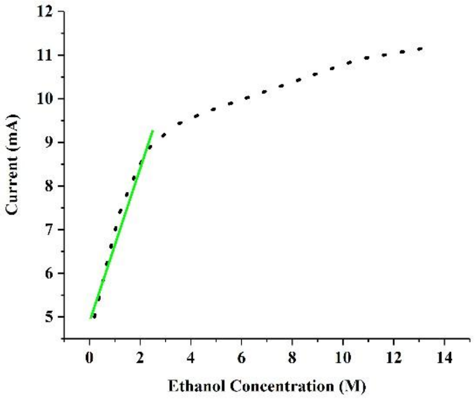
بررسی‌های آمپرومتری

در تحقیقات پیشین، از هیدروژناز و یا اکسیداز در سطح الکترود ، جهت بررسی آمپرومتری اتانول استفاده شد. در حالیکه، در الکترودهای حاوی آنزیم، مشکلاتی از قبیل پایداری حرارتی و شیمیایی وجود دارد، سیستم‌های عاری از آنزیم که از فلزات واسطه به عنوان حامل الکترون استفاده شده، مورد توجه قرار گرفته اند [۶]. در این راستا در تحقیق حاضر، از الکترود Ni/NiO به عنوان بایو سنسور برای تشخیص آمپرومتری اتانول استفاده شد. پتانسیل اعمالی بهینه با استفاده از ولتامتری دینامیکی تحت شرایط همزنی بدست آمد ، که مقدار بهینه پتانسیل ۰/۶ ولت نشان داد.

شکل ۵ پاسخ آمپرومتری Ni/NiO را نشان می‌دهد. در واقع این آزمون با اعمال پتانسیل ثابت ۰/۶ولت انجام شده است. و مقادیر مناسبی از اتانول با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵ میلی مولار تحت شرایط بهینه در داخل الکترولیت اولیه ۰/۱ مولار سود در هر چهار مرحله اضافه شدند. در واقع این نمودار نشان‌گر آن است که الکترود استفاده شده دارای پاسخ امپرومتری بالا و جریان پیش زمینه پایین است، لذا می‌توان این مزیت را به فعالیت کاتالیستی بالای اکسید نیکل سنتز شده و پایداری شیمیایی بالا آن مرتبط دانست. همانطور که در این شکل ۶ نشان داده شده است حد پایین تشخیص برای این الکترود به کار رفته ۰/۰۳ میلی مولار با در نظر گرفتن نسبت سیگنال به نویز برابر با ۳، بدست آمده است. نمودار کالیبراسیون برای تشخیص اتانول رسم شده است که گستره خطی آن از ۰/۱ میلی مولار تا ۲ مولار بوده است که یک گستره خطی بسیار بالا برای یک الکترود استفاده شده بدون آنزیم است. حساسیت بدست آمده از نمودار کالیبراسیون در ۳۹۵۳/۶ میلی آمپر بر میلی مولار بوده که حساسیت بسیار خوب و قابل مقایسه‌ای با کارهای گزارش شده است. به عبارتی دیگر، در میان بایوسنسورهای گزارش شده بر پایه فلزات واسطه که برای تشخیص اتانول به کار رفته است، الکترود ارائه شد. در این پژوهش برای الکتروکسیداسیون اتانول، کارایی الکتروکسیداسیونی بسیار خوبی را نشان داده است. برای مثال در یک پژوهش انجام شده توسط [12]که از الکترود $Ni/Al\text{-}NO_3$ استفاده شده حد تشخیص بدست امده در حد ۵ میلی مولار بوده است.



شکل ۵: نمودار کرونوآمپرمتری الکتروکاتالیست NiO در محلول سود ۰.۱ مولار و سپس افزوده شدن مقادیر مختلف از غلظت اتانول در هر مرحله.



شکل ٦: نمودار کالیبراسیون برای تعیین گستره خطی و حساسیت الکترود سنتز شده.

نتیجه‌گیری

در نتیجه در این پژوهش کاربرد الکترود Ni/NiO به عنوان الکترودکاتالیست بسیار فعال برای تشخیص الکتروشیمیایی اتانول ارائه شده است. الکترود Ni/NiO خواص الکتروکاتالیستی بسیار بالا به همراه بازده بالا از خود نشان داده

است. همچنین توانایی بالای الکترود در مقابل مسمومیت سطحی، پایداری شیمیایی آن را موقعی که تحت شرایط عملی قرار گرفته است، افزایش داده است. هزینه پایین، پاسخ الکتروشیمیایی بالا و سنتز آسان بایوسنسور ارائه شده جهت تشخیص آمپرومتری و ولتامتری اتانول ازجمله مزیت‌های این کار بوده است. بنابراین می‌توان اذعان داشت که بایوسنسور Ni/NiO ارائه شده کاندیدای بسیار مناسبی برای تشخیص اتانول و حتی سیستم‌های تشخیصی دیگری مانند تشخیص گلوکز و دوپامین و غیره می‌تواند به کار رود که از جمله مواد شیمیایی بسیار مهمی در تشخیص‌های پزشکی است.

منابع

[1] Q. Wan *et al.*, “Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors,” *Appl. Phys. Lett.*,۲۰۰۴, vol. 84, no. 18, pp. 3654–3656, .
[2] Y. Zhang, X. He, J. Li, Z. Miao, and F. Huang, “Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO_2 nanofibers,” *Sensors Actuators B Chem.*, 2008, vol. 132, no. 1, pp. 67–73, .
[3] G. A. Camara and T. Iwasita, “Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration,” *J. Electroanal. Chem.*,2005, vol. 578, no. 2, pp. 315–321, .
[4] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Liu, S. L. Shi, Y. G. Wang, and T. H. Wang, “Synthesis and ethanol sensing properties of indium-doped tin oxide nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*,2006, vol. 88, no. 20, p. 201907,.
[5] C. L. Zhu, Y. J. Chen, R. X. Wang, L. J. Wang, M. S. Cao, and X. L. Shi, “Synthesis and enhanced ethanol sensing properties of α-Fe_2O_3/ZnO heteronanostructures,” *Sensors Actuators B Chem.*,2009, vol. 140, no. 1, pp. 185–189,.
[6] Y. Chen, C. Zhu, and T. Wang, “The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes/SnO_2 core/shell nanostructures,” *Nanotechnology*,2006, vol. 17, no. 12, p. 3012.
[7] P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuangsri, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choopun, “Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction,” *Ceram. Int.*, vol.2009, 35, no. 2, pp. 649–652.
[8] Y. Liu, L. Zhang, Q. Guo, H. Hou, and T. You, “Enzyme-free ethanol sensor based on electrospun nickel nanoparticle-loaded carbon fiber paste electrode,” *Anal. Chim. Acta*, vol.2010, 663, no. 2, pp. 153–157.
[9] M. M. Rahman, A. Jamal, S. B. Khan, and M. Faisal, “Highly sensitive ethanol chemical sensor based on Ni-doped SnO_2 nanostructure materials,” *Biosens. Bioelectron.*, vol.2011, 28, no. 1, pp. 127–134.
[10] Y. Zhang, J. Li, G. An, and X. He, “Highly porous SnO_2 fibers by electrospinning and oxygen plasma etching and its ethanol-sensing properties,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol.2010, 144, no. 1, pp. 43–4.
[11] X. Song, L. Gao, and S. Mathur, “Synthesis, characterization, and gas sensing properties of porous nickel oxide nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol.2011, 115, no. 44, pp. 21730–21735.
[12] E. Scavetta and D. Tonelli, “Amperometric sensors based on synthetic hydrotalcites and their application for ethanol detection in beer,” *Electroanal. An Int. J. Devoted to Fundam. Pract. Asp. Electroanal.*, vol.2005, 17, no. 4, pp. 363–370 .

The employing of Ni/NiO based biosensors for ethanol sensing

Roya yaghubi[a], huriye Mohammad zadeh[b]*
[a] *Department of materials engineering, faculty of engineering, urmia university, 11 km of sero road,urmia*

[b] *Department of materials engineering, faculty of engineering, urmia university, 11 km of sero road,urmia*

Abstract:

In the current study, 3D structure of NiO was synthesized onto Ni foam through a simple heat treatment process. The oxidation performed with no aids of any additional precursors such as nickel salts, surfactant and or template. The surface morphology of the product was then studied by scanning electron microscope (SEM). The produced electrode was then employed as electrocatalyst for ethanol sensing, resulted NiO growth on Ni foam revealed a high efficiency of electrooxidation of ethanol (due to its high anodic potential). The results showed that when Ni converted to NiO, catalytic sites was increased which subsequently provided more catalytic sites and improved ethanol oxidation with a higher efficiency. Moreover, the resulted high anodic current and low surface poisoning led to a wide linear range of 0.1 mM-2M and accordingly low LOD of 0.03 mM and high sensitivity of 3593.6 mA. mM^{-1}. As a result the application of 3D-NiO electrocatalyst would be very hopeful for sensitive application such as detection of electroactive substances.

Keywords: Ni/NiO, biosensor, Ethanol detection, LOD, electrocatalyst.

*Corresponding author: dreamygb75@gmail.com

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

جذب گلایفوزیت از آب‌های طبیعی با استفاده از نانوکامپوزیت اصلاح شده با کاتیون روی

سیامک زواره*، معصومه غلامشاهی برنطین

۱- دانشگاه مراغه، دانشکده علوم پایه،گروه شیمی

چکیده

آلودگی آب را می‌توان به عنوان یک تغییر نامطلوب در خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب تعریف کرد . آلودگی آب با گلایفوزیت به عنوان یک مسئله زیست محیطی مورد توجه است. بنابراین، حذف موثر و انتخابی گلایفوزیت از آب از اهمیت زیادی برخوردار است. هدف از این کار، افزایش توانایی جذب کیتوسان برای حذف موثر و انتخابی گلایفوزیت در pH *خنثی، که* pH *آب‌های طبیعی است، می‌باشد. برای این منظور، نانوکامپوزیت* Zn-Chitosan/ZnO *تهیه و به عنوان جاذب در حذف گلایفوزیت از آب به کار برده شد. رفتار جذبی گلایفوزیت برروی* Zn-Chitosan/ZnO NPs *، کیتوسان خالص و کیتوسان اصلاح شده با استفاده از مطالعات ایزوترم‌های جذب در دمای اتاق، تاثیر* pH *و تاثیر عوامل مداخله گر بررسی شد. جاذب‌های اصلاح شده ظرفیت جذب بیشتری در مقایسه با* Chitosan/ZnO NPs *و کیتوسان نشان دادند. اثر عوامل مختلف از قبیل* pH *و عوامل مداخله‌گر بر روی جذب گلایفوسیت توسط جاذب تهیه شده نشان دادند که جاذب مورد نظر از کارایی بالایی در* pH *آب‌های طبیعی و انتخاب پذیری بالایی در مقابل آنیون‌های متداول در آب‌های طبیعی برخوردار است.*

واژه های کلیدی: *گلایفوزیت، نانوکامپوزیت، آلودگی، اکسید روی*

مقدمه

آب به عنوان ضروری‌ترین و با ارزش‌ترین منبع طبیعی در نظر گرفته می‌شود. یکی از مهم‌ترین نیازهای اساسی برای ادامه حیات می‌باشد. در مصارف خانگی، کشاورزی، بهداشتی و صنعتی کاربرد و اهمیت آن نمایان می‌گردد و از دو بعد بهداشتی و اقتصادی حائز اهمیت است. از بعد اقتصادی به حرکت درآورنده چرخ صنعت و رونق بخش فعالیت‌های کشاورزی است و از بعد بهداشتی آب باکیفیت، تضمین کننده سلامت انسان است[1]. بسیاری از نهادهای آب باتوجه به گسترش جمعیت، شهرنشینی ناگهانی و سریع، پیشرفت صنعت و فناوری، استفاده‌ی بی رویه و غیر منطقی از سموم مختلف و آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، شوینده‌ها، تخلیه فاضلاب های صنعتی و سرازیر شدن مواد میکروبی، شیمیایی، رادیواکتیو آلوده شده اند. در قرن حاضر دسترسی قابل اطمینان به آب پاک یکی از اساسی‌ترین اهداف بشر دوستانه و یک چالش بزرگ است[2]. آب‌های سطحی و زیر زمینی استعداد زیادی برای آلوده شدن دارند. این آب‌ها از دیر باز به طور جدی از سوی جوامع بشری و مراکز صنعتی مورد تهدید بوده‌اند که باعث به مخاطره انداختن

* نویسنده مسئول: ss.zavareh@gmail.com

مورد توجه مجامع مختلف بین المللی قرار گرفته است. رشد روز افزون جمعیت و در نتیجه بهره برداری بیش از حد از منابع محدود آب از یک طرف و آلوده شدن آنها به سبب فعالیت‌های گوناگون از طرف دیگر همگی دست به دست همدیگر داده و زنگ خطر بحران آب را در سال‌های آینده به صدا در آورده‌اند. بنابراین حفظ کیفیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی منابع آب سرلوحه فعالیت بسیاری از سازمان‌هایی است که به نحوی با این منابع سرو کار دارند[3].

منابع آلاینده آب عبارت‌اند از: ۱- گنداب که عوامل زنده بیماری‌زا ومواد آلی تجزیه‌پذیر را در بر دارند. ۲- مواد زائد تجاری و صنعتی که در بردارنده‌ی عوامل سمی از نمک‌های فلزی و مواد شیمیایی پیچده مصنوعی هستند. ۳- آلاینده‌های کشاورزی نظیر کودها و آفت‌کش‌ها۴- آلاینده‌های فیزیکی (گرما،موادپرتوزا). متأسفانه این آلودگی‌ها بیماری‌زا بوده و سالانه موجب مرگ هزاران نفر در جهان می‌شود. مطابق آمار در دهه اخیرمیلیون‌ها انسان و به خصوص کودک هر ساله از عدم بهسازی محیط و آلودگی آب جان خود را از دست می-دهند[4]. گلایفوزیت علف‌کشی است عمومی و سیستمیک از گروه فسفونیک‌اسید که برای کنترل کلیه علف‌های هرز باغات و مزارع زراعی و غیرزراعی مورد استفاده قرار میگیرد.

این علف‌کش با تأثیر روی آنزیم‌های گیاهی از سنتز اسیدهای آمینه جلوگیری کرده و ظرف یک تا دو هفته گیاه را از بین می‌برد[5]. حذف آلاینده‌ها برای کیفیت بهتر آب در جهت فعالیت‌های مختلف یک موضوع ضروری است و فن-آوری تصفیه قوی و سازگار با محیط زیست برای این منظور مورد نیاز است. در دهه‌های گذشته در برخورد با حذف آلاینده‌ها تکنیک‌هایی توسعه یافته که در حال حاضر جذب یک روش ساده و پرکاربرد برای تصفیه آب و فاضلاب است، انعطاف‌پذیری بیشتری در طراحی عملیات دارد و در بسیاری از موارد نتایج خوبی را از نظر میزان حذف آلاینده‌ها نشان می‌دهد [6].جاذب‌های اصلاح شده دسته‌ی جدیدی از جاذب‌ها هستند که در دهه اخیر برای رفع کاستی‌های جاذب‌های معمولی توسط محققین معرفی شده‌اند. جاذب‌های اصلاح شده ظرفیت جذب بالاتری را برای جذب آلاینده‌های آبی مختلف نسبت به جاذب-های اصلاح نشده نشان می‌دهند. تقریبا همه جاذب‌ها را به منظور افزایش ظرفیت جذب و کارایی در فرآیند تصفیه می توان مورد اصلاح قرار داد. بنابراین جاذب‌های اصلاح شده متنوع بوده و تعدادشان بیشمار است[7].

در پروژه حاضر از یک جاذب جدید برای حذف-گلایفوزیت از آب‌های طبیعی استفاده شده است. برای این منظور نانوکامپوزیتی از کیتوسان و نانوذره‌ی روی تهیه و با استفاده از کاتیون روی اصلاح شده است. قابلیت جذب جاذب جدید با نانوکامپوزیت اصلاح نشده و کیتوسان مقایسه شد، که آزمایشات انجام شده بیانگر برتری جاذب اصلاح شده می‌باشد.

بخش تجربی

مواد:

گلایفوزیت،کیتوسان، نیترات روی، آمونیوم متا وانادات، آمونیوم مولیبدات، اسید پرکلریک، اسید سولفوریک، اگزالیک اسید ، سدیم هیدروکسید، نانوذره روی

همه مواد در گرید آزمایشگاهی بودند.

دستگاه‌ها:

اسپکتروکپ مادون قرمز (FT-IR)، اسپکتروفتومتر ماورای بنفش-مرئی ساخت شرکت هچ مدل ۵۰۰۰ و pH متر

روش‌ها:

روش تهیه جاذب‌ها:

در این کار پژوهشی برای تهیه جاذب نانوکامپوزیت Zn-Chitosan/nanoZnO، نانو ذرات اکسید روی به روش جامد با مخلوط سیتریک اسید و نیترات روی با نسبت یک به یک و در درون کوره تهیه گردید. از کیتوسان که یک پلیمر طبیعی است برای تهیه نانو کامپوزیت استفاده شد، بدین صورت که کیتوسان در محیط اسیدی حل و پس از تنظیم pH محلول در محدوده خنثی، نانوذرات را اضافه کرده و به مدت ۱۵ ساعت هم زده شد و پس از تنظیم pH مخلوط را صاف کرده و به خوبی شستشو داده و در دمای ۴۵درجه سانتی گراد خشک

گردید و برای استفاده به صورت ذرات یکنواخت پودر گردید. محلول سولفات روی برای اصلاح نانوکامپوزیت بکار گرفته شد. جاذب Zn-Chitosan نیز با قرار گرفتن کیتوسان در محلول سولفات روی به مدت حداقل ۲ ساعت، تهیه گردید. جاذب حاصل بعد از صاف کردن و شستشو در دمای حداکثر ۴۵ درجه‌ی سانتی گراد خشک گردید.

روش اندازه‌گیری گلایفوزیت:

برای آنالیز گلایفوزیت، از روش اسپکتروفتومتری در حداکثر طول موج جذب ۴۷۰ نانومتر و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر ماورای بنفش- مرئی استفاده شد. برای این منظور ۱میلی لیتر معرف مولیبدووانادات به ۵ میلی‌لیتر نمونه اضافه شد. مقدار جذب در دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد، سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون گلایفوزیت باقی مانده و جذب شده تعیین گردید

نتایج و بحث

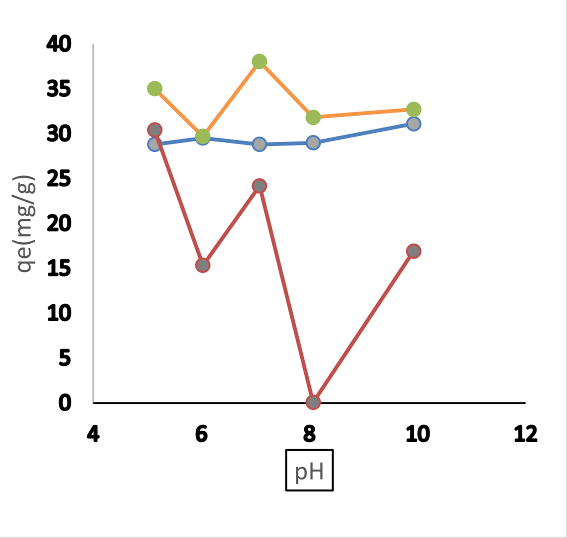
آزمایش‌های جذب:

روش انجام آزمایش‌ها به این صورت است که با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، راندمان جاذب‌های مورد مطالعه بررسی شد. برای مثال، برای تعیین تاثیر غلظت اولیه گلایفوزیت بر راندمان حذف، محلول های۱۲۵،۱۰۰،۷۵،۵۰،۲۵ppm گلایفوزیت تهیه و ۵۵ سی سی از هرکدام در بشرهای مورد نظرمنتقل و سپس pH در حدود۷ تنظیم و بعد از اضافه کردن مقدار ۰.۱گرم جاذب به هر کدام از غلظت ها، به مدت ۱۵ ساعت هم زده شد و بعد از جداکردن جاذب‌ها، و انجام آنالیز،گلایفوزیت باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه گیری شد. با ترسیم ظرفیت جذب در مقابل غلظت تعادلی ، نمودارهای ایزوترم مربوط به جاذب ها و پارامترهای تعادلی بدست آمدند.

سایر پارامترها نیز مشابه پارامتر تعادلی بررسی شد.

تاثیر pH محلول بر راندمان حذف فرایند:

شکل ۱ تاثیر pH محلول بر راندمان حذف گلایفوزیت با استفاده از سه جاذب نانوکامپوزیت، کیتوسان اصلاح شده با کاتیون روی وکیتوسان را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در موردنانوکامپوزیت ما جذب بیشتری نسبت به سایر جاذب‌هامشاهده می‌کنیم که در این جاذب در pH هفت ما بیشترین جذب را داریم وکیتوسان اصلاح شده نسبت به کیتوسان اصلاح نشده جذب قابل توجهی دارد.

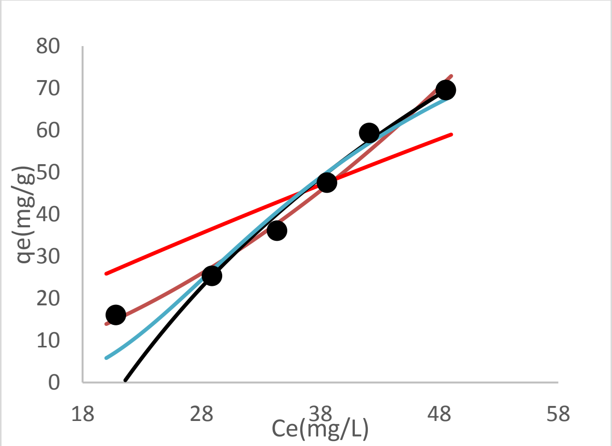


شکل ۱ : تاثیر pH بر راندمان حذف گلایفوزیت با استفاده از سه جاذب نانوکامپوزیت (Zn-Chitosan/ZnO) خط سبز، کیتوسان اصلاح شده ((ZnChitosan خط آبی وکیتوسان اصلاح نشده (Chitosan) خط نارنجی . مقدار جاذب۰/۱ و غلظت اولیه گلایفوزیت ۱۰۰ppm

بررسی ایزوترم‌های جذب گلایفوزیت بر فرایند جذب سطحی جاذب‌ها:

ایزوترم جذب بر روی هر سه جاذبZn-Chitosan/ZnO NPs وکیتوسان اصلاح شده وکیتوسان به منظور بررسی رفتار جذبی گلایفوزیت توسط جاذب‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. برای این کار مقدار۰/۱گرم جاذب در۵۵ میلی لیتر از محلول‌های با غلظت اولیه متفاوت از گلایفوزیت که pH محلول‌ها روی خنثی تنظیم شده بود، اضافه گردید و پس از۱۵ ساعت هم زدن و رسیدن به حالت تعادل، ظرفیت جذب تعادلی جاذب‌ها محاسبه گردید. انطباق داده‌های جذبی محلول گلایفوزیت بر فرم غیر خطی

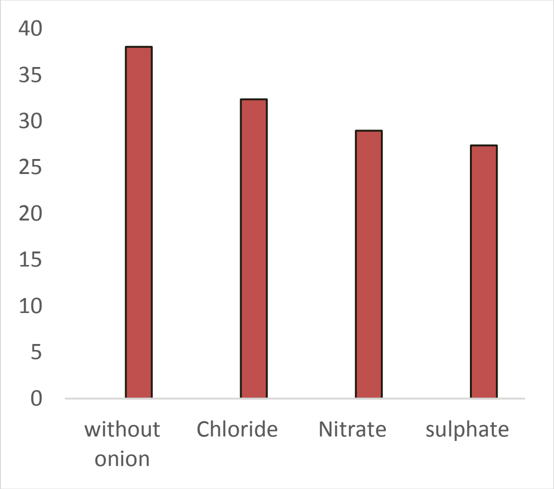
ایزوترم‌های لانگمویر ، فروندلیچ ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ برای جاذب Zn-Chitosan/ZnO NPs در شکل ۲ نشان داده شده است،که این داده ها از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کنند.



شکل ۲ : انطباق داده‌های جذبی بر ایزوترم لانگمویر(خط قرمز)، ایزوترم فروندلیچ(خط نارنجی)، ایزوترم تمکین(خط مشکی) و ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ(خط آبی). نقاط سیاه رنگ مقادیر تجربی مربوط به جاذب Zn-Chitosan/ZnO NPs می‌باشد.

بررسی انتخاب پذیری:

برای بررسی تاثیر عوامل مداخله‌گر و میزان انتخاب‌پذیری جاذب Zn-Chitosan/ZnO NPs از آنیون های نیترات، سولفات و کلراید به عنوان یون های رایج آب های طبیعی استفاده شد. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. غلظت یون های مداخله-گر ده برابر گلایفوسیت انتخاب شد. همانطور که مشاهده می-شود حضور یون های کلراید و نیترات اثر قابل توجهی بر جذب نداشتند. میزان تداخل آنیون سولفات بیشتر بود که دلیل این مشاهده تمایل سولفات برای تشکیل کمپلکس با Zn^{2+} موجود در جاذب می باشد.



شکل۳: ظرفیت جذب جاذب Zn-Chitosan/ZnO در حضور آنیون‌های مداخله‌گر در محلول گلایفوسیت

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با اصلاح سطح جاذب توسط کاتیون روی و افزایش سطح تماس جاذب با نانوذرات روی اکسید، قدرت جذب کیتوسان که یک پلیمر طبیعی است افزایش می‌یابد. مطالعات ایزوترمی که مهم‌ترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است، نشان داد که در مورد جاذب نانوکامپوزیت اصلاح شده مقدار ضریب هم بستگی R^2 در مدل فروندلیچ بیشتر از دیگر مدل‌ها می‌باشد بنابراین جذب سطحی گلایفوزیت بر روی Zn-Chitosan/ZnO NPs از مدل فروندلیچ تبعیت می کند. بررسی تاثیر pH نشان داد که در محیط خنثی حدود ۷ جاذب نانوکامپوزیت از ظرفیت جذب بالایی برخوردار است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه مراغه به دلیل حمایت مالی از این طرح تشکر و قدردانی می کنند.

منابع

[1]: Jin, X., Yu, C., Li, Y., Qi, Y., Yang, L., Zhao, G., & Hu, H. (2011). Preparation of novel nano-adsorbent based on organic–inorganic hybrid and their adsorption for heavy metals and organic pollutants presented in water environment. Journal of hazardous materials, 186(2-3), 1672-1680.
[2]: Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., ... & Davies, P. M. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. Nature, 467(7315), 555.
[3]: Mills, W. B. (1985). Water quality assessment: A screening procedure for toxic and conventional pollutants in surface and ground water (Vol. 600). Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
[4]: Kar, D., Sur, P., Mandai, S. K., Saha, T., & Kole, R. K. (2008). Assessment of heavy metal pollution in surface water. International Journal of Environmental Science & Technology, 5(1), 119-124.
[5]: Park, J., Brown, M. T., Depuydt, S., Kim, J. K., Won, D. S., & Han, T. (2017). Comparing the acute sensitivity of growth and photosynthetic endpoints in three Lemna species exposed to four herbicides. Environmental pollution, 220, 818-827.
[6]: Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. Nature protocols, 1(6), 2661.
[7]: Ping, N. I. N. G., Hans-Jörg, B. A. R. T., Bing, L. I., Xiwu, L. U., & ZHANG, Y. (2008). Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents. Journal of environmental sciences, 20(6), 670-674.

The adsorption of glyphosate from natural waters by using zinc cation modified nanocomposite

Masoumeh Gholamshahi Berentin, Siamak Zavareh*

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

Abstract:

The pollution of natural water resources with agricultural pesticides is of great environmental concern. Glyphosate is a widely wed herbicide that belongs to organophosphate chemicals. The presence of this contaminant in the water greats serious problems for living organisms. In this work, Zn-Chitosan/ZnO nanocomposite was prepared and employed as an adsorbent for selective and efficient removal of glyphosate from natural water. The adsorption data for removal of glyphosate by Zn-Chitosan/ZnO nanocomposite were fitted to many isotherm models. The effect of the initial pH value on the adsorption was also investigated. It was found that the selectivity of the modified adsorbent was stadied in the presence of natural water common anions. The results showed that the modified nanocomposite has higher capacity and more desired selectivity for glyphosate adsorption at neutral pH values.

Keywords: Glyphosate 1; Nanocomposite 2; pollution 3; ZnO 4

*Corresponding author: ss.zavareh@gmail.com

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

سنتزنانوخوشه های اکسید مس/اکسید روی برپایه فوم مس آب بند با استفاده از روش های هیدروترمال وآنودایزینگ

ساناز محمدنژاد [*و۲]، فرشاد خیری [۱]، محمد سیروس آذر [۱]، زینب حسینی [۱]، الهام جنت دوست

۱- ایران ،ارومیه ،دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی
۲- ایران،ارومیه ، دانشگاه ارومیه،پژوهشکده زیست فناوری ارومیه

چکیده

در این تحقیق یک روش جدید برای ساخت سنتز نانومواد اکسید مس و اکسید روی با مورفولوژی های مختلف معرفی می شود. برای سنتزنانو خوشه های اکسیدمس از روش آنودایزینگ بر روی فوم مس و برای سنتز نانو ذرات اکسید روی از راکتور هیدروترمال استفاده شد.برای مشخصه یابی و مورفولوژی نانو خوشه های هیبریدی حاصل از تکنیک های طیف سنجی اشعه ایکس(EDX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) استفاده گردید.برای حل مشکل نفوذ آب درون فوم مس از یک تکنیک جدید در ساخت الکترودبهره گرفته شداستفاده‌ازتکنیک جدید ساخت الکترود فرصت خوبی برای طراحی سنسورهای فوتو الکتروشیمیایی، سنتز فوتوکاتالیستی و تبدیل انرژی خورشیدی رافراهم می کند.

واژه های کلیدی: *نانو مواد،آنودایزینگ،فوم مس،هیدروترمال.*

مقدمه

نیمه هادی ها به علت ویژگی های فیزیکی خاص و پتانسیل بالا برای برنامه های مختلف الکترونیک و فوتونی، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. به علت این خواص، مس و آلیاژهای آن یکی از مواد مهم در صنعت بوده است [1]. از سوی دیگر،اکسیدروی نیمه هادی معروف است که دارای تحرک بالا و نویز کم است [2]. علاوه بر این، گزارش شده است که نانوساختارترکیبی درختی CuO / ZnO ،مساحت سطح بالاتر، سایت های واکنش پذیری، جذب نور مؤثر، و کاهش مقاومت انتقال بار در رابط الکترود / الکترولیت که نشان دهنده خواص فتو الکترو شیمیایی برتر است را فراهم می کند [3]. همانطور که می دانیم عملکرد نانومواد هیبرید بستگی به اندازه، مورفولوژی، ترکیب، پراکندگی، ساختار، فاز کریستال و نقاط کریستال دارد. سطح ماده مهمترین عامل تعیین سازگاری و نوع تعامل با محیط آن است. در این کار سنتز نانوذرات ZnO / CuO رابر پایه فوم مس متخلخل را به روش آنودایزینگ ترکیب شده با روش اکسیداسیون حرارتی گزارش می کنیم.برای جلوگیری از نفوذآب درون فوم مس متخلخل و همینطور کنترل مساحت سطح درگیر در فرایندهای الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک الکترود خمیر کربنی(CPE) و غلاف های تفلونی تو در تو یک روش جدید در ساخت الکترود بر پایه الکترود متخلخل فوم مس گزارش می شود.

* نویسنده مسئول: sanaz.moh68@gmail.com

بخش تجربی

تمام اندازه گیری ها با استفاده از منبع تغذیه ولتاژ بالای Agilent PGSTAT302N انجام شد. برای رشد نانو خوشه های هیبرید اکسید مس و اکسید روی از راکتور هیدروترمال ساخته شده در مرکز IRC دانشگاه صنعتی ارومیه استفاده گردید. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده بدون خالص سازی از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

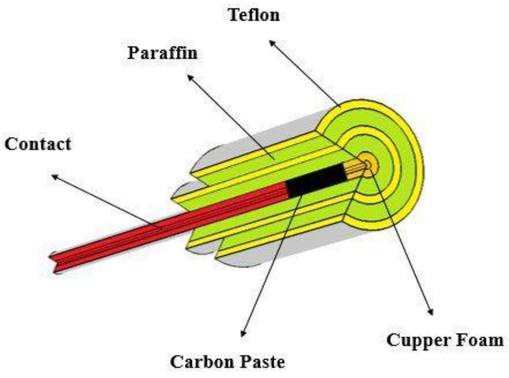
سنتز نانو خوشه های هیبرید اکسید مس/اکسید روی

فوم مس به ضخامت ۱ میلی متر در ابعاد ۱سانتی مترمربع برش داده شده و پس از شستشو با آب مقطر و استون و خشک شدن در دمای محیط،درون حمام الکترولیز حاوی محلول قلیایی ۳مولار سدیم هیدروکسیداست تحت چگالی جریان mA ۱۰cm^{-2} به مدت ۳۰ دقیقه آنودایزشدونانو سیم های $Cu(OH)_2$ تشکیل شد.نانوسیم های آنودایز شده در۱۸۰ سانتیگراد به مدت ۱ ساعت آنیل شد تا $Cu(OH)_2$ به CuO تبدیل شود. برای سنتز نانو خوشه های اکسید روی/اکسید مس به روش هیدروترمال ابتدا نانو سیم های آماده شده در ۰.۰۰۵ مولار محلول اتانول از استات روی به مدت ۱۵ ثانیه غوطه ور شده و سپس در هوا خشک می شود.بعد از چندین مرحله تکرار،در ۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه در جو اتمسفر گداخته می شود که منجر به تشکیل دانه های اکسید روی بر روی نانو خوشه های اکسید مس می شود.بعد از آن نانوخوشه‌های اکسید مس پوشش داده شده با دانه های اکسید روی در یک اتوکلاو تفلون مهرموموم شده شامل ۴۰ میلی لیتر از محلول آبی با مولهای برابر از زینک نیترات ۶آبه وهگزا متیل تترامین(برای تهیه محلول ۰.۱۱۸ گرم از ماده زینک نیترات ۶ آبه و ۰.۰۵۶ گرم از ماده هگزا متیل تترامین را برداشته وبه حجم ۴۰ میلی لیتر می رسانیم) در ۹۵ درجه سانتی گراد به مدت تقریبا ۱۰ ساعت قرار داده شد بعد از آن قابلمه در دمای اتاق به طور طبیعی سرد شد.

بعد از شستشو با آب مقطر و اتانول برای چندین باردر وکیوم آون خشک شد.نمونه آماده شده برای تشخیص و آزمایش های بیشتر مورد بررسی قرار گرفت.

مراحل ساخت الکترود

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می کنیدکربن پیست از مخلوط کردن ۵ گرم پودر گرافیت و۱.۸ میلی لیتر روغن پارافین بدست می آید.کربن پیست در یک لوله پلی اتیلنی با قطر داخلی ۲ میلی متر قرار داده می شود.تماس الکتریکی از طریق سیم مسی که در جهت مخالف لوله قرار داده شده است برقرار می شود. الکترود کربن پیست در یک لوله تفلونی با قطر 4.5 میلی متر قرار داده می شود.



شکل ۱- تصویر شماتیک سنسور اکسید مس/اکسید روی

هدف از به کارگیری لوله تفلونی نگه داشتن فوم مسی بر روی کربن پیست است. پارافین بین لوله تفلونی و الکترود کربن پیست ریخته می شود تا مانع جابجایی فوم مس و پایداری شود. لوله تفلونی درون یک لوله تفلونی بزرگتر با قطر داخلی ۶ میلی

متر قرار داده می شود که هدف از این کار ثابت نگه داشتن فوم مس بر روی الکترود کربن پیست است .بر روی سطح لوله تفلونی با قطر بزرگتر سوراخی به قطر ۲ میلی متر ایجاد کردیم که سطح الکترود کار است. مابین دو لوله تفلونی را با پارافین پر میکنیم که نقش آب بند را بازی می کند و باعث پایداری می شود. تنها ۲ میلی متر از فوم مسی در تماس با محلول است وبقیه قسمت های فوم مس با پارافین پر شده است.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی و ارزیابی اکسید مس

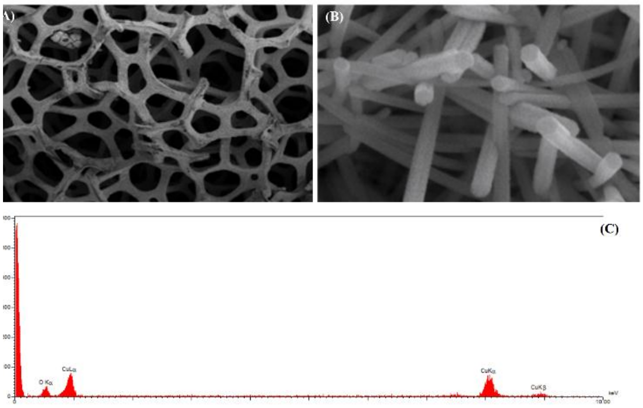
اکسیدمس سنتز شده توسط آنالیزEDX و FESEM مورد بررسی قرار گرفت.

شکل 2(A)- تصاویری از SEM ازنانو سیم های اکسید روی بر روی سطح فوم مس با مقادیر مختلف نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، یک لایه متراکم از نانوسیم های اکسید مس به طور یکنواخت سطح فوم مس را پوشش داده است. نانوسیم های مس سطح بسیار خشن را ارائه می دهد که باعث فراهم شدن سطح فعالتری برای کاتالیز می شود. نانوسیم های اکسیدمس قطر حدود ۹۷.۶۴و۱۲۴.۶۲ نانومتر را با طول حدود ۱۰ ~ ۸ میکرومتر نشان داد که ساختار آن برای انتشار الکترولیت امکان پذیر بود.

به‌منظور تأیید تشکیل نانو ذرات اکسیدمس در سطح فوم مس از روش طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس استفاده گردید. همان‌طور که در شکل 2(C) مشاهده می‌شود قله های قوی Cu حضور دارند که نشان‌دهنده آن است که پوشش اصلاح‌شده بر روی سطح الکترود شامل نانو ذرات اکسید مس می‌باشد.

مشخصه یابی وارزیابی کامپوزیت اکسیدمس/اکسید روی

با استفاده از محلول $Zn\ (NO_3)_2$ برای رشد ZnO، بسیاری از شاخه ها برروی نانوسیم CuO ظاهر شده اند که ساختار مشابه درخت راتشکیل داده اند.یک تصویر SEM از نانوساختار سلسله مراتبی CuO / ZnO در شکل 2(B) نشان داده شده است. واضح است که شاخه های ZnO عمود بر سطح هسته های نانو سیم CuO رشد می کنند. قطر شاخه های ZnO تقریبا ۱۰۰ نانومتر مشاهده شدو طول آنها بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر است.



شکل ۲- (A) تصویر SEM از نانوخوشه های اکسید مس (B) تصویر SEM از نانوخوشه های اکسید مس/اکسید روی (C) تصویر EDX از نانوخوشه های اکسید مس

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می دهد که آرایه نانوساختار ZnO / CuO از طریق یک روش هیدروترمال ساده همراه با روش آنودایزینگ ساخته شده است. چگالی، قطر و طول شاخه نانوذرات ZnO می تواند با تنظیم شرایط واکنش مانندغلظت $Zn\ (NO_3)_2$ و زمان واکنش تنظیم شود.

تقدیر و تشکر

از تمامی محبت‌ها و لطف‌های مسئولین محترم پژوهشکده زیست‌فناوری دانشگاه ارومیه در این پژوهش، کمال تشکر و امتنان رادارام.

منابع

[1] Chang, Ya-Nan, et al. The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles.Materials. 2012,5, 2850-2871.

[2] Chang,Yu, and Hua Chun Zeng. Controlled synthesis and self-assembly of single-crystalline CuO nanorods and nanoribbons. Cryst. Growth.Design.2004,4,397-402.

[3] Fernandes, D. M., et al.Synthesis and characterization of ZnO,CuO and a mixed Zn and Cu oxide.Mater. Chem. Phys.2009,115, 110-115.

Synthesis of copper oxide / zinc oxide nano clusters based on copper foam using a hydrothermal method and anodizing

Sanaz mohammadnezhad[a]*, Farshad kheiri[b], Mohammad siroosazar[c], Zeinab hoseini[d], Elham jannat doust

[a] *Urmia university of technology chemical engineering department,urmia,Iran*

[b] *Urmia university of technology chemical engineering department,urmia, Iran*

Abstract:

In this research, a new method for the synthesis of copper oxide and zinc oxide nanomaterials with various morphologies is introduced. For synthetic nanoscale copper oxide clusters were used for anodizing on copper foam and for synthesis of zinc oxide nanoparticles from a hydrothermal reactor. To characterize and morphology of the hybrid nanoclusters derived from X-ray spectroscopy (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). In order to solve the problem of water penetration into copper foam, a new technique was developed in the construction of the electrode. Using the new electrode technology, it provides a good opportunity for the design of photochemical sensors, photocatalytic synthesis and solar energy conversion.

Keywords: Biosensor, non-enzymatic, copper foam, copper oxide, zinc oxide.

*Corresponding author: sanaz.moh68@gmail.com

بهینه سازی شرایط عملیاتی فرآیند تولید استایرن مونومر در راکتور دو بستری با استفاده از کاتالیست احیا شده ی اکسیداسیون

احسان اسماعیلی[1*]، سونیا مالکیان[2]

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

۲- آزمایشگاه الکتروشیمی، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده

استایرن یک ترکیب هیدروکربنی آلی از خانواده‌ی آروماتیکها است و دی هیدروژناسیون اتیل بنزن روش مرسوم تولید آن در صنعت میباشد .در این طرح از یک راکتور دو بستری که در آن بستر اکسیداسیون بلافاصله پس از بستر دی هیدروژناسیون تعبیه شده است، استفاده میشود .در بستر اکسیداسیون این راکتور از کاتالیستهای احیا شده که از احیای حرارتی کاتالیستهای مستعمل واحد استایرن مجتمع پتروشیمی تبریز به دست آمد، استفاده شد .در این پروژه تاثیر سه پارامتر دمای واکنش، فشار جریان بخار آب ورودی و فشار جریان اکسیژن ورودی روی فرآبند تولید استایرن دنبال شد و برهمکنشهای این پارامترها نسبت به هم و شرایط بهینه ای از پارامترهای یاد شده در محدودهی معین طی فرآیند مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت .نتایج حاصل از آزمایشات نشان میدهد که راندمان تولید استایرن روند صعودی داشته و تا حدود ۶۰ ٪ افزایش مییابد .همچنین دو پارامتر فشار جریان بخار آب ورودی و فشار جریان اکسیژن نیز به ترتیب دارای مقادیر بهینه ی ۰/۸ bar و ۰/۹ bar میباشند .در این پروژه جهت صرفه جویی در زمان و هزینه ها، جلوگیری از انحراف در هدف و تحلیلهای دقیقتر از نرم افزار MiniTab برای طراحی آزمایشات استفاده شد و به منظور ارزیابی نتایج تجربی کار، دادههای آزمایشگاهی حاصل، هم با مدل به دست آمده از نرم افزار MiniTab و هم با مدل شبکه‌ی عصبی مصنوعی مقایسه و بررسی گردید. مقایسه و تحلیل نتایج حاصل از فرآیند با کاتالیستهای احیا شدهی اکسیداسیون و نتایج حاصل از فرآیند با کاتالیستهای تازهی اکسیداسیون در شرایط تقریبا یکسان فرآیندی نشان از کارایی و بازده بسیار خوب کاتالیستهای احیا شده (بازدهی بین۹۴٪ کاتالیستهای تازه) دارد .

واژه های کلیدی: *استایرن، بهینه سازی، راکتور دوبستری، شبکه عصبی*

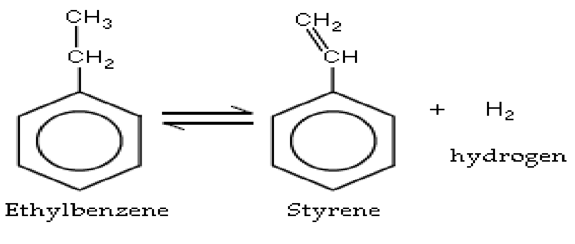
مقدمه

استایرن (فنیل اتیلن، ونیل‌بنزن، استایرل، سنیامین)، نام رایجی برای ساده‌ترین و البته یک عضو بسیار مهم از مونومرهای آروماتیک غیراشباع است. استایرن با فرمول شیمیایی $C_6H_5CH=CH_2$، یکی از مهمترین مواد شیمیایی صنعتی برای تولید محصولات متنوع پلیمری است. استایرن از یک حلقه بنزنی و یک گروه وینیل (بنیان اتیلن) متصل به آن تشکیل شده است. این هیدروکربن آروماتیک مایعی روغنی و بی رنگ است

* نویسنده مسئول: ehsan.esmaeiliy@gmail.com

که به سرعت بخار می شود و دارای بوی مطبوعی است[1]. استایرن ماده اولیه تولید پلی استایرن و بسیاری از کوپلیمرها است. مقدار کم استایرن در مواد طبیعی و گیاهان (سبزیجات، میوه ها، دانه ها و ..) موجود است. استایرن به طور مستقیم مصرف نمی‌شود، بلکه به عنوان یک ماده میانی بکار می‌رود. تقریباً تمام استایرن تولید شده در صنایع پلاستیک و لاستیک کاربرد دارد. فرآیند تولید استایرن در دهه ۱۹۳۰ بطور مستقل و همزمان توسط BASF در آلمان و داو چیمیکال در آمریکا توسعه پیدا کرد و از سال ۱۹۴۰ در امریکا به اوج رسید. این ماده یکی از مهم‌ترین فرآورده‌های شیمیایی است که در مقادیر زیاد در جهان صنعتی مبادله می‌شود. استایرن بصورت محصول نهایی استفاده چندانی ندارد، مگر به عنوان حلال صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. کاربرد عمده این ماده در تولید پلی‌استایرن کریستالین، پلی‌استایرن، لاستیک بهبود یافته فشرده پلی‌استایرن، اکریلنیریل‌بوتادی‌ان‌استایرن (ABS)، استایرن–اکریلونیتریل پلیمر (SAN)، لاستیک استایرن–بوتادی‌ان (SBR) می‌باشد. اتیل‌بنزن تقریباً به طور کامل با آلکیلاسیون بنزن بدست می‌آید. بیش از ۹۹٪ اتیل‌بنزنی که تولید می‌شود، در صنعت استایرن استفاده می‌شود. بیش از ۶۰ درصد تمام استایرن تولیدی در تهیه پلی‌استایرن بکار می‌رود. ۴۰ درصد بقیه برای تولید محدوده وسیعی از کوپلیمرهای مایع و جامد مثل اکریلونیتریل، ABS، لاتکس SB و SBR استفاده می شود [2,3].

روش مرسوم و صنعتی تولید استایرن در حال حاضر، فرآیند دی هیدروژناسیون اتیل بنزن و مطابق واکنش ذیل می باشد:



بر طبق داده های ترمودینامیکی، تمایل این واکنش بیشتر به سمت تولید اتیل بنزن می باشد، می دانیم بر طبق اصل لوشاتلیه، مصرف گاز هیدروژن یا کاهش فشار واکنش منجر به افزایش تولید استایرن خواهد شد. هیدروژن تولیدی واکنش در دمای عملیاتی خطر انفجار در راکتور را به همراه دارد. به دلیل بالا بودن سرعت واکنش اکسیداسیون هیدروژن در حضور کاتالیست پلاتین دار بر پایه ی آلومینا در دمای عملیاتی، از این واکنش جهت حذف هیدروژن از واکنش دی هیدروژناسیون اتیل بنزن و بالا بردن نرخ تولید استایرن استفاده می شود. چون در این فرآیند از یک راکتور دو بستری استفاده می شود، لهذا حضور گاز اکسیژن در راکتور، یک حالت دوگانه ایجاد می کند، بدین گونه که از طرفی حضور هر چه بیشتر اکسیژن سبب حذف بیشتر گاز هیدروژن و بالا بردن نرخ تولید استایرن شده و از طرف دیگر حضور گاز اکسیژن سبب افزایش فشار داخل راکتور و کاهش تولید استایرن می شود. بدین منظور با توجه به رفتار دوگانه ی گاز اکسیژن بایستی یک حالت بهینه برای فشار ورودی آن و میزان حضور آن در داخل راکتور در نظر گرفته شود[4–7]. هدف از اجرای طرح حاضر، بهینه سازی پارامتر های دما، فشار بخار ورودی و فشار هوای ورودی به راکتور دو بستری طراحی شده با استفاده از کاتالیست های احیاشده واکنش اکسیداسیون میباشد.

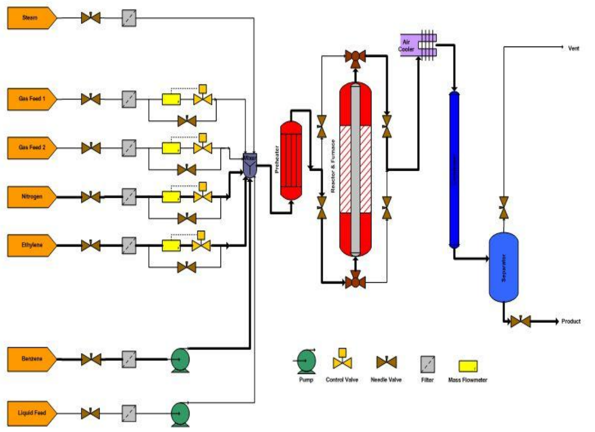
بخش تجربی

آماده سازی خوراک ورودی

خوراک مورد استفاده دراین پایان‌نامه، خوراک واقعی واحد استایرن پتروشیمی تبریز می‌باشد. خوراک این واحد، اتیل‌بنزن پتروشیمی تبریز می‌باشد.

تجهیزات مورد استفاد

شکل ۱ شماتیکی کلی دستگاه کاتاتست پتروشیمی تبریز را نشان می‌دهد که آزمایشات در آن انجام شده است.



شکل ۱ شکل شماتیک کاتاتست پتروشیمی تبریز

نحوه انجام آزمایشات

برای انجام آزمایشات این تحقیق در ابتدا، آماده‌سازی خوراک صورت پذیرفت که اتیل‌بنزن تقریباً خالص بود. میزان ثابت و مشخصی از اتیل‌بنزن (فشار ۰/۵ atm)، وارد کاتاتست شد و به مدت ۳۰ دقیقه واکنش درون آن به منظور رسیدن به شرایط پایا انجام گردید. سپس با استفاده از دستگاه جی‌سی میزان استایرن تولید شده از اتیل‌بنزن موجود در خوراک، اندازه-گیری شد.

طراحی آزمایش

در این بخش، جهت انجام قسمتی از تحقیق، از طراحی آزمایش استفاده شده است. طراحی آزمایش، به معنای ایجاد تغییرات هدفمند در مشخصه‌های ورودی یا فاکتورهای یک فرآیند، برای مشاهده تغییرات در مشخصه خروجی یا پاسخ می-باشد. به عبارت بهتر، دانشی است که به کمک آن می‌توان میزان اثرپذیری هر یک از عوامل مؤثر مثل X_1، X_2، X_3 و غیره بر مشخصه‌های خروجی مثل Y_1، Y_2، Y_3 و غیره را به شکل یک معادله $Y_i= F(X_i)$ بیان کرد. همچنین این روش یکی از مطمئن-ترین روش‌های آماری، برای بهبود تابع هدف که در این کار راندمان تبدیل می‌باشد. برخی از اهداف طراحی آزمایش عبارتند از: کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش زمان، کاهش هزینه، تعیین متغیرهای مهم و تعیین شرایط بهینه.

با توجه به مطالب فوق، علل استفاده از طراحی آزمایش در این قسمت از تحقیق را می‌توان جلوگیری از انحراف در هدف مورد نظر، کاهش خطا، در نظر گرفتن تأثیر توأم پارامترهای عملیاتی، تحلیل‌های دقیق‌تر و توصیف آماری نتایج بدست آمده دانست. در این پروژه از روش طراحی ترکیب مرکزی(CCD) که به طور وسیع در روش رویه پاسخ مورد استفاده قرار می‌گیرد به منظور مدلسازی و بهینه‌سازی فرآیند، جهت تبدیل اتیل‌بنزن به استایرن بهره گرفته شد. به منظور ارزیابی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی فرآیند تبدیل استایرن و مدلسازی فرآیند، سه فاکتور اصلی شامل دمای واکنش، فشار جریان اکسیژن و فشار جریان بخار مورد بررسی قرار گرفتند. سپس در نرم‌افزار Minitab اقدام به طراحی آزمایش بر اساس این سه فاکتور گردید و ۱۵ آزمایش با یک بار تکرار توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد. محدوده‌ی سطوح[1] مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ فاکتورهای در نظرگرفته شده، تعداد سطوح و مقادیر آنها جهت طراحی آزمایش

Factors	Symbol	Level -1	Level 0	Level +1
دما (T °C)	X_1	580	595	610
فشار اکسیژن (P_{O2} bar)	X_2	0.5	1.1	1.7
فشار بخار (P_{steam} bar)	X_3	0.4	0.8	1.2

بهینه‌سازی و مدلسازی فرآیند تبدیل از لحاظ راندمان تولید استایرن با استفاده از روش رویه پاسخ

در این قسمت، راندمان تولید استایرن به عنوان پاسخ، وارد محاسبات می‌شود. سپس با بکارگیری روند مطرح شده در قسمت قبل، نتایج بدست آمده در جدول ۲ مورد تحلیل قرار

[1] Levels

گرفت. همانطور که دیده می‌شود، در کل ۱۵ آزمایش توسط نرم‌افزار پیش‌بینی شد که با توجه به جدول، مقادیر تجربی بدست آمده تطابق خوبی با مقادیر بدست آمده توسط مدل داشتند. معادلهٔ زیر مدل ارائه شده توسط نرم‌افزار را نشان می-دهد:

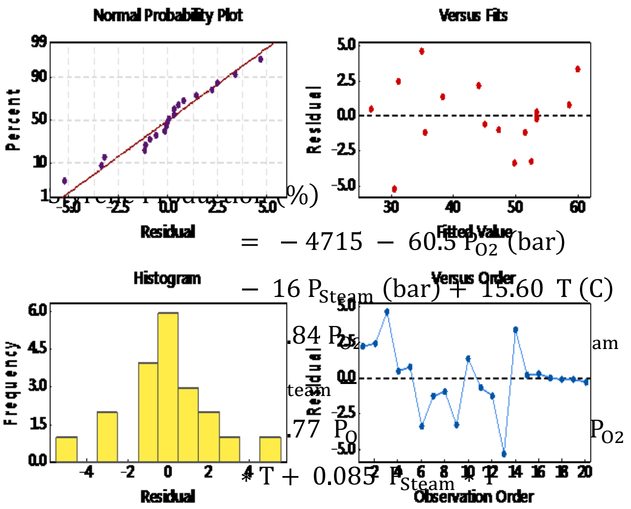
$$\text{Styrene Production}(\%) = -4715 - 60.5\,P_{O2}(bar) - 16\,P_{Steam}(bar) + 15.60\,T(C) \ldots [illegible].84\,P\ldots[illegible]\ldots am \ldots team \ldots .77\,P_{O2}\ldots P_{O2} \ldots *T + 0.085\,P_{Steam} * T$$

که P_{O_2}، فشار اکسیژن، P_{Steam}، فشار بخار و T دمای راکتور را نشان می‌دهد

جدول ۲ نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ

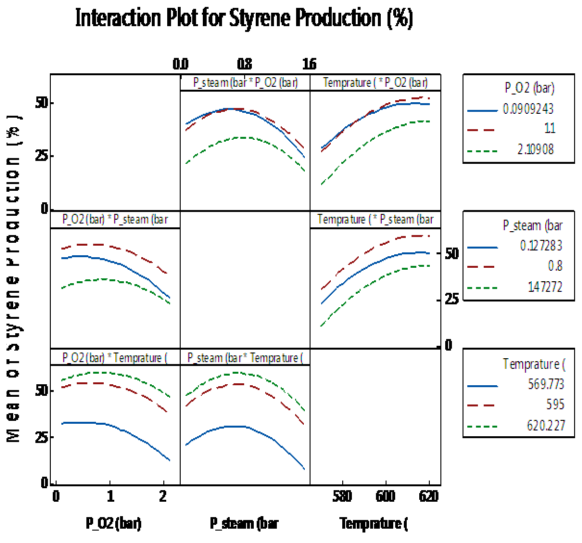
run	T (°C)	P_{steam} (bar)	P_{O2} (bar)	%styrene production RSM model	experimental
1	580	0.4	0.5	44.011	46.365
2	580	0.4	1.7	51.202	49.265
3	580	1.2	0.5	34.98	39.623
4	580	1.2	1.7	46.753	44.365
5	610	0.4	0.5	38.483	34.165
6	610	0.4	1.7	29.716	25.264
7	610	1.2	0.5	61.482	63.625
8	610	1.2	1.7	67.297	63.625
9	595	0.8	0.091	52.504	53.65
10	595	0.85	2.11	58.214	53.362
11	595	0.13	1.1	54.994	53.265
12	595	1.47	1.1	53.365	53.327
13	569.77	0.8	1.1	50.487	53.132
14	620.23	0.8	1.1	49.932	46.365
15	595	0.8	1.1	53.342	49.265

در شکل ۲، منحنی توزیع نرمال و مقادیر باقیمانده از طریق مدل بدست آمده، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود خطی بودن منحنی توزیع نرمال و تصادفی بودن توزیع مقادیر باقیمانده نشانگر مناسب بودن مدل است. با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل حاصل می‌تواند با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدلسازی نموده و برای پیش‌بینی متغیر خروجی در شرایط دیگر بکار رود.



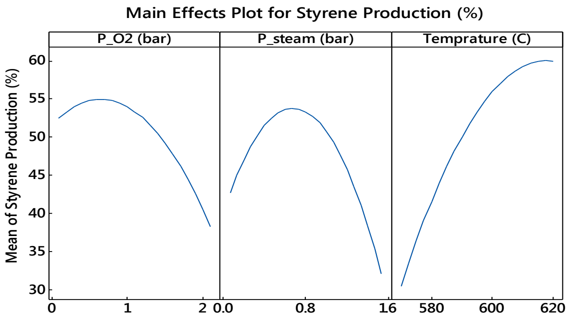
شکل ۲ منحنی توزیع نرمال و مقادیر باقیمانده

شکل ۳ و ۴ تأثیر پارامترهای اصلی را بر روی درصد تولید استایرن و همچنین شکل ۵ نمودار ناحیه بهینه را برای انجام فرآیند تبدیل نشان می‌دهد. این نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Minitab رسم شده است.



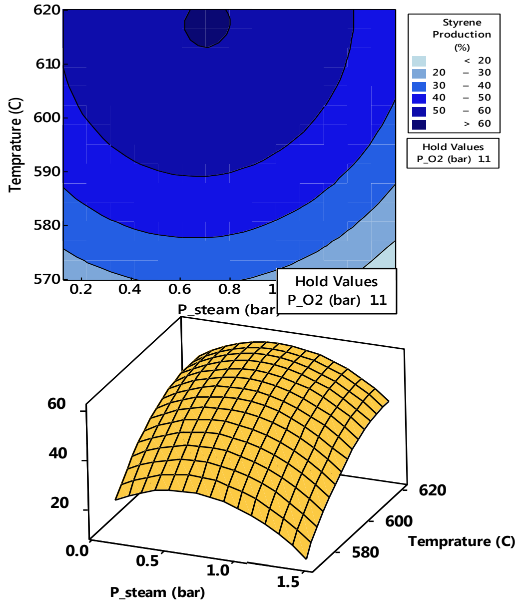
شکل ۳ منحنی اثرهای اصلی، برروی درصد تولید استایرن، بر اساس مقدار متوسط

بر حسب دمای راکتور و فشار بخار

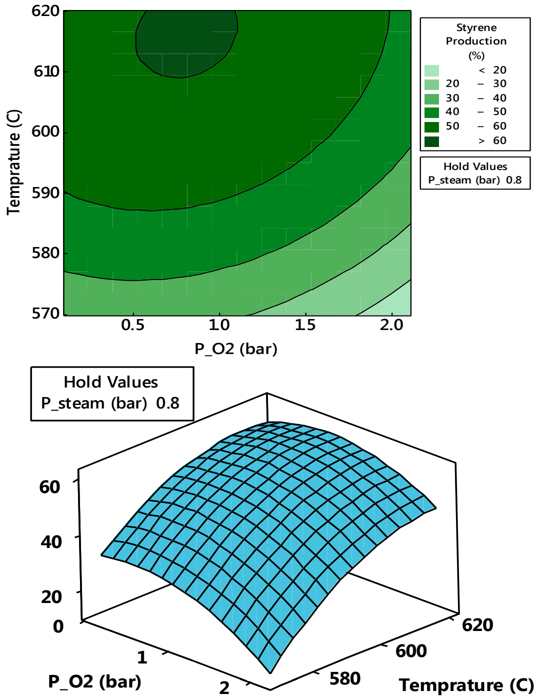


شکل ٤ منحنی اثرهای اصلی، برای درصد تولید استایرن، بر اساس مقدار متوسط

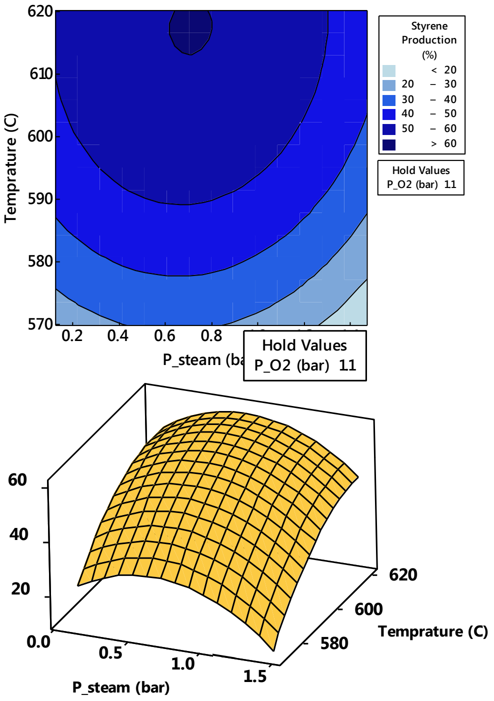
شکل ۴ درصد تولید استایرن را بر حسب دمای راکتور و فشار بخار نشان می دهد. شکل ۶ درصد تولید استایرن را به عنوان تابعی از دمای واکنش و فشار جریان اکسیژن در فشار ثابت جریان بخار نشان می دهد. شکل ۷ درصد تولید استایرن را به عنوان عملکردی از فشار جریان اکسیژن و فشار جریان بخار در دمای ثابت واکنش نشان می دهد.



شکل ٥ نمودارهای دو بعدی و سه بعدی راندمان تولید استایرن(٪)



شکل٦ نمودارهای دو بعدی و سه بعدی راندمان تولید استایرن(٪) بر حسب دمای راکتور و فشار اکسیژن



شکل ۷ نمودارهای دو بعدی و سه بعدی راندمان تولید استایرن(٪) بر حسب دمای راکتور و فشار بخار

راکتور دو بستری که در آن بستر اکسیداسیون بلافاصله پس از بستر دی هیدروژناسیون تعبیه شده است، استفاده شد و به منظور افزایش راندمان تولید استایرن، مسیر جریان برگشتی ای نیز به راکتور در نظر گرفته شد که نتایج قابل قبولی بدست آمد. با توجه به آزمایشات، مقادیر P از سه پارامتر اصلی، جدول ۳ مشاهده شده است که درجه حرارت واکنش مهم ترین عامل تولید استایرن است. درصد تولید استایرن با افزایش دمای واکنش در محدوده تعریف شده افزایش می یابد که محصولات جانبی محصولات کمترین مقدار را دارند. دو پارامتر اصلی، فشار جریان بخار و فشار جریان اکسیژن نقش دوگانه ای دارند.

جدول ۳. مقادیر P و درجه آزادی برای عوامل متغیر

متغیر ها	degree of freedom	P value
Temperature	1	0.000
Steam pressure	1	0.007
Oxygen pressure	1	0.001

نتیجه‌گیری

در این قسمت نتایج حاصل از آنالیزهای انجام شده جمع‌بندی و اهم نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر ارائه نمود:

۱. با توجه به آزمایشات صورت گرفته و طراحی آزمایشات، توانسته شد شرایط بهینه‌ای از پارامترهای عملیاتی جهت حصول محصول مورد نظر با درصد تبدیل قابل قبول به دست آید.

۲. با توجه به طراحی آزمایشات انجام گرفته، توانسته شد مدلی از پارامترهای عملیاتی برای درصد تولید استایرن به دست آید که این مدل تطابق خوبی با داده-های تجربی داشت.

۳. نتایج حاصل از طراحی آزمایش، جهت بررسی اثرات انفرادی و متقابل دما و فشار اکسیژن و فشار بخار ورودی نشان می‌دهد که دمای راکتور بیشترین تأثیر را بر روی مقدار درصد تولید استایرن دارا است.

٤. نتایج حاصل از مدلسازی شبکه عصبی نشان می‌دهد که مدل حاصل از شبکه عصبی تطابق خوبی با داده-های تجربی داشت.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه تبریز، پتروشیمی تبریز و ستاد نانو به خاطر حمایت مالی از پایان نامه تشکر می نماییم

منابع

[1] Meima, G.R.; Menon, P.G. Catalyst Deactivation Phenomena in Styrene Production. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *212*: 239–245.

[2] Aghayarzadeh, M.; Alizadeh, R.; Shafiei, S. Simulation and Optimization of Styrene Monomer Production Using Neural Network. **2014**,.

[3] Lim, H.; Kang, M.; Park, S.; Lee, J. Modeling and Optimization of a Styrene Monomer Reactor System Using a Hybrid Neural Network Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*: 6441–6445.

[4] Cavani, F.; Trifiro, F. Alternative Processes for the Production of Styrene. *Appl. Catal. A Gen.* **1995**, *133*: 219–239.

[5] Tamsilian, Y.; Ebrahimi, A.N.; SA, A.R.; Abdollahzadeh, H. Modeling and Sensitivity Analysis of Styrene Monomer Production Process and Investigation of Catalyst Behavior. *Comput. Chem. Eng.* **2012**, *40*: 1–11.

[6] Mousavi, S.M.; Panahi, P.N.; Niaei, A.; Farzi, A.; Salari, D. Modeling and Simulation of Styrene Monomer Reactor: Mathematical and Artificial Neural Network Model. *IJSER J.* **2012**, *3*: 153–159.

[7] Shekhah, O. Styrene Synthesis: In-Situ Characterization and Reactivity Measurments over Unpromoted and Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalysts, **2004**,.

Modelling and experimental Optimization of Styrene Monomer Production Process and investigation of important process parameters behaviour

Ehsan Esmaeili[a]*, Sonia malekian[b]

[a] *Faculty of Chemical engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

[b] *Electrochemistry Research laboratory, Physical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract:

Styrene is an organic compound of aromatic hydrocarbons. Dehydrogenation of ethylbenzene is conventional method for its production in industrial scale. In this research a two-bed reactor which the oxidation bed is embedded after dehydrogenation bed used and the effect of three parameters, reaction temperature, steam flow pressure and oxygen flow pressure during the styrene production is studied. Interaction of parameters together and optimal condition of these parameters in the definite range is investigated and analyzed. The results of experiments show that efficiency of styrene production increasing with temperature upto 60%. Also, the optimal value of water vapor pressure and oxygen pressure are 0.8 bar and 0.9 bar, respectively. In this project in order to saving time and costs, avoid of deviation in purpose and more detailed analyzing, MiniTab softwere is used to experimental design. To assess the experimental result, data is investigated and compared with RSM model. The analyzing shows that experimental and theory results are matched according to used model (up to 94%). Both applied model and experimental results show that the temperature is the most important factor compared to water vapor pressure and oxygen flow pressure during the process.

Keywords: Styrene monomer; two-bed reactor; optimization; RSM model

*Corresponding author: ehsan.esmaeiliy@gmail.com

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

الکتروسنتز و بررسی رفتار ابر خازنی نانو ساختارهای هیدروکسید کبالت

اسماعیل حبیبی*[۱]، زهرا نوری[۱]

۱- پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

در کار پژوهشی حاضر ابتدا نانو ساختار هیدروکسید کبالت بکمک تکنیک الکتروسنتز و با اعمال پتانسیل متغیر در محدوده ۰-1.2 ولت در سطح الکترود گرافیتی سنتز گردید. در مرحله بعدی خواص فیزیکو شیمیایی ساختار سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت بررسی تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ذرات هیدروکسید کبالت با ابعاد تقریبی ۵۰ نانومتر در سطح بستر سنتز شده اند. در مرحله بعدی رفتار الکتروشیمیایی ساختار سنتزی بکمک تکنیکهای ولتامتری چرخه ای و کرونو پتانسیو متری مورد بررسی قرار گرفتند. از روی منحنی های شارژ-دشارژ ظرفیت خازنی هیدروکسید کبالت برابر با ۱۰۵.۶ میلی فاراد بر سانتیمتر مربع بدست آمد.

واژه های کلیدی: *ابر خازن، هیدروکسید کبالت، کرونوپتانسیومتری، ولتامتری چرخه ای.*

مقدمه

امروزه با پیشرفت علم و فناوری نیاز جوامع بشری به انرژی و ذخیره سازی آن افزایش یافته است. ابر خازن نوعی خازن الکتروشیمیایی است که ظرفیت ذخیره انرژی فوق العاده زیادی را داراست. ابرخازنها مانند خازنهای معمولی وسایل ذخیره کننده انرژی الکتریکی هستند با این تفاوت که انرژی الکتریکی زیادی را میتوانند در خود ذخیره کنند. ابرخازنها حدواسط بین باطریها و خازنهای معمولی هستند چراکه در حد خازنهای معمولی توان بالایی دارند و در حد باطریها انرژی الکتریکی بالایی را در خود ذخیره میکنند و بنابراین میتوانند به عنوان یک ابزار مناسب برای مبادله انرژی الکتریکی در کاربردهایی که توان بالا مورد نیاز است؛ به کار روند [۱].

. ابر خازن بارها را به شکلی شبیه به الکتریسیته ساکن به صورت یونهایی در سطح الکترودها ذخیره می کنند. بدین ترتیب بار الکتریکی در سطح بین دو الکترودها و الکترولیت ذخیره میشود. برای تولید ابرخازن از گرافن یا اکسید فلزات استفاده میشود. ابر خازن که به آن خازن دولایه نیز می‌گویند در مقدار ظرفیت (ظرفیت خازن) با خازن‌های معمولی متفاوت است. ابرخازن نوعی خازن است که ظرفیت بسیار زیادی نسبت به خازن‌های معمولی دارد. ظرفیت آن‌ها معمولاً بیش از ۱۰ میلی فاراد است؛

نویسنده مسئول: e.habibi@urmia.ac.ir

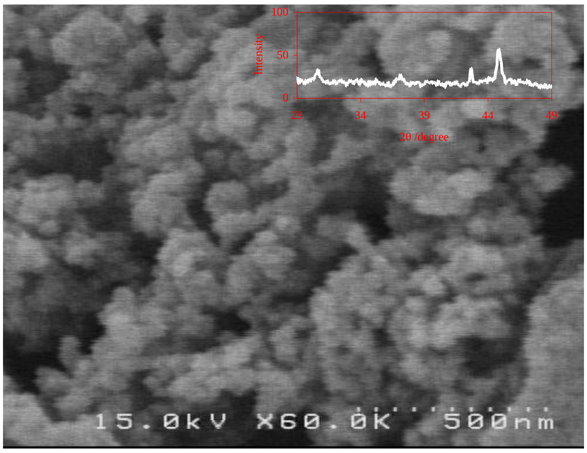
و کاربردهای بسیاری در صنایعی نظیر ماهواره، نظامی و رایانه ای دارد. قیمت ابرخازن در مقایسه با دیگر انواع خازن بیشتر است [۲].

بخش تجربی

در این کار پژوهشی الکتروسنتز نانو ساختارهای اکسید کبالت با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای با روبش پتانسیل الکترود در محدوده ۰ تا ۱.۲ ولت درون یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی و برای ۱۰ چرخه صورت گرفت. بدین منظور از محلول ۱۰ میلی مولار نیترات کبالت استفاده شد. الکترود اصلاح شده پس از خشک شدن بمدت ۱۲ ساعت در دمای آزمایشگاه مورد استفاده قرار گرفت.

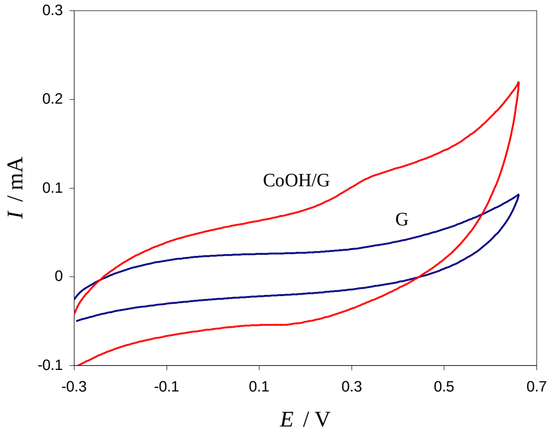
نتایج و بحث

ابتدا خواص فیزیکو شیمیایی نانو ساختارهای هیدروکسید کبالت سنتزی با استفاده از بررسیهای طیف XRD و تصاویر SEM صورت گرفت. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح الکترود اصلاح شده را نشان میدهد. همانطورکه در این شکل مشهود میباشد نانو ساختارهای هیدروکسید کبالت بصورت کروی و با ابعاد تقریبی ۵۰ نانو متر در سطح الکترود گرافیتی تشکیل شده اند. ضمیمه شکل ۱ طیف اشعه ایکس هیدروکسید کبالت را نشان میدهد ظاهر شدن پیکهایی تیز و در زاویه های منطبق با طیف رفرنس گزارش شده برای هیدروکسید کبالت (JCPDS) نشاندهنده الکتروسنتز موفق آن میباشد.



بررسیهای مبتنی بر ولتامتری چرخه ای

بمنظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروداصلاح شده ولتاموگرام آن در مقایسه با الکترود خالی در داخل محلول هیدروکسید سدیم با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه رسم شدند که در شکل ۲ نشان داده شده است. پیکهای مربوط به فعالیت الکتروشیمیایی هیدروکسید کبالت در پتانسیلهای محدوده ۰.۳ ولت کاملا مشهود میباشند.



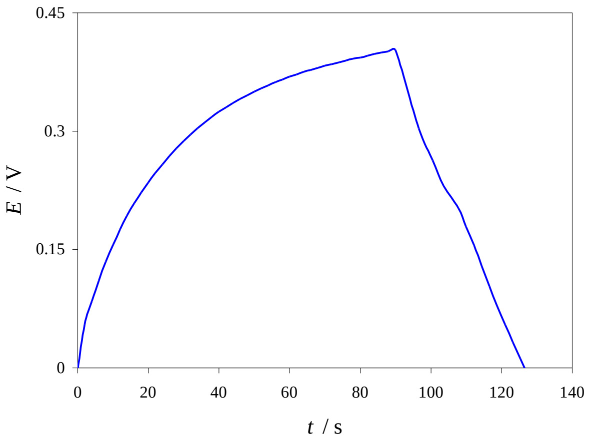
شکل ۲- ولتاموگرام چرخه ای الکترود $Co(OH)_2$ | G در مقایسه با الکترود G در سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول ۱ مولار سدیم هیدروکساید

بررسی رفتار خازنی الکترود اصلاح شده با استفاده از تکنیک کرونو پتانسیومتری

در روش های گالوانوستایی، برای انجام واکنش الکترودی از شدت جریان ثابت استفاده می شود. با عبور جریان از الکترود و انجام واکنش الکتروشیمیایی در سطح آن، غلظت گونهٔ الکترولیز شونده کاهش یافته، بر غلظت محصول واکنش افزوده می شود و چون پتانسیل الکترود پیوسته از غلظت سطحی گونه ها متاثر می شود، بنابراین با گذشت زمان پتانسیل الکترود نیز تغییر می نماید. از اینرو در روش های گالوانوستایی، برای پیگیری فرایندهای الکترودی، تغییرات پتانسیل الکترود را نسبت به زمان ثبت می کنند و منحنی بدست آمده را کرنوپتانسیوگرام می نامند. معمولاً، بررسی رفتار و محاسبهٔ ظرفیت خازنی با استفاده از روش کرونوپتاسیومتری در دو مرحلهٔ شارژ و دشارژ انجام می گیرد که می توان ظرفیت خازنی را مطابق رابطهٔ زیر محاسبه کرد [۳]. در این رابطه، I دانسیته جریان دشارژ بر حسب آمپر بر گرم یا آمپر بر سانتیمتر مربع، t زمان دشارژ برحسب ثانیه، ΔV عرض پنجره پتانسیل برحسب ولت و CS ظرفیت ویژه برحسب فاراد بر گرم یا فاراد بر سانتیمتر مربع میباشد.

$$C_S = \frac{i \times t}{\Delta V}$$

منحنی شارژ–دشارژ الکترود اصلاح شده با نانو ساختارهای هیدروکسی کبالت در محلول هیدروکسید سدیم ۱ مولار در جریان ۱.۲ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در شکل ۳ نشان داده شده است. ظرفیت ویژه الکترود برابر با ۱۰۵.۶ میلی فاراد بر سانتیمتر مربع محاسبه شد.



شکل ۳- منحنی شارژ–دشارژ الکترود اصلاح شده با هیدروکسید کبالت در جریان ۱.۲ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع

نتیجه‌گیری

نانو ساختارهای هیدروکسید کبالت بکمک تکنیک ولتامتری چرخه ای با ابعاد تقریبی ۵۰ نانومتر بطور موفق در سطح بستر گرافیتی سنتز شدند بررسی های الکتروشیمیایی بکمک تکنیک کرونوپتانسیومتری نشان داد که نانو ساختارهای سنتزی دارای خاصیت ابر خازنی خوبی با ظرفیت ویژه ۱۴۰ میلی فاراد بر سانتیمتر مربع میباشند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه ارومیه بخاطر حمایت‌های مادی ومعنوی این کار پژوهشی اعلام می‌دارند.

منابع

[1] Sharma P., Bhatti T.S., *A review on electrochemical double-layer capacitors*, Energy Conversion and Management, 2010. **51**: p. 2901-2909.

[2] Jayalakshmi M., Balasubramanian K., *Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview*, Int. J. Electrochem. Sci, 2008. **3**: p. 1196-1217.

[3] Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, 1999. Kluwer Academic/ Plenum Publishers.

Electrosynthesis and characterisation of supercapacitive behavior of cobalt hydroxide nanostructures

***Esmaeil Habibi*[a]*, Zahra Nuri**[a]

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

Abstract:

In the present work, the cobalt hydroxide nanostructure was first synthesized using electro synthetic technique by varying electrode potential in the range of 0-1.2 volts. In the next step, the physicochemical properties of the synthesized structure were investigated. Investigation of the images obtained from the scanning electron microscope showed that cobalt hydroxide particles with a size of about 50 nm were synthesized at the bed surface. In the next step, the electrochemical behavior of the synthetic structure was investigated using cyclic voltammetric and chrono potentiometric techniques. It was showed from the charge-discharge curves that cobalt hydroxide nanostructures synthesized in this work have good supercapacitive behavior.

Keywords: Supercapacitor, Cobalt hydroxide, Chronopotentiometery, Cyclic voltammetry.

*Corresponding author: e.habibi@urmia.ac.ir

حذف رنگ متیل اورنژ از آب بکمک نانوهیبرید MOF-5 اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی

نهال شایگان*، علیرضا عباسی، علیرضا شاکری

دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، ایران

چکیده

در این مطالعه نانو جاذبی متشکل از نانو ذرات آهن بر روی سطح MOF-5 برای حذف رنگ آنیونی متیل اورانژ از محلول آبی تهیه شد. به منظور تهیه نانو هیبرید $MOF\text{-}5@Fe_3O_4\text{-}SiO_2\text{-}NH_2$ ابتدا بر روی نانو ذره Fe_3O_4 تهیه شده نانو ذره SiO_2 به صورت هسته پوسته پوشانده شد. آنگاه سطح محصول توسط ماده APTES اصلاح شد و $Fe_3O_4\text{-}SiO_2\text{-}NH_2$ سنتز شد سپس حین تهیه MOF-5 محصول بدست آمده از مرحله قبل به مواد اولیه MOF-5 اضافه شد و بدین ترتیب نانوهیبرید تهیه شد. ساختارنانو ماده هیبریدی بکمک روش های دستگاهی آنالیر پراش اشعه ایکس(XRD) میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) و پتانسیل زتا مورد شناسایی قرار گرفت. تعداد شانزده آزمایش با روش پاسخ سطح و با استفاده از طراحی تاگوچی طراحی گردید. چهار پارامتر غلظت رنگ، زمان، pH و مقدار جاذب هر کدام در چهار سطح انتخاب شد. با توجه به نتایج بدست آمده چهار پارامتر در روند کار تاثیر داشت. به طوریکه مقدار بهینه جاذب برابر ۰/۰۸ گرم در ۵۰ میلی لیتر، pH=5/5، غلظت رنگ ۵ میلی گرم بر لیتر و زمان ۳۰ دقیقه بهینه شناخته شد. بیشترین حذف رنگ برابر با ۹۶ درصد بود.

واژه های کلیدی: *متیل اورانژ، MOF، روش پاسخ سطح، نانو جاذب*

مقدمه

آب از منابع ضروری برای ادامه حیات همه موجودات زنده است. به طور روز افزونی، اکوسیستم های آبی باتوجه به سرعت رو به رشد افزایش جمعیت، توسعه فناوری، شهرنشینی و رشد اقتصادی مورد تهدید قرار گرفته اند.یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف وجود دارد رنگ ها می باشند که برای انسان و محیط زیست آلودگی ایجاد می کنند. رنگهای سنتزی یک گروه از آلایندههای آلی میباشند که به طور گسترده در صنایعی مانند چرم، پلاستیک، نساجی ،کاغذ و چاپ استفاده می شوند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند می توانند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد کنند [1]. متیل اورانژ جزو متداول ترین رنگ های مصنوعی به کار رفته در صنعت و بزرگترین گروه رنگ های سنتزی می باشد که با پیوند دوگانه نیتروژن –نیتروژن متصل به آمین های آروماتیک شناخته می شود. در طبقه بندی رنگ ها، متیل اورانژ در دسته رنگ های آزو قرار می گیرد که دارای بار منفی می باشد. از این میان، فرآیند جذب سطحی به دلیل مزایایی چون هزینه ی کمتر، کاربردهای زیاد، طراحی ساده، عملکرد آسان، تولید مواد ثانویه کم ضرر، سادگی اصلاح جاذب های حاوی جذب شونده، روشی مؤثر و کارآمدتر برشمرده میشود[۲]. MOF ها شاخه ای از ترکیبات بلوری هستند که دارای خواص مطلوبی مثل پایداری گرمایی، ساختار مجزای منظم، چگالی خیلی پایین، قابلیت طراحی و تنظیم، انعطاف پذیری و پویایی، سطح وسیع ، امکان سنتز ساده و جذب انتخاب پذیر مولکول ها و پاسخ های نوری یا مغناطیسی در حضور مولکول های میهمان هستند. این ویژگی ها باعث شده این ترکیبات خواص شیمیایی و فیزیکی

* نویسنده مسئول: nahalshayegan@gmail.com

منحصر به فردی داشته باشند [۳]. تنوع در حجم تخلل و مساحت سطح بالا در MOF ها باعث شده که این ترکیبات گزینه مناسبی برای جذب مواد، نگهداری مواد، تصفیه گازها، سنسورهای شیمیایی ،دارورسانی، کاربردهای کاتالیستی، سنسورهای نوری و ... باشند. مرتب بودن و نظم حفرات در یک جامد با تخلل های ریز برای پدیده جذب بسیار مهم است. وقتی که اندازه حفرات ریز قابل مقایسه با مولکول های میهمان باشد دیواره حفرات می توانند بر جهت گیری مولکول های میهمان جذب شده تاثیر بگذارند.

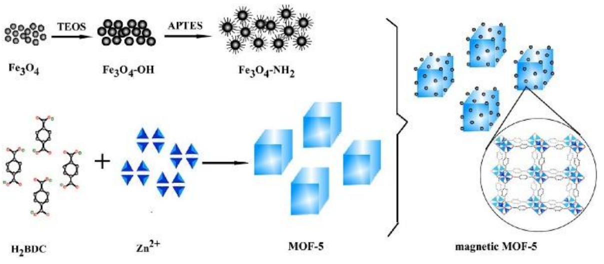
MOF-5[۱] یکی از چارچوب های فلز آلی است که از واحدهای Zn_4O متصل به 1/4 benzene dicarboxylate تشکیل شده است و یک ساختار مکعبی را تشکیل می دهد. هدف ازاین مطالعه سنتز نانو هیبرید MOF-5 است که سطح این محصول با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 اصلاح خواهد شد. Fe_3O_4 اصلاح شده با آمینوسیلان به محلول حاوی MOF-5 اضافه می شود که در نهایت هیبرید MOF-5 بدست خواهد آمد و به کمک روش های طیف سنجی مشخصه یابی می شود. ماده ی حاصل جهت حذف آلاینده آلی رنگزا از آب مورد استفاده و ارزیابی قرار می گیرد و اثر تغییر پارامتر های فیزیکی در محیط بر کارایی آن مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

بخش تجربی

کلیه مواد مصرف شده در این پژوهش از شرکت مرک یا سیگما آلدریچ تهیه شدند.

تهیه نانو هیبرید MOF-5 مغناطیسی شده MOF-5@Fe3O4@SiO2–NH2)

نانو ره آهن، Fe_2O_3 از مخلوط نمک $FeCl_3$ و نمک $FeCl_2$ بدست آمد[۱۰]. به منظور پوشش دادن سطح خارجی نانوذرات مگنتیت با سیلیس، نانوذرات مگنتیت با تترا اتیل ارتوسیلیکات در حضور گلیسرین در محیط اسیدی تحت گاز نیتروژن رفلاکس شد. به ۵۰ میلی لیتر تولوئن ۲ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان اضافه آنگاه ۲ گرم نانو ذره Fe3O4@SiO2 افزوده شد و بمدت ۲۴ ساعت تحت نیتروژن رفلاکس شد. محلول نمک روی به صورت قطره قطره به داخل محلول DMF حاوی ترفتالیک اسید که در حال هم خوردن بود اضافه شد. به سرعت محلول سفید رنگ شد. سپس سریعا به آن نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن عامل دار شده حاصل از مرحله قبل به محلول اضافه شد و به منظور یکنواخت شدن کامل مواد به مدت ۳۰ دقیقه محلول تحت اولتراسونیک قرار گرفت. شکل ۱ نحوه ساخت نانوهیبرید را نشان میدهد [۴]. نانو هیبرید بدست آمده بکمک دستگاه پراش اشعه‌ی ایکس(XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی-روبشی‌گسیل میدانی (FE-SEM)، اندازه‌گیری خواص مغناطیسی توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDS یا EDX، تعیین پتانسیل زتا، آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) برای نمونه نانو هیبرید مورد بررسی قرار گرفت



شکل ۱ نحوه قرارگیری MOF و مگنتیت در کنار هم [۴]

روش انجام آزمایش

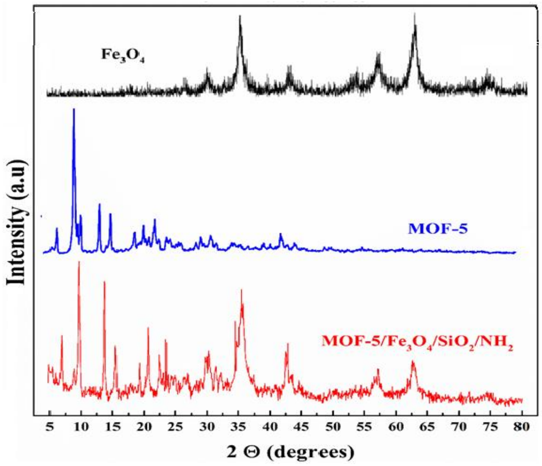
در این آزمایش برای حذف رنگ از پساب چهار عامل مهم شامل pH، مقدار ماده ی رنگزای آلی، مقدار نانوهیبرید و زمان مورد بررسی و برای هر کدام چهار سطح (متغیر) در نظر گرفته شد با استفاده از نرم افزار Design Expert 10 و به روش تاگوچی ۱۶ آزمایش طراحی گردید.

---

۱ $Zn_4o\ (BDC)_3$: BDC = 1/4 benzene dicarboxylate

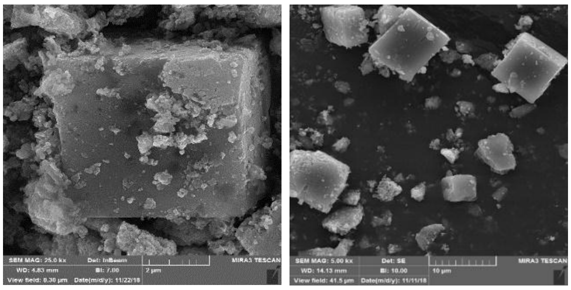
نتایج و بحث

ساختار بلوری نانو ذرات آهن، MOF و نانو هیبرید کامپوزیت با استفاده از آنالیز *XRD* (**Error! Reference source not found.**) بررسی گردید. پیک‌های مشاهده شده در 2θ های مشخص شده با الگوهای مرجع مطابقت داشتند. از مقایسه الگوی هیبرید MOF-5 با MOF-5 ملاحظه می شود که پیک های شاخص Fe_3O_4 همگی در نمونه هیبریدی وجود دارد. ضمن آنکه پیک های شاخص MOF-5 نیز در نمونه هیبریدی دیده می شود که این موضوع نشان دهنده این است که نانو ذره اصلاح شده اکسید آهن بر روی MOF-5 با موفقیت قرار گرفته است.



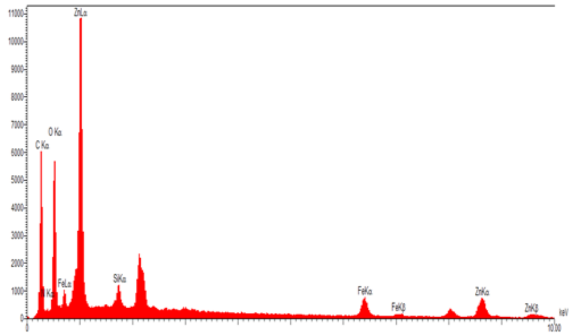
شکل ۲ – تکه های PET پس از آزمون اکسنده اوره پراکسید

میانگین زتا پتانسیل نمونه هیبرید MOF-5 برابر با ۲۸+ میلی ولت است. بطوری که اکثر نمونه ها بالغ بر ۹۹٪ ذرات مورد آزمون دارای بار مثبت هستند. حداکثر بار مثبت گزارش شده بر اساس منحنی ۶۵+ میلی ولت است. می توان این طور گفت که بیش از ۹۰٪ ذرات بار آن ها بین ۱+ و ۶۵+ میلی ولت می باشد. ریخت شناسی نانوهیبرید نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است.



شکل ۳ – تصاویر FESEM گرفته شده از نانو هیبرید

همان طور که از اشکال مشخص است ذرات MOF-5 به شکل مکعب با اندازه های مختلف سنتز شده اند که همزمان بر روی آن ها نانو ذرات آهن اصلاح شده قرار گرفته است. ذرات $Fe_3O_4@SiO_2–NH_2$ سنتز شده شکل خاصی ندارند. اما ابعاد آنها در حد نانو می باشند. شکل ۴ مربوط به آنالیز EDX هیبرید MOF-5 می باشد که به خوبی حضور عناصر روی، آهن، سیلیس و نیتروژن علاوه بر عناصر کربن و اکسیژن را نشان می دهد. بر اساس نتایج می توان حضور نانو ذرات آهن اصلاح شده را بر روی سطح اثبات نمود.



شکل ٤ آنالیز عنصری ذرات نانو هیبرید MOF-5 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

بمنظور بررسی عوامل موثر بر حذف رنگ از پساب بکمک نانو هیبرید MOF-5 طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح توسط نرم افزار Design Expert 10 انجام و ۱۶ آزمایش ارائه شده در جدول ۱ برای بررسی اثرات ۴ پارامتر غلظت رنگ، pH، مقدار نانو هیبرید MOF-5 و زمان انجام گرفت. جذب به عنوان پاسخ برای میزان موثر بودن فرآیند رنگ بری (یا جذب رنگ) انتخاب و در جدول ۱ گزارش شد.

جدول ۱ طراحی آزمایش نرم افزار

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Response 1
Run	A:Dye Con.	B:pH	C:Amount of hybrid MOF	D:time	Adsorption
	ppm		gr/50 ml	min	
1	5	2	0.02	10	0.185
2	5	5.5	0.08	30	0.0395
3	5	7	0.15	60	0.1338
4	5	11	0.2	360	0.0103
5	20	2	0.08	60	1.0062
6	20	5.5	0.02	360	-0.2138
7	20	7	0.2	10	0.1671
8	20	11	0.15	30	0.2633
9	50	2	0.15	360	0.7531
10	50	5.5	0.2	60	0.0701
11	50	7	0.02	30	0.6522
12	50	11	0.08	10	0.5232
13	100	2	0.2	30	0.1811
14	100	5.5	0.15	10	0.0907
15	100	7	0.18	360	0.0892
16	100	11	0.02	60	1.5919

بر طبق داده های آزمایش ها، مدل "Quadratic " با به ترتیب "R-Squared" و "p-value" بسیار مناسب ۰.۹۹۸۴ و ۰.۰۳۹۷ توسط نرم افزار برای بررسی اثرات پیشنهاد گردید. نتایج نشان داد که اثر غلظت رنگ مثبت می باشد، یعنی با افزایش غلظت رنگ، جذب نیز افزایش میابد و میزان حذف رنگ توسط نانو ذره هیبرید MOF کاهش می یابد. همچنین اثر pH و مقدارنانو هیبرید MOF منفی می باشد که بیانگر اثر مثبت افزایش این دو پارامتر بر حذف رنگ از محلول است. بر اساس نتایج نرم افزار اثر مقدار نانو هیبرید MOF بیشتر از اثر مقدار pH بروی حذف رنگ می باشد.

افزایش میزان رنگ، باعث افزایش جذب می‌گردد و رنگ کمتر از محلول توسط نانو ذره هیبرید MOF حذف میشود. بنظر میرسد با افزایش میزان رنگ مکان های که نانو ذره بعنوان جاذب رنگ را حذف می کند در غلظت اشباع شده و ظرفیت افزیش جذب رنگ بیشتر را نداشته و موقعیت های جذب توسط ملکول های رنگ اشغال شده است، از طرفی pH مقدار بهینه ای دارد که در حدود pH خنثی قرار دارد. افزایش مقدار نانو هیبریدMOF باعث کاهش جذب و افزایش حذف رنگ از محلول میشود که نشان دهنده اثر مثبت آن درافزایش رنگ زدایی و حذف رنگ از محلول است زیرا با افزایش مقدار نانو ذره هیبری MOF مکان های بیشتر در دسترس قرار میگیرد که میتواند ملکول های رنگ را جذب نمایید و از محلول خارج کند. اثردراز مدت زمان تقریبا ناچیز است که احتمالا به دلیل انجام شدن فرآیند قبل از ۱۰ دقیقه است. اینطور بنظر میرسد نانو ذره هیبرید MOF بعلت داشتن سطح بسیار بالای که در محلول در اختیار میگذارد در همان زمان های اولیه رنگ را بخود جذب و اشباع میشود و موقعیت های جذب توسط رنگ اشغال میشود .

نتیجه‌گیری

موضوع این پژوهش ساخت یک ساختار فلزی-آلی با خواص مغناطیسی و بررسی کارایی آن در جداسازی رنگ متیل اورانژ از آب بود. ابتدا هسته مغناطیسی با استفاده از روش هم رسوبی تولید شد. سپس به منظور پایداری بیشتر به مدت طولانی در برابر انباشته شدن و اکسیداسیون سطح این نانو ذرات تحت یک لایه پوشش سیلیکایی قرار گرفت. در مرحله بعد اصلاح سطح هسته مغناطیسی با استفاده از ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان انجام شد. پس از آن طی یک مرحله نانو هیبرید MOF-5 مغناطیسی شده با روش سولوترمال تهیه شد و از آن به عنوان جاذب رنگ متیل اورانژ استفاده شد. پس از تهیه نانو هیبرید MOF-5 به منظور جذب مناسب رنگ مورد آزمایش پارامتر های زمان، مقدار جاذب، pH و غلظت اولیه رنگ در محلول مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاکی از این بود که افزایش میزان رنگ، باعث افزایش جذب می‌گردد و رنگ کمتر از محلول توسط نانو ذره هیبرید MOF حذف میشود. بنظر میرسد با افزایش میزان رنگ مکان های که نانو ذره بعنوان جاذب رنگ را حذف می کند در غلظت اشباع شده و ظرفیت افزایش جذب رنگ بیشتر را نداشته و موقعیت های جذب توسط مولکول های رنگ اشغال شده است. pH مقدار بهینه ای در حدود pH خنثی قرار دارد. افزایش مقدار نانو

هیبریدMOF باعث کاهش جذب و افزایش حذف رنگ از محلول میشود که نشان دهنده اثر مثبت آن درافزایش رنگ زدایی و حذف رنگ از محلول است زیرا با افزایش مقدار نانو ذره هیبری MOF مکان های بیشتر در دسترس قرار میگیرد که میتواند ملکول های رنگ را از محلول خارج کند. اثردراز مدت زمان تقریبا ناچیز است که احتمالا به دلیل انجام شدن فرآیند قبل از ۱۰ دقیقه است.

منابع

1. Vörösmarty, C.J.; Green, P.; Salisbury, J.; Lammers R.B., Global water resources: vulnerability from climate change and population growth, Science, **2000**, 289:284-288.
2. Pourfadakari, S., Common methods for the removal of synthetic dyes from industrial wastewater, National Conference on Environmental Research, Hamadan, Shahid Mofattah University, November 2013.
3. Gangu, K.K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S.B., A review on contemporary Metal–Organic Framework materials, Inorganica. Chim. Acta. **2016,** 446: 61-74.
4 Hu, Y.; Huang Z.; Liao J.; Li G., Chemical bonding approach for fabrication of hybrid magnetic metal–organic framework-5: high efficient adsorbents for magnetic enrichment of trace analytes, Anal. Chim., **2013,** 85: 6885-6893.

Removal of the Methyl Orange dye using Nano modified Hybrid MOF-5 from water

Nahal Shayghan*, Alireza Abbassi, Alireza Shakeri

School of Chemistry, College of science, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract:

In this research, a nano adsorbent composed of Fe_3O_4 magnetic particles on the MOF-5 surface was prepared to remove the anionic methyl orange from aqueous solution. X-ray diffraction (XRD), FE-SEM electron microscopy and Zeta Potential Determination were used to describe the adsorbent structure. Time parameters, adsorbent amount, pH and initial concentration of dye in the solution were optimized by experimental design method. For this purpose, sixteen experiments were designed with the surface response method using the Taguchi design. Four concentrations of dye, time, pH and absorbance were selected at four levels. After testing in a volume of 50 ml for a solution of dye containing methyl orange, the absorbance and percentage of dye removal was determined by adsorbent. According to the results, four parameters influenced the process. The optimum amount of adsorbent was 0.08 g in 50 ml, pH =5.5, the dye concentration was 5 mg / l and the optimum time was 30 minutes. The highest dye removal was 96%.

Keywords: Methyl Orange, MOF, Level Response Method, Nano Absorber

*Corresponding author: nahalshayegan@gmail.com

نانو کامپوزیت مغناطیسی $ZrO_2–Al_2O_3–Fe_3O_4$ به عنوان جاذبی کارا در گوگردزدایی جذب سطحی از نمونه سوخت

محبوبه شیرانی *، علی اکبری

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه جیرفت، جیرفت،ایران

چکیده

در این مطالعه نانو کامپوزیت مغناطیسی $ZrO_2–Al_2O_3–Fe3O_4$ برای گوگردزدایی جذب سطحی نمونه سوخت مورد استفاده قرار گرفت. تکنیک هایSEM، TEM، XRD، VSM، و FT-IR برای مشخصه یابی نانوکامپوزیت سنتز شده استفاده شدند. دی بنزوتیوفن به عنوان ترکیب تیوفنی در نرمال هگزان به عنوان نمونه سوخت انتخاب شدند. پارامترهای موثر شامل میزان جاذب، دما، و زمان مورد بررسی قرار گرفتند و در شرایط بهینه میزان جاذب ۵۰ میلی گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، و زمان ۱۰ دقیقه درصد گوگردزدایی ۹۰/۳ ± ۱/۱ بدست آمد که پتانسیل بالای جاذب سنتز شده می باشد. ی ایزترم های جذب سطحی، نتایج بدست آمده با ایزوترم لانگوئر به خوبی تطابق داشتند و ماکزیمم ظرفیت جاذب ۲/۹۵۷ میلی گرم بر گرم بدست آمد.

مقدمه

نفت خام به طور طبیعی گوگرد زیادی دارد که این امر در مورد نفت ایران بیشتر صدق می کند. نفت خام پس از استحصال از چاهها و ارسال به خط لوله و پالایشگاه، پس از آب گیری به ستون تقطیر می رود و نفت خام بر حسب نقطه جوش تفکیک می شود. محصولات تقطیر شامل مقداری گاز، نفتا یا بنزین، نفت سفید، گازوئیل اتمسفریک، گازوئیل خلاء، نفت کوره و ته مانده ها است که گوگرد در این محصولات پخش می شود.وی ادامه داد: گوگرد در نفت خام حدود ۲۰۰ نوع ترکیب دارد و این گوگردها به چند دسته تقسیم می شوند مثل مرکاپتان ها (تیول ها)، سولفیدها، دی سولفیدها و تیوفن ها و مشتقات آن. گوگرد در بنزین و گازوئیل هنگام احتراق در موتور خودروها مثل بنزین و گازوئیل می سوزد به ۲) SOدی اکسید گوگرد) که یکی از آلاینده های مهم هوا است تبدیل می شود که امروزه بسیار مسأله ساز است و عوارض زیادی همچون خارش گلو و سوزش چشم و خواص اسیدی برای موجودات زنده دارد که این روزها عوارض آن را در قالب آلودگی هوا شاهد هستیم. این SO_2 می تواند با آب باران هم ترکیب شود و باران اسیدی

* نویسنده مسئول: Email address: shirani.mahboubeh@gmail.com

ایجاد کند که درختان و خاک و آب را هم آلوده می کند. علایی افزود: مطابق با الزامات بین المللی مثل استانداردهای اروپایی یورو ۴ و یورو ۵، میزان گوگرد در محصولات نفتی مشخص شده که باید رعایت شود و به عنوان مثال طبق استاندارد یورو ۴ حداکثر میزان گوگرد در گازوئیل ۵۰ppm باید باشد یعنی از هریک میلیون قسمت گازوئیل، فقط ۵۰ قسمت می تواند ترکیبات گوگردی باشد که این میزان طبق استاندارد یورو ۵ به ۱۰ppm کاهش پیدا کرده است. وی با اشاره به اینکه امروز دنیا به سمت کاهش میزان آلاینده ها می رود گفت: اما متأسفانه در کشور ما گازوئیل تا ۱ppm هم گوگرد دارد یعنی ۱۰۰۰ برابر استاندارد روز اروپا. پس به دو دلیل لازم است گوگرد را در سوخت کاهش دهیم؛ یکی به دلیل زیانهای آن به محیط زیست و دیگر به دلیل الزام استانداردهای بین المللی. علایی، ترکیبات گوگردی را از ترکیبات خورنده توصیف کرد که به تجهیزات پالایشگاهی و ... آسیب می زند و باید کاهش یابد. الزام بین المللی این است که میزان SH_2 در نفت خام تا سال ۲۰۱۲ باید به زیر ۱۵ppm کاهش یابد که در کشور ما هم تولیدکنندگان نفت خام موظف به رعایت این الزام شده و این امر در دستور کار آنان قرار گرفته است. یکی از بزرگترین مشکلات صنعت از جمله بخش ریلی، آلودگی ایجاد شده ناشی از احتراق گازوئیل است. علت اصلی این آلودگی وجود گوگرد در سوخت است. وجود گوگرد در سوخت از یک سو سبب تولید گازهای خورنده‌ای نظیر دی اکسید گوگرد شده و از سوی دیگر با آزاد سازی این گازها در هوا باعث بارش باران های اسیدی می‌شود. همچنین این ماده سبب جمع شدن مواد ناخواسته در سیستم‌های احتراق و تزریق سوخت می‌گردد. به دلایل فوق الذکر گوگرد یک عنصر مزاحم در نفت خام، سوخت‌ها و سایر مشتقات نفت شناخته می‌شود. لذا حذف یا کاهش میزان گوگرد در سوخت لوکوموتیو یکی از چالش های پیش روی این صنعت است. تا کنون روش‌ها و فناوری‌های مختلفی برای کاهش یا حذف گوگرد از سوخت وسایل نقلیه بکار گرفته شده است. در سال های اخیر قوانین سخت گیرانه ای برای کاهش مقدار گوگرد در سوخت ها به لحاظ جنبه های زیست محیطی به تصویب رسیده است. روشهای گوگردزدایی مختلفی از جمله گوگردزدایی هیدروژنی [۱]، گوگردزدایی استخراجی [۲]، گوگردزدایی اکسایشی [۳]، وگوگردزدایی جذب سطحی [۴] جذب انتخابی ترکیبات گوگرددار یکی از روش های پرکاربرد است. مهم ترین مزایای این روش انجام پذیر بودن واکنش گوگردزدایی در دما و فشار محیط است که باعث کاهش هزینه های عملیات پالایش می شود. در سال‌های اخیر استفاده از فناوری‌های نوین از جمله فناوری نانو در بخش‌های مختلف صنعت رو به رشد بوده است. در صنعت حمل و نقل ریلی نیز می‌توان در بخش‌های مختلف از مواد مبتنی بر فناوری نانو استفاده نمود. نانومواد به دلیل خواص ویژه و منحصر بفردی که دارند می‌توانند کارآیی مناسبی در حذف گوگرد از سوخت داشته باشند [۴]. در این مطالعه جذب سطحی دی بنزوتیوفن با نانو کامپوزیت $ZrO_2–Al_2O_3–Fe3O4$ مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاها

آلومینا و اکسید زیرکونیم برای ساخت جاذب و برای مغناطیسی کردن آن از کلرید آهن (III) شش آبه، کلرید آهن (II) چهار آبه، آمونیاک، و اسید کلریدریک استفاده شدند.

فرایند استخراجی

ابتدا نانو کامپوزیت مغناطیسی ZrO2–Al2O3–Fe3O4 طبق روش پیشنهادی تهیه شد [۵]. به طور خلاصه این نانو جاذب از طریق فرایند همرسوبی دو ترکیب $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ و $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ را به نسبت مولی ۱۶:۱۶ در دمای محیط بدست آمد. سپس به ۱۰ میلی لیتر محلول نمونه سوخت دی بنزوتیوفن در نرمال هگزان با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم ۵۰ میلی گرم نانو کامپوزیت مغناطیسی $ZrO_2–Al_2O_3–Fe_3O_4$ اضافه شد و به مدت ۸ دقیقه در دمای محیط در التراسونیک قرار گرفت. سپس با یک آهنربای معمولی جاذب ته نشین شد و فاز رویی به

دستگاه طیف سنج جرمی تزریق شد. در نهایت درصد گوگردزدایی از رابطه زیر محاسبه شد:

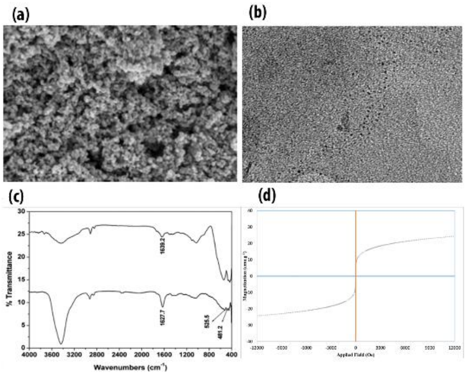
$$\text{درصد گوگردزدایی} = (C_i-C_e)/C_i \times 100$$

نتایج و بحث

در فرایند پیشنهادی به روش تک عاملی پارامترها بهینه شدند و اثر هریک از عوامل شامل میزان جاذب، دما، زمان، و غلظت اولیه دی بنزوتیوفن بر درصد گوگردزدایی مورد بررسی قرار گرفتند.

مشخصه یابی نانو کامپوزیت $ZrO_2–Al_2O_3–Fe3O_4$

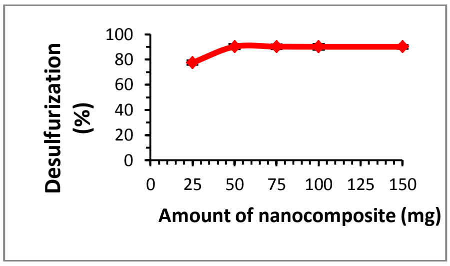
برای شناسایی نانوکامپوزیت تهیه شده تکنیکهای SEM,TEM,FT-IR,VSM مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱-مشخصه یابی نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده

اثر میزان جاذب

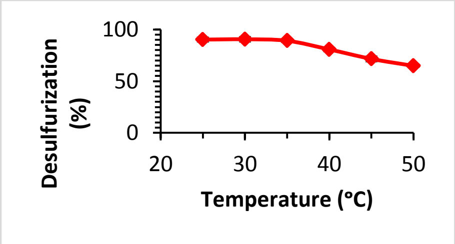
میزان جاذب یکی از پارامترهای مهم بر فرایند است زیرا میزان جاذب با تعداد سایتهای فعال موجود برای اشغال توسط ملکولهای آنالیت ارتباط مستقیم دارد. هرچه تعداد سایتهای فعال بیشتری موجود باشد ملکولهای بیشتری از آنالیت میتوانند جذب سطحی جاذب شوند. بنابراین میزان جاذب در گستره ۱۵۰-۲۵ میلیگرم مورد بررسی قرار گرفت. از ۲۵ تا ۵۰ میلی گرم درصد گوگردزدایی افزایش و سپس ثابت ماند بنابراین میزان بهینه ۵۰ میلیگرم انتخاب شد. (شکل (۲))



شکل ۲- اثر میزان نانوکامپوزیت مغناطیسی بر درصد گوگردزدایی

اثر دما

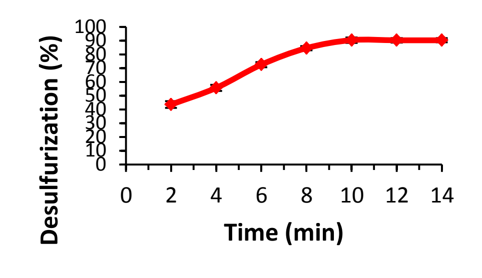
جذب سطحی می‌تواند فیزیکی و یا شیمیایی باشد. در جذب سطحی فیزیکی، نیروهای جاذبه بین سطح و گونه از نوع نیروهای ضعیف واندروالسی بوده که بسیار ضعیف و شکننده می‌باشند. بنابراین با افزایش دما میزان جذب سطحی کاهش می-یابد. با توجه به این که در فرایند پیشنهادی با افزایش دما درصد گوگردزدایی کاهش یافته، می‌توان این گونه نتیجه گرفت که جذب دی بنزوتیوفن نیز در سطح جاذب از نوع جذب سطحی فیزیکی می‌باشد. به طور کلی فرایند جذب سطحی می‌تواند گرماده یا گرماگیر باشد. اگر با افزایش دما میزان جذب افزایش یابد فرایند جذب سطحی گرماگیر می‌باشد. در این راستا دمای فرایند در گستره ۵۰-۲۵ درجه سانتیگراد بررسی شد. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است از دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتیگراد درصد گوگردزدایی ماکزیمم بوده و سپس کاهش یافت. که نشان میدهد فرایند پیشنهادی گرماده می باشد.



شکل ۳- اثر دما بر درصد گوگردزدایی

اثر زمان

یکی از ویژگی های فرایندهای استخراجی این است که بین آنالیت و جاذب تعادل برقرار شود. بنابراین زمان بسیار مهم می باشد. زمان در گستره ۱۴-۲ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و زمان بهینه ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.(شکل ۴)



شکل ٤- اثر زمان بر درصد گوگردزدایی

بازیابی جاذب

یکی از ویژگی های یک جاذب امکان بازیابی آن برای مصرف مجدد می باشد. جاذب آلوده به مدت ۳ دقیقه با نرمال هگزان در التراسونیک قرار گرفت. دی بنزوتیوفن از سطح جاذب شسته شده و جاذب پاکسازی میشود و میتوان ان را مجدد استفاده کرد.

مطالعات ایزترم جذب سطحی

ظرفیت جذب یک جاذب می تواند توسط همدمای جذب تعادلی آن توصیف شود که به وسیله ثابت های معین که مقادیرشان بیان کننده خصوصیات سطحی جاذب و تمایل جاذب نسبت به جذب شونده است مشخص می‌شود. از معمول-ترین همدماهای جذب سطحی به کار رفته، همدماهای لانگموئیر و فرندلیچ هستند. همدمای لانگموئیر چنین فرض می-کند که تعداد محدودی سایت‌های اتصال با انرژی‌های جذب و تمایل مشابه به منظور جذب یک لایه مولکولی به طور یکنواخت روی سطح جاذب توزیع شده‌اند و هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شده وجود ندارد. همدمای فرندلیچ نیز یک معادله تجربی براساس توزیع نمایی سایت‌های جذبی و انرژی‌هایشان است که با جذب سطحی فیزیکوشیمیایی روی سطوح ناهمگن مرتبط می¬باشد. ایزوترم‌های جذب سطحی لانگموئیر و فرندلیچ برای جذب سطحی دی‌بنزوتیوفن بر روی سطح نانوکامپوزیت مغناطیسی زیرکونیوم مورد بررسی قرار گرفت. هماطور که نتایج در جدول ۱ نشان میدهند فرایند از جذب سطحی لانگموئر پیروی میکند. ظرفیت جاذب میلی گرم بر گرم در شرایط بهینه بدست آمد.

جدول (۱) نتایج به دست آمده از ایزوترم لانگموئیر و فرندلیچ در فرایند گوگردزدایی جذب سطحی

ترکیب	ایزوترم لانگموئیر				ایزوترم فرندلیچ			
	Q_{max} (mg g^{-1})	B	R^2	R_L	K_f	1/n	n	R^2
DBT	/۹۵۷	۹۰۳۵	۹۶۶۴	/۰۰۲	/۰۲۴	۴۰۳۹	/۴۷۵	۹۹۲۰
	۲	۰/	۰/	۰	۱	۰/	۲	۰/

نتیجه‌گیری

نانو کامپوزیت مغناطیسی $ZrO_2–Al_2O_3–Fe_3O_4$ برای گوگردزدایی جذب سطحی نمونه سوخت معرفی گردید. در شرایط بهینه میزان درصد گوگردزدایی ۱/۱ ± ۹۰/۳ بدست آمد که پتانسیل بالای جاذب سنتز شده می باشد. مدت زمان کوتاه،مصرف کم جاذب، انجام فرایند در دمای محیط از مزایای روش پیشنهادی می باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه جیرفت کمال تشکر و قدردانی را دارد.

منابع

[1] Méndez, F.J.; Franco-López, O.E.; Bokhimi, X.; Solís-Casados, D.A.; Escobar-Alarcón, L.; Klimova, T.E., Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41, Appl. Catal. B: Environ., **2017**, 219: 479-491.
[2] Moghadam, F.R. S.; Azizian, M.; Bayat, M.; Kianpour, E.; Zolfigol, M.A., Extractive desulfurization of liquid fuel by using a green, neutral and task specific phosphonium ionic liquid with glyceryl moiety: A joint experimental and computational study, Fuel, **2017, 208:** 214-222.
[3] Jiang, W.; Zheng, D.; Xun, S.; Qin, Y.; Lu, Q., Polyoxometalate-based ionic liquid supported on graphite carbon induced solvent-free ultra-deep oxidative desulfurization of model fuels, Fuel, **2017**, 190: 1-9.
[4] Danmaliki, G.I.; Saleh, T.A., Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon, Chem. Eng. J., **2017**, 307: 914-927.
[5] Wang, A.; Liu, X.; Su, Z.; Jing, H., New magnetic nanocomposites of ZrO 2–Al 2 O 3–Fe 3 O 4 as green solid acid catalysts in organic reactions, Catal. Sci.Technol., **2014**, 4: 71-80.

ZrO_2–Al_2O_3–Fe_3O_4 magnetic nanocomposite as an efficient sorbent in adsorption desulfurization of model fuel

Mahboube Shirani * , **Ali Akbari**

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, P. O. Box 7867161167, Iran*

Abstract:

In this study, ZrO_2–Al_2O_3–Fe_3O_4 magnetic nanocomposite was used for adsorption desulfurization of model fuel. SEM, TEM, XRD, VSM, AND FT-IR techniques were used for characterization of the synthetized nanocomposite. The solution of dibenzotiophene as model thiophenic compound in n-hexane was selected as the model fuel. The influential parameters were considered and under optimum conditions of 50 mg, 25 °C, and 10 min, for the amount of sorbent, temperature, and time, respectively, the desulfurization (%) of 90.3 ± 1.1 were obtained which showed high potential of the synthetized sorbent. The isotherm studies confirmed acceptable corresponding the adsorption process to Langmuir isotherm and maximum adsorption capacity of 2.957 mg g^{-1} was achieved.

Keywords: Adsorption desulfurization, ZrO_2–Al_2O_3–Fe_3O_4 magnetic nanocomposite

*Corresponding author: E-mail: shirani.mahboubeh@gmail.com

پیش میکرواستخراج مایع–مایع پخشی براساس جامدسازی قطره آلی شناور جفت شده با جذب اتمی الکتروترمال برای پیش تغلیظ و اندازه گیری آرسنیک در عسل

محبوبه شیرانی *

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه جیرفت، جیرفت

چکیده

در مطالعه حاضر، متد سریع و حساس میکرواستخراج مایع-مایع پخشی براساس جامدسازی قطره آلی شناور جفت شده با جذب اتمی الکتروترمال برای پیش تغلیظ/جداسازی و اندازه گیری آرسنیک توسعه یافت. پارامترهای موثر بر فرایند میکرواستخراج مایع-مایع پخشی براساس جامدسازی قطره آلی شناورشامل pH،نوع و حجم حلال پخشی، نوع و حجم حلال استخراجی مورد بررسی قرار گرفتند. حد تشخیص۳ نانوگرم بر لیتر، رنج خطی ۱۰۰-۱۰ نانوگرم بر لیتر، و انحراف استاندارد نسبی ۲/۸٪ بدست آمد. کاربرد روش پیشنهادی در نمونه های عسل بررسی شد که نتایج قابل قبولی نشان داد.

واژه های کلیدی: *میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، جامدسازی قطره آلی شناور، آرسنیک، جذب اتمی الکتروترمال، عسل*

مقدمه

یکی از نگرانی هایی که در سال های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است، مسئله آلودگی و مسمومیت انسان با قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین می باشد. فلزات سنگین عمدتا ترکیباتی سمّی هستند که بدن به سختی قادر است تنها مقدار کمی از آن ها را دفع کند و تجمع مقادیر بیشتر آن عوارض خطرناکی را به دنبال دارد. فلزات سنگین از طرق مختلف مانند مصرف مواد غذائی، تنفس هوای آلوده و تماس با آب و خاک آلوده وارد بدن انسان می شوند. در حالت کلی علائم و نشانه های فردی که در معرض فلزات سنگین قرار می گیرد بستگی به نوع فلز سنگین، نوع و میزان تماس، سن فرد و وضعیت سلامت آن شخص دارد. این عنصر فلزی سنگین ، بسیار سمی می باشد که در خاک ، آب و هوا وجود دارد در جدول زیر به تعدادی از آنها اشاره شده است . استفاده از حشره کش ها ، علف کش های حاوی آرسنیک میانگین آرسنیک موجود در محیط اطراف را افزایش می دهد و منجر به ورود این ماده سمی به چرخه غذایی و از آنجا به بدن انسان می شود و

* نویسنده مسئول: shirani.mahboubeh@gmail.com

سلامت انسان را به مخاطره می اندازد . این عنصر به سه فرم فلزی ، سه ظرفیتی و پنج ظرفیتی وجود دارد . میزان سمیت هر یک از فرم های آرسنیک به سرعت دفع آن از بدن و درجه تجمع در بافت های سلولی بستگی دارد. که میزان سمیت آرسنیک به سرعت دفع آن از بدن و درجه تجمع در بافت های سلولی بستگی دارد . میزان سمیت آرسنیک آلی کمتر بوده در مقابل آرسنیک غیر آلی تمایل بیشتری به برقراری پیوند با پروتئین های حاوی گروه SH دارد و به همین جهت سمی تر است. ولی همین عنصر سمی که در بسیاری از مواقع سلامت و جان آدمی را به خطر انداخته و باعث بیماری کبدی ، سرطان پوست و ریه و ... شده در مواردی نیز به تداوم زندگی انسان مدد نموده که از جمله آنهامی توان به التیام زخم ها ، درمان طاعون ، سرطان خون حاد، مالاریا ، سیفلیس ، تریپانوزومیازیس و بیماری رماتیسمی اشاره نمود . طبق استاندارد WHO در سال ۱۹۹۳ مقدار مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی کمتر ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر می باشد.با توجه به مقادیر کم آرسنیک در بافتهای مختلف، به کارگیری یک متد پیش تغلیظ و جداسازی ضروری می باشد. روشهای تجزیه ای مختلفی از جمله جذب سطحی [۱]، میکرواستخراج فاز جامد [۲]، میکرواستخراج مایع-مایع [۳] برای جداسازی و اندازه‌گیری آرسنیک تاکنون گزارش شده‌اند. تکنیک ریزاستخراج مایع- مایع پخشی، یکی از روش‌های ریزاستخراج مایع می‌باشد که اولین بار توسط رضایی و همکارانش درسال ۲۰۰۶ معرفی شد [۴]. این تکنیک بر پایه سیستم‌های سه‌تایی حلال و مشابه استخراج مایع- مایع همگن و استخراج نقطه ابری می‌باشد . در این روش چند میکرولیتر از یک حلال آلی غیر قابل امتزاج با آب (حلال استخراج کننده) در یک حلال آلی با امتزاج‌پذیری بالا (حلال پاشنده) در هر دو فاز استخراج‌کننده و آبی، حل می‌شود و سپس توسط یک سرنگ گازبندی شده به سرعت به محلول نمونه تزریق می‌شود. محلول ابری شکلی حاصل می‌شود که این حالت ابری تشکیل شده، ناشی از ذرات بسیار ریز حلال استخراج‌کننده می‌باشد که به حالت کلوئیدی در سراسر محلول نمونه پخش شده‌اند [۵].

پس از سانتریفوژ کردن محلول ابری شکل، فاز آلی ته‌نشین شده و از فاز آبی جدا می‌شود. فاز ته‌نشین شده که حاوی آنالیت است به دستگاه‌های تجزیه‌ای تزریق می‌شود. میکرواستخراج مایع-مایع پخشی براساس جامدسازی قطره آلی یکی از تکنیک های میکرواستخراج مایع-مایع پخشی است که حلال مورد استفاده در دمای نزدیک محیط منجمد می شود. در این مطالعه از یک حلال با نقطه انجماد پایین برای جداسازی و پیش تغلیظ آرسنیک در نمونه عسل استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد و دستگاه وری

سدیم آرسنیت با درجه خلوص بالای ۹۰٪، و سدیم دی اتیل دی تیوکاربامات سه آبه از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شدند. تمام اندازه‌گیری‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی-الکتروترمال جی بی اس ساخت استرالیا انجام شد. لامپ کاتدی توخالی آرسنیک ساخت واریان به عنوان منابع تابش مورد استفاده قرار گرفت.

آماده سازی نمونه عسل

نمونه عسل در یک حمام بخار با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به منظور کاهش ویسکوزیته قرار گرفت.۵ گرم از آن در یک لوله سانتریفوژ قرار گرفت و به آن ۰/۵ میلی لیتر نیتریک اسید و ۰/۵ میلی لیتر آب اکسیژنه اضافه شدمحلول به مدت ۱۲ ساعت باقی ماند سپس درب ظرف را بسته و به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد گرم شد.سپس ۰/۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد و به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد [۶]. محلول حاصل جهت ادامه فرایند مورد استفاده قرار گرفت.

فرایند تجزیه ای

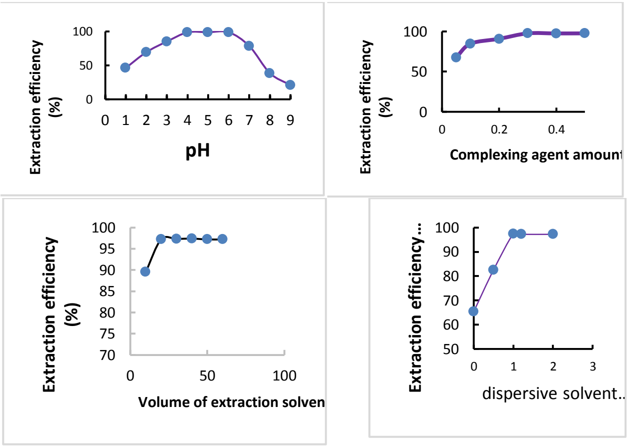
به ۱۰ میلی لیتر محلول آرسنیک ۲۰ نانوگرم بر لیتر موجود در یک لوله سانتریفوژ ۰/۱ میلی گرم سدیم دی اتیل دی تیوکاربامات به عنوان عامل کمپلکس دهنده اضافه شد و با بافر فسفات در pH ~ 6 تنظیم گردید. سپس با یک میکرو سرنگ با سرعت ۲۰ میکرولیتر ۱-آن دکانول به عنوان حلال استخراجی اضافه شد. محلول حاصل سانتریفوژ شد. و بعد از آن در یک ظرف حاوی یخ منجمد شد. حلال منجمده حاوی آنالیت با یک قاشقک جدا شد و برای انالیز به دستگاه جذب اتمی الکتروترمال تزریق شد.

نتایج و بحث

متن در این مطالعه پارامترهای موثر بر فرایند از جمله pH، میزان عامل کمپلکس دهنده، نوع و حجم حلال استخراجی و پخشی، حجم نمونه مورد بررسی قرار گرفتند.

اثر pH

در استخراج یون‌های فلزی با روش ریزاستخراج مغناطیسی دوگانه با مایع یونی از طریق اولتراسونیک باید کمپلکس هیدروفوبی تشکیل شود تا در فاز آلی استخراج شود، لذا pH نقش مهمی در تشکیل کمپلکس و استخراج یون‌های فلزی دارد. pH فرآیند استخراج یونهای کادمیم و آرسنیک با لیگاند سدیم دی اتیل دی تیوکاربامات درگستره ۹-۱ بررسی شد و مقدار بهینه ۶ بدست آمد (شکل (۱)).



شکل ۱ اثر پارامترهای مختلف بر فرایند

اثر میزان عامل کمپلکس دهنده

اثر مقدار سدیم دی اتیل دی تیوکاربامات در بازیابی گونه-ها در گستره ۰/۵- ۰/۰۵ میلی گرم بررسی شد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار لیگاند تا ۰/۲ میلی گرم، مقدار بازیابی گونه‌ها افزایش می‌یابد و سپس تا مقدار ۰/۴ میلی-گرم مقدار بازیابی ماکزیمم و ثابت می‌شود و پس از آن شیب نزولی بسیار ملایمی مشاهده می‌شود.لازم به ذکر است که غلظت خیلی زیاد لیگاند باعث کاهش استخراج می گردد.

حجم حلال استخراجی و پخشی

حلال ۱-آن دکانول به عنوان حلال استخراجی در نظر گرفته شد. حجم حلال استخراج کننده یکی از عوامل کلیدی تعیین کننده‌ی فاکتور پیش‌تغلیظ می‌باشد. با افزایش حجم حلال استخراج کننده آنالیت در حجم بزرگتری قرار گرفته و بازیابی روش ثابت می‌ماند، اما فاکتور پیش-تغلیظ و حساسیت روش در اندازه‌گیری و تعیین گونه‌ها به شدت کاهش می‌یابند . بنابراین حجم حلال استخراج کننده در محدوده‌ی ۱۰-۶۰ میکرولیتر مورد بررسی قرار گرفت. وحجم ۲۰ میکرولیتر به عنوان حجم بهینه انتخاب شد. حلال پخشی باید با آب امتزاج‌پذیر باشد و در حلال استخراج کننده محلول باشد. تا به حلال استخراج کننده در تبدیل به قطرات ریز در فاز آبی کمک کند هر چه میزان پخش شدن بیشتر باشد سطح تماس فاز آلی و حلال استخراج کننده بیشتر بوده و بازده استخراج نیز افزایش خواهد یافت. سه حلال استون، اتانول، و متانول مورد بررسی قرار گرفت و اتانول به عنوان حلال پخشی انتخاب شد. حجم حلال پخشی در ریزاستخراج مایع- مایع پخشی به طور مستقیم در تشکیل محلول ابری و راندمان استخراجی اثر میگذارد. پس از بررسی حجم متانول در محدوده‌ی ۰/۵- ۲ میلی‌لیتر، حجم بهینه‌ی ۱ میلی‌لیتر به دست آمد.

عملکرد تجزیه ای روش

حد تشخیص روش بر اساس نسبت سه برابر انحراف استاندارد شاهد بر شیب نمودار معیارگیری ($3S_b / m$ که S_b انحراف استاندارد شاهد و m ضریب زاویه نمودار معیارگیری می‌باشد) برای پیش‌تغلیظ حجم ۱۰ میلی‌لیتر از محلول به ترتیب

۰/۰۰۳ میکروگرم بر لیتر برای آرسنیک به دست آمد. برای رسم نمودار درجه‌بندی و بدست آوردن گستره خطی روش برای آرسنیک، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف تهیه و پس از استخراج در شرایط بهینه، به دستگاه جذب اتمی الکتروترمال تزریق شدند. گستره خطی ۱۰۰-۱۰ نانوگرم بر لیتر به دست آمد.

آنالیز نمونه حقیقی

کارایی روش پیشنهادی میکرواستخراج مایع-مایع پخشی براساس جامدسازی قطره آلی شناور برای جداسازی و اندازه گیری آرسنیک در نمونه عسل بررسی شدکه پتانسیل بالای روش برای به کارگیری در یک ماتریس پیچیده مانند عسل را نشان میدهد.

نتیجه‌گیری

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی براساس جامدسازی قطره آلی شناور جفت شده با جذب اتمی الکتروترمال برای پیش تغلیظ/جداسازی و اندازه گیری آرسنیک در عسل توسعه یافت. روش مذکور دارایی مزایایی از جمله: مصرف بسیار کم حلال آلی، حد تشخیص پایین ، فاکتور غنی‌سازی بالا، مدت زمان کوتاه انجام فرایند، سرعت و سادگی روش، جداسازی آسان حلال استخراج از محیط می‌باشد.

تقدیر و تشکر

نویسنده از دانشگاه جیرفت کمال تشکر و قدردانی را دارد.

منابع

[۱] Tavakkoli, N.; Habibollahi, S.; Amini Tehrani, S., Separation and preconcentration of Arsenic(III) ions from aqueous media by adsorption on MWCNTs, Arab. J. Chem., **2017**, 10: 3682-3686.

[۲]Magoda, C.; Nomngongo, P.N.; Mabuba, N., Magnetic iron–cobalt/silica nanocomposite as adsorbent in micro solid-phase extraction for preconcentration of arsenic in environmental samples, Microchem. J., **2016**, 128: 242-247.

[۳]Altunay, N.; Elik, A.; Gürkan, R.; Innovative and practical deep eutectic solvent based vortex assisted microextraction procedure for separation and preconcentration of low levels of arsenic and antimony from sample matrix prior to analysis by hydride generation-atomic absorption spectrometry, Food Chem., **2019**, 293: 378-386.

[۴]Berijani, S.; Assadi, Y.; Anbia, M.; Milani Hosseini, M.-R.; Aghaee, E., Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water, J. Chrom. A, **2006**, 1123: 1-9.

[۵]Bazregar, M.; Rajabi, M.; Yamini, Y.; Arghavani-Beydokhti, S.; Asghari, A., Centrifugeless dispersive liquid-liquid microextraction based on salting-out chromatography for determination of Sudan dyes in different species, Food Chem. **2018**, 244: 1-6.

[۶]Ioannidou, M.D.; Zachariadis, G.A.; Anthemidis, A.N.; Stratis, J.A., Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Talanta, **2005**, 65: 92-97.

Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of arsenic in honey

Mahboube Shirani*

[a] Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, P. O. Box 7867161167, Iran

Abstract:

In the present study, rapid and sensitive method dispersive liquid–liquid microextraction with solidification of floating organic drop coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry was developed for separation/preconcentration and determination of arsenic. The influential parameters of dispersive liquid–liquid microextraction with solidification of floating organic drop procedure including pH, type and volume of disperser solvent, and type and volume of extraction solvent were investigated. Detection limit of 5 ng L^{-1}, linear range of 10-100 ng L^{-1}, and relative standard deviation (RSD% (n=7)) of 2.8 % were achieved. The application of the proposed method was considered in honey samples which showed acceptable results.

Keywords: Dispersive liquid-liquid microextraction, Solidification of floating organic drop, Arsenic, Electrothermal atomic absorption spectrometry, Honey

*Corresponding author: shirani.mahboubeh@gmail.com

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

تشخیص زعفران و تارترازین به عنوان رنگ غذایی با استفاده از روش های رنگ سنجی و اسپکتروفتومتری

نازنین حسین مردی ، احمد مانی ورنوسفادرانی، نادر علیزاده مطلق*

گروه شیمی،دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس ، جلال آل احمد، پل نصر،

چکیده

رنگ های مصنوعی از جمله ترکیبات مهم در صنایع غذایی و خوراکی میباشند. تارترازین از جمله این رنگ هاست که به دلیل داشتن رنگ نارنجی متمایل به زرد، به عنوان تقلب در زعفران استفاده می شود.. در این تحقیق، روشی ساده به منظور شناسایی زعفران از تارترازین ارائه شده است. اساس کار تغییر رنگ و اسپکتروم جذبی محلول حاوی این رنگ ها در حضور کاتیون های واسطه و سنگین ، مواد اکسنده، کاهنده و تغییر pH محلول میباشد. تارترازین با برخی فلزات واسطه تشکیل کمپلکس می دهد و باعث انتقال پیک جذبی به طول موج های کوتاهتر می گردد. کروسین موجود در زعفران بر خلاف تارترازین، درحضور عناصر واسطه تغییر رنگ ویا شیفت طول موج جذبی ایجاد نمی کند.درانتهایک روش دستگاهی ساده و چشمی برای تشخیص نمونه های حاوی این دورنگ دربرخی نمونه های غذایی ارایه می گردد. نتایج این تحقیقات به کارشناسان در شناسایی و جلوگیری از تقلب کمک خواهد نمود.

واژه های کلیدی: *رنگ های طبیعی و سنتزی، زعفران، تارترازین، اسپکتروفوتومتری، رنگ غذایی، رنگ سنجی.*

مقدمه

رنگ خوراکی به رنگدانه‌ها یا موادی اطلاق می‌شوند که باعث انتقال رنگ به غذا یا نوشیدنی می‌گردند. البته رنگ‌های خوراکی در مصارف غیر خوراکی متنوعی از قبیل لوازم آرایشی، داروسازی و صنایع نیز کاربرد زیادی دارند.بیشترین کاربرد رنگ‌های خوراکی در حوزه تولید مواد غذایی می باشد [۱].از آنجایی که بسیاری از رنگهای خوراکی طبیعی برخلاف رنگهای مصنوعی حین استفاده ثبات رنگ خود را از دست می‌دهند، استفاده از رنگ‌های آلی مصنوعی روشی مقرون به صرفه برای ایجاد رنگ در یک محصول غذایی می باشد. از این رو، در محصولات تجاری تمایل زیادی به استفاده از رنگهای مصنوعی وجود دارد.باید توجه داشت که استفاده از رنگ های خوراکی مصنوعی مجاز می باید با اطلاع مصرف کننده بر روی محصولات ثبت گردد و عدم اطلاع از نظر مراجع قانونی تقلب محسوب می گردد از طرفی مقدار استفاده نیز می باید به شدت کنترل گردد. استفاده بیش از مقدار مجاز از مواد افزودنی می‌توانند باعث بروز انواع آلرژی و سایر بیماری‌ها در افراد حساس شود. به همین دلیل شناسایی و اندازه‌گیری رنگ مواد غذایی

* . نویسنده مسئول: alizaden@modares.ac.ir

یک چالش حائز اهمیت برای سازمان های کنترل غذا و دارو می باشد[۴-۲].

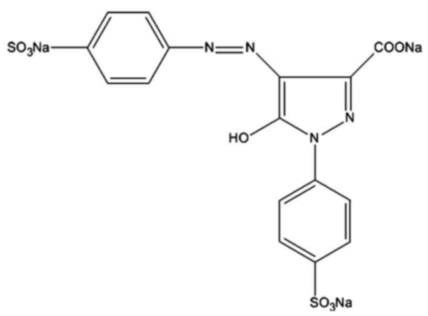
روش‌های مختلفی برای شناسایی و اندازه‌گیری رنگ‌های خوراکی در مواد غذایی وجود دارد، مانند انواع روشهای کروماتوگرافی، اسپکتروفتومتری و ولتامتری. با این حال، برخی از این روش‌ها به دلیل پیچیدگی، نداشتن حساسیت کافی و انتخاب پذیری مناسب و البته زمان بر بودن نمی توانند بعنوان روش شناسایی کنترول کیفیت قابل حمل مورد استفاده قرار گیرند. از اینرو ارایه روش های صحیح مبتنی بر سادگی، قابل حمل و حساس برای بکارگیری کارشناسان سازمان کنترل غذا و دارو از اهمیت خاصی برخوردار می باشد.

تارترازین یکی از پرکاربردترین رنگ های مصنوعی استفاده شده در صنایع غذایی، می باشد. این رنگ که در سال ۱۸۸۴ تهیه شد، معمولا در غذاها، داروها، لوازم آرایشی و منسوجات استفاده می شود.

در صنعت غذا، تارترازین در انواع نوشیدنی ها، آبمیوه ها، ژله ها، آب نبات ها، کیک ها، و سایر محصولات غذایی به عنوان رنگ مصنوعی مورد استفاده قرار می گیرد. البته پس از اثبات مضرات و بیماری‌زا بودن این رنگ، استفاده از آن در صنایع غذایی محدود شد. بنا بر گزارش کمیته تخصصی مواد غذایی و کمیته علمی اتحادیه اروپا برای مواد غذایی استاندارد، مقدار قابل قبول مصرف روزانه برای آن در حدود ۷/۷ میلی گرم در کیلوگرم وزن بدن اعلام شده است.. بسیاری از محققان عدم حضور تارترازین را ملاکی برای نظارت بر کیفیت و ایمنی محصولات غذایی تشخیص دادند[۱۰-۵].

تارترازین یک ترکیب آزو، نارنجی رنگ ، محلول در آب و با وزن مولکولی ۵۳۴.۳۶ گرم بر مول می باشد. فرمول مولکولی آن $C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$ می باشد. ساختار شیمیایی تارترازین در شکل(۱) نشان داده شده است.

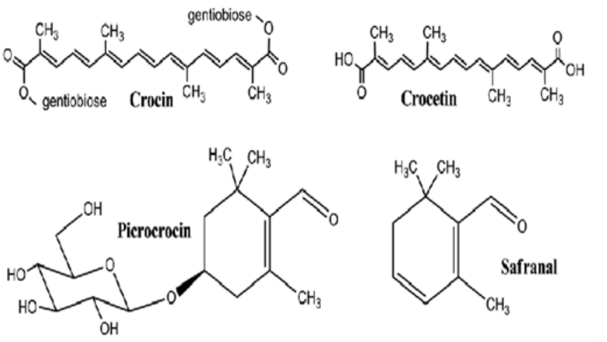
تارترازین به عنوان مواد افزودنی در اتحادیه اروپا (EC) با شماره E۱۰۲ شناخته شده است. حلالیت تارترازین در آب ۲۰ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد می باشد و محلول آبی آن در طول موج ۴۲۵ نانومتر جذب دارد[۱۱].



شکل ۱- ساختار شیمیایی تارترازین

زعفران گیاهی است از تیره زنبقیان که خواص زیادی از قبیل دارویی و رنگ غذایی دارد. ایران بزرگ ترین تولیدکننده زعفران در دنیا می‌باشد. کروسین و سافرانال از جمله مهم ترین ترکیبات تشکیل دهنده زعفران هستند. زعفران به عنوان طعم دهنده غذا و رنگ برای پارچه به مقدار زیاد استفاده می‌شود. زعفران به جهت طعم، بو و رنگ زرد خاصی که دارد به وفور در غذاها، صنایع شیرینی‌سازی و صنایع دیگر به مصرف می‌رسد.

ترکیبات اختصاصی زعفران شامل ترکیبات رنگی(کروسین های سیس و ترانس)،ترکیبات عامل عطر و بو(سافرانال) و ترکیبات تشکیل دهنده طعم(پیکروکروسین) میباشند. ساختار شیمیایی چهار ترکیب مهم در زعفران در شکل (۲) نشان داده شده اند.



شکل ۲- ساختار شیمیایی چهار ترکیب مهم در زعفران

به دلیل گران قیمت بودن زعفران، تقلب در آن بسیار رایج می باشد. مهم‌ترین تقلبی که به عنوان زعفران صورت می‌گیرد گل رنگ و تارترازین می‌باشد که رنگ زرد شبیه به زعفران دارند. با وجود تلاش برای کنترل کیفیت و استاندارد سازی، تقلب زعفران پیشینه گسترده ای از گذشته تا زمان حال ادامه دارد. به همین جهت بر آن شدیم تا به کمک روش های ساده و سریع راهی برای شناسایی رنگ زعفران طبیعی از تارترازین پیدا کنیم. در این تحقیق با بررسی و مقایسه ی مقدار کروسین در نمونه زعفران طبیعی و تارترازین با استفاده از روش اسپکتروفتومتری و رنگ سنجی چشمی به منظور تشخیص زعفران از رنگ مصنوعی مشابه ارائه شده است [۱۲].

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه ها

نمک های نیکل کلرید(NiCl2)، مس کلرید (CuCl2)، کادمیم نیترات (Cd(NO3))، کلسیم کلرید(CaCl2) و پرمنگنات پتاسیم (KMnO4) از شرکت مرک، آب اکسیژنه (H2O2) از شرکت دکتر مجللی ، تارترازین از شرکت سیگما آلدریچ و زعفران به طور مستقیم از یکی از مزارع اطراف شهر مشهد تهیه شد. تمام مواد شیمیایی دارای خلوص تجزیه ای بودند. همه محلول ها با آب بدون یون تهیه شدند. برای انجام تست ها از دستگاه اسپکتروفتومتری UV s -2100 در استفاده شد.

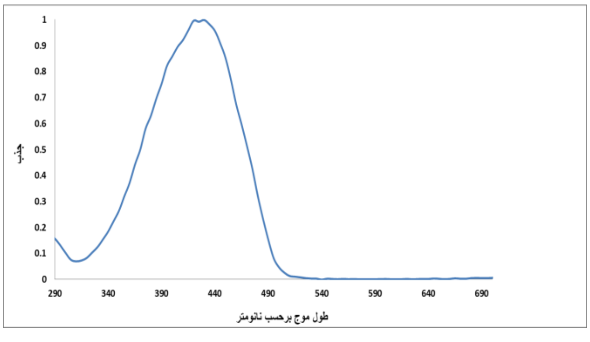
روش کار

در اولین مرحله با توجه ساختار شیمیایی رنگ های مورد نظر اثر کاتیونهای کمپلکس دهنده را آزمایش کردیم. بعد از ثبت طیف های جذبی رنگ ها در حضور و عدم حضور کاتیونهای مختلف واسطه و سنگین اعم از نیکل،مس،سرب ،کلسیم و کادمیم به روش نسبت مولی موثرترین کاتیون که بر طیف های جذبی شیفت قابل توجه ای ایجاد می کرد را مشخص نمودیم. همچنین اثر pH محلول، نوع حلال و اثر عوامل اکسنده وکاهنده بر رفتار طیفی رنگ ها مطالعه گردید. شرایط محلولها بصورت زیر می باشد:

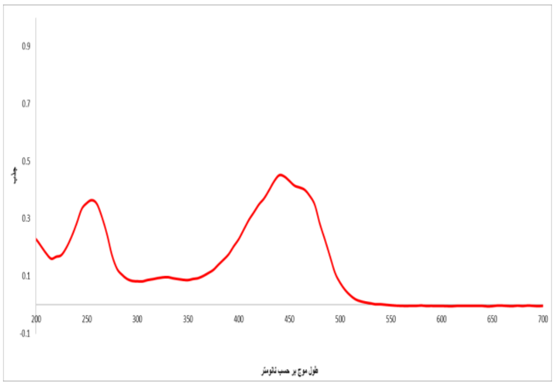
نمونه های زعفران توسط هاون چینی آسیاب شده و پس از توزین مقدار حدود ۵ میلی گرم زعفران پودر شده به بشر۵۰ میلی لیتر انتقال داده و با افزودن مقدار کمی آب مقطر محلول زعفران، تولید شد و سپس بشر حاوی محلول زعفران به مدت پنج دقیقه در دمای ۳۰درجه سانتی گراد روی هم زن مغناطیسی قرار داده شد. پس از صاف کردن محتوای بشر، محلول زیر صافی در بالن ۵۰ میلی لیتر با آب مقطر به حجم رساننده و محلول زعفران برای اندازه گیری طیف جذبی با دستگاه اسپکتروفتومتر آماده شد. محلول آبی تارترازین نیز با غلظت ۵×۱۰^{-۵} مولارتهیه شد.

نتایج و بحث

در شکل زیر نمودارهای طیف جذبی محلول آبی تارترازین و زعفران آورده شده است.



شکل۳ - طیف ثبت شده در ناحیه فرابنفش - مرئی بین ۲۹۰ تا ۷۰۰ نانومتر از محلول آبی تارترازین با غلظت 5×10^{-5} مولار



شکل٤– طیف ثبت شده در ناحیه فرابنفش – مرئی بین ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر از محلول آبی زعفران

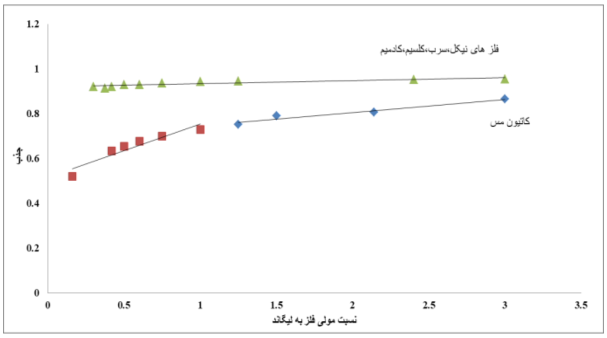
همانطور که از شکل بالا مشحص است:

-جذب در حدود ۳۳۰نانومتر(مربوط به سافرانال–عطر زعفران)

- جذب در حدود ۲۵۰نانومتر(مربوط به پیکروکروسین–طعم زعفران)

- جذب در حدود ۴۴۰ نانومتر(مربوط به کروسین–رنگ زعفران)

با افزودن کاتیون های کلسیم، نیکل،کادمیم و سرب به محلول آبی تارترازین با نسبت های مولی مختلف تغیرات جذب حاصل نمی شود، در حالیکه با اضافه نمودن کاتیون مس تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی نشان دهنده استوکیومتری ۱:۱ برای کمپلکس مس–تارترازین بدست می آید.



شکل ٥– تغیرات جذب در طول موج ٤٢٥ نانو متر برحسب نسب مولی کاتیون های مختلف در آب

شایان ذکر است که تکرار آزمایش برای کاتیونهای مختلف با زعفران در شرایط یکسان هیچ تغییری در اسپکتروم حاصل نمی شود(شکل نشان داده نشده).

در ادامه به منظور تشخیص تارترازین و زعفران، اثر پارامترهای مختلف نظیر واکنش های اکسیداسیون(پرمنگنات و آب اکشیژنه)، احیا، بررسی تغییرات pH محلول و همچنین تاثیرات نوع حلال بر رفتار جذبی و تغییر رنگ نمونه ها بررسی شد.

در انتها روش های ذکر شده برای بررسی رنگ استفاده شده در چند نمونه غذایی بکار گرفته شد که حاکی از تقلبی بودن برخی ازآنها بود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر عوامل ختلف بر رفتار طیف های جذبی نشان داد که تشکیل کمپلکس و اکسایش نمونه های مورد می تواند در طراحی حسگر های رنگ سنجی بعنوان عناصر تشخیص آرایه بصورت همزمان مورد استفاده قرارگیرد. همچنین با توجه به سادگی روش نتایج این تحقیقات می تواند در تصمیم گیری کارشناسان سازمان غذا و دارو برای شناسایی و جلوگیری از تقلب کمک نماید.

تقدیر و تشکر

این پژوهش توسط معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس پشتیبانی گردیده که نهایت تشکر و قدر دانی را داریم .همچنین از دانشکده فناوری های بین رشته ای که پیشنهاد انجام پژوهش را داده اند کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] X. Pan, P. Qin, R. Liu, J. Wang, Characterizing the interaction between tartrazine and two serum albumins by a hybrid spectroscopic approach, Journal of agricultural and food chemistry 59(12) (2011) .6656-6650.

[2] P. Amchova, H. Kotolova, J. Ruda-Kucerova, Health safety issues of synthetic food colorants, Regulatory Toxicology and Pharmacology 73(3) (2015).922-914

[3] M. Machinski Jr, Estimates of maximum limits of food colours use in Brazil through the Danish Budget method and the Bar and Würtzen- modified method, Food Additives & Contaminants 15(4) (1998) .486-48.

[4] T. Coultate, R.S. Blackburn, Food colorants: their past, present and future, Coloration Technology .(2018)

[5] J.N. Barrows, A.L. Lipman, C.J. Bailey, Color additives: FDA's regulatory process and historical perspectives, Food Safety Magazine 1.(2003)

[6] T. Coultate, R.S. Blackburn, Food colorants: their past, present and future, Coloration Technology .(2018)

[7]T. Tanaka, Reproductive and neurobehavioral toxicity study of tartrazine administered to mice in the diet, Food and Chemical Toxicology 44(2) (2006) -۱۷۹ .۱۸۷

[8] O. Demirkol, X. Zhang, N. Ercal, Oxidative effects of Tartrazine (CAS No. 0-21-1934) and New Coccin (CAS No. 7-82-2611) azo dyes on CHO cells, Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 7(3) (2012) .236-229

[9]E.P.o.F. Additives, N.S.A.t. Food ,Scientific Opinion on the re- evaluation Tartrazine (E102), EFSA Journal 7(11) (2009). 1331

[10] F.I. de Andrade, M.I.F. Guedes, Í.G.P. Vieira, F.N.P. Mendes, P.A.S. Rodrigues, C.S.C. Maia, M.M.M. Ávila, L. de Matos Ribeiro, Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC, Food chemistry 157 (2014) .198-193

[11] L.M. Popplewell, M.A. Porzio, Fat-coated encapsulation compositions and method for preparing the same, Google Patents, 2001

[12] V. Sujata, G. Ravishankar, L. Venkataraman, Methods for the analysis of the saffron metabolites crocin, crocetins, picrocrocin and safranal for the determination of the quality of the spice using thin-layer chromatography, high-performance liquid chromatography and gas chromatography, Journal of Chromatography A 624(2-1) (1992) .502-497

Colorimetric and Spectrophotometric Methods for Recognition of Saffron and Tartrazine as Food Colorant

Nazanin Hosseinmardi, Ahmad Mani-Varnosfaderani, Naader Alizadeh Motlagh*

Address: Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University

Abstract*:*

Food colorants are usual additives for foods and beverages to restore their color lost during processing and to enhance and uniform the color of the final product. Natural colorants are unstable with respect to changes in pH, heat and light. Synthetic colorants are synthesized by chemical reactions and they are widely used due to their stability in different pH, heat and light condition. Saffron (*Crocus sativus*) stigmas as a flavoring compounds commodity command a very high price in international food markets and, as a result, they are a candidate for various kinds of fraud. One of the synthetic colorants instead of saffron is Tartrazine. Tartrazine (E 102) is an azo dye, orange-colored, water-soluble powder commonly used in food, drugs, cosmetics, and pharmaceutical products. In this study, spectrophotometric and colorimetric methods were developed for the recognition of saffron and Tartrazine. Effect of different parameters such as complexation with transition and heavy metal cations, pH of solution, solvent type, oxidation and reduction reagents on the UV-vis absorption spectra and color changing behavior of saffron and Tartrazine were studied by using spectrophotometric and colorimetric methods for screening and detection of synthetic colorant in some commercial food samples. The detectability of color type was strongly dependent on chemical structure. Results of this research will assist to the experts in detecting and preventing frauds.

Keywords: Natural and synthetic colorants, Saffron, Tartrazine, Spectrophotometric, Food Colorants, Colorimetric.

---

*Corresponding author: alizaden@modares.ac

بررسی تأثیر گرافن اکساید اصلاح شده بر خواص هیدروژل مورد استفاده در فرایند اسمز مستقیم

زهرا پیرعلی*[۱]، حسین میقانی[۱] و علیرضا شاکری[۲]

۱_گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان،گرگان، ایران
۲_دانشکده شیمی، دانشگاه تهران،تهران،ایران

چکیده

در این تحقیق ابتدا گرافن اکساید با سیلان(۳-تری متوکسی سیلیس پروپیل متاکریلات)اصلاح شد(EGO) ،از این ماده بعنوان عامل شبکه ساز در تهیه هیدروژل استفاده شد .سپس از این نانو ذره جهت اصلاح خواص هیدروژل اکریلیک اسید(AA) و آکریل آمید(AAm)در فرآیند اسمز مستقیم استفاده شد.پس از آن به کمک آزمونهای FTIRT, XRD وTGA و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه آزمون تورم نشان دادکه هیدروژل نانو کامپوزیت حاصله با توجه به گروه های عاملی قطبی تر، ساختاری با تخلخل بیشتر، تورم و ظرفیت جذب آب بیشتری نسبت به هیدروژل پلیمری خالص دارد. همچنین در مقایسه با هیدروژل پلیمری خالص شار آب بطور قابل توجهی در حضور گرافن اکسید اصلاح شده بیشتر شد.

واژه های کلیدی: هیدروژل،اسمز مستقیم،عامل کشنده،گرافن اکساید

مقدمه

هیدروژل ها شبکه پلیمری سه بعدی و انعطاف پذیری هستند که به دلیل وجود تعداد زیادی گروهای آب دوست، قابلیت جذب مقدار فراوانی آب را در حالت متورم دارند[۱]. در سال های اخیر، هیدروژل های سنتزی به دلیل خلوص و ظرفیت جذب زیاد، ساختار اصلاح شده،گروه های عاملی مؤثر و پایداری در برابر دما،فشار،آنزیم و بازه های گسترده pH، در بسیاری از زمینه ها مورد توجه قرار گرفته اند، به طوری که پژوهش های فراوانی در زمینه استفاده از هیدروژل ها در فرایند تصفیه آب انجام گرفته است[۳-۲]. اتصالات عرضی در هیدروژل ها می تواند با پیوند های کووالانسی به طور شیمیایی، بر هم کنش های غیر کووالانسی به طور فیزیکی یا ترکیبی از بر هم کنش های فیزیکی و شیمیایی ایجاد شود. موازنه نیروهای حاصل از آب دوستی شبکه پلیمری (ناشی از پیوندهای هیدروژنی)، اثر مویینگی و فشار اسمزی با نیروهای واردشده از طرف زنجیر های پلیمری اتصا ل یافته عرضی به تورم تعادلی منجر می شود. حالت تورم تعادلی به بزرگی نیروهای مخالف بستگی دارد و بسیاری از خواص مهم هیدروژل ها مانند خواص

* نویسنده مسئول : zahraa.pirali6370@gmail.com

نفوذی و انتقالی داخلی و استحکام مکانیکی را تعیین می کند. بسیاری از این خواص، نه تنها به درجه تورم وابسته هستند، بلکه به طور مستقیم تحت تأثیر ماهیت شیمیایی شبکه پلیمری و شکل شناسی آن نیز هستند. با توجه به مقدار زیاد آب، هیدروژل ها خواص مشابهی با بافت های زیستی دارند که زیست سازگاری زیادی را به همراه دارد[۴،۵].اسمز مستقیم(FO) یک فرایند غشایی و فناوری جدیدی در تصفیه محدوده وسیعی از پسابها می باشد. در این فرایند از فشار اسمزی دیفرانسیلی در سرتاسر یک غشاء نیمه تراوا جهت استخراج آب خالص استفاده می شود. نیروی محرک به منظور نفوذ آب در این فرایند اختلاف فشار اسمزی بین دو محلول آب می باشد که جایگزین فشار هیدروستاتیکی تامین شده توسط پمپ در سیستم های اسمز معکوس و فیلتراسیون می گردد و هزینه تامین انرژی را بسیار کاهش می دهد[۶].

بخش تجربی

جهت هماهنگی این تحقیق با مقیاس صنعتی، تمامی مواد شیمیایی مصرفی از نوع صنعتی و درجه خلوص صنعتی بود. برای سنتز گرافن اکساید اصلاح شده(EGO) ۰/۱گرم گرافن اکساید در ۵۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۳۰دقیقه به کمک حمام فراصوت پراکنده شد.سپس بر روی همزن قرار داده شد و به آن ۱ میلی لیتر سیلان(۳-تری متوکسی سیلیس پروپیل متاکریلات)اضافه گردید و pH محلول به کمک آمونیاک به ۸ رسانده شد. محلول بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بهم خورد. برای تهیه هیدروژل حاوی EGO، ۱۵میلی لیتر آب مقطر به همراه ۰/۵گرم آکریل آمید و ۱/۵ میلی لیتر آکریلیک اسید و ۰/۲ گرم گرافن اکساید عامل دار شده با هم مخلوط شد، محلول بدست آمده بروی همزن قرارگرفت و ۰/۱ گرم آمونیوم پر سولفات(APS) اضافه شد و ژل تهیه شد. هیدروژل پلیمری خالص به روش مشابه با افزودن ۰/۲ گرم MBA و بدون EGO سنتز و سپس خشک شد. هیدروژل بدست آمده بکمک دستگاههای FTIR، XRD و TGA مورد بررسی قرار گرفت و از میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) جهت بررسی مورفولوژی هیدروژل استفاده شد.

نمونه	مونومر(g)		آغازگر (APS(g))	شبکه ساز(g)	
	AA	AAm		MBA	EGO
H0	1/5	0/5	0/1	0/2	0
H1	1/5	0/5	0/1	0	0/2

جدول ۱_مقادیر مورد استفاده در تهیه هیدروژل

آزمون تورم هیدروژل:

برای اندازه گیری میزان تورم هیدروژل ها، مقدار ۰/۱ گرم هیدروژل وزن و در داخل یک کیسه کوچک نفوذپذیر قرار داده شد. وسپس بعد از ۲۴ ساعت وزن نمونه اندازه گیری شد. میزان تورم هیدروژل با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

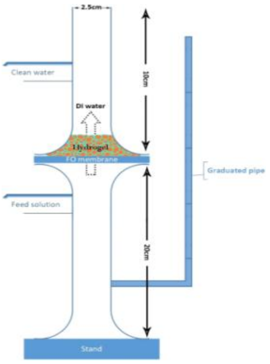
$$Q = \frac{W_s - W_d}{W_d}$$

در این فرمول Q نسبت تورم هیدروژل، W_s وزن هیدروژل خیس و W_d وزن هیدروژل خشک می باشد.

فرایند اسمز مستقیم:

در این فرایند از سامانه زیر به منظور بررسی میزان کشندگی هیدروژل ها استفاده شد. ابتدا مقدار ۰/۰۵ گرم از نمونه هیدروژل وزن و بر روی غشا کامپوزیتی لایه نازک قرار داده شد. سپس از آب مقطر و محلول نمک ۱۰۰۰ppm به عنوان محلول خوراک در سمت دیگر غشا استفاده شد. میزان شار عبوری آب با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید. در این رابطه Jw شار عبوری، V کاهش حجم محلول خوراک، A سطح مقطع غشا و t زمان آزمایش می باشد.

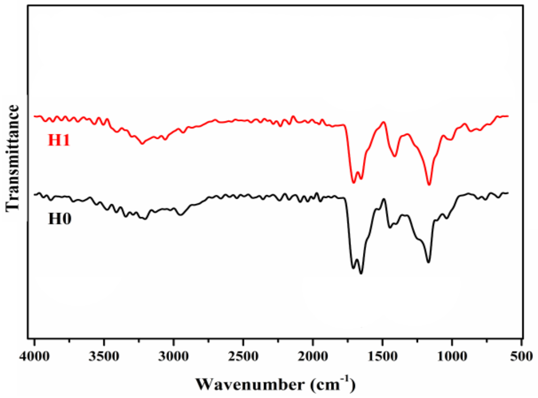
$$J_w = \frac{V}{A \times t}$$



شکل۱- سامانه آزمون هیدروژل ها در فرایند اسمز مستقیم

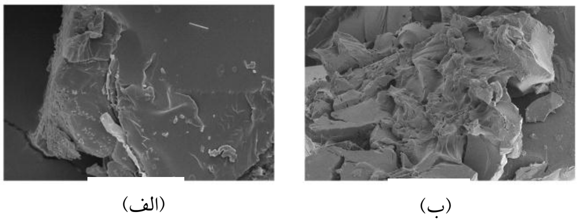
نتایج و بحث

تشکیل موفقیت آمیز هیدروژل پلیمری وتهیه هیدروژل نانو کامپوزیت حاویEGO از طریق مقایسه طیف FTIR هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO در شکل ۲ ارایه شده است. در طیف هیدروژل ها پیک جذب قوی در ۱۶۵۴و$^{-1}$Cm ۱۷۰۹ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=O- آکریل آمید و آکریلیک اسید است که حضور این دو مونومر در بستر هیدروژل پلیمری را اثبات میکند. پیک در $^{-1}$Cm ۱۴۴۶به دلیل ارتعاش خمشی C-H- آلیفاتیک در زنجیر آکریل آمید و آکریلکیک اسید و پیک $^{-1}$Cm ۳۳۰۰ ارتعاش کششی N-H است. ظهور پیک در$^{-1}$Cm ۷۶۰ و $^{-1}$Cm ۱۰۳۹ به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-H و Si-O-Si که نشان دهنده اتصال موفقیت آمیز نانو ذرات گرافن اکساید اصلاح شده در بستر هیدروژل است.



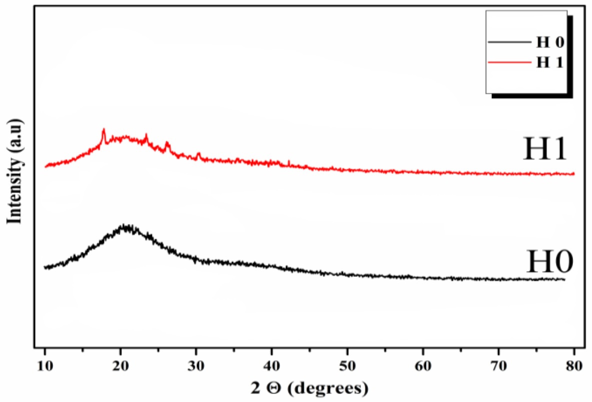
شکل۲-طیف FTIR هیدروژل پلیمری خالص و هیدروژل حاوی EGO

تاثیر افزودن EGO در مورفولوژی هیدروژل با استفاده از SEM بررسی شد و تصویر آن در شکل ۳ نمایش داده شده است. شکل الف مورفولوژی سطح از هیدروژل خالص یک ساختار سطح صاف بدون هیچگونه ترک و منفذی را نشان میدهد.در صورتی که تصاویر SEM در شکل ب نشان دهنده مورفولوژی متفاوتی برای هیدروژل حاوی EGO است. همانطور که مشاهده میشود با افزودن EGO در بستر هیدروژل سطح صاف در هیدروژل خالص(الف) تبدیل به مورفولوژی چروکیده، ناهموار و متخلخل در هیدروژل حاوی EGO(ب)شده است.



شکل۳_تصاویر SEM، هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO

برای ارزیابی تاثیر نانو ذرات EGO در بستر هیدروژل بروی بلورینگی هیدروژل از آنالیز XRD استفاده شده است.شکل ۴ الگوی پراش XRD از هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO را نشان میدهد.همانطور که در شکل ۴ مشاهده میشود الگوی پراش هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO در۲۱=۲Θ ظاهر میشوند. بلورینگی هیدروژل خالص ناشی از پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین گروههای فعال قطبی آکریلیک اسید و آکریل آمید است. بعد از اتصال EGO در بستر هیدروژل الگوی پراش نانوکامپوزیت هیدروژل حاوی EGO مشابه هیدروژل خالص است. این مشاهدات تایید میکند که نانو ذره EGO ساختار بلوری هیدروژل خالص را تغییر نمیدهد.



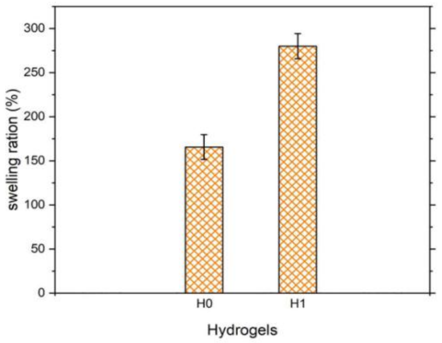
شکل٤_الگوی پراش XRD هیدروژل پلیمری خالص(H0) و حاوِیEGO (H1)

تغییرات خواص حرارتی هیدروژل ها با استفاده از آنالیز گرماسنجی وزنی(TGA) در اتمسفر ازت در دمای ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. بررسی حرارتی

هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO نشان میدهد که تخریب حرارتی طی دو مرحله مجزا برای هیدروژل ها اتفاق می افتد.یک کاهش وزن در دمای کمتر از ۱۵۰ درجه سانتی گراد که مربوط به از دست دادن رطوبت هیدروژل پلیمری است. سپس حدود ۴۳٪ کاهش وزن برای هیدروژل خالص و حدود ۲۱٪کاهش وزن برای هیدروژل حاوی EGO که به ترتیب در محدوده دمای۲۵۰-۱۱۲و۲۷۱-۱۲۸ درجه سانتی گراد رخ میدهد که مربوط به تجزیه گروههای هیدروکسیل و کربوکسیلات است، حتی آب از طریق تشکیل انیدرید در طول واکنش آزاد میشود. مرحله بعد از منحنی کاهش وزن در محدوده دمایی۴۳۰-۲۶۰ و۴۵۰- ۲۷۵ درجه سانتی گراد رخ میدهد. همانطوریکه از نتایج مشخص است نانو ذرات EGO شروع تجزیه حرارتی در شروع تخریب هیدروژل را افزایش داده اند علاوه بر این نانو ذره های گرافن اکساید به عنوان عایق عمل میکنند و از انتقال جرمی ترکیبات فرار تشکیل شده از طریق تجزیه تحت شرایط گرمایی جلوگیری میکند.

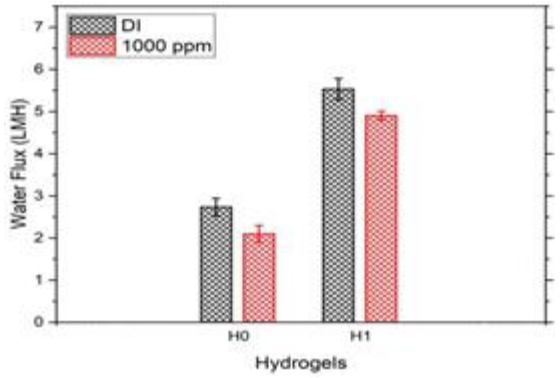
نسبت تورم هیدروژل پلیمری خالص و هیدروژل حاوی EGO :

برای بررسی نانوصفحات EGO در نسبت تورم هیدروژل پلیمری آزمون تورم از هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO با آب مقطرانجام شده است. شکل ۵ نتایج تورم هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO را نشان میدهد. در مقایسه با هیدروژل خالص نسبت تورم هیدروژل حاوی EGO افزایش یافته است. گروههای فعال و قطبی بروی سطح EGO باعث بهبود تورم شبکه های هیدروژلی می شود. علاوه بر این افزایش نسبت تورم هیدروژل حاوی EGO مربوط به گروههای فعال آب دوست بر روی سطح EGO است که در شبکه هیدروژل وارد شده است. مورفولوژی سطحی هیدروژل بر ظرفیت تورم هیدروژل نقش بسزایی دارد تخلخل سطح هیدروژل حاوی EGO باعث افزایش نسبت تورم میشود.



شکل۵_نسبت تورم هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO

میزان شار آب عبوری از این هیدروژل ها با استفاده از آب مقطر و محلول ۱۰۰۰ppm(NaCl) به مدت ۲۴ ساعت در فرآیند اسمز مستقیم مورد بررسی قرار گرفت و میانگین داده ها در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده شد که میزان کشندگی هیدروژل حاوی EGO نسبت به هیدروژل خالص بسیار بیشتر است. این افزایش کشندگی را می توان به افزایش تخلخل و گروهای آب دوست در هیدروژل حاوی EGO نسبت داد. همانطور که ملاحظه می شود کشندگی هر دو هیدروژل با استفاده از محلول سدیم کلرید به عنوان خوراک کاهش یافته است که این را می توان به کاهش اختلاف فشار اسمزی بین محلول خوراک و کشنده نسبت داد.



شکل٦-شار آب عبوری از هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی EGO

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نسبت تورم و شار آب را در هیدروژل خالص و هیدروژل حاوی نانو ذرات گرافن اکساید اصلاح شده (EGO)بررسی شد. نتایج حاصل شده نشان داد هیدروژل پلیمری

حاوی EGO بیشترین نسبت تورم و شار آب را در مقایسه با هیدروژل پلیمری خالص دارد.دلیل احتمالی این است که با اتصال EGO در بستر هیدروژل تخلخل سطح افزایش یافته به همین دلیل مولکول های آب قادر به پراکنده شدن در شبکه هیدروژل بودند. علاوه بر این افزایش نسبت تورم در هیدروژل حاوی EGO را می توان به گروه های فعال آب دوست بر روی سطح EGO که در شبکه هیدروژل وارد شده است نسبت داد.

منابع

1. Peppas N.A. and Khare A.R., Preparation, Structure and Diffusional Behavior of Hydrogels in Controlled Release, Adv. Drug Deliv. Rev., 11, 1-35(1993).
2. Ullah F., Hafiothman M.B., Javed F., Ahmad Z., and Akil H., Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, Mater. Sci. Eng. C, 57, 414-433 (2015).
3. Zhu Y., Zheng Y., Wang F., and Wang A., Monolithic Supermacroporous Hydrogel Prepared from High Internal Phase Emulsions (HIPEs) for Fast Removal of Cu2+ and Pb2+,Chem. Eng. J., 284, 422-430 (2016).
4. Roorda W.E., Bodde H.E., De Boer A.G., and Junginger H.E., Synthetic Hydrogels as Drug Delivery Systems, Pharm. Weekbl. Sci. Ed., 8, 165-189, 1986.
5. Kroschwitz J.I. and Mark H.F., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th ed., Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, USA, 4, 2003.
6. Shakeri, A., Salehi, H., Khankeshipour, N., Nakhjiri, M. T., & Ghorbani, F. Magnetic nanoparticle-crosslinked ferrohydrogel as a novel class of forward osmosis draw agent. Journal of Nanoparticle Research, 20(12), 325-242 (2018).

Investigation Effect of Modified Graphene Oxide on The Hydrogel Properties use in Forward Osmosis Process

Zahra Pirali[*a], Hossein Mighani[a], alireza shakeri[b]
[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran*

[b] *School of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran*

Abstract:

In this study,first grapheme oxide was modified with silane[3-Trimethoxysilyl propyl methacrylate](EGO),this material was used as a crosslinker agent for the preparation of hydrogel.The nanoparticles were then used to modified the acrylic acid(AA) and acrylamide(AAm) hydrogel properties in the forward osmosis processS.ubsequently,It was evaluated by XRD,FTIR,TGA and scanning electron microscopy tests.The result of the swelling test showed that the nanocomposite hydrogel obtained whit a more polar functional groups,more porous structure,have higher swelling and water absorption capacity than the pure polymer hydrogel.The EGO hydrogel also has significantly higher water flux than the pure polymer hydrogel.

Keywords: Hydrogel,Forward osmosis,Draw agent,Graphene oxide

*Corresponding author:pirali@golestan.ac.ir

تولید بیودیزل گرید ۱ و ۲ با بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند ترانس استریفکاسیون و آزمایش احتراق آن

فتح الله بحرینی*[۱]، رضا راشدی[۱]، امیر امیدوار[۲]

۱- عسلویه، شرکت پتروشیمی جم
۲- شیراز ، دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده مهندسی مکانیک و هوافضا

چکیده

در این تحقیق به بررسی تولید بیودیزل با استفاده از شرایط بهینه فرآیند ترانس استریفیکاسیون و آزمایش احتراق آن پرداخته شده است. اصلی‌ترین هدف این مقاله امکان تولید بیودیزل گریدهای استاندارد با میزان سولفور پایین است. خوراک روغنی این فرآیند غیرقابل استفاده و دور ریز هستند. نمونه اول روغن منقضی شده و نمونه دوم روغن پسماند رستوران است. شرایط بهینه‌ی فرآیند و خوراک اولیه به نحوی انتخاب شده است که صرفه اقتصادی و کیفیت نوع بیودیزل در آن رعایت شده باشد. بیان تمامی عوامل و پارامترهای بهینه، تشریح فرآیند با رعایت اصول آزمایشگاهی و آزمایش نمونه‌ها جهت تایید و صحت مسئله اصلی‌ترین بخش‌های این تحقیق است. اعتبارسنجی نتایج و خروجی های آزمایش نشان دهنده‌ی میزان سولفور بسیار کم برای هر دو گرید بیودیزل است. برای بررسی کیفیت سوخت تولید شده، بیودیزل گرید ۱و ۲ با مخلوط گازوئیل (استاندارد B20 و B40) در یک مجموعه موتور- ژنراتور آزمایش احتراق و راندمان ولتاژ انجام گرفته است. مقایسه ولتاژ برای سوخت گازوئیل خالص و گازوئیل مخلوط با بیودیزل نشان دهنده کیفیت سوخت تولید شده با روش ذکر شده است. سایر خواص بیودیزل‌های گرید ۱ و ۲ متناسب با استاندارد جهانی ASTM می‌باشد و با آن ارزیابی گردیده است. نتایج مقاله قابلیت صنعتی سازی و اجرایی شدن دارد.

واژه های کلیدی: *تولید بیودیزل، بیودیزل گرید ۱ و۲، ترانس استریفیکاسیون بهینه، آزمایش احتراق بیودیزل.*

مقدمه

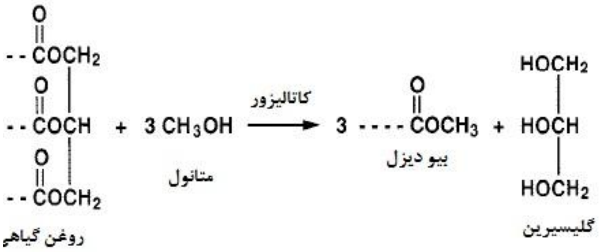
به دلیل اهمیت روز افزون نقش انرژی در جهان، در سال‌های اخیر سرمایه‌گذاری و مطالعات چشم‌گیری به منظور تامین سوخت‌های جایگزین صورت گرفته است. در این میان سوخت‌های زیستی (بیودیزل و بیواتانول)، یکی از مطلوب‌ترین مواد جایگزین معرفی شده است[۱]. با بالا رفتن قیمت سوخت-های فسیلی، ملاحظات زیست محیطی، امنیت تامین انرژی، توسعه صنایع پتروشیمی، پیشرفت تکنولوژی و توجیه اقتصادی برخی موارد به طور عمده تعیین کننده آینده انرژی‌های تجدیدپذیر است[۲]. سوخت‌های زیستی به منابع تجدیدپذیر زیستی و قابل احتراق زیستی اطلاق می‌گردد. سوخت‌های مایع عبارتند از بیواتانول، بیومتانول و بیودیزل. بیواتانول یک سوخت جایگزین مناسب برای بنزین با کارایی بالاست و بیودیزل (جایگزین گازوئیل) نیز پایه گیاهی در تولید و فواید زیست محیطی هنگام استفاده و نوع آلایندگی دارد[۳-۵].اعمال شرایط قانونی معاهده کیوتو نمونه مشهود اقدامات بین‌المللی برای کاش آلایندگی و گاز گلخنه‌ای است که پیشنهادهای اصلی آن شامل بیومس، بیوگاز، الکل‌های پایه، روغن‌های گیاهی و بیودیزل

* نویسنده مسئول: f.bahreini@jpcomplex.com

می‌باشد[۶ و۷]. از مهمترین دلایل انتخاب بیودیزل ها می توان به تجدیدپذیری، مقادیر کمتر آلاینده های حاصل از احتراق، عدم نیاز به تغییر ساختار موتور و سادگی تولید آن اشاره کرد. از این رو تعیین منابع اولیه روغن برای استحصال بیودیزل جز دغدغه‌های اصلی شروع فرآیند است در فرآیند تولید بیودیزل علاوه بر میزان روغن، عوامل دیگری از قبیل سادگی روغن گیری، تناسب اقلیمی و جغرافیایی محصول، عملکرد و ملاحظات اقتصادی نیز نقش دارند[۸].مهمترین منابع تامین لیپیدهای تجدیدپذیر را چربی‌های حیوانی و روغن‌های نباتی تشکیل می‌دهد. در اثر انجام این واکنش علاوه بر استر، محصول ارزشمند دیگری به نام گلیسیرین نیز حاصل می‌شود. مشخصات استانداردی که محصول بایستی دارا باشد تا به عنوان بیودیزل شناخته شود، توسط استاندارد ASTM 6751 سنجیده می‌شود[۹]. امروزه استفاده از مواد پسماند روغنی مورد توجه قرار گرفته است. با وجود کاهش هزینه مواد اولیه، استفاده از مواد پسماند روغنی منجر به پیچیدگی‌های بیشتر فرآیند گردیده است که مهمترین دلیل آن وجود ناخالصی‌هایی نظیر اسیدهای چرب آزاد و آب در این دسته از روغن‌ها می‌باشد. مناسب‌ترین روش تولید بیودیزل از مواد پسماند روغنی، استفاده از روش دو مرحله‌ای استریفیکاسیون اسیدی و ترانس استریفیکاسیون بازی است. از بزرگترین مزایای این روش می‌توان به سرعت بالای واکنش ترانس استریفیکاسیون و عدم حساسیت فرآیند نسبت به کیفیت خوراک مورد استفاده اشاره کرد[۱۰]. فرایند ترانس استریفیکاسیون عبارت است از واکنش دادن یک روغن گیاهی یا چربی حیوانی با یک الکل برای تولید بیودیزل و گلیسرول می‌باشد. در موارد مختلف بررسی آلاینده‌های حاصل از بیودیزل تولیدی از روغن‌های گیاهی خام و گیاهی پسماند نشان می‌دهد که با استفاده از بیودیزل خالص میزان مونوکسید کربن ۵۸/۹ درصد کاهش یافته است[۱۱]. رویکرد این تحقیق استفاده از روغن گیاهی غیرقابل استفاده به همراه مواد واکنش‌دهنده مانند الکل و کاتالیزور قلیایی مناسب جهت تولید بیودیزل با کیفیت و استاندارد جهانی برای مقدار سولفور است. با مطالعه و تحقیق بیش‌تر بر کارهای انجام شده نظری و تجربی در زمینه نوع الکل، نوع کاتالیزور قلیایی، نسبت مولاریته مواد و درصد وزنی هر جز، دمای واکنش، فشار واکنش در راکتور اختلاط، زمان تکمیل فرآیند ترانس استریفیکاسیون، نحوه و زمان جداسازی محصولات واکنش، آب‌شویی و بازیابی الکل به یک همگرایی مناسب علمی رسیده است و سعی گردیده تا با رعایت الزامات عملی و آزمایشگاهی به نمونه تولید با کیفیت و اقتصادی برسد. در انتها بیودیزل تولید شده، در یم موتور احتراقی آزمایش و راندمان احتراقی آن سنجیده می‌گردد.

بخش نظری

بیودیزل از واکنش بین یک الکل نوع اول (زنجیر کوتاه) با یک روغن گیاهی یا چربی حیوانی در حضورکاتالیزور تحت شرایط ویژه‌ای تولید شد. در فرآیند ترانس استریفیکاسیون الکل استر با یک الکل دیگر (معمولا اتانول و متانول) در طی فرآیند جایگزین می‌گردد. از بین الکل‌ها معمولا متانول ترجیح داده می‌شود زیرا به لحاظ اقتصادی به صرفه و به لحاظ فیزیکی و شیمیایی دارای مزایای بیش‌تری نسبت به اتانول است. در شکل(۱) واکنش ترانس استریفیکاسیون نشان داده شده است.



شکل ۱- فرایند ترانس استریفیکاسیون

با توجه به رابطه فرآیند، نسبت استوکیومتری مورد نیاز این واکنش برای الکل متانول و روغن برابر سه به یک است. جهت پیشرفت سریع‌تر واکنش، لازم است تا نسبت الکل به روغن را بیشتر در نظر گرفته شود. نوع و مقدار کاتالیزور نیز بر پیشرفت واکنش تبدیل تاثیر بسزایی دارد[۱۱]. کاتالیزورهای واکنش ترانس استریفیکاسیون از دو نوع کاتالیزورهای اسیدی و

کاتالیزورهای قلیایی هستند. در این بین کاتالیزورهای قلیایی دارای کارایی و سرعت واکنش بیش‌تر هستند و حدود ۴۰۰۰ برابر سریع‌تر از نوع اسیدی می‌باشند. چهار عامل اصلی و موثر در طی فرآیند ترانس استریفیکاسیون با کاتالیزور قلیایی وجود دارد که راندمان و کیفیت واکنش به آن مربوط خواهد بود.

۱- اثر رطوبت و آب: طی فرآیند استری کردن روغن با استفاده از الکل و کاتالیزور قلیایی، گلیسیرین تولید می‌گردد که در صورت حضور آب موجب تشکیل صابون خواهد شد. صابون باعث می‌شود که کاتالیزور به شدت مصرف گردد و میزان آن کاهش یابد. از این رو کاهش ویسکوزیته، تولید ژلاتین، افزایش زمان واکنش و مشکل جداسازی گلیسیرین وجود خواهد داشت.

۲- اثرات وجود اسید چرب آزاد: وجود اسیدهای چرب آزاد در روغن اجتناب ناپذیر است. اثرات وجود اسیدهای چرب آزاد همانند رطوبت آب می‌باشد.

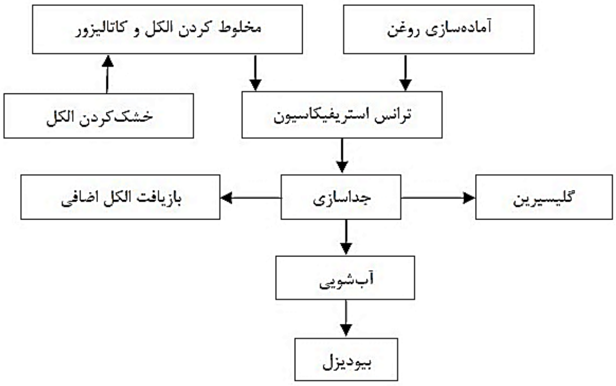
۳- اثرات نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها: متغیر با اهمیت دیگر در این فرآیند نسبت مولی الکل و روغن گیاهی می‌باشد. از موازنه استوکیومتریک رابطه ترانس استریفیکاسیون به ازای هر مول روغن، ۳ مول الکل (متانول) لازم است که در محصولات سه مول بیودیزل و ۱ مول گلیسرین تولید می‌گردد. نسبت‌های مولی بالاتر جهت تولید بیودیزل بیشتر در زمان کم‌تر استفاده می‌گردد با مطالعه بسیاری از آزمایش‌ها و تولیدات صنعتی، نسبت مولی ۶:۱ برای الکل به روغن استفاده می‌شود.

۴- اثر نوع کاتالیزور: به دلیل دسترسی و هزینه پایین و همچنین کارایی مناسب از پتاسیم هیدروکسید استفاده می‌گردد[۱۲].

۵- اثرات زمان و دمای واکنش: نرخ تبدیل واکنش‌دهنده‌ها به محصولات با گذشت زمان بیش‌تر می‌گردد. در فرآیند ترانس-استریفیکاسیون حدود ۸۰ درصد پیشرفت واکنش در چند دقیقه اول تکمیل می‌شود. از طرفی زمان، سرعت و کیفیت فرآیند تابع دما خواهد بود که در بسیاری از پژوهش‌ها، بازه دمای ۶۰ تا ۸۰ درجه سلیسیوس بهترین نتایج را داشته است.

۶- شدت اختلاط: روغن با محلول الکل و کاتالیزور به راحتی آمیخته و مخلوط نمی‌گردد. این محلول دوفازی نیازمند همزن است. بعد از اتمام واکنش در راکتور ، سرعت همزن دیگر اثری بر پیشرفت واکنش نخواهد داشت. از این رو ارزیابی سرعت همزن متناسب با تناژ و سرعت پیشرفت واکنش پراهمیت خواهد بود[۱۳].

هدف این تحقیق، بررسی و تلفیق نتایج سایر تحقیق‌ها و رسیدن به یک حالت بهینه در تئوری و اصول فنی و آزمایشگاهی در حین انجام فرآیند می‌باشد تا بتوان به محصولات با کیفیت و حداکثر صرفه اقتصادی نائل شد. در شکل(۲) الگوریتم فرآیند تولید نشان داده شده است.



شکل ۲- مراحل تولید بیودیزل

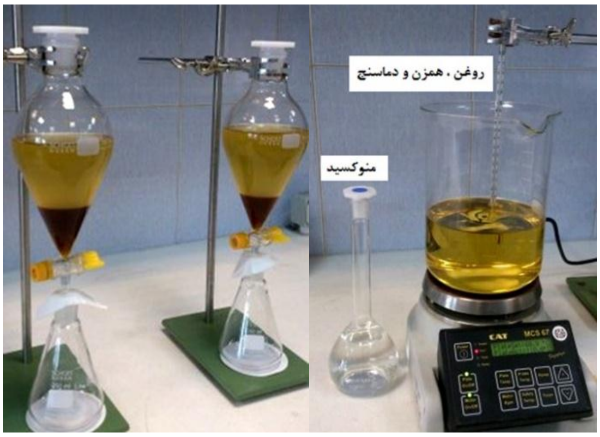
بخش تجربی

خوراک روغنی مورد استفاده قبل از انجام واکنش‌های شیمیایی به منظور حذف ناخالصی‌هایی نظیر آب و تکه‌های مواد، مورد فرآوری و پالایش اولیه قرار می‌گیرد. روغن‌های نوع آفتابگردان خوراکی است که یکی روغن خام با تاریخ منقضی شده و دیگری روغن پسماند از رستوران پتروشیمی جم است. برای جداسازی آب دو روش کلی وجود دارد، ته‌نشین کردن ذرات آب و تبخیر نمودن آب. برای روغن پسماند، ۱۵ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه نگه داشته می‌شود[۱۴و۱۵]. تیتراسیون بهترین راه برای از بین بردن ریسک در واکنش تولید بیودیزل است. آب و اسیدهای چرب آزاد موجب مصرف کاتالیزور و تولید

صابون خواهد شد که هر دو اثر منفی در روند فرآیند خواهند داشت. اگر میزان اسیدهای چرب مشخص شود و به ازای آن کاتالیزور اضافه گردد، می‌توان واکنش را در زمان مدنظر پیش-برد[۱۳]. بواسطه سمی بودن متانول ، آماده‌سازی مخلوط متوکسید (مخلوطی از واکنشگر متانول و کاتالیست قلیایی) بصورت مکانیکی انجام گرفت. در هنگام آماده کردن محلول باید دقت کرد که پتاسیم هیدروکسید با رطوبت محیط و لوازم واکنش ندهد. حل شدن پتاسیم هیدوکسید در الکل یک واکنش گرمازاست ولی اندکی گرم‌کردن الکل کمک شایانی به انحلال کامل پتاسیم هیدروکسید می‌کند که دمای ۴۵ درجه سیلیسیوس در این آزمایش مناسب است. خواص مواد مذکور در جدول ۱ نشان داده شده است. میزان کاتالیزور بر اساس۱ درصد جرمی روغن درنظر گرفته شده است. این مقدار به صورت مستقیم بر سایر پارامترهای واکنش و صرفه اقتصادی تاثیرگذار می‌باشد. اکنون باید مقدار الکل متناظر با روغن را محاسبه نمود (جدول۲)، که با استفاده از روش کسر استوکیومتری بر حسب میلی‌لیتر از رابطه ساده شده نهایی شماره ۱ محاسبه می‌گردد[۱۶].

$$1\, ml of\ oil = 0.228\ ml\ of\ methano \qquad (۱)$$

مخلوط مونوکسید تا دمای ۵۰ درجه و روغن تا ۶۰ درجه سیلسیوس پیش‌گرم می‌شوند. منوکسید را با روغن مخلوط و توسط یک همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۸۰۰ دور در دقیقه مختلط می گردد(شکل۳). بعد از گذشت ۱۰ دقیقه گیلیسیرین جدا شده و حدود۸۰ درصد واکنش صورت گرفته است. در ادامه دمای مخلوط بیودیزل و گلیسرین به تدریج بالا برده تا بعد از حدود ۴۰ دقیقه دما به ۷۵ درجه سیلسیوس برسد و به تدریج متانول شروع به تبخیر می‌کند. زمان ماند کامل واکنش ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شده است. . برای جداسازی گلیسیرین از بیودیزل از روش ته‌نشینی در ظرف دوکانتور استفاده می‌شود. بعد از گذشت حدود ۴ ساعت دو ماده کاملا تفکیک شده و گلیسیرین از مخلوط جدا می گردد. (شکل۳)



شکل ۳- راست: واکنش دهنده ها ، همزن و ظرف واکنش چپ: محصول بیودیزل و گلیسیرین جدا شده

بعد از جداسازی کامل بیودیزل، باید یک آزمایش سریع برای اطمینان از تکمیل فرآیند انجام می‌شود. آزمون سریع و معتبر، تست تبدیل شوندگی جان وارنکویست (Jan Warnqvist's Conversion Test) می‌باشد. این آزمایش به لحاظ دقت در انجام مشابه آزمون ASTM D6584 است. با اطمینان از تکمیل فرآیند، اکنون باید مواد اضافی (صابون و کاتالیزور) از بیودیزل خارج شود که از روش آبشویی استفاده می‌گردد. ۱۰ درصد وزن روغن، آب با دمای ۵۵ درجه همراه با تزریق هوا به درون بیودیزل با درجه حرارت ۴۵ دمیده می‌شود. اگر امولسیون شد؛ از این رو ابتدا بیودیزل را از صافی آزمایشگاهی عبور داده و با یک گرمکن الکتریکی به تدریج حرارت داده تا به حداکثر دمای ۱۰۵ درجه برسد. بیودیزل را کمتر از ۱۵ دقیقه در این دما نگه داشته و آرام هم‌زده می‌شود تا بخار آب و متانول خارج شود. یک آزمایش سریع برای سنجش میزان صابون در بیودیزل شسته شده انجام می‌گیرد که (Shake-Em Up) نام دارد. در صورت وجود صابون، فرآیند شستشو باید تکرار شود[۱۷-۲۲].

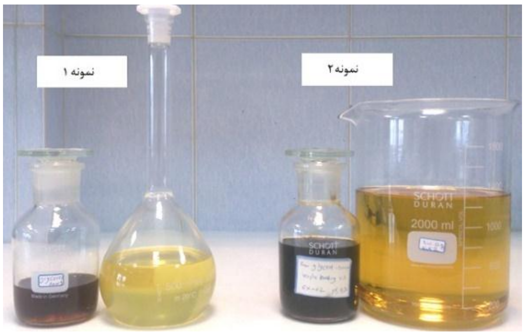
جدول ۱ - مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد

واکنش‌دهنده	جرم مولی (g)	چگالی (kg/m^3)	نسبت مولی	دمای جوش (C)
روغن خام منقضی	۹۷۵-۹۹۰	۹۱۹ ~	۱	۲۵۰-۱۵۰
روغن پسماند رستوران	۹۷۵-۹۹۰	۹۲۲ ~	۱	۲۵۰-۱۵۰
متانول	۳۲/۰۴	۷۹۱/۸	۶	۶۴/۷
پتاسیم هیدروکسید	۵۶/۱	۲۰۴۴	-	-

جدول ۲ - مقادیر و خواص واکنش دهنده‌ها

ردیف	واکنش‌دهنده	حجم روغن (ml)	حجم متانول (ml)	دمای منوکسید (C)	جرم کاتالیزگر (g)	جرم کاتالیزگر تیتر (g)
نمونه ۱	روغن خام منقضی	۸۰۰	۱۸۵	۵۰	۷/۳۱	۰
نمونه ۲	روغن پسماند رستوران	۸۰۰	۱۸۵	۵۰	۷/۳۶	۱/۴۴

تشکیل شود، مقدار اندکی نمک (۰/۵ گرم) به آب افزوده می‌گردد. اختلاط آب به همراه حباب‌های هوا کل محلول بیودیزل را به آرامی مختلط می‌کند (به مدت ۵ دقیقه). بعد از اتمام آب‌شویی توسط ظرف دکانتور جداسازی مخلوط ناخالصی از بیودیزل انجام می‌گردد. بعد از ۴ بار آب‌شویی، آب پسماند به حالت شفاف می‌رسد و مبین اتمام آب‌شویی خواهد بود. به دلیل تشکیل امولسیون آب با بیودیزل، قسمتی از آب خارج نخواهد



شکل ٤- محصولات نهایی از دو خوراک روغنی

نتایج و بحث

جدول ۳ - میزان سولفور روغن و بیودیزل و مقایسه‌ی آن

ردیف	سولفور روغن (ppm)	سولفور بیودیزل (ppm)	میزان کاهش (ppm)	درصد کاهش	استاندارد (ASTM)
نمونه ۱	۷/۲	۰/۶	۶/۶	۹۱/۶	D5453
نمونه ۲	۴۷	۲۳	۲۴	۵۱	D5453

جدول ٤ – مشخصه‌های فیزیکی، شیمیایی و احتراقی بیودیزل طبق استاندارد

ردیف	ویسکوزیته (mm^2/s)	نقطه اشتعال (C)	سولفور (ppm)	چگالی (kg/m^3)	نقطه ابری (C)
بیودیزل ۱	۵/۰۴۵۲	۱۷۲	۰/۶	۸۶۱۲	۵
بیودیزل ۲	۵/۰۶۴۷	۱۷۴	۲۳	۸۶۵۲	۵
استاندارد (ASTM)	D445	D93	D5453	D7042	D2500
میزان استاندارد	۱/۹ الی ۶	حداقل ۱۳۰	Report	--	Report

طبق استاندارد ASTM برای بیودیزل، دو گرید با میزان سولفور ۵۰۰ ppm به عنوان سوخت‌های کم سولفور (Low-sulfur diesel) و ۱۵ppm به عنوان سوخت‌های بسیار کم سولفور (Ultra low-sulfur diesel) معرفی شده است. برای هر روغن و بیودیزل متناظر، مقایسه‌ای کامل از میزان سولفور و میزان کاهش آن طی فرآیند ترانس استریفیکاسیون انجام و در جدول ۳ بیان گردیده است[۲۳]. نتایج آزمایش استاندارد بیودیزل، مطابق با D6751-12 انجام ودر جدول ۴ نمایش داده شده است.

برای آزمایش احتراق، بیودیزل می‌تواند به عنوان یکی از جایگزین‌های مناسب سوخت دیزل در منابع تولید قدرت به کار گرفته شود[۲۴]و[۲۵]. موتور دیزل آزمایش یک سیلندر با برند OHATSO است که با یک ژنراتور برق با برند Stream ساخت کشور چین کوپل شده است (جدول ۵). یک راه‌انداز الکتریکی به موتور متصل و جهت اندازه‌گیری ولتاژ کابل برق خروجی از ژنراتور، یک ولت‌متر عقربه‌ای با دقت اندازه‌گیری ۱ ولت با آن متصل می باشد. جهت کاهش صدا و اغتشاشات این مجموعه، یک پوشش صداگیر استاندارد تعبیه شده است.

شکل ۵- مجموعه موتور دیزل و ژنراتور آزمایش

دیزل۲ (گازوئیل) سوخت رایج مورد استفاده در ایران است. ضریب B درصد بیودیزل مخلوطی را نشان می دهد. با استفاده از سوخت دیزل۲ (B0)، مخلوط حجمی ۲۰ درصد بیودیزل (B20) و مخلوط حجمی ۴۰ درصد بیودیزل (B40) در هر بار از راه-اندازی موتور دیزل، مقدار ولتاژ خروجی از ژنراتور اندازه‌گیری می‌شود[۲۶]. اساس سنجش، بررسی خروجی عملیاتی از مجموعه موتور – ژنراتور، یعنی میزان ولتاژ خروجی خواهد بود. در جدول ۶ نتایج آزمایش موتوری نشان داده شده است. در حین کارکرد موتور با دیزل۲، میزان دود سیاه خروجی از اگزوز بسیار مشهود

جدول ۵ - مشخصات عملیاتی موتوردیزل و ژنراتور

پارامتر	موتور دیزل	ژنراتور
حداکثر قدرت خروجی (kW)	۸/۴۶	۷/۵
حداکثر سرعت چرخش (r/min)	۲۴۰۰	۱۵۰۰
ولتاژ خروجی (V)	-	۲۲۰
شدت جریان خروجی (A)	-	۳۴/۱

جدول ٦ - مشخصه‌های فیزیکی، شیمیایی و احتراقی بیودیزل طبق استاندارد

سوخت	درصد حجمی دیزل	درصد حجمی بیودیزل	ولتاژ خروجی
B0	۱۰۰	۰	۲۲۰
B20	۸۰	۲۰	۲۱۹
B40	۶۰	۴۰	۱۹۰

بود ولی با دو سوخت مخلوطی بیودیزل میزان دود خروجی قابل مشاهده نبود که نشان از کاهش میزان آلاینده‌های خروجی است.

نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

در این تحقیق به بررسی فرآیند تولید بیودیزل گرید ۱ و ۲ با استفاده از پارامترهای بهینه و آزمایش احتراق آن پرداخته شده است. هدف اصلی بررسی میزان سولفور متناسب با استانداردهای جهانی است. روند تحقیق برای دو خوراک روغن منقضی شده و روغن پسماند رستوران درنظر گرفته شد. روغن پسماند دارای میزان سولفور بیش‌تری نسبت به روغن منقضی شده است که به دلیل پخت و پز مواد غذایی قابل درک می‌باشد. طبق مطالعات و بررسی‌های صورت گرفته، عوامل اصلی فرآیند ترانس استریفیکاسیون بهینه انتخاب گردید. پس از تولید بیودیزل، آزمایش نمونه‌ها نشان دهنده‌ی میزان سولفور و خواص فیزیکی و شیمیایی استاندارد می‌باشد. میزان سولفور بیودیزل برای گرید۱ بسیار ناچیز و برای گرید ۲ نیز در پایین‌ترین مقدار قرار دارد. با استفاده از پیش پالایش روغن پسماند رستوران می‌توان میزان سولفور آن را به سطح گرید۱ نیز رساند. در نهایت مخلوط بیودیزل گرید ۱و ۲ با دیزل۲ (گازوئیل) به عنوان سوخت جایگزین در یک مجموعه موتور دیزل- ژنراتور مورد آزمایش قرار گرفت و میزان افت ولتاژ برای سه نوع سوخت مقایسه شد که سوخت B20 نزدیک‌ترین نتایج را به سوخت دیزل دارد و می‌توان در پایلوت‌های دیزل- ژنراتور از آن استفاده کرد. تمامی نتایج این تحقیق و روش فرآیندی آن به صورت آزمایشگاهی و نیمه صنعتی بوده است و امکان بهره‌وری از این رویکرد برای فاز صنعتی وجود دارد.

منابع

[1] Wang Y., Ou S., Liu P., Xue F., Tang S., Comparison of two Different Processes to synthesize biodiesel by wast cooking oil , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252:107-1, (2006).

[۲] بریمانی، م؛ کعبی نژادیان، ع، انرژی‌های تجدیدپذیر و توسعه پایدار در ایران، دوفصلنامه علمی- تخصصی انرژی‌های تجدیدپذیر و نو، شماره اول، شماره صفحه ۲۱-۲۶ (۱۳۹۳).

[3] Demirbas, A., Global biofuel strategies, Energy Edu Sci Technology, 17:27 – 63 (2006)

[4] Demiras A., Gasoline and diesel fuel blends with alcohols, Energy Edu Sci Technology, 19:87 – 92 (2007).

[۵]مشهدی، ح؛ الماسی، م، تهیه متیل استر کلزا بعنوان سوخت جایگزین موتورهای دیزل, *کنگره مکانیک و مکانیزاسیون کشاورزی*، کرمان، سال(۱۳۸۵).

[6] McCarthy J. Y., Global warming post Kyoto: continuing impasse or prospects for progress, Energy Dev Rep Energy, pp 69-71 (1999).

[7] Cao X., Climate change and energy development: implications for developing countries, Resource Policy, 29:61–67 (2004).

[8] Zappi M., Hernandez R., Sparks P.E., Horne D. J., Brough M., A review of the engineering aspects of the biodiesel industry, Mississipi Biomas Center Jackson-MS. MSUETECH Laboratory, Report ET-03-003.

[9] Gerpen J. V., Shanks B., Pruszko R., Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory, N.R.E.L, (2004).

[10] Knothe G., Analytical Methods used in the Production and Fuel Quality assessment of Biodiesel, American Society of Agricultural Engineers, Vol. 44, No. 2, 193-200, (2001).

[11] Dorado j., Emission evaluation of soybean derived biodiesel fuel, Southwest research institute study sponsored by the department of energy and university of Idaho, Presented at DOE biodiesel emission testing meeting, WA, (2003).

[12] Fangrui M., Hanna M. A., Biodiesel production: a review, Bio resource Technology 70 ,1-15 (1999).

[13] Fukuda H., Kondo A., Noda H,. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, journal of bioscience and bioengineering, Vol. 92, No. 5, 405-416 (2001).

[14] Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification, Renewable and Sustainable Energy, (2004).

[15] Knote G., Steidley K. A., Comparison of Used Cooking Oils: Avery Heterogenous Feedstock for Biodiesel, Bio resource Technology, 100, pp.5796-5801 (2009).

[16] taufiq-yap Y. H., fitriyah N., Biodiesel Production via Transesterification of Palm Oil Using NaOH/Al2O3 Catalysts, Sains Malaysiana, 40(6), 587–594 (2011).

[17] Ghobadian B., Khatamifar M., Rahimi H., Biodiesel Fuel Production Using Transesterification of Waste Vegetable Oils, The 4th International Conference on Intern Combustion Engines, Tehran, Iran (2005).

[18] Utah Biosiesel Supply., Biodiesel Conversion test kit, https://utahbiodieselsupply.com/conversiontestkits.hp, Retrieved 2015.

[19] Utah Biodiesel Supply., Soap Test kit, https://utahbiodieselsupply.com/soaptestkit.php, Retrieved 2015.

[20] Atadashi I. M., Aroua M. K., Aziz A. A., Biodiesel separation and purification: A review, Renewable Energy, No 36, 437-443 (2011).

[21] Kar R., Gupta O., Das M. K., Biodiesel Production and Process Optimization, International Journal of scientific and research publications, Vol 2, Issue 6 (2012).

[22] Rahayu S. S., Mindaryani A., Optimization of Biodiesel Washing by Water Extraction, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco, USA (2007).

[23] He B. B., Van Gerpen J. H., Thompson J. C., Sulfur content in selected oils and fats and their corresponding methyl esters, Applied Engineering in Agriculture, American Society of Agricultural and Biological Engineers, Vol. 25, 223-226 (2007).

[24] Xue J., Tony E. G., Alan C. H., Effect of biodiesel on engine performances and emissions, Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15: 1098–1116 (2011).

[25] Shojaeefard M. H., Etgahni M. M., Meisami F., Barari A., Experimental investigation on performance and exhaust emissions of castor oil biodiesel from a diesel engine, Environmental Technology, Vol. 34, No. 13-14, pp. 2019-2026, (2013).

[26] Nicharan M. R., Ghobadian B., Experimental investigation on performance Parameters of diesel engine by biodiesel fuel using, third Combustion Conference of Iran, Amirkabir University,Tehran (2009).

Grade 1 and 2 of biodiesel production by Transesterification process parameters optimization and its combustion test

Fatholla Bahreini[a]*, **Reza Rashedi**[b], **Amir Omidvar**[c]

[a] *Assalouye, JAM Petrochemical Company, Engineering and Project Division*

[b] *Assalouye, JAM Petrochemical Company, R&D department*

[c] *Shiraz, Shiraz University of Technology, Mechanical and Aerospace Engineering Facility*

Abstract:

In this study, the production of biodiesel by optimum conditions of transesterification process and its combustion tests have been investigated. The main purpose of this paper is the feasibility of producing biodiesel standard grades with low sulfur content. Oil feed for this process are unusable. The first sample is expired oil and the second is waste cooking oil. In order to reach appropriate cost and biodiesel quality, selection of optimum conditions and feedstock are considered. The main part of this study included; the expression of all factors and optimal parameters, describing the details of the process with respect Laboratory Principles and testing of samples for verification. The validation of results and outputs comparison represents a very low sulfur content of both biodiesels. Grade one biodiesel mixed with diesel (B20 and B40) and was used in IC diesel engine – generator to evaluate the combustion efficiency and variety of voltage. The results confirmed the quality of the fuel produced.

Keywords: Biodiesel Production, Grade 1 & 2 of biodiesel, Optimal transesterification, Biodiesel combustion test

*Corresponding author: f.bahreini@jpcomplex.com

ارائه یک روش نوری نوین بر پایه غشاءهای پلیمری برای تشخیص pH در محیط های مختلف

رضا احمدی، نیلوفر شریفی، فرشاد خیری*، مجتبی نصیری نژاد، الهام جنت دوست

۱- دانشگاه صنعتی ارومیه،دانشکده مهندسی شیمی.

چکیده

در این روش نوری نوین با طراحی و تولید یک غشاء پلیمری حساس به تغییرات pH و همچنین طراحی و ساخت یک سامانه تشخیص رنگ، یک دستگاه نوین برای اندازه گیری انواع pH ها در محیط های مختلف تولید شده است. مزیت اصلی این دستگاه عدم وجود خطای قلیایی و حساسیت نسبت به یون های مزاحم و همچنین عدم وابستگی به دما می باشد که قابلیت تجاری سازی به دستگاه می دهد.

واژه های کلیدی: *pH، غشاء پلیمری، دستگاه تشخیص رنگ ، شناساگر، RGB*

مقدمه

pH کمیتی لگاریتمی با قابلیت اندازه گیری توسط pH متر می باشدکه اسیدی یا قلیایی بودن مایعات را مشخص میکند.به عنوان مثال pH آب، غلظت یون های هیدروژن موجود در آن را تعیین میکند که بر روی اسیدی یا بازی بودن خواص آن موثر است. دو روش کلی برای سنجش میزان pH در آب ها وجود دارد که شامل : ۱-استفاده از pH متر الکتریکی ۲-استفاده از روش رنگ سنجی شناساگر ها می باشد. استفاده از pH متر الکتریکی از دقت بسیار بالاتری نسبت به رنگ سنجی شناساگر ها برخوردار می باشد اما این روش نیز دارای مشکلاتی می باشد.از جمله مشکلات موجود در این روش خطای قلیایی است. اغلب غشاءهای شیشه ای حساس به H^+ در pH های بالاتر از ۹،که فعالیت پروتونی محلول در حد پائینی قرار دارد،نسبت به یون های قلیایی نظیر Li^+، Na^+، K^+ از خود حساسیت نشان می دهند.چنین پدیده ای ،که سبب کوچک تر نشان دادن pH محیط از pH واقعی توسط دستگاه می شود را خطای قلیایی می نامند.شایع ترین علت خطا در اندازه گیری های pH دما می باشد. الکترود pH به شدت وابسته به درجه حرارت است، و

* فرشاد خیری: f.kheiri@uut.ac.ir

مقادیر pH بافر و مقادیر نمونه با دما تغییر می کند.لذا لزوم ارائه یک راهکار نوین برای اندازه گیری pH با دقت بالا و بدون خطاهای موجود در روش های فعلی ضروری می باشد. از این رو در این مقاله به بررسی یک روش نوین بر پایه غشاءهای پلیمری برای تشخیص pH در محیط های مختلف می پردازیم.

بخش تجربی

مواد

پلی وینیل الکل با فرمول $(C_4H_6O_2)_n$ و جرم مولکولی ۷۲۰۰۰ ، فرمالدهید با فرمول CH2O و جرم مولکولی 30.031 گرم بر مول، آمونیوم کلراید با فرمول NH4Cl و جرم مولکولی 53.491 که این مواد از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند و فنول فتالئین با فرمول $C20H14O_4$ و جرم مولکولی 318.32 گرم بر مول،متیل نارنجی با فرمول C14H14N3NaO3S و جرم مولکولی 327.33 گرم بر مول،تیمول آبی با فرمول C27H30O5S و جرم مولکولی 466.59 ،متیل قرمز با فرمول $C15H15N3O_2$ و جرم مولکولی 269.304 که از شرکت Boss Chemical خریداری شدند.

تهیه شناسگر جامع

هدف از این قسمت تهیه یک شناساگر جامع با قابلیت تغییر رنگ در pH های مختلف می باشد.

برای تهیه شناساگر مایع محلولی از ۰.۰۳ گرم متیل قرمز، ۰.۰۱ گرم متیل نارنجی ، ۰.۰۶ گرم تیمول آبی، ۰.۰۷ گرم فنول فتالئین، ۱۷ میلی لیتر آب و ۳۳ میلی لیتر اتانول را به ترتیب به یک دیگر اضافه شده و به مدت ۲ ساعت به صورت محلول چرخان در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد هم زده شد،سپس محلول درون یک ظرف شیشه ای با فویل آلومینیوم در دمای اتاق برای استفاده در موارد بعدی نگهداری شد.

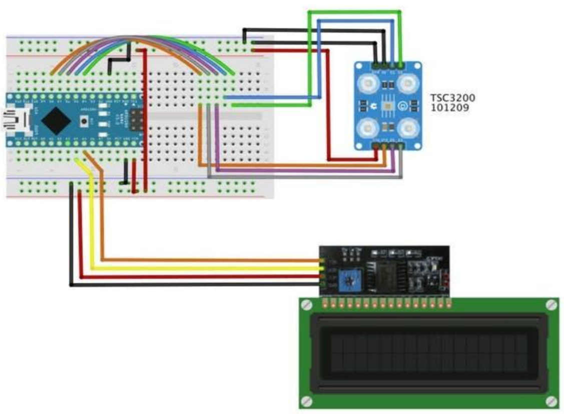
سنتز غشاء حساس به H^+

ابتدا ۴ گرم پلی وینیل الکل را در ۴۰ میلی لیتر آب در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه قرار می دهیم، پس از سرد شدن محلول، ۲ میلی لیتر از شناساگر جامع تهیه شده را به آرامی به آن اضافه میکنیم و به مدت ۲ دقیقه با دور پایین هم میزنیم و محلول را در دمای اتاق نگه داری می کنیم.

سپس ۱۰ میلی لیتر فرمالدهید را در ۲۰ میلی لیتر آب حل کرده و ۰.۵ گرم آمونیوم کلراید به آن اضافه میکنیم و به مدت ۲ دقیقه هم می زنیم.سپس دو محلول تهیه شده در مراحل بالا با هم مخلوط شده و در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه در دور پایین هم زده می شوند،سپس با خشک کردن محلول به مدت ۴۸ ساعت غشائی به ضخامت ۰.۴ میلی متر بدست می آید.

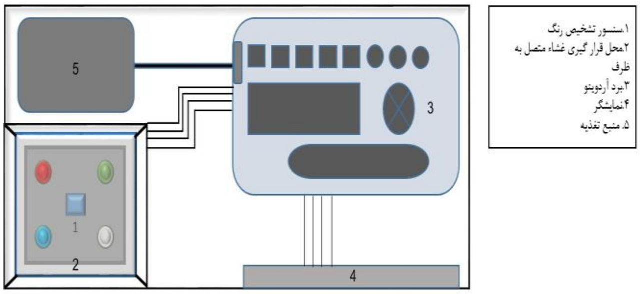
طراحی و ساخت سامانه تشخیص رنگ

به منظور بالا بردن دقت در این روش نوین طراحی و ساخت یک دستگاه تشخیص رنگ که مجهز به یک سنسور تشخیص رنگ و یک لنز Wide Angel می باشد صورت گرفت.این دستگاه از یک برد آردوینو به عنوان هسته مرکزی،یک سنسور تشخیص رنگ TCS 3200،یک نمایشگر LCD کاراکتری برای نمایش میزان pH تشکیل شده است همانطور که مشاهده می کنید محل شماتیک مدار دستگاه در شکل ۱ نمایش داده شده است.مکانیسم کار این دستگاه طوری می باشد که با بررسی رنگ غشاء پلیمری در کمترین زمان ممکن کد رنگ را با pH مربوط تطبیق داده و pH را روی دستگاه نمایش می دهد.کد های رنگ غشاء پلیمری در pH های مختلف با انجام آزمایش های متعدد بر روی حافظه دستگاه ذخیره شده و بلافاصله بعد از قرار گرفتن غشاء در مقابل لنز سنسور، دستگاه pH را نمایش می دهد.



شکل ۱- شماتیک مدار سنسور تشخیص رنگ

عملکرد دستگاه به این صورت می باشد که غشاء پلیمری در یک چهارچوب قرار گرفته که در کف یک ظرف با انتهای باز نصب می شود سپس این ظرف در محل مربوط که بر روی لنز سنسور تشخیص رنگ وجود دارد قرار می گیرد.بر روی سنسور تشخیص رنگ چهار عدد لامپ RGB تعبیه شده که سه تای آن ها به ترتیب تابنده نور قرمز،سبزو آبی می باشد و آخرین لامپ نیز تابنده نور بی رنگ می باشد.سنسور تشخیص رنگ که در مرکز این لامپ ها قرار گرفته با بررسی بازتاب نور تابیده شده توسط این لامپ ها به سطح غشاء به کد رنگ غشاء مربوط پی می برد و با مقایسه این کد رنگ با کد هایی که از قبل و به وسیله انجام تست های متعدد که بر روی رنگ غشاء در pH های مختلف صورت گرفته ، به pH فعلی محلولی که غشاء درون آن قرار دارد ،پی می برد و به سرعت این pH را بر روی نمایشگر، نشان می دهد.همانطور که در شکل ۲ مشاهده می کنید شماتیک دستگاه رسم شده است.



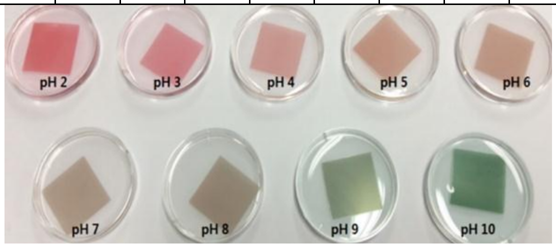
شکل ۲- شماتیک دستگاه تشخیص نوری pH

نتایج و بحث

منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون محلولی با pH های مختلف از دامنه ۲ تا ۱۰ آماده سازی شد.غشا به ترتیب درون هر یک از این محلول ها قرار گرفت همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود با قرار گرفتن غشاء در pH های مختلف تغییر رنگ محسوسی در غشاء رخ می دهد که هر یک از این رنگ ها RGB مختص خود را دارا می باشد. مقادیر RGB از ۰ تا ۲۵۵ متغیر بوده و هر سه مقدار با هم یه کد اختصاصی برای یک رنگ خاص را به وجود می آورد که این کد با کد های از پیش تعیین شده در حافظه دستگاه مطابقت داده می شود تا pH محلول مشخص گردد.مقادیر RGB برای یک کد رنگ باید حداقل در یک مقدار با کد رنگ دیگر تفاوت داشته باشد تا دستگاه متوجه تفاوت این دو رنگ شده و pH را تشخیص دهد.یکی از ویژگی های این دستگاه سه مقداری بودن RGB برای تعیین کد اختصاصی رنگ می باشد که باعث می شود طیف وسیعی از رنگ ها را تمایز داده و از هم تفکیک کند و pH را به طور دقیق و با دقت ۰.۱ تشخیص دهد.جدول ۱ نشان دهنده مقادیر RGB برای رنگ غشاء پلیمری در pH های ۲ تا ۱۰ می باشد.با توجه به داده های بدست آمده داده های بدست آمده یک منحنی کالیبراسیون معنا دار با سه متغیر RGB برای pH های مختلف رسم شد.

PH	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10
R	30	42	66	85	125	216	233	249	250
G	237	246	241	214	235	230	232	230	225
B	227	219	200	192	196	205	204	213	221



شکل ۳- نمونه غشاء پلیمری در PH های مختلف

جدول ۱- مقادیر RGB برای PH های مختلف

پایداری و تکرار پذیری

پایداری غشاء ساخته شده را در مدت ۶۰ روز مورد بررسی قرار گرفت که داده های به دست آمده برای مقادیر تغییر رنگ نسبت به pH با روز های اول ساخت ،تفاوت معنا داری نداشت.

برای افزایش پایداری و تکرار پذیری غشاء ساخته شده الکترود درون آب مقطر و با pH برابر ۷ نگه داری می شود. بررسی ها نشان داد غشاء سنتزی دارای تکرار پذیری قابل قبولی می باشد .(RSD=2.9%, n=10)

تاثیر عوامل مزاحم

در این قسمت محلول هایی با غلظت ۱۰ برابر،۱۰۰ برابر و ۱۰۰۰ برابر غلظت Na^+ و K^+ در pH برابر ۸ مورد بررسی قرار گرفت ،که مقادیر بدست آمده RGB که نشان دهنده میزان pH محلول بود ، مقایسه داده های حاصل در حضور یون های مزاحم با عدم حضور آن ها نشان داد تفاوت معناداری بین داده وجود ندارد. که این امر نشان دهنده عدم وجود خطای قلیایی موثر و تاثیر یون های مزاحم در عملکرد سامانه تشخیص نوری pH برمبنای غشاءهای پلیمری است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی یک روش نوری نوین بر پایه غشاءهای پلیمری برای تشخیص pH پرداخته شد و ملاحظه گردید که استفاده از این روش نوین می تواند تا حد زیادی خطاهای دستگاه های pH متر فعلی را برطرف کند و تا حد امکان مشکلاتی از جمله خطای قلیایی و حساس بودن به دمای محیط را در اندازه گیری غلظت یون هیدرونیوم را تعدیل کند. از جمله مزیت های استفاده از این روش مدت زمان پاسخگویی سریع نسبت به تغییر pH ،پرتابل بودن دستگاه و همچنین مقرون به صرفه بودن آن می باشد.

تقدیر و تشکر

تشکر ویژه از سرکار خانوم نعیم مسئول آزمایشگاه دانشگاه صنعتی ارومیه که همکاری لازم را با ما به عمل آوردند.

منابع

[1] H.L. Abd El-MohdyRadiation synthesis of nanosilver/polyvinyl alcohol/cellulose acetate/gelatin hydrogels for wound dressing J. Polym. Res., 20 (**2013**), pp. 177-188

[2]A.F. Azarbayjani, J.R. Venugopal, S. Ramakrishna, P.F.C. Lim, Y.W.Chan, S.Y. ChanSmart polymeric nanofibers for topical delivery of levothyroxine J. PHarm. PHarm. Sci., 13 (**2010**), pp. 400-410

[3] I. Gibs, H. JanikReview: synthetic polymer hydrogels for biomedical applications Chem Chem Tech, 4 (4) (**2010**), pp. 297-304

Presentation of a novel optical pH meter based on polymer membranes at the different electrolytes

Reza Ahmadi, Niloofar Sharifi, Farshad Kheiri*, Mojtaba Nasiri Nezhad, Elham Jannat Doust
[a]Chemical Engineering Department, Urmia University of Technology

Abstract:

In this article we developed a new optical approach and also constructed a color recognition system with using of pH-sensitive polymer membrane. a new optical approach was developed to measure various types of pH in different electrolytes. The main advantage of this device is the lack of alkaline error and temperature dependence in the determination of hydronium ions.

Keywords: pH; Membrane; Comprehensive detector; Color detection device

*Corresponding author: f.kheiri@uut.ac.ir

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

تهیه، بررسی و فعالیت ضد باکتریایی چند کمپلکس جدید آهن– سالوفن

زهره شقاقی[*۱]، حبیبه تاجدار[۱]

۱- ایران ،تبریز،دانشگاه شهید مدنی آذربایجان،دانشکده علوم پایه،گروه شیمی،آزمایشگاه تحقیقاتی شمی کوئوردیناسیون

چکیده

کمپلکس های جدید آهن- سالوفن از طریق واکنش لیگند های N,N-بیس (سالیسیدن) ۴-کلرو-۱و۲-فنیلن دی آمین ، ۴-برمو-۱و۲- فنیلن دی آمین و ۴- نیترو-۱و۲- فنیلن دی آمین با نمک آهن (II)کلرید تهیه و با تکنیک های متداول شناسایی شدند. سپس پایداری حرارتی و خواص بیولوژیکی کمپلکس ها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ها نشان داد که هر سه کمپلکس آهن تا دمای بالا پایدارند و بیشترین کاهش وزن برای کمپلکس ها از حدود دمای ۴۰۰ درجه سیلسیوس آغاز می شود. در نهایت بررسی فعالیت باکتریایی کمپلکس ها علیه باکتری های Pseudomonas وStaphylococcus نشان داد که در بین کمپلکس های آهن، کمپلکس FeL^1 بیشترین فعالیت ضد باکتریایی را دارا می باشد.

واژه های کلیدی: *کمپلکس های آهن-سالوفن، فعالیت آنتی باکتریایی، آنالیز گرما وزن سنجی*

مقدمه

شیف باز ها گروهی از ترکیبات آلی هستند که دارای گروه عاملی CH=N- ایمینی می باشند.شیف بازها دارای اهمیت قابل توجهی در شیمی آلی- فلزی بوده و به دلیل سهل الوصول بودن نیتروژن آن ها به فلزات واسطه معمولا به عنوان لیگند به کار می روند.سالوفن ها از مشهورترین لیگندها در شیمی کوئوردیناسیون می باشند.سالوفن ها شیف باز های چهاردندانه ای هستندکه از واکنش تراکمی ۱و۲- فنیلن دی آمین یا مشتقات آن ها با دو مول سالیسیل آلدهید تهیه می شوند[1].کمپلکس های فلز سالوفن با هر دو فلزات اصلی و واسطه لیگند های سالوفن چهاردندانه تشکیل می دهند.اکثرکمپلکس های فلزی سالوفن تمایل به هندسه مسطح – مربع دارند که لیگندهای ایمینی به صورت پل و با آرایش سیس اطراف فلز مرکزی قرار می گیرند. کمپلکس های آن ها به طور وسیع و با خلوص بسیار بالا تهیه می شوند.این کمپلکس ها کاربرد های بسیار مهم در زمینه های نوری، الکترو شیمیایی[2]، کاتالیتیکی [3] ، تشخیص کاتیون و آنیون ،بیولوژیکی ،سنسورهای شیمیایی و غیره دارند.

نویسنده مسئول: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

در این مقاله به تهیه ، شناسایی و بررسی خواص حرارتی و بیولوژیکی تعدادی از کمپلکس های آهن- سالوفن حاوی استخلاف های متعدد مانند کلر،برم و نیترو پرداخته می شود.

بخش تجربی

مواد

۴-کلرو- ۱و۲- دی آمینو بنزن، ۴- برمو- ۱و۲- دی آمینو بنزن، ۴-نیترو-۱و۲- دی آمینو بنزن،اتانول، دی کلرو متان، آهن(II)کلرید چهار آبه،دی متیل سولفوکسید

دستگاه وتجهیزات به کار رفته

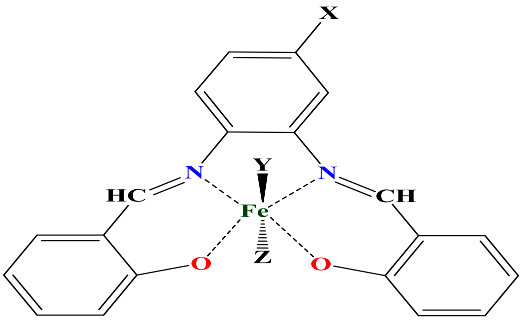
- طیف های FT-IR در حالت جامد با استفاده از قرص KBrو دستگاه Spectrometer Bruker Tensor 27 ثبت شد.
- تجزیه گرما وزن سنجی با استفاده از دستگاه Perkinelemersta 6000 انجام شد.

روش های تهیه مواد

محلول ۴-کلرو-۱و۲-دی آمینوبنزن (H_2L^1)(۰/۵ گرم آمین در ۳-۲ میلی لیتر اتانول) یا ۴-برمو ۱و۲-دی آمینو بنزن (H_2L^2)(۰/۵ گرم آمین در ۳-۲ میلی لیتر اتانول) و۴-نیترو-۱و۲-دی آمینو بنزن)(H_2L^3)(۰/۵ گرم آمین در ۳-۲ میلی لیتر اتانول) هرکدام را به طور جداگانه و به آرامی به محلول اتانول سالیسیل آلدهید (۷۴۳ میکرولیتر سالیسیل آلدهید در ۳-۲ میلی لیتر اتانول) موجود در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتر دو دهانه اضافه می شود.بلافاصله رنگ محلول ها تغییر ورسوب ها ایجاد می شود.رسوب ایجاد شده دلیل بر انجام واکنش است.مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت هم زده می شود سپس محلول را صاف و با اتانول شسته وخشک می شود.

روش عمومی برای سنتز کمپلکس های سالوفن

برای تهیه کمپلکس ها، به محلول دی کلرو متان لیگندها هرکدام به طور جداگانه (۰/۱ گرم لیگند در ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان) موجود در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتر دودهانه ، محلول اتانول کلرید آهن چهار آبه (۰/۰۵ گرم کلرید آهن در مقدار کمی اتانول)به آرامی اضافه می کنیم.تشکیل رسوب دلیل بر انجام واکنش است.محلول ها بعد از ۴ ساعت هم زدن صاف و خشک می شود و کمپلکس های FeL^1 ،FeL^2وFeL^3 (شمای ۱)ایجاد می شود.



X=Cl (FeL^1), Br (FeL^2) and NO_2 (FeL^3)
Y and Z= solvent molecules (H_2O and C_2H_5OH)
شمای ۱: ساختار کمپلکس های آهن- سالوفن

مطالعات بیولوژیکی کمپلکس ها

به منظور بررسی خواص ضدباکتریایی کمپلکس ها ،میکروارگانیسم های آزمایش شده Pseudomonas (P.a)، (سودوموناس) و Staphylococcus(استافیلوکوکوس) (۶۹)در دمای ۴درجه سیلیسیوس در آگار نگه داری شده و به مدت ۲۴ ساعت قبل از استفاده به روش کشت چمنی درون پلیت کشت داده می شود.کمپلکس ها در ۳۰۰ میکرولیتر دی متیل سولفوکسید حل شده بعد۶۰ میکرولیتر از آن را درون چاهک های ایجاد شده در پلیت ها تزریق می کنند.بعد از ۲۴ ساعت هاله های ایجاد شده در اطراف چاهک ها را اندازه می گیرند.

مطالعات طیف سنجی FT-IR لیگند ها و کمپلکس ها

مقدار کمی از نمونه ها را برداشته و طیف آن در حالت جامد با استفاده از قرص KBr اندازه گیری می شود.

مطالعات حرارتی کمپلکس و لیگندها

۰/۰۱ میلی گرم از لیگندها و کمپلکس ها را برداشته و در محدوده ی دمایی ۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی گراد پایداری آن ها را در برابر گرما اندازه گیری می کنند.

نتایج و بحث

شناسایی ترکیبات سنتز شده

طیف های FT-IR

لیگندها

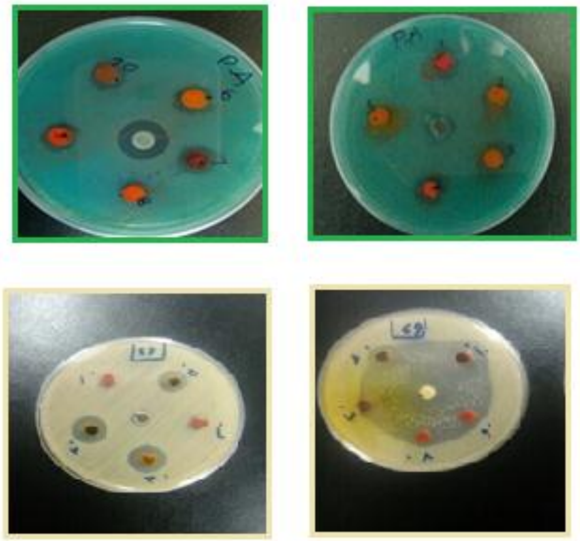
مهمترین پیک های ارتعاشی در طیف FT-IR لیگندها عبارتند از : پیک ارتعاشی قوی در cm^{-1} ۱۶۱۴ که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند ایمینی –C=N– است،باند جذبی پهن در حوالی cm^{-1} ۳۴۴۸–۳۴۷۹ مربوط به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل و ارتعاشات کششی –C=C– حلقه های آروماتیکی در محدوده cm^{-1} ۱۵۷۸– ۱۴۷۸ می باشد. ضمن آن که برای لیگند H_2L^1 ارتعاش کششی پیوند C -Cl در cm^{-1} ۷۵۲ و ۸۲۱ ، ارتعاش کششی C-Br برای لیگند H_2L^2 در cm^{-1} ۷۶۰ ظاهر می شود. همچنین پیک قوی و تیز مشاهده شده در طیف FT-IR لیگند H_2L^3، پیک قوی و تیز در محدوده ی cm^{-1}۱۳۴۰ مربوط به گروه نیترو می باشد.

کمپلکس ها

مهمترین تغییرات در طیف FT-IR کمپلکس ها در مقایسه با لیگندها ی مربوطه، جابه جایی ارتعاشات کششی پیوند ایمینی به اندازه cm^{-1} ۷–۱۳ به سمت اعداد موجی پایین تر می باشد که به دلیل کوئوردینه شدن جفت الکترون نیتروژن ایمین به مرکز یون فلزی می باشد. مطابق منابع موجود لیگندهای نوع سالوفن در اتصال به یون مرکزی به صورت لیگندهای چهاردندانه ی دی آنیونی با هسته دهنده N_2O_2 عمل می کنند [۴]، بنابراین انتظار می رود که پیک مربوط به ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسیل فنلی در کمپلکس ها به علت دپروتونه شدن حذف شوند. ظهور باند جذبی پهن در حوالی cm^{-1}۳۴۱۹–۳۴۴۷ به احتمال زیاد مربوط به حضور مولکول های آب تبلور همراه کمپلکس ها می باشد.

فعالیت بیولوژیکی

فعالیت های ضدباکتریایی در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از روش کشت چمنی وباکتری های *Pseudomonas (P.a)* و *Staphylococcus* (۶۹) صورت گرفت. نتایج آزمایش به صورت مشاهده قطر هاله رشد در اطراف چاهک ها در شکل نشان داده شده است. مطابق شکل ۱ کمپلکس FeL^1 (شماره ۳) و بعد از آن کمپلکس FeL^2 (شماره ۶) بیشترین فعالیت ضد باکتریایی را در مقابل باکتری های گرم مثبت تست شده نشان می دهند .

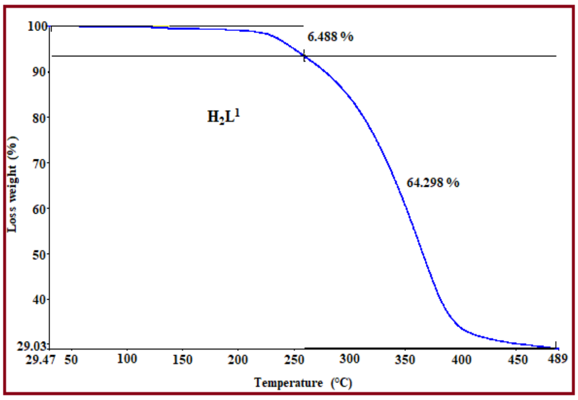


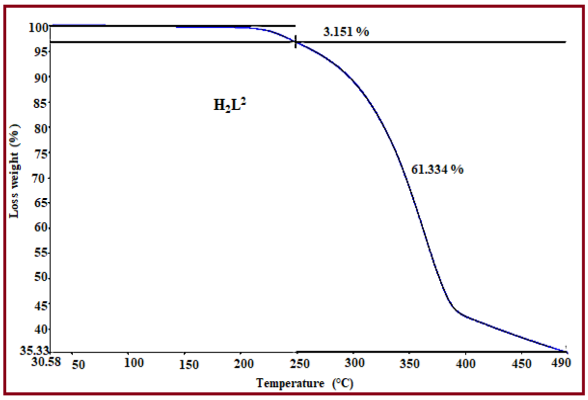
شکل ۱: فعالیت آنتی باکتریایی کمپلکس های آهن در مقابل باکتری های Pseudomonas (P.a) وStaphylococcus (۶۹)

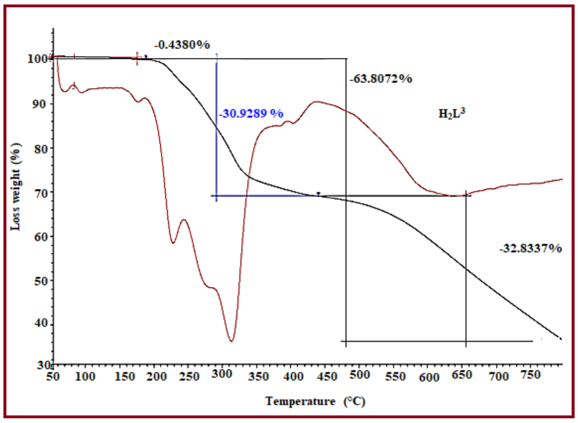
بررسی رفتار حرارتی ترکیبات

بررسی خواص حرارتی لیگندها نشان می دهد که لیگندها تا دمای تقریبا ۲۰۰ درجه پایدارند.DTG_{max} برای لیگندH_2L^1: ۲۴۵، برای لیگند H_2L^2: ۲۳۵ و برای لیگند H_2L^3: ۲۲۵ درجه سیلسیوس است. تجزیه گرمایی لیگند ها در دو مرحله صورت می گیرد. مرحله اول مربوط به حذف مولکول های حلال و مرحله دوم به تجزیه گروه های آلی مربوط است. همچنین بررسی خواص حرارتی کمپلکس ها نشان می دهد که کمپلکس FeL^1 تا دمای ۳۲۰،کمپلکس FeL^2 تا دمای ۱۵۰ و کمپلکس FeL^3 تا دمای ۳۶۰ پایدار است. درکمپلکس ها تجزیه گرمایی در ۳ مرحله صورت می گیرد: مرحله اول مربوط به از دست دادن آب یا حلال است ، مرحله دوم به حذف برخی گروه های عاملی و مرحله سوم مربوط به حذف گروه های آلی است. در حالت کلی کمپلکس ها پایداری بسیار را در برابر دما از خود نشان می دهند بسته به نوع استخلاف تا دمای ۳۵۰ درجه

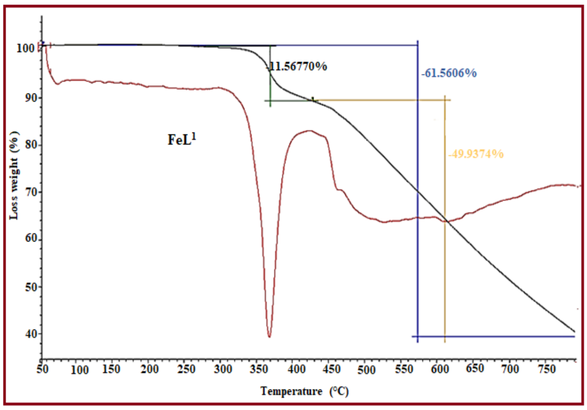
سیلسیوس تنها ۹ الی ۱۳ درصد وزن خود را از دست می دهند (شکل های ۲ و۳).

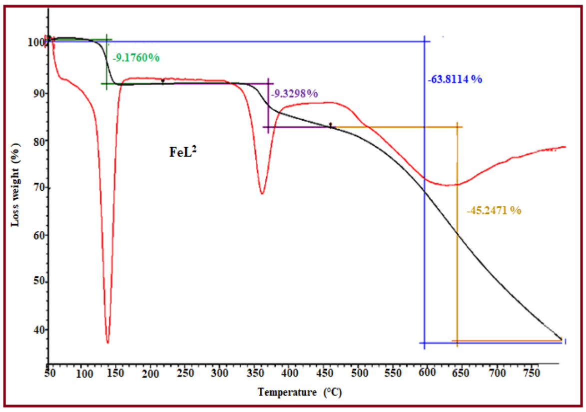


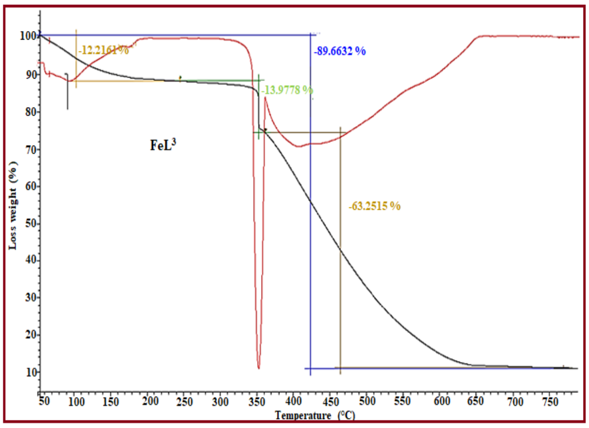




شکل ۲: ترموگرام لیگندها







شکل۳: ترموگرام کمپلکس های آهن

نتیجه‌گیری

کمپلکس های جدید آهن از طریق واکنش لیگندهای مربوطه با نمک آهن (II) کلرید چهار آبه تهیه و با تکنیک های مختلف شناسایی شدند. بررسی فعالیت های بیولوژیکی کمپلکس ها علیه باکتریهای *Pseudomonas* و *Staphylococcus* نشان داد که در بین ترکیبات کمپلکس FeL^1 بیشترین فعالیت ضد باکتریایی را نشان می دهد. در نهایت بررسی گرما وزن سنجی، پایداری بیشتر کمپلکس ها را در مقایسه با لیگندها ی مربوطه در برابر حرارت نشان داد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت از پروژه حاصل قدردانی می شود.

منابع

[1] Zhang, X., Zhou, H., Su, X., Chen, X., Yang, C., Qin, J., & Inokuchi, M. Synthesis, characterization and magnetic properties of transition metal salen complexes intercalated into layered MnPS3. *J. Alloys Compd.* 2007, 432(1-2): 247-252.

[2] Yilmaz, I., Temel, H., & Alp, H. Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of a new Co (III) thio Schiff-base complex with N, N′-bis (2-aminothiophenol)-1, 4-bis (carboxylidene phenoxy) butane. *Polyhedron*. 2008, 27(1): 125-132.

[3] Ando, R., Ono, H., Yagyu, T., & Maeda, M. Spectroscopic characterization of mononuclear, binuclear, and insoluble polynuclear oxovanadium (IV)–Schiff base complexes and their oxidation catalysis. *Inorganica Chim. Acta*. 2004, 357(3): 817-823.

[4] Akine, S., & Nabeshima, T. Cyclic and acyclic oligo (N 2 O 2) ligands for cooperative multi-metal complexation. *Dalton Trans*. 2009, (47): 10395-10408.

Synthesis, Investigation and Antibacterial Activity of some New Fe-salophen Complexes

Zohreh Shaghaghi * [a], Habibeh Tajdar[a]

[a] Tabriz, Azerbaijan Shahid Madani University, Faculty of Basic Sciences, Department of Chemistry, Coordination Chemistry Research Laboratory

Abstract:

New Fe-salophen complexes were prepared from the reaction between N, N-bis (salicylidene) 4-chloro-1,2-phenylenediamine, 4-bromo-1,2-phenylenediamine and 4-nitro-1,2-phenylenediamine and $FeCl_2.4H_2O$ and characterized with common techniques. Then, thermal stability and biological properties of complexes were investigated. The results showed that all three iron complexes are stable up to high temperatures and the highest weight loss for complexes begins at about 400 °C. Finally, the investigation of antibacterial activity against *Pseudomonas* and *Staphylococcus* showed that among Fe-solophen complexes, FeL^1 has broadest spectrum of antibacterial activity

Keywords: Fe-salophen Complexes, Antibacterial activity, Thermogravimetric analysis

---

* Email: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

کهولت رطوبتی پلی اتریورتان با درصد پرکننده بالا

حامد صالحی*

پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران، تهران، ایران

چکیده

کهولت رطوبتی پلی‌اتریورتان حاوی ۷۵ درصد پرکننده معدنی (HFPU) با استفاده از تغییرات خواص مکانیکی و مقدار سل (sol) بررسی شده است. نمونه‌های HFPU در شرایط مختلف خلا، هوای خشک و در مجاورت رطوبت در دمای ۸۵ °C به مدت ۶۸ ساعت تحت کهولت تسریع‌یافته قرار گرفتند و تغییرات خواص آن‌ها اندازه‌گیری گردید. نمونه HFPU در شرایط خلا هیچگونه کاهش خواص و یا تخریبی نداشت. نمونه HFPU در مجاورت هوای خشک تغییرات اندکی داشته و استحکام کششی آن حدود ۶٪ کاهش داشت. خواص نمونه HFPU در شرایط ۹۸٪ رطوبت، تغییرات بسیار قابل توجهی داشته و استحکام کششی آن حدود ۷۶٪ کاهش یافت. آزمایش تعیین مقدار سل، حاکی از افزایش ۸۶٪ مقدار سل است که مبین هیدرولیز بایندر پلی‌اتریورتان و تخریب شبکه پلیمری است. ثابت‌های سرعت تخریب (بر اساس تغییرات خواص مکانیکی) محاسبه و گزارش شده است.

واژه های کلیدی: *پلی‌اتریورتان، کهولت رطوبتی، تخریب هیدرولیتیکی، خواص مکانیکی، سل*

مقدمه

پلی‌یورتان‌ها گروهی از پلیمرها هستند که به‌خاطر تنوع در مواد اولیه دارای ساختارها و خواص متنوعی هستند. به‌همین خاطر کاربردهای وسیعی در زمینه‌های مختلف از جمله صنایع حمل و نقل، پوشش‌ها، ساختمان، تایرها، الکترونیک، ورزشی، دریایی، فضایی و دیگر کاربردهای خاص دارند[۱،۲].

بسیاری از پلی‌یورتان‌ها در شرایط محیطی، پایداری مناسبی از منظر خواص مکانیکی، شیمیایی، فیزیکی و سازگاری زیستی دارند[۳]. وارد کردن مواد معدنی به عنوان پرکننده در ساختار پلیمرها، علاوه بر اینکه خواص فیزیکوشیمیایی و مکانیکی آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد، موجب تغییر مقاومت و پایداری این مواد در شرایط محیطی مختلف می‌شود [۴].

در این پژوهش درصد بالایی از ماده معدنی در ساختار یک نوع پلی‌اتریورتان وارد شده و پایداری مکانیکی و شیمیایی آن در مجاورت رطوبت مطالعه شده است.

* نویسنده مسئول: h.salehi@isrc.ac.ir

بخش تجربی

مواد

پلی پروپیلن گلیکول (PPG) با جرم مولکولی ۲۰۲۵ از شرکت BDH، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) حاوی ۸۰٪ ایزومر ۲و۴ و ۲۰٪ ایزومر ۲و۶ و تولوئن از شرکت مرک خریداری شدند. نمک آمونیوم به‌صورت تجاری تهیه و پس از تبلور مجدد استفاده شده است.

روش تهیه نمونه و کهولت تسریع یافته

نمونه پلی‌اتریورتان حاوی پرکننده (HFPU) با استفاده از بایندر پلی‌اتریورتان متشکل از پلی‌ال PPG و دی ایزوسیانات TDI و ۷۵ درصد نمک آمونیوم به روش تک مرحله ای [۲] و با ۳۰ دقیقه هم زدن تحت خلاء[۲] تهیه شد. نمونه‌ها برای پخت به مدت ۹۳ ساعت در دمای ۴۵ °C قرار داده شدند. . سپس نمونه‌های HFPU در شرایط مختلف خلاء، هوای خشک و در مجاورت رطوبت ۹۸٪ در دمای ۸۵ °C به مدت ۶۸ ساعت تحت کهولت تسریع‌یافته قرار گرفتند.

آزمون‌ها

برای تعیین میزان سل ابتدا HFPU را به صورت تراشه‌هایی با ضخامت کمتر از ۴۰۰ میکرون در آورده، سپس با استفاده از تولوئن طی سه مرحله مقدار سل استخراج گردید. پس از سانتریفوژ و تبخیر حلال، میزان سل محاسبه شد.

آزمایش خواص مکانیکی با استفاده از دستگاه آزمون کشش INSTRON در دمای ۲۵ °C و با سرعت کشش ۴۹mm/min انجام شد. در هر مورد سه نمونه مورد آزمایش قرار گرفت و متوسط آن ها به عنوان خواص HFPU در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

نمونه HFPU در خلاء به‌مدت ۶۸ ساعت در دمای ۸۵ °C (تحت کهولت تسریع یافته) قرار گرفت و خواص مکانیکی آن، قبل و بعد از کهولت اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول ۱ درج شده است.

جدول ۱- تغییرات خواص مکانیکی HFPU در خلا در دمای ۸۵ °C

زمان (ساعت)	تنش ماکزیمم (MPa)	درصد ازدیاد طول ماکزیمم	مدول
۰	۰.۸۶	۳۵	۴.۸۳
۶۸	۰.۸۳	۳۷	۴.۷۶

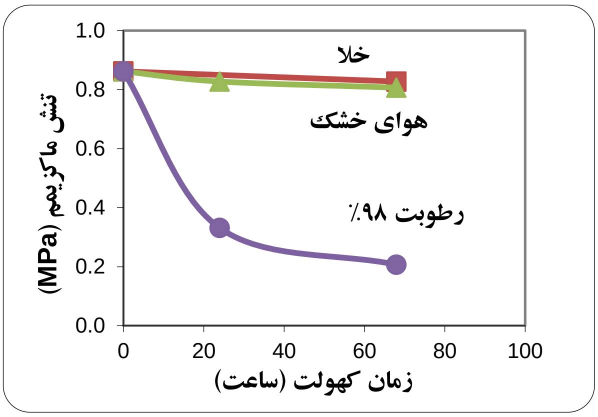
نتایج (جدول ۱) نشان دهنده این است که HFPU در خلاء در مدت ۶۸ ساعت در دمای ۸۵ °C پایدار است و کاهش خواص یا تخریب معناداری ندارد.

نمونه HFPU در هوای خشک به‌مدت ۶۸ ساعت در دمای ۸۵ °C (تحت کهولت تسریع یافته) قرار گرفت و خواص مکانیکی در فواصل زمانی مختلف کهولت اندازه‌گیری شد.

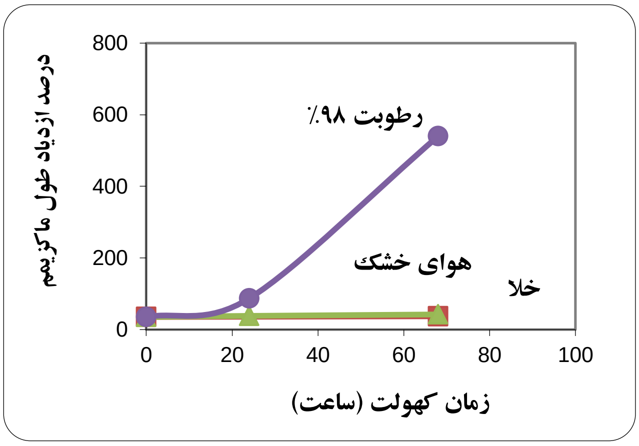
نتایج به‌دست آمده بیانگر این است که HFPU در مجاورت هوا اندکی از خواص خود را از دست می‌دهد. در مدت ۶۸ ساعت، تنش ماکزیمم و مدول به‌ترتیب ۶ و ۱۳ درصد کاهش می‌یابند. این موضوع می‌تواند ناشی از اکسیداسیون (اثر اکسیژن هوا) باشد.

نمونه HFPU در مجاورت رطوبت ۹۸٪ به‌مدت ۶۸ ساعت در دمای ۸۵ °C (تحت کهولت تسریع یافته) قرار گرفت و خواص مکانیکی در فواصل زمانی مختلف کهولت اندازه‌گیری شد.

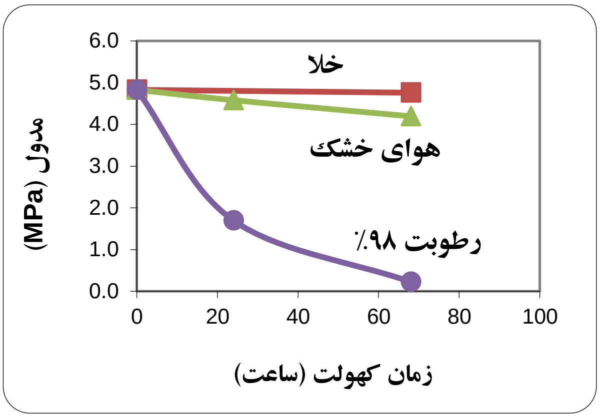
تغییرات تنش ماکزیمم، ازدیاد طول ماکزیمم و مدول ناشی از اثر رطوبت و مقایسه آن با شرایط خلا و هوای خشک در شکل‌های ۱ تا ۳ نشان داده شده است.



شکل ۱- مقایسه تغییرات تنش ماکزیمم HFPU در شرایط خلا، هوای خشک و رطوبت در دمای ۸۵ °C



شکل ۱- مقایسه تغییرات ازدیاد طول ماکزیمم HFPU در شرایط خلا، هوای خشک و رطوبت در دمای ۸۵ °C



شکل ۳- مقایسه تغییرات مدول HFPU در شرایط خلا، هوای خشک و رطوبت در دمای ۸۵ °C

نتایج حاصل از شکل‌های ۱ تا ۳ بیانگر این است که افت خواص مکانیکی HFPU در همه ابعاد (اعم از تنش ماکزیمم، ازدیاد طول ماکزیمم و مدول) در شرایط رطوبت بسیار شدیدتر از شرایط خلا و هوای خشک است. این نتایج مبین این است که رطوبت تاثیر بسیار اساسی در تخریب HFPU دارد.

تاثیر رطوبت در افت خواص مکانیکی HFPU به‌اندازه‌ای زیاد است که در کمتر از ۲۴ ساعت، تنش ماکزیمم و مدول به کمتر از نصف مقدار اولیه و ازدیاد طول ماکزیمم به بیش از دو برابر مقدار اولیه می‌رسد (معمولا این مقدار افت خواص به عنوان پایان عمر نمونه در نظر گرفته می‌شود؛ به عبارت دیگر در شرایط کهولت رطوبتی، عمر HFPU کمتر از ۲۴ ساعت است).

در جدول ۲ ثابت‌های سرعت تخریب HFPU (بر مبنای تغییرات مدول) در شرایط رطوبت و هوای خشک

به صورت تقریبی درج شده است (با عنایت به پایان عمر پلیمر در کمتر از ۲۴ ساعت، لذا محاسبه ثابت سرعت در شرایط رطوبت تا زمان ۲۴ ساعت در نظر گرفته شده است؛ بدیهی است محاسبات دقیقتر نیازمند تحقیقات بیشتر است).

جدول ۲- ثابت‌های سرعت تخریب HFPU (بر مبنای تغییرات مدول) در شرایط رطوبت و هوای خشک

شرایط نمونه	ثابت سرعت تغییرات مدول $\times 10^{3}$
هوای خشک	۹
هوای مرطوب	۱۳۰
نسبت سرعت تخریب در هوای مرطوب به هوای خشک	۱۴

نتایج جدول ۲ نشان دهنده این است که بر مبنای تغییرات مدول، سرعت تخریب HFPU در هوای مرطوب حدود ۱۴ برابر هوای خشک است.

اثر رطوبت در افت خواص HFPU می‌تواند هم ناشی از کاهش جاذبه سطحی بین بایندر پلیمر و پرکننده و هم ناشی از هیدرولیز بایندر باشد. در حالت اول شبکه پلیمر آسیب نمی‌بیند و تخریب نمی‌شود، ولی در حالت دوم (هیدرلیز) شبکه پلیمر تخریب می‌شود.

برای بررسی این موضوع که آیا تخریب شیمیایی (هیدرولیز) در شرایط کهولت رطوبتی رخ داده است یا خیر، آزمایش تعیین مقدار سل انجام شد و نتایج در جدول ۳ درج شده است.

جدول ۳- تغییرات سل HFPU در شرایط کهولت رطوبتی

زمان (ساعت)	درصد سل
۰	۱۴
۶۸	۲۶
درصد تغییر سل	۸۶

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود مقدار سل پس از ۶۸ ساعت به‌میزان ۸۶ درصد افزایش یافته است. این نتیجه مبین این است که شبکه بایندر شکسته شده و تخریب شیمیایی یعنی هیدرولیز رخ داده است.

نتیجه‌گیری

نمونه پلی‌اتریورتان حاوی ۷۵ درصد پرکننده معدنی (HFPU) در شرایط خلا هیچگونه کاهش خواص و یا تخریبی ندارد. نمونه HFPU در مجاورت هوای خشک تغییرات اندکی دارد و استحکام کششی آن حدود ۶٪ کاهش نشان می‌دهد. خواص نمونه HFPU در شرایط ۹۸٪ رطوبت، تغییرات بسیار قابل توجهی داشته و استحکام کششی آن حدود ۷۶٪ کاهش دارد. آزمایش تعیین مقدار سل، حاکی از افزایش ۸۶٪ مقدار سل است که مبین هیدرولیز بایندر پلی‌اتریورتان و تخریب شبکه پلیمری است. سرعت تخریب HFPU (بر مبنای تغییرات مدول) در هوای مرطوب حدود ۱۴ برابر هوای خشک است.

منابع

[1] Szycher, M., Szychers Handbook of Polyurethanes, CRC Press, London, **2013**

[2] Hepburn, C., Polyurethane Elastomers, Applied Science Publishers, London, **1992**

[3] Xie, F.; Zhang, T.; et al, Degradation and stabilization of polyurethane elastomers, *Prog Polym Sci*, **2019**, 90: 211-268

[4] Bryk, M. T., Degradation of Filled Polymers, Ellis Horwood Limited, **1991**

Humid Aging of High Filled Polyetherurethane

Hamed Salehi *

Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center, Tehran, Iran

Abstract

The humid aging behaviour of polyetherurethane containing 75% mineral filler (HFPU) was investigated by measuring its mechanical properties and sol fraction. HFPU samples were aged at 85 °C with various conditions: vacuum, dry air and 98% relative humidity. In vacuum condition, HFPU had no change in mechanical properties. The mechanical results for dry air condition show that the maximum tensile strength gradually decreases with increasing aging time (about 6% for 68 hours). The mechanical and sol fraction results for humidity condition show that the maximum tensile strength decreases substantially (about 76% for 68 hours) and sol fraction increases (about 86% for 68 hours).

Keywords: Polyetherurethane; Humid aging; hydrolytic degradation; mechanical properties; sol

*Corresponding author: h.salehi@isrc.ac.ir

تخریب هیدرولیتیکی پلی‌یورتان‌های حاوی گلیسریل منوریسینواولئات

حامد صالحی*

پژوهشکده سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران، تهران، ایران

چکیده

تخریب هیدرولیتیکی پلی‌یورتان‌های حاوی گلیسریل منوریسینواولئات (GMRO) در حضور نمک NaCl با استفاده از کروماتوگرافی ژل‌تراوایی (GPC) بررسی شده است. نمونه‌های پلی‌یورتان (PU) و پلی‌یورتان حاوی GMRO (PUG) در مجاورت رطوبت و در دمای ۸۵ °C تحت کهولت تسریع‌یافته قرار گرفته و تغییرات جرم مولکولی آن‌ها اندازه‌گیری گردید. جرم مولکولی PU در زمان کهولت تغییر محسوسی نداشته و PU هیدرولیز نمی‌شود ولی جرم مولکولی PU در مجاورت NaCl کاهش یافته و PU هیدرولیز می‌شود. با اضافه شدن GMRO در ساختار PU، هیدرولیز پلی‌یورتان (PUG) در مجاورت نمک به شدت افزایش یافته، جرم مولکولی آن به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. با استفاده از داده‌های GPC، مقدار پیوندهای شکسته شده ((S= Scission) در کهولت هیدرولیتیکی برای دو نمونه PU و PUG محاسبه شد و سرعت تخریب PUG هشت برابر PU به‌دست آمد.

واژه های کلیدی: *پلی‌یورتان، گلیسریل منوریسینواولئات، تخریب هیدرولیتیکی، کهولت، کروماتوگرافی ژل‌تراوایی*

مقدمه

پلی‌یورتان‌ها کاربردهای متنوعی در زمینه‌های مختلف صنعتی، پزشکی و هوافضا دارند. پایداری پلی‌یورتان‌ها در برابر عوامل مختلف از اهمیت بسزایی برخوردار است و پژوهش‌های زیادی در این راستا انجام شده است. از موارد قابل توجه پایداری پلی‌یورتان‌ها، مقاومت آن‌ها در برابر رطوبت است. در این زمینه پژوهش‌های مختلفی در خصوص اثر رطوبت و هیدرولیز پلی‌یورتان حاوی ترکیبات مختلف صورت گرفته است[۱-۴].

در تشکیل پلی‌یورتان ترکیبات مختلفی به‌کار می‌رود که دارای نقش‌های خاصی هستند؛ یکی از این ترکیبات گلیسریل منوریسینواولئات (GMRO) می‌باشد که نقش تری‌ال را بر عهده دارد. در این پژوهش تخریب هیدرولیتیکی پلی‌یورتان‌های حاوی گلیسریل منوریسینواولئات در حضور نمک NaCl با استفاده از کروماتوگرافی ژل‌تراوایی (GPC) بررسی می‌شود.

* نویسنده مسئول: h.salehi@isrc.ac.ir

بخش تجربی

مواد و روش‌های تجزیه‌ای

گلیسریل منوریسینواولئات (GMRO) از شرکت Henkel تهیه شد. پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) با جرم مولکولی ۲۰۲۵ از شرکت BDH، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)، فریک استیل استونات (FeAA)، تولوئن با درجه خلوص کروماتوگرافی، متیلن کلراید و NaCl از شرکت مرک خریداری گردید.

برای بررسی جرم مولکولی از دستگاه GPC ساخت شیماتسو مدل LC 9A-CR4AX استفاده شد. از فاز متحرک تولوئن، آشکارساز ضریب شکست، ستون A° $۱۰^۳$ و استانداردهای پلی‌استیرن در آزمایش‌های GPC استفاده گردید.

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه به‌وسیله دستگاه FTIR بروکر مدل IFS-۸۸ و با استفاده از قرص‌های KBr انجام شد.

روش تهیه نمونه

نمونه‌های پلی‌یورتان با استفاده از راکتور شیشه‌ای مجهز به همزن و در جو نیتروژن تهیه شدند. ابتدا مقادیر لازم از PPG، GMRO و کاتالیزور FeAA درون راکتور ریخته شد و در یک حمام ۴۰°C به مدت ۲۰ دقیقه با هم مخلوط شدند. سپس TDI توسط یک قیف چکاننده (Dropping funnel) تدریجاً به راکتور اضافه و توسط همزن با دور ۱۴۰ rpm بمدت ۱۰ دقیقه به‌هم زده شد. نمونه به‌مدت ۲۰ دقیقه تحت خلاء گاززدایی و برای کامل شدن واکنش پلیمریزاسیون در دمای ۵۰°C قرار گرفت. پایان واکنش با محو پیک NCO در $۲۲۶۵ \ cm^{-1}$ در طیف FTIR پیگیری شد.

نمونه‌های پلی‌یورتان بدون GMRO به‌صورت PU و نمونه‌های حاوی GMRO به‌صورت PUG نشان داده می‌شوند.

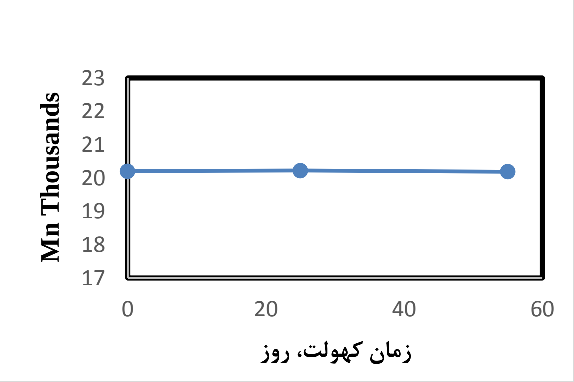
روش کهولت هیدرولیتیکی

نمونه‌های PU، PU-NaCl (PU حاوی پرکننده NaCl) و PUG-NaCl (PUG حاوی پرکننده NaCl) در مجاورت رطوبت (آب مقطر حدود ۱۲ برابر مولی پیوندهای هیدرولیز شونده) درون بطری‌های شیشه‌ای در جو نیتروژن قرار داده شده و در دمای معین قرار گرفتند. در بازه‌های زمانی مختلف آزمایش GPC به‌عمل آمد.

نتایج و بحث

تخریب PU و PU-NaCl در مجاورت رطوبت

نمونه PU تحت شرایط کهولت هیدرولیتیکی به‌مدت ۵۵ روز در دمای ۸۵ °C قرار گرفت. در فواصل زمانی مختلف آزمایش GPC به‌عمل آمد و مقدار جرم مولکولی متوسط عددی (Mn) برای هر مورد به‌دست آمد. در شکل ۱ تغییرات جرم مولکولی نشان داده شده است. نتایج مبین این است که PU در مدت ۵۵ روز در دمای ۸۵ °C هیدرولیز نمی‌شود.



شکل ۱- تغییرات جرم مولکولی PU در شرایط کهولت هیدرولیتیکی در دمای ۸۵ °C

نمونه PU-NaCl در دو حالت بدون رطوبت و با رطوبت (شرایط کهولت هیدرولیتیکی: PU-NaCl-H2O) به‌مدت ۱۰

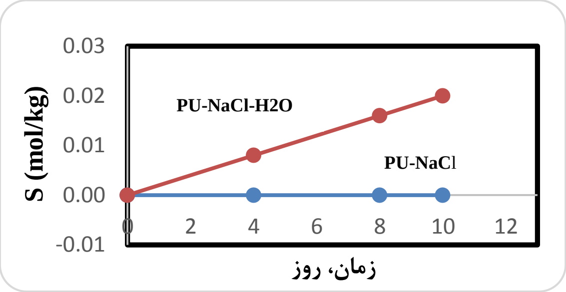
روز در دمای ۸۵ °C قرار گرفت. در فواصل زمانی مختلف آزمایش GPC به‌عمل آمد و مقدار جرم مولکولی متوسط عددی (Mn) برای هر مورد به‌دست آمد.

با استفاده از معادله (۱) و Mn به‌دست آمده از GPC مقدار پیوندهای شکسته شده (S= Scission) محاسبه شد .

$$S\ (mol/kg) = (1/Mn_t - 1/Mn_0) \times 1000 \quad (۱)$$

در این معادله Mn_t جرم مولکولی متوسط عددی در زمان t و Mn_0 جرم مولکولی متوسط عددی اولیه می‌باشد.

نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.

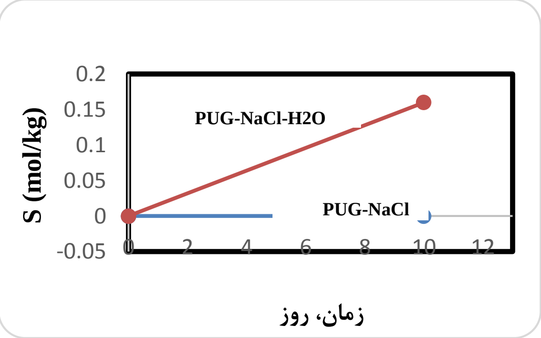


شکل ۲- تغییرات S برای نمونه PU حاوی NaCl در دو حالت بدون رطوبت (PU-NaCl) و با رطوبت (PU-NaCl-H2O) در دمای ۸۵ °C

نتایج (شکل ۲) نشان می‌دهد نمونه PU-NaCl در مدت ۱۰ روز در دمای ۸۵ °C هیچگونه تخریبی ندارد ولی نمونه PU-NaCl-H2O به‌وضوح تخریب شده است. این نتیجه مبین این است که در شرایط فوق، PU در مجاورت رطوبت هیدرولیز می‌شود.

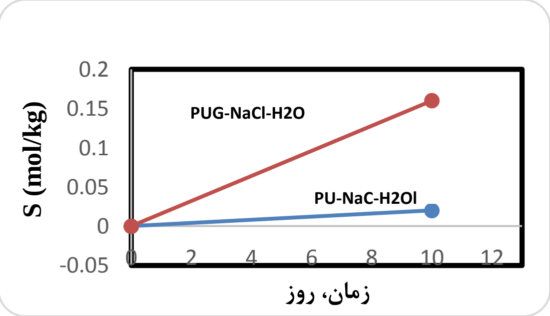
تخریب PUG-NaCl در مجاورت رطوبت

نمونه PUG-NaCl در دو حالت بدون رطوبت و با رطوبت (شرایط کهولت هیدرولیتیکی: PUG-NaCl-H2O) به‌مدت ۱۰ روز در دمای ۸۵ °C قرار گرفت و آزمایش GPC به‌عمل آمد. مقادیر S محاسبه و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- تغییرات S برای نمونه PUG حاوی NaCl در دو حالت بدون رطوبت (PUG-NaCl) و با رطوبت (PUG-NaCl-H2O) در دمای ۸۵ °C

نتایج نشان دهنده این است که نمونه PUG-NaCl در مدت ۱۰ روز در دمای ۸۵ °C هیچگونه تخریبی ندارد ولی نمونه PUG-NaCl-H2O به‌وضوح تخریب شده است. این نتیجه مبین این است که در شرایط فوق، PUG در مجاورت رطوبت هیدرولیز می‌شود.



در شکل ۴ تخریب هیدرولیتیکی نمونه‌های PU و PUG (حاوی نمک) با هم مقایسه شده‌اند.

شکل ٤- تغییرات S برای تخریب هیدرولیتیکی نمونه‌های PU و PUG (حاوی نمک) در دمای ۸۵ °C

نتایج (شکل ۴) نشان می‌دهد تخریب هیدرولیتیکی نمونه PUG بسیار شدیدتر از نمونه PU است. علت این پدیده به‌خاطر وجود پیوندهای استری در GMRO است که مستعد هیدرولیز می‌باشد.

با محاسبه مقدار پیوندهای شکسته شده، سرعت تخریب PUG هشت برابر PU به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری

تخریب هیدرولیتیکی دو نوع پلی‌یورتان با نمادهای PU (شامل PPG + TDI) و PUG (شامل PPG + TDI + GMRO) در حضور نمک NaCl در دمای ۸۵ ºC به مدت ۱۰ روز بررسی گردید. نمونه‌های PU و PUG در غیاب رطوبت از نظر حرارتی پایدار هستند. نمونه PU در مجاورت رطوبت (و بدون حضور نمک) پایدار است. نمونه‌های PU و PUG در مجاورت رطوبت (و با حضور نمک) تخریب می‌شوند و سرعت تخریب PUG هشت برابر PU می‌باشد.

منابع

[1] Wirpsza, Z, Polyurethanes, Chemistry, Technology and Applications, Ellis Horwood, Tokyo, **1993**

[2] Pretsch, T.; Jakob, I,; Muller W., Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane), *Polym Degrad Stab*, **2009**,94:61-73

[3] Azogil, L.; Benito, E. et al, Hydrolytic degradation of D-mannitol- based Polyurethane, *Polym Degrad Stab*, **2018**, 153:262-271

[4] Xie, F.; Zhang, T. et al, Degradation and stabilization of polyurethane elastomers, *Prog Polym Sci*, **2019**, 90: 211-268

Hydrolytic Degradation of Polyurethane Containing Glyceryl Monoricinoleate

Hamed Salehi*

Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center, Tehran, Iran

Abstract*:*

Gel permeation chromatography was used for studying the hydrolytic degradation of polyurethane (PU) and polyurethane containing glyceryl monoricinoleate (PUG). PU and PUG Samples are aged at 85 °C in the presence of moisture. The hydrolytic degradation was evaluated on the basis of chain scission (S) or the mol of broken bonds per kg polymer. Molecular weight of PU and PUG samples decreases with aging time and polymer has been degraded. It was found that the degradation rate of PUG was 8 times faster than PU.

Keywords: Polyurethane; Glyceryl monoricinoleate; Hydrolytic degradation; Aging: Gel permeation chromatography

*Corresponding author: h.salehi@isrc.ac.ir

ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی مبادله کننده پروتون برای کاربرد در پیل های سوختی پلیمری

اعظم امراه‌نژاد[۱]، افسانه علیزاده[۱]، خلیل فرهادی[۱]

۱- دانشکده شیمی – دانشگاه ارومیه – ارومیه – ایران

چکیده

در این تحقیق، غشاهای نانوکامپوزیتی مبادله کننده پروتون، در حضور درصدهای مختلفی از نانوذرات آبدوست جهت کاربرد در پیل های سوختی پلیمری دما پایین تهیه شده است. خاصیت هیدروفیلیکی نانوذرات، قدرت جذب آب و در نتیجه هدایت پروتونی غشا را افزایش میدهد. در این پژوهش از غشای نافیون نیز برای مقایسه استفاده شده است. غشاهای تهیه شده با استفاده از آنالیزهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، جذب آب و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR- ATR) آنالیز شدند. نتایج حاصل نشان داد حضور نانوذرات هدایت پروتونی غشاهای نانوکامپوزیتی را افزایش داد.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی، غشای مبادله کننده پروتون، غشای نانو کامپوزیت، هدایت پروتون

مقدمه

پیل‌های سوختی پلیمری ابزاری الکتروشیمیایی هستند که نسبت به انواع دیگر پیل‌های سوختی کارایی بالاتری دارند. غشاهای پلی‌پرفلورینه Polyperfluorosulfonic acid (PFSA) مانند نافیون از غشاهایی هستند که به عنوان الکترولیت در پیل‌های سوختی پلیمری استفاده میشوند. این غشاها به دلیل هدایت پروتونی، قدرت مکانیکی و مقاومت شیمیایی و دمایی بالا از معمولترین غشاهای مورد استفاده هستند.[1] قیمت بالا و پایداری کم نافیون در دمای بالا، مانع کاربرد گسترده آن شده است. به همین دلیل تحقیقات جدید بر پایه ساخت غشاهای ارزان تر با پایداری بیشتر در دماهای بالا متمرکز شده است.[2] پلیمرهای دماپایین مانند پلی وینیل الکل Poly(vinyl alcohol) (PVA) جایگزین بسیار خوبی برای غشای نافیون تجاری هستند.

مقاومت شیمیایی و مکانیکی بالا، خاصیت فیلم پذیری راحت و... اغلب این پلیمرها، کاربرد گسترده ای به آنها داده است. اما هدایت پروتونی پایین و تورم بالا در محیط های متانولی، از جمله معایب این غشاها می باشد.[3]

* نویسنده مسئول: soroushz12@gmail.com

برخی ترکیبات معدنی مانند نانوذرات توریم‌مولیبدات Thorium molybdate ($Th(MoO_4)_2 \cdot H_2O$) خاصیت جذب آب و هدایت پروتون این غشا را افزایش میدهند.

غشاهای نانوکامپوزیتی مختلفی بر پایه PVA در تحقیقات انجام شده گزارش شده است. [4] تولید پلیمرهای جدید پایدارتر و ارزان‌تر و تولید افزودنی‌های جدید که خواص آنها را بهبود بخشد، گامی مهم در جهت تجاری‌سازی پیل‌های سوختی PEM است. در این کار غشاهای نانوکامپوزیتی جدید بر پایه PVA و نانوذرات توریم‌مولیبدات با روش قالب گیری تهیه شده است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

پلی وینیل الکل (99%, Mw= 140000) تهیه شده از شرکت مرک (Merck) به عنوان پلیمر پایه استفاده شد. از گلوترآلدهید (glutaraldehyde 25% Wm) GA به عنوان عامل شبکه‌ساز در پلیمر از شرکت مرک تهیه و استفاده شد. آب دیونیزه (DI) نیز در طول آزمایشات استفاده شده است. نانوذرات استفاده شده در این تحقیق، به روش هیدروترمال و طبق روش سنتز یک گروه تحقیقاتی[5] سنتز شد.

مراحل آماده‌سازی غشا

پس از انحلال مقدار مناسبی از PVA و نانوذرات توریم‌مولیبدات (TM) در آب دیونیزه، آن را در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت چند ساعت در روی هیتر-استایرر قرار میدهیم. سپس به مقدار مناسب از عامل شبکه‌ساز (گلوترآلدهید) به مخلوط حاصل اضافه میشود. بعد از آن مخلوط ویسکوز و هموژن حاصل، پس از رسیدن به دمای محیط، به پتری‌دیش مخصوص و در اندازه مناسب انتقال داده میشود. به مخلوط ویسکوز به مدت چند روز و در دمای محیط، زمان داده میشود تا خشک شود. غشاهای نانوکامپوزیتی $PVA\text{-}TM_x$ برای مراحل بعدی استفاده شد. X نشان دهنده درصد نانوذرات می باشد.

آنالیز و اندازه‌گیری

جذب آب

اندازه‌گیری جذب آب به صورت غوطه‌ور کردن نمونه کوچکی از غشا داخل آب دیونیزه به مدت چند ساعت در دمای محیط انجام میشود. سپس نمونه از داخل آب برداشته میشود، آب اضافی در سطح آن گرفته و بلافاصله وزن میشود. در مرحله بعد، نمونه به اندازه چند ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک و بلافاصله وزن میشود. جذب آب (SW) توسط معادله زیر محاسبه میشود.

$$SW = \frac{Wwet - Wdry}{Wdry} \times 100$$

Wwet و Wdry به ترتیب وزن تر و خشک غشا هستند.

هدایت پروتون

رسانایی پروتون غشا با استفاده از تست اسپکتروسکوپی امپدانس AC به دست می‌آید. در این روش یک تکه ۱×۱ سانتی‌مترمربع از غشا را در بین دو صفحه استیل هم‌اندازه قرار دادیم. فرکانس اعمالی در این آزمایش 5500 Hz پتانسیل اعمالی 0-500 mv و دامنه آن نیز 30 mv است.

مقاوت غشا از منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی، حاصل شد. با استفاده از فرمول ($\delta = L/RA$) میتوان میزان هدایت پروتونی غشا را محاسبه کرد. در اینجا δ ، L ، R و A به ترتیب نشان‌دهنده هدایت پروتونی ($S\ cm^{-1}$)، ضخامت غشا (cm)، مقاومت از داده‌های امپدانس (Ω) و مساحت سطح غشا (cm^2) هستند.

اسپکتروسکپی FT-IR ATR

اسپکتروسکپی FT-IR ATR (۶۰۰ تا ۴۰۰۰ Cm^{-1} و با رزولوشن $۴cm^{-1}$) با استفاده از Bruker Equinox 55 و روش attenuated total reflectance (ATR, single reflection) اندازه گیری شد.

نتایج

جذب آب و هدایت پروتون

نتایج حاصل نشان میدهد که غشاهای نانو کامپوزیتی PVA-TM_x دلیل خواص هیدروفیلیک نانوذرات، قدرت جذب آب بیشتری نسبت به غشای خالص PVA دارد. در غشاهای نانو کامپوزیتی PVA-TM_x قابلیت هدایت پروتون بیشتری دارند.

خواص غشاهای نانوکامپوزیتی PVA-TM_x در جدول ۱ درج شده است. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب نمودارهای نایکوئست و بُد غشاهای نانوکامپوزیتی PVA-TM_x، را در حالت کاملاً هیدراته نشان می دهد. این نمودارها نشان میدهند غشاهای نانوکامپوزیتی PVA-$TM_{0.5}$، مقاومت کمتری نسبت به سایر غشاها دارد. در نتیجه هدایت پروتونی بیشتری خواهد داشت. همانطور که در جدول ۱ نیز نشان داده شده است، غشاهای نانوکامپوزیتی PVA-$TM_{0.5}$، هدایت بالاتری دارد. همچنین درصد جذب آب آن نیز بالاتر است؛ هر چه درصد جذب آب بالاتر باشد، توانایی هدایت پروتونی بالاتر میرود. در نتیجه مقدار بهینه از نانوذرات توریم‌مولیبدات در این تحقیق، ۰.۵ درصد وزنی در نظر گرفته شد.

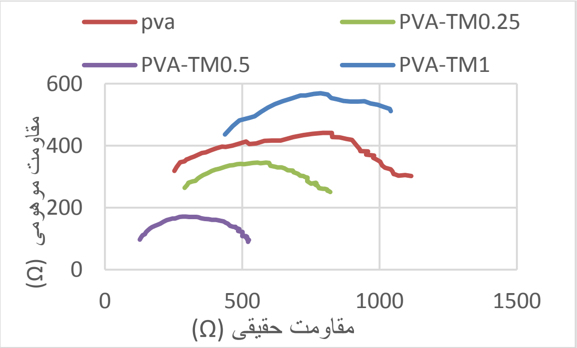
اسپکتروسکپی FT-IR ATR

طیف اسپکتروسکوپی FT-IR ATR برای غشای خالص PVA و غشای نانوکامپوزیتی PVA-$TM_{0.5}$، در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک $۲۸۵۰cm^{-1}$ نشان دهنده پیک گروه آلدهیدی است [6]. پیک $۱۰۰۰\ cm^{-1}$ نشان دهنده C-O موجود در PVA است. پیک ظاهرشده در ناحیه $۳۲۵۸cm^{-1}$ تا $۳۲۷۴cm^{-1}$ نیز نشان دهنده پیوند O-H حاصل از گلوترآلدهید و پلی وینیل الکل است. باند $۱۲۵۰cm^{-1}$ تا $۱۲۷۰cm^{-1}$ نیز باند اتری C-O-C حاصل از OH– و زنجیره پلیمری PVA را نشان می دهد.

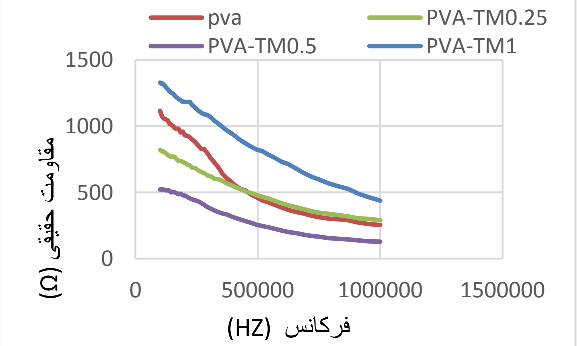
جدول۱: خواص غشاهای نانوکامپوزیتی PVA-TM_x

نام غشا	هدایت پروتونی (mS/cm)	درصد جذب آب
PVA	0.22×10^{-1}	۱۵۲
PVA-$TM_{0.25}$	0.32×10^{-1}	۱۵۵
PVA-$TM_{0.5}$	0.45×10^{-1}	۱۵۷
PVA-TM_1	0.32×10^{-1}	۱۴۸

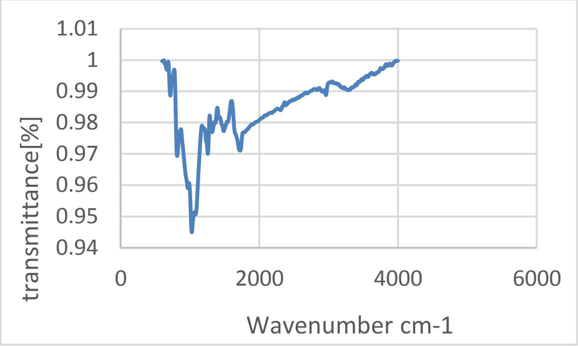
شکل ۱ نمودارهای نایکوئیست غشاهای نانوکامپوزیتی PVA-TM_x



شکل ۲ نمودارهای Bode غشاهای نانوکامپوزیتی PVA-TM_x



شکل ۳ طیف FT-IR ATR غشای نانوکامپوزیتی PVA-$TM_{0.5}$



نتیجه‌گیری

در این کار غشا نانوکامپوزیتی $PVA\text{-}TM_x$ تهیه شد. از GA به عنوان شبکه ساز جهت شبکه‌سازی در ساختار پلیمر استفاده شد. بهبود قابل توجهی با ترکیب دو فاز آلی و غیرآلی (معدنی) مشاهده شد. تمام غشاهای نانوکامپوزیتی حاصل از لحاظ هدایت پروتون و جذب آب آنالیز شدند و نتیجه، جذب آب و هدایت پروتون بالای غشاهای نانوکامپوزیت را نشان داد. بنابراین میتوان گفت غشای نانوکامپوزیت حاصل برای استفاده در پیل های سوختی پلیمری بسیار مناسب است.

منابع

[1] Andujar, J., Segura, F. (2009). Fuel cells History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy*, vol. 13, p. 2309-2322.

[2] Diaz, M., Ortiz, A., Vilas, M., Tojo, E., Vilas, M., Ortiz, I. (2014).Performance of PEMFC with new polyvinyl-ionic liquids based membranes as electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, p. 3970-3977.

[3] Thanganathan, U., Parrondo, J., Rambabu, B. (2011). Nanocomposite hybrid membranes containing polyvinyl alcohol or poly(tetramethylene oxide) for fuel cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, p. 617-622.

[4] Attaran, A., Javanbakht, M., Hooshyari, KH., Enhessari, M. (2015). New proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol/poly vinyl pyrrolidone/BaZrO3 for proton exchange membrane fuel cells. *Solid State Ionics*, vol. 269, p. 98-105.

[5] Bin Xiao, Hartmut Schlenz, Dirk Bosbach, Evgeny V. Suleimanov and Evgeny V. Alekseev (2015) The structural effects of alkaline- and rare-earth element incorporation into thorium molybdates. The Royal Society of Chemistry.

[6] Qiao, J., Hamaya, T., Okada, T. (2005). New highly proton-conducting membrane poly (vinylpyrrolidone)(PVP) modified poly (vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA–PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs). *polymer journal*, vol. 46, p. 10809–10816.

Preparation of nanocomposite based proton exchange membranes for polymeric fuel cells

Azam Emrahnejad[a], Afsaneh Alizadeh[b], Khalil Farhadi*[c]
[a,b,c] *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

In this study, nanocomposite membrane based on the low-temperature membrane grafted in the presence of various percentage of nanoparticles. Hydrophilic properties of inorganic materials such as nanoparticles increase the water uptake and finally proton membrane conduction. Also, Nafion membrane used for comparison. The prepared membranes analysed with impedance spectroscopy, water uptake and FT-IR ATR spectra. The results showed that the presence of nanoparticles enhances the properties of proton exchange membranes (PEMs), such as proton conductivity.

Keywords: Fuel cell, Proton exchange membrane, PEM, Nanocomposite membrane, Proton conductivity

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

بررسی برهم کنش کمپلکس جدید محلول در آب روی-ایبوپروفن با DNA تیموس گوساله به روش طیف سنجی جذبی فرابنفش-مرئی و اندازه‌گیری ویسکومتری

زینب میرزایی کالار[۱و۲]، زهرا کیانی نژاد[۱]،ابوالقاسم جویبان[۲و۳]، علی اکبر خاندار[۱*]

۱- ایران ,تبریز, دانشگاه تبریز ,دانشکده شیمی

۲- ایران , تبریز , دانشگاه علوم پزشکی تبریز , مرکز تحقیقات آنالیز دارویی

۳- ایران ,تبریز, دانشگاه علوم پزشکی تبریز , دانشکده داروسازی

چکیده

در این کار پژوهشی ابتدا کمپلکس جدیدی از روی با داروی ایبوپروفن با فرمول شیمیایی $[Zn(ibuprofen)_2(H_2O)_2]$ سنتز شد و با استفاده از روش‌های آنالیز عنصری، طیف‌سنجی جذبی قرابنفش-مرئی و طیف سنجی مادون قرمز شناسایی شد.توانایی پیوند و برهم‌کنش این کمپلکس سنتز شده با DNA تیموس گوساله به روش طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی و اندازه‌گیری ویسکوزیته مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های جذبی DNA در حضور غلظت‌های مختلف کمپلکس نشان داد که DNA با کمپلکس برهم‌کنش کنش می‌کند و با تشکیل کمپلکس، جذب در طول موج 260nm افزایش می‌یابد. ثابت پیوند کمپلکس باDNA ، با استفاده از طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی محاسبه شد. مطالعات ویسکوزیته دو نوع مد اتصال برای این کمپلکس را نشان می‌دهد. در حضور مقادیر کم کمپلکس، ویسکوزیته افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت کمپلکس ویسکوزیته روندی کاهشی را طی می‌کند.

واژه های کلیدی: *کمپلکس روی-ایبوپروفن، DNA تیموس گوساله، طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی، اندازه‌گیری ویسکومتری*

مقدمه

سرطان با روش‌های مختلفی درمان می‌شود. یکی از این روش‌های درمانی شیمی درمانی می‌باشد. شیمی درمانی ایجاد تداخل در توانایی رشد و تکثیر سلول‌های سرطانی است. یکی از راه‌های ایجاد اختلال در تکثیر سلول‌های سرطانی ایجاد تغییر در DNA این سلول‌هاست. در واقع داروهای ضد سرطان با DNA برهمکنش داده به طوری که DNA را از ساختار عادی خود خارج ساخته و در نتیجه فعالیت طبیعی آن مختل می‌شود[۱]. با این حال طی شیمی درمانی علاوه بر سلول‌های سرطانی، سلول‌های سالم بدن نیز آسیب می بینند و عوارض جانبی بسیاری در طول درمان به وجود می‌آید. از انواع مختلف داروهای آلی فلزی، آلی و معدنی در مبارزه با سرطان استفاده می‌شود. در داروهای معدنی ترکیبات پلاتین قابل توجه‌ترین ترکیبات می‌باشند. اولین ترکیب بررسی شده از این ترکیبات سیس پلاتین بود[۲]. یکی از مهم‌ترین این عوارض مشکلات کلیوی، مانند متوقف شدن ادرار در اثر حمله سیس پلاتین به گروه‌های سولفیدریل (SH-) موجود در ساختار آنزیم‌ها و یا پروتئین‌های جدار لوله‌های ظریف نفرون‌های کلیه‌هاست. به منظور

* نویسنده مسئول: akhandar@yahoo.com

جلوگیری از اینگونه برهمکنش‌ها، یعنی رفع عوارض کلیوی سیس پلاتین، می‌توان لیگاندهای سیس پلاتین را با لیگاندهای دیگری و یا فلز پلاتین را با فلزی دیگر جایگزین کرد. با توجه به نکاتی که ذکر شد، کمپلکس جدیدی از روی را با داروی ایبوپروفن طراحی، سنتز و شناسایی کردیم. امید است بتوان با بررسی برهم‌کنش این کمپلکس با DNA تیموس گوساله به نوع جدیدی از داروی ضد سرطان دست یافت.

بخش تجربی

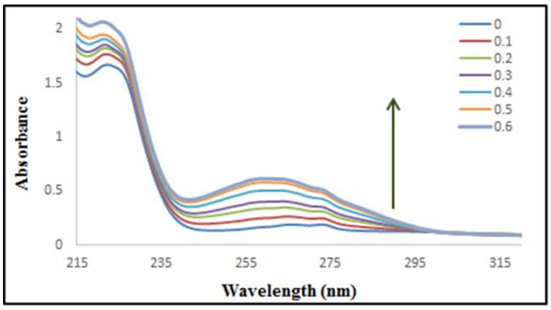
به منظور بررسی تغییرات طیف جذبی CT-DNA در اثر برهم‌کنش با کمپلکس روی-ایبوپروفن از سل کوارتز به طول یک سانتی‌متر استفاده گردید. این اندازه‌گیری با ثابت نگه داشتن غلظت کمپلکس (مولار $^{-5}$۱۰×۵) و تغییر غلظت DNA از ۰ تا $^{-4}$۱۰×۳ مولار انجام شد.

در این مطالعه از دستگاه digital viscometer (Lovis 2000M, Anton Paar Co) که دمای آن در 25 ° C ثابت بود استفاده شد. این ویسکومتر به‌صورت خودکار زمان جریان نمونه را اندازه‌گیری می‌کرد و این کار را سه بار تکرار می‌کرد. داده‌های خروجی دستگاه به‌صورت زمان جریان (t)است. مطالعات ویسکوزیته در غلظت $^{-5}$۱۰×۵ مولار از DNA و تغییر غلظت کمپلکس (۰ تا $^{-4}$۱۰ مولار) انجام شد.

نتایج و بحث

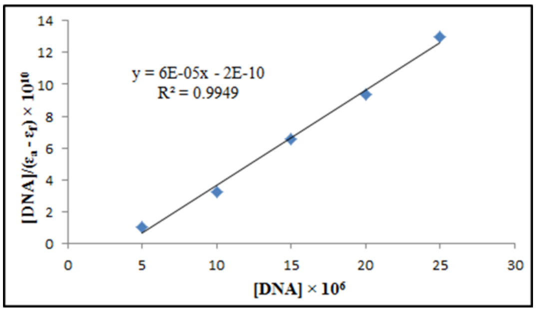
طیف‌سنجی جذبی در ناحیه‌ی فرابنفش-مرئی می‌تواند تکنیک مناسبی برای تعیین مد اتصال مولکول‌ها به بیومولکول‌هایی نظیر DNA و پروتئین باشد. مطالعه برهم‌کنش‌های دارو-DNA را می‌توان با تغییرات در ویژگی‌های جذبی دارو و DNA بررسی کرد. مولکول‌هایی که به‌عنوان لیگاند انتخاب می‌شوند یک باند جذبی در ناحیه مرئی یا فرابنفش دارند. یک روش آسان برای تعیین وجود برهم‌کنش، بررسی تغییر شدت و جابه‌جایی موقعیت ماکسیمم این باند برای لیگاند آزاد و لیگاند متصل به DNA است. بزرگی این تغییرات باندی، میزان و قدرت برهم‌کنش را به ما اطلاع می‌دهد [۳ و ۴]

شکل ۱ طیف جذبی کمپلکس روی- ایبوپروفن را در غیاب و در حضور DNA تیموس گوساله نشان می‌دهد. باند جذبی در ۲۶۰ نانومتر با افزایش غلظت DNA افزایش می‌یابد. این افزایش به انواع مختلف برهم‌کنش‌ها، از جمله برقراری پیوندهای هیدروژنی گروه‌های هیدروکسیل کمپلکس با شیارهای کوچک و بزرگ DNA، برهم‌کنش‌های واندروالس بین استخلاف متیل لیگاند با گروه متیل در باز تیمین نسبت داده می‌شود[۵].



شکل ۱- تغییرات طیف جذبی کمپلکس $[Zn(ibuprofen)_2(H2O)_2]$ با افزایش غلظت DNA.

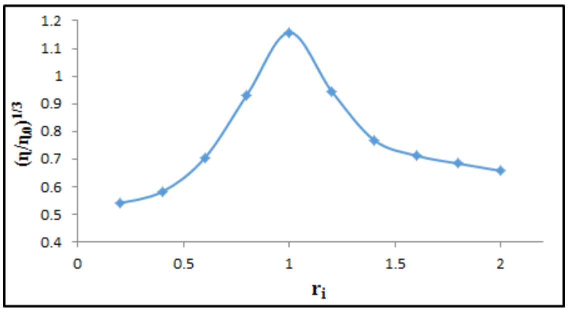
برای محاسبه‌ی ثابت اتصال نمودار بر حسب [DNA] رسم شده است و نمودار مربوطه در شکل ۲ آورده شده است. ثابت اتصال این کمپلکس به DNA، M^{-1} ۱۰^{6} × ۰/۳ به دست آمده است که قابل مقایسه با اینترکلیتورهایی مثل اتیدیوم برماید (M^{-1} ۱۰^{7}) است.



شکل ۲- رسم نمودار بر حسب [DNA] برای کمپلکس [Zn(ibuprofen)2(H2O)2].

اندازه‌گیری ویسکوزیته، تکنیک مناسبی برای بررسی مکانیسم اتصال مولکول‌های کوچک به ماکرومولکول‌های زیستی از جمله DNA است. محلول‌هایی که شامل ماکرومولکول‌ها هستند، نسبت به حلال تنها از ویسکوزیته‌ی بیشتری برخوردار هستند. اگر مولکول برهم‌کنش کننده با DNA درون رشته‌ها قرار بگیرد، افزایش در طول رشته باعث افزایش در ویسکوزیته می‌شود، این در حالی است که اگر اتصال درون شیارها باشد، معمولاً تفاوتی در طول رشته و در نتیجه در ویسکوزیته‌ی محلول DNA به وجود نمی‌آید[۶].

مطالعات ویسکوزیته برای تعیین مد اتصال در غلظت ثابتی از DNAو غلظت‌های متفاوتی از کمپلکس (۰ تا $۱۰^{-۴}$ مولار)انجام شد. و نتیجه در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- تاثیر افزایش غلظت کمپلکس بر روی ویسکوزیته DNA

مطالعات ویسکوزیته (شکل ۳) دو نوع مد اتصال برای این کمپلکس را نشان می‌دهد. در حضور مقادیر کم کمپلکس، ویسکوزیته افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت کمپلکس ویسکوزیته روندی کاهشی را طی می‌کند. این تغییرات می‌تواند به تغییر در ساختار، انعطاف‌پذیری و یا حلال‌پوشی DNA مربوط باشد. افزایش در ویسکوزیته‌ی محلول DNA در غلظت‌های پایین کمپلکس دلیلی محکم بر تایید مد اتصال اینترکلیت است. اما علاوه بر مد اتصال اینترکلیت سایر برهم‌کنش‌ها نیز می‌توانند در اتصال این کمپلکس به DNA نقش داشته باشند و همین مساله موجب کاهش شیب در نمودار ویسکوزیته (۰/۶۲) نسبت به سایر اینترکلیتورهایی مانند اتیدیوم برماید (۰/۹۶) شده است.

چنین رفتاری در مطالعه برهم‌کنش داروی لوتیراستام با DNA مشاهده شده است [۷].

نتیجه‌گیری

کمپلکس جدیدی از روی با داروی ایبوپروفن سنتز شد و با روش‌های مختلف مانند آنالیز عنصری، طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی و طیف‌سنجی مادون قرمز شناسایی شد. برهم‌کنش و توانایی کمپلکس سنتز شده با DNA تیموس گوساله با استفاده از طیف‌سنجی جذبی ماورای بنفش-مرئی و اندازه‌گیری ویسکوزیته مورد مطالعه قرار گرفت. طیف‌سنجی جذبی نشان داد که باند جذبی در۲۶۰ نانومتر با افزایش غلظت DNA افزایش می‌یابد. این افزایش به انواع مختلف برهم‌کنش‌ها، از جمله برقراری پیوندهای هیدروژنی گروه‌های هیدروکسیل کمپلکس با شیارهای کوچک و بزرگ DNA، برهم‌کنش‌های واندروالس بین استخلاف متیل لیگاند با گروه متیل در باز تیمین نسبت داده شد. ثابت اتصال محاسبه شده‌ی این کمپلکس به DNA، $۰/۳ \times ۱۰^{۶}\ M^{-1}$ بود که قابل مقایسه با اینترکلیتورهایی مثل اتیدیوم برماید ($۱۰^{۷}\ M^{-1}$) می‌باشد.

مطالعات ویسکوزیته دو نوع مد اتصال برای این کمپلکس را نشان داد. در حضور مقادیر کم کمپلکس، ویسکوزیته افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت کمپلکس ویسکوزیته روندی کاهشی را طی می‌کند.

تقدیر و تشکر

از گروه شیمی دانشگاه تبریز , مرکز تحقیقات دارویی دانشگاه علوم پزشکی تبریز بابت همکاری های ارزنده تشکر و قدردانی می شود.

منابع

[1] Mrksicb, M.; Dervan, P. B., Antiparallel Side-by-Side Heterodimer for Sequence-Specific Recognition in the Minor Groove of DNA by a Distamycin/1-Methylimidazole-2-carboxamide-netropsin Pair, Journal of the American chemical Society, **1993**, 115: 2572–2576.

[2] Ohndorf, U.; Rould, M. A.; He, Q.; Pabo, C. O.; Lippard, S. J., Basis for recognition of cisplatin-

modified DNA by high-mobility-group proteins, Letters to nature, **1999**, 399.
[3] Ghosh, S.; Al Masum, A.; Ganguly, A.; Alam, A.; Islam, M.; Guchhait, N., Interaction of a synthesized pyrene based fluorescent prob with CT-DNA: Spectroscopic, thermodynamic and molecular modeling studies, RSC Advances, Accepted article, **2019**.
[4] Sirajuddin, M.; Ali, S.; Badshah, A., Drug – DNA interactions and their study by UV – Visible, fluorescence spectroscopies and cyclic voltametry, Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology, **2013**, 124: 1–19.
[5] Shahabadi, N.; Mirzaei Kalar, Z.; Rayegani, A. V., DNA Interaction Studies of an Antiviral Drug, Ribavirin , Using Different Instrumental Methods, DNA and Cell Biology, **2012**, 31: 876–882.
[6] Kelly, J. M.; Tossi, A. B.; Mcconnell, D. J.; Ohuigin, C., A study of the interactions of some polypyridylruthenium(II) complexes with DNA using fluorescence spectroscopy, topoisomerisation and thermal denaturation, Nucleic Acids Research, **1985**, 13: 6017–6034.
[7] Shahabadi, N.; Hadidi, S., Spectroscopic studies on the interaction of calf thymus DNA with the drug levetiracetam, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2012**, 96: 278–283.

Investigation of the interaction of new water-soluble zinc-ibuprofen complex with calf thymus DNA by UV-Visible Absorption spectroscopy and viscometric measurements

Zeinab Mirzaei-Kalar[a,b], Zahra Kiani Nejad[a], Abolghasem Jouyban [b], Ali Akbar Khandar[a]*

[a] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz*

[b] *Phamaceutical Analysis Research Center and Faculty of Pharmacy, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

Abstract:

In this new study, the new complex of zinc was synthesized with ibuprofen with the chemical formula [Zn (ibuprofen) $_2$ (H_2O) $_2$], and were characterized by elemental analysis, UV-Visible spectroscopy and FT-IR spectroscopy. The ability of the binding and interaction of this synthesized complex with calf thymus DNA was investigated by UV-Visible Absorption spectrometry and viscosity measurements. The DNA absorption spectra in the presence of different concentrations of the complex showed that DNA interacts with the complex, by the formation of the complex, absorption at 260nm wavelength increases. The binding constant of the complex with DNA was calculated using UV-Visible spectroscopy. Viscosity studies show two types of binding patterns for this complex. In the presence of little amounts of complex, viscosity increases and decreases by increasing of complex concentration.

Keywords: Zinc-ibuprofen complex; Calf thymus DNA, UV-Visible spectroscopy, viscosity measurements.

*Corresponding author: akhandar@yahoo.com

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

بررسی اسپکتروسکوپی و مدل‌سازی مولکولی برهم‌کنش داروی بوسنتان با DNA تیموس گوساله

زینب میرزایی کالار[۱و۲]، زهرا کیانی نژاد[۱]،ابوالقاسم جویبان[۲و۳]، علی اکبر خاندار[۱*]

۱- ایران، تبریز ،دانشگاه تبریز ،دانشکده شیمی

۲- ایران، تبریز ،دانشگاه علوم پزشکی تبریز، مرکز تحقیقات آنالیز دارویی

۳- ایران ،تبریز ،دانشگاه علوم پزشکی تبریز، دانشکده داروسازی

چکیده

توانایی پیوند و برهم‌کنش داروی بوسنتان با DNA استخراج شده از تیموس گوساله به روش طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی و مدلسازی مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل نتایج هر کدام از این مطالعات،اطلاعاتی در مورد نحوه برهم کنش دارو با DNA ارائه می‌دهد. طیف‌های جذبی DNA در حضور غلظت‌های مختلف این دارو نشان داد که DNA با آن برهم‌کنش می‌کند و با تشکیل یک کمپلکس جدید، جذب در طول موج 260nmافزایش می‌یابد. ثابت پیوند دارو باDNA ، با استفاده از طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی M^{1} ۱۰^{5} محاسبه شد . با توجه به این مقدار محاسبه شده مد اتصال شیاری برای دارو پیشنهاد می‌شود. هم چنین با استفاده از نرم‌افزار Autodock مدل برهم‌کنش این دارو با *DNA* بررسی شد. نتایج مداتصال شیاری به دست آمده با مطالعات تجربی را تایید می‌کند.

واژه های کلیدی: *بوستنان، DNA تیموس گوساله، طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی، داکینگ مولکولی*

مقدمه

مطالعات اتصال مولکول‌های کوچک به DNA در توسعه پروب‌های مولکولی DNA و طراحی ترکیبات دارویی جدید بسیار مهم است. آزمایش‌های بیولوژیکی زیادی نشان داده‌اند که DNA اولین هدف[1] داخل سلولی داروهای ضد سرطان است [۱]. برهم‌کنش مولکول‌های کوچک و DNA می‌تواند باعث آسیب به DNA در سلول‌های سرطانی، جلوگیری از تقسیم سلولی و منجر به مرگ سلولی شود [۲]، هم‌چنین ترکیبات متصل شونده به DNA می‌توانند دارای طیف وسیعی از اثرات بالقوه‌ی ضد سرطان یا ضد ویروس باشند. از بررسی انواع برهم‌کنش ترکیبات با DNA می‌توان در طراحی داروهایی با کارآیی بیشتر و مطالعه‌ی تغییرات ساختار DNA در اثر واکنش با ترکیبات مختلف استفاده نمود [۳].

بوسنتان در دسته ای از داروها بنام آنتاگونیست های گیرنده اندوتلین قراردارد. بوسنتان مانع اتصال اندوتلین به گیرنده خود می شود و از این طریق عروق را گشاد می کند. بوسنتان در درمان فشار خون بالای شریان ریوی بکار می رود. بوسنتان فشار خون ریوی را پایین آورده و کمک می کند قلب با قدرت

[1] Target

* نویسنده مسئول: akhandar@yahoo.com

بیشتری خون را پمپاژ کند. با پی بردن به این موضوع که پذیرنده های زیستی بدن مانند DNA و پروتین ها هدف بسیاری از داروها به خصوص داروهای ضد سرطان می باشند تحقیق و پژوهش روی برهمکنش داروها با این پذیرنده ها برای پی بردن به نوع بر همکنش و در نتیجه مشخص شدن مکانیسم اثر داروها به یکی از موضوعات مهم و مشترک بین رشته های شیمی، بیولوژی مولکولی و پزشکی تبدیل شده است که می توان چشم انداز موفق آن را در طراحی داروهای موثرتر و با اثرات جانبی کمتر مشاهده نمود.این طیف از مطالعات در صورتی با موفقیت به هدف خود یعنی دسترسی به داروهای فوق الذکر دست خوهد یافت که تاثیر دو فاکتور زمان و هزینه روی فرایند مطالعات اعمال شود. به همبن منظور در تحقیق حاضر، برهم‌کنش داروی بوستنان با DNA تیموس گوساله به روش طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی و شبیه‌سازی کامپیوتری با برنامه اتوداک انجام شد.

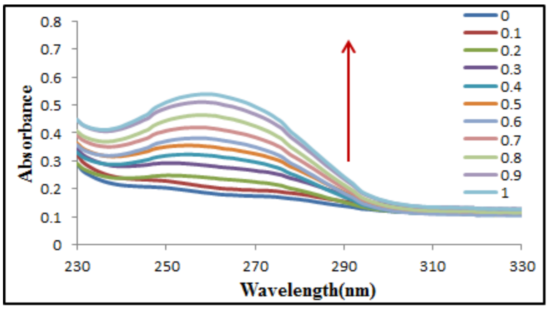
بخش تجربی

به منظور بررسی تغییرات طیف جذبی CT-DNA در اثر برهم‌کنش با داروی بوستان از سل کوارتز به طول یک سانتی‌متر استفاده گردید. این اندازه‌گیری با ثابت نگه داشتن غلظت دارو (مولار$^{-5}$۱۰×۵) و تغییر غلظت DNA از ۰ تا $^{-5}$۱۰×۵ مولار انجام شد.

نرم‌افزار Autodock 4.2 برای ارائه مدل برهم‌کنش بین بوستنان و DNA استفاده شد. ساختار DNA از بانک اطلاعات پروتئین (PDB) با کد BNA۱ به دست آمد. فایل‌های گیرنده و لیگاند (pdbqt مربوط به DNA به‌عنوان گیرنده و pdbqt مربوط به بوستنان به عنوان لیگاند) با استفاده از Autodock tools آماده شدند: به‌این‌ترتیب که ابتدا هترو اتم‌ها شامل مولکول‌های آب حذف شده و اتم‌های هیدروژن قطبی به DNA اضافه شدند. DNA و بوستنان به ترتیب داخل Grid box با ابعاد مشخص قرار گرفتند. درنهایت با استفاده از برنامهAutodock ، داکینگ ترکیب مورد نظر با DNA انجام شد. همه پارامترهای استفاده شده در Autodock تنظیمات قراردادی هستند. نتایج حاصل از داکینگ مولکولی توسط برنامهChimera 1.10.2 نشان داده می‌شود.

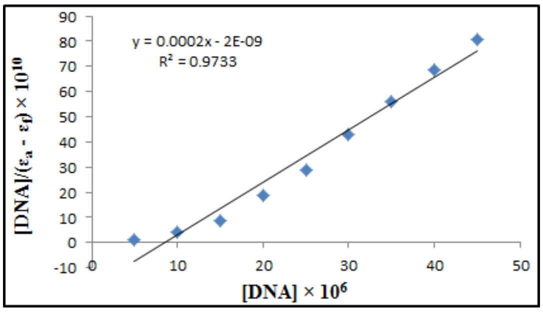
نتایج و بحث

اسیدهای نوکلئیک خالص و بسیاری از مولکول‌های زیستی بی‌رنگ هستند و بنابراین باند جذبی این ترکیبات در ناحیه‌ی مرئی قرار نمی‌گیرد. باند جذبی DNA در ناحیه‌ی UVیک ماکسیمم در260 nm نشان می‌دهد. این ناحیه مربوط به انتقالات $\pi\rightarrow\pi$* جفت بازهای پورینی و پیریمیدینی است. برهم‌کنش ترکیبات و مولکول‌های شیمیایی با DNA می‌تواند مقدار و شدت این باند جذبی را تغییر دهد. به این صورت که مد اتصال درج شوندگی (اینترکلیت) باعث کاهش شدت باند جذبی و انتقال به سمت طول‌موج‌های بلندتر می‌شود. در مد اتصال شیاری با توجه به ساختار مولکول تغییرات طیف جذبی متفاوت است. اما معمولا افزایش در شدت باند جذبی از نشانه‌های این مد اتصال می‌باشد. در مد اتصال کووالان، از آنجایی که ترکیب مورد نظر با بازهای DNA پیوند کووالان برقرار می‌کند و محیط کئوردیناسیونی آن تغییر می‌کند، طیف جذبی با شیفت در موقعیت باند جذبی همراه است. شکل ۱ طیف جذبی بوستنان در غیاب و در حضور DNA تیموس گوساله را نشان می‌دهد. به این صورت که غلظت بوستنان در $^{-5}$۱۰×۵ مولار ثابت نگه داشته شد در حالی‌که غلظت DNA تیموس گوساله از ۰ تا$^{-5}$۱۰×۵ مولار تغییر کرد (۱،۰/۹، ۰/۸، ۰/۷، ۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱ و۰= $[r_i$ = [DNA]/[bosentan]). باند جذبی درnm260 با افزایش غلظت DNA افزایش می‌یابد. این افزایش به انواع مختلف برهم‌کنش‌ها، از جمله برقراری پیوندهای هیدروژنی گروه‌های آمین و هیدروکسیل بوستنان با شیارهای کوچک و بزرگ DNA، برهم‌کنش‌های واندروالسی بین استخلاف متیل لیگاند با گروه متیل در باز تیمین نسبت داده می‌شود[۴].



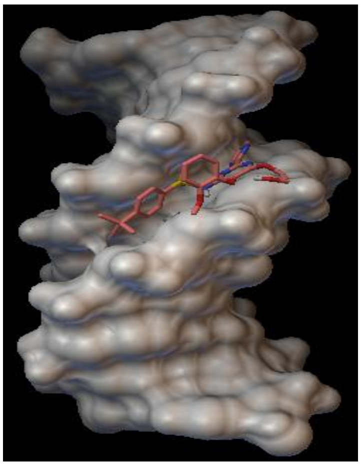
شکل ۱- تغییرات طیف جذبی بوستنان با افزایش غلظت DNA.

ثابت اتصال بوستنان به DNA ، M^{-1} 10^{5}به دست آمده است (نمودار مربوطه در شکل ۲ آورده شده است)که کمتر از مقدار گزارش شده برای اینترکلیتور اتیدیوم برماید ($10^{7}M^{-1}$) است اما این مقدار مشابه مقادیر گزارش شده برای داروی آدفوویردیپیوکسیل $3/33\times10^{-4}$ [۵] و داروی متفورمین با ثابت اتصال 5×10^{-5}[۶] است که با توجه به مقادیر K_b بدست آمده مد اتصال به شیار پیشنهاد شده است. با استناد به مقادیر گزارش شده می‌توان ثابت اتصال بدست آمده را نشان‌دهنده اتصال به شیار در نظر گرفت.



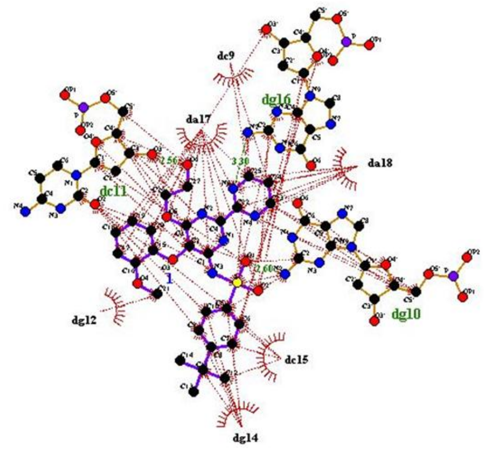
شکل ۲- رسم نمودار بر حسب [DNA] برای بوستنان

داکینگ مولکولی بخاطر پیش‌بینی نوع اتصال ترکیبات برهم‌کنش کننده با بیومولکول‌ها بطور قابل توجهی در طراحی داروهای جدید اهمیت دارند. در این مطالعه، برهم‌کنش بوستنان با توالی D(CGCGAATTCGCG)2 به منظور پیش‌بینی جایگاه اتصال انتخابی بررسی شد و نتیجه حاصله در شکل ۳ و ۴ آورده شده است.



شکل ۳- شبیه‌سازی کامپیوتری برهم‌کنش بوستنان با DNA با استفاده از برنامه Autodock: اتصال دارو درون شیار.

مطالعات مختلف نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های گونه‌های شیمیایی با شیار کوچک B-DNA متفاوت از برهم‌کنش مولکول با شیار بزرگ از لحاظ پتانسیل الکترواستاتیک و اثر فضایی است که علت آن باریک‌تر بودن شیار کوچک است. مولکول‌های آلی کوچک با شیار کوچک و مولکول‌های بزرگ مثل پپتیدها و پروتئین‌ها تمایل به اتصال در شیار بزرگ را دارند. مساعدترین صورت‌بندی از لحاظ انرژی شکل ۳ نشان داد که بوستنان در شیار کوچک DNA قرار گرفته است به طوری که شکل بوستنان تقریبا مکمل انحنای شیار کوچک است). شکل ۴ پیوندهای هیدروژنی بین بوستنان با DNA را به تصویر می‌کشد.



شکل ٤- نمایش پیوندهای هیدروژنی در برهم‌کنش بین بوستنتان با DNA با استفاده از برنامه LIGPLOT.

همان‌طور که قبلا ذکر شد، برای تایید نتایج آزمایشگاهی از داکینگ مولکولی استفاده کردیم. نتایج داکینگ نشان می‌دهد که بوستنتان از طریق اتصال به شیار با DNA برهم‌کنش دارد که با نتایج آزمایشگاهی مطابقت دارد. ثابت اتصال به دست آمده از روش طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی با انرژی اتصال مدل داک شده ارتباط دارد :

$$\Delta G^{o} = -2.303 RT \log K$$

اگر در این معادله R ثابت گازها ($1/98 cal.mol.K^{-1}$)، T دمایی که در آن آزمایش انجام شده (۲۹۸ K) و K ثابت اتصال بین DNA و بوستنتان ($10^{5} M^{-1}$ از محاسبات فرابنفش-مرئی) را جاگذاری کنیم:

$$\Delta G^{o} = -\ 2.303 \times 1.98 \times 298 \times \log 10^{5}$$

$$\Delta G^{o} = -6.8\ Kcalmol^{-1}$$

انرژی اتصال محاسبه شده برای آزمایش فرابنفش-مرئی ($-۶/۸\ Kcalmol^{-1}$) تقریبا با انرژی اتصال به دست آمده از محاسبات داکینگ بوستنتان با DNA ($-۸/۵ Kcalmol^{-1}$) مطابقت دارد و تفاوت اندک بین دو انرژی اتصال، احتمالا مربوط به تفاوت توالی DNA و همچنین نبود حلال و بافر در مطالعات داکینگ باشد.

نتیجه‌گیری

برهم‌کنش و توانایی داروی بوستنتان با DNA تیموس گوساله به روش تجربی با استفاده از طیف‌سنجی جذبی ماورای بنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی جذبی نشان داد که باند جذبی در ۲۶۰ نانومتر با افزایش غلظت DNA افزایش می‌یابد. این افزایش به انواع مختلف برهم‌کنش‌ها، از جمله برقراری پیوندهای هیدروژنی گروه‌های هیدروکسیل دارو با شیارهای کوچک و بزرگ DNA، برهم‌کنش‌های واندروالس بین استخلاف متیل لیگاند با گروه متیل در باز تیمین نسبت داده شد. ثابت اتصال بوستنتان به DNA ، $10^{5}\ M^{-1}$ به دست آمد که با توجه به ثابت اتصال محاسبه می‌توان مد اتصال شیاری را به این دارو نسبت داد.

برای ارائه مدل برهم کنش این دارو با DNA تیموس گوساله به روش مدلسازی مولکولی از داکینگ مولکولی استفاده شد . این نتایج مد اتصال شیاری بدست آمده با مطالعات تجربی را تایید می‌کند.

تقدیر و تشکر

از گروه شیمی دانشگاه تبریز , مرکز تحقیقات دارویی دانشگاه علوم پزشکی تبریز بابت همکاری های ارزنده تشکر و قدردانی می شود.

منابع

[1] Mrksicb, M.; Dervan, P. B., Antiparallel Side-by-Side Heterodimer for Sequence-Specific Recognition in the Minor Groove of DNA by a Distamycin/1-Methylimidazole-2-carboxamide-netropsin Pair, Journal of the American chemical Society, **1993**, 115: 2572–2576.

[2] Arjmand, F.; Parveen, S.; Afzal, M.: Toupet, L.; Ben Hadda, T., Molecular drug design, synthesis and crystal structure determination of CuII-SnIV heterobimetallic core: DNA binding and cleavage studies," European Journal of Medicinal Chemistry, **2012**, 49: 141–150.

[3] Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M., Recent Developments in the Chemistry of Deoxyribonucleic

Acid (DNA) Intercalators: Principles, Design, Synthesis, Applications and Trends, Molecules, **2009**, 144: 1725–1746.
[4] Shahabadi, N.; Mirzaei Kalar, Z.; Rayegani, A. V., DNA Interaction Studies of an Antiviral Drug, Ribavirin , Using Different Instrumental Methods, DNA and Cell Biology, **2012**, 31: 876–882.
[5] Shahabadi, N.; Falsafi, M., Experimental and molecular docking studies on DNA binding interaction of adefovir dipivoxil : Advances toward treatment of hepatitis B virus infections, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2014**, 125: 154–159.

[6] Shahabadi, N.; Heidari,L., Binding studies of the antidiabetic drug , metformin to calf thymus DNA using multispectroscopic methods," Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2012**, 97: 406–410.

Spectroscopy and molecular modeling studied of the interaction of bosentan with calf thymus DNA

Zeinab Mirzaei-Kalar[a,b], Zahra Kiani Nejad[a], Abolghasem Jouyban [b], Ali Akbar Khandar[a]*

[a] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz*

[b] *Phamaceutical Analysis Research Center and Faculty of Pharmacy, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

The ability of the binding and interaction of bosentan drug with calf thymus DNA was investigated by UV-Visible Absorption spectrometry and molecular modelling. The analysis of obtained results from each of these studies provides information about mode binding of drug to CT-DNA. The absorption spectra of DNA in the absence and presence of different concentrations of the drug showed that DNA interacts with drug and, by forming a new complex, absorption at 260nm wavelength increases. The constant binding of the drug to DNA was calculated using UV-Visible spectroscopy 10^5 M^{-1}. By this calculated value, the groove binding mode is recommended. Also, using the Autodock software, the interaction model of this drug was examined with DNA. The obtained results from computational studies confirmed groove binding mode which obtained from experimental study.

Keywords: Bosentan; Calf thymus DNA, UV-Visible spectroscopy, Molecular docking.

*Corresponding author: akhandar@yahoo.com

سنتز و شناسایی نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل گرفت شده به کلویزیت20A

شیما محمدلو ،آرش افغان*، محمد سیروس آذر

گروه شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده انرژی های تجدیدپذیر

.

چکیده:

در این تحقیق به منظور اصلاح خاک رس و ایجاد اتصال شیمیایی بین زنجیره پلیمری آبدوست و سطح خاک رس آلی دوست، ابتدا نمونه خاک رس (Cloisite 20A) با استفاده از عامل آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) عامل دار و سپس در حضور معرف کوپل کننده کربونیل دی ایمیدازول (CDI) به زنجیره ی پلی وینیل الکل از طریق ایجاد پل کاربامات متصل شد.در نهایت نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-خاک رس اصلاح شده (1% w/w) به روش قالب گیری تهیه گردید. داده های آنالیز FT-IR وXRD تشکیل نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل گرفت شده به خاک رس عامل دار را با ساختار میان لایه ای یا درهمرفته (Intercalated) تایید کرد.

مقدمه

پلیمر ها با توجه به خصوصیات ویژه و تنوعی که دارند کاربرد های بسیاری از جمله در صنایع غذایی، الکترونیک، خودروسازی، نظامی و هوافضا به طور وسیع دارند. مهم ترین ویژگی هایی که باعث توسعه یافتن این مواد شده، نسبت مقاومت به وزن و سختی به وزن بالا، پایداری ابعادی مناسب، دانسیته ی کم، کارایی مکانیکی خوب و مقاومت شیمیایی عالی مواد پلیمری می باشد. پلیمرها معمولا به صورت خالص مورد استفاده قرار نمی گیرند و عمدتا آنها را توسط مواد دیگر تقویت می کنند[۱].

نویسنده مسئول: a.afghan@che.uut.ac.ir

برای افزایش برخی از خواص ضعیف پلیمرها افزودن تقویت کننده های مختلف و تهیه مواد مرکب بهترین انتخاب ممکن می تواند باشد. در این بین، اضافه کردن تقویت کننده های نانومتری و تولید نانوکامپوزیت ها، خواص ویژه و متفاوتی را در پلیمرها ایجاد می کند که انتخاب نوع تقویت کننده نقش مهمی در ویژگی ها و قابلیت های پلیمرها به منظور ایجاد خواص از پیش تعیین شده ایفا می کند.

متداول ترین تقویت کننده های نانومتری که در زمینه پلیمری مورد استفاده قرار گرفته اند، نانو مواد کربنی، نانو ذرات، نانو الیاف، سیلیکات لایه ای هستند. که از بین آنها خاک رس یا

سیلیکات لایه ای به عنوان دسته ای از مواد معدنی طبیعی است که دارای ساختاری لایه ای با نسبت هندسی بالا، سطح ویژه بزرگ و خاصیت تعویض یونی می باشد. این ماده بصورت طبیعی و مصنوعی موجود می باشد و به عنوان اولین ماده استفاده شده جهت ساخت نانو کامپوزیت های پلیمری صنعتی مطرح می باشد. با افزودن مقدار بسیار کمی از سیلیکات های لایه ای می توان خواص متفاوت پلیمرها از جمله: استحکام و مدول یانگ، پایداری حرارتی و نفوذ پذیری گاز را بدون قربانی کردن دیگر خواص مانند خواص نوری، ارتقاء بخشید[۲].

برای تهیه این نانو کامپوزیت های کاربردی از روش هایی مانند آسیا کاری، الگو درجا[1] ، درهم رفتگی پلیمر از حلال[2] ، پلیمریزاسیون درهم رفتگی درجا[3] و درهم رفتگی ذوبی[4] استفاده می‌کنند[۱].

بر اساس کیفیت پخش لایه های خاک رس در زمینه پلیمری، قرار گیری زنجیره های پلیمری در بین این لایه ها و همچنین برهم کنش زمینه پلیمری و لایه های سیلیکاتی ساختارهای متفاوتی در نانو کامپوزیت های پلیمر–خاک رس مشاهده می شود. ساختار نانو کامپوزیت های پلیمر–خاک رس به سه صورت: ساختار جدایش فازی[5]، ساختار درهم رفته[6]، ساختار ورقه ای[7] می باشد[۳].

تولید نانو کامپوزیت های پلیمر–خاک رس با توزیعی مناسب از لایه های سیلیکاتی خاک رس در زمینه پلیمری از طریق روش های ساده مخلوط سازی فیزیکی ممکن نیست. توزیع خاک رس در بیشتر زمینه های پلیمری به دلیل فشرده بودن لایه های سیلیکاتی، توده ای شدن آن ها به علت سطح زیاد و همچنین ماهیت آب دوستی خاک رس که با ماهیت آب گریزی زمینه پلیمری منطبق نیست، به سختی صورت می پذیرد. تنها تعداد کمی از پلیمرهای آب دوست مثل پلی اتیلن اکسید (PEO) و

1- In Situ Template Synthesis
2- Intercalation of Polymer or Prepolymer from Solution
3- In Situ Intercalative Polymerization
4- Melt Intercalation

پلی وینیل الکل(PVA) قابلیت مخلوط شدن با خاک رس را دارند. علاوه بر عدم توزیع مناسب خاک رس در زمینه پلیمری، به دلیل نداشتن انطباق ذاتی لایه های خاک رس آب دوست با زنجیره های پلیمری آب گریز روی می دهد، واکنش های سطحی ضعیف نیز از ایجاد نانو کامپوزیت یکنواخت با خواص بهبود یافته جلوگیری می کند. بنابراین با توجه به مواردی که ذکر شد، اصلاح سطحی لایه های خاک رس با عوامل آب گریز برای انطباق بیشتر آن ها با زنجیره های پلیمری ضروری می باشد. به غیر از آن، اصلاح سطحی خاک رس باعث کاهش انرژی سطحی لایه های خاک رس و انطباق قطبیت آن با زمینه پلیمری می شود[۲].

دو رویکرد برای اصلاح سطحی خاک رس با پلیمر موجود می باشد: ۱-تعویض یونی ۲-گرفتینگ شیمیایی

یکی از روش های اصلاح سطحی خاک رس، تعویض کاتیون هایی مانند سدیم و پتاسیم با کاتیون هایی مثل آلکیل آمونیم[8] یا آلکیل فسفونیم[9] است که موجب افزایش فواصل بین لایه ای می گردد. در این حالت به غیر از افزایش خاصیت آب گریزی، انرژی سطحی خاک رس اصلاح شده کاهش یافته و فاصله بین لایه ها نیز افزایش می یابد. این موضوع باعث سهولت قرارگیری زنجیره های پلیمری در بین لایه های خاک رس و ایجاد گروه های عاملی بر روی سطح لایه ها می شود که با واکنش این گروه های عاملی با زنجیره های پلیمری پلیمریزاسیون شروع می شود و در نهایت برهم کنش های سطحی را تقویت می کنند[۲].

روش دیگر، روش گرفتینگ پلیمرهای کاربردی به سطح clay می باشد که می تواند برهم کنش ها را بهبود ببخشد که این شاخه مهم تحقیق برای کنترل و تنظیم خواص سطح خاک رس است.

5- Immiscible
6-Intercalated
7-Exfoliated
8-Alkylammonium
9-Phase Separated Structure

Chih-Wei Chiua و همکارانش استراتژی های مختلف تعویض یونی را در یک مقاله بصورت کلی بررسی کردند[۴]. Akelah و همکارش تعویض کاتیونی و گرفتینگ شیمیایی مونت موریلونیت و پلی استایرن را انجام دادند[۵].

منصوری و همکارانش انواع گرفتینگ شیمیایی Cloisite20A را با پلیمرهای پلی آکریل آمید، پلی متیل متاکریلات، پلی وینیل استات، پلی استایرن انجام دادند[۶،۷،۸،۹]. گو و همکارانش نیز گرفتینگ شیمیایی پلی گلیسیدیل متاکریلات بر روی سطح بنتونیت انجام دادند[۱۰].

بخش تجربی

مواد و دستگاه

خاک رس کلویزیت 20A (Cloisite 20A) از شرکت Southern Clay، پلی وینیل الکل(MW=49000) از شرکت Fluka، آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) ، کربونیل دی ایمیدازول (CDI) ، حلال DMSO ، تری اتیل آمین و اتانول مطلق همگی از شرکت Merck آلمان خریداری شد.، آب دو بار تقطیر در تمامی آزمایشات اشتفاده شد.

آنالیزهای دستگاهی با استفاده از دستگاه FT-IR Thermo Nicolet Nexus 670 و دستگاه XRD متعلق به شرکت PHILIPS مدل PW1730 با منبع آندی Cu- (λ= 1.54 Å) Kα جهت آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد.

آزمایش ها

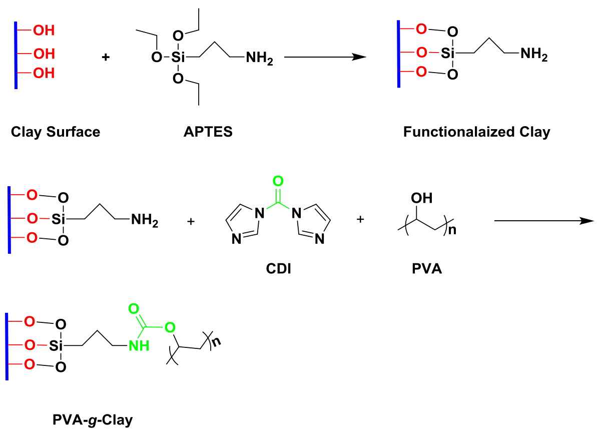
تهیه خاک رس عامل دار شده: ابتدا Cloisite 20A (۱ گرم) و APTES (۰/۰۲۱ ml) در محلول آب(۱۰ml) و اتانول(۲۵ml) در بالن ته گرد(۱۰۰ml) به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰°C در شرایط رفلاکس هم زده شد. پس از سرد شدن مخلوط واکنش، خاک رس عامل دار شده با استفاده از صافی جداسازی و در دمای 60°C در آون به مدت ۴ ساعت خشک شد.

تهیه خاک رس گرف شده به PVA: در مرحله بعدی CDI (۰/۳۵گرم)، PVA 49000 (۲ گرم) و DMSO (۳۰ ml) را باهم مخلوط کرده و ۳ ساعت در دمای اتاق بهم خورد و سپس Cloisite20A-APTES (۰/۱گرم) مرحله ی قبل به علاوه تری اتیل آمین (۳ قطره) به مخلوط اضافه شده و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۶۰°C هم زده شد و سپس از صافی رد شد و در دمای 60°C درoven خشک شد و Cloisite 20A گرفت شده به PVA تهیه شد.

تهیه نانو کامپوزیت خاک رس: برای تهیه کامپوزیت ۱ درصد، آب(۸/۸ ml) و Cloisite 20A (۰.۰۱ گرم) عامل دار شده را در بشر در دمای ۹۰°C به مدت ۴۰ دقیقه همزده شد. سپس PVA (۱.۲ گرم) به تدریج در مدت ۴ ساعت به محلول در حین همزدن اضافه شد.در نهایت محلول داغ را در قالب ریخته و بعد از خشک شدن به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق، نانوکامپوزیت Cloisite 20A-PVA تهیه شد.

نتایج و بحث

در شکل ۱ فرایند گرفت پلی وینیل الکل به خاک رس عامل دار شده نشان داده شده است:



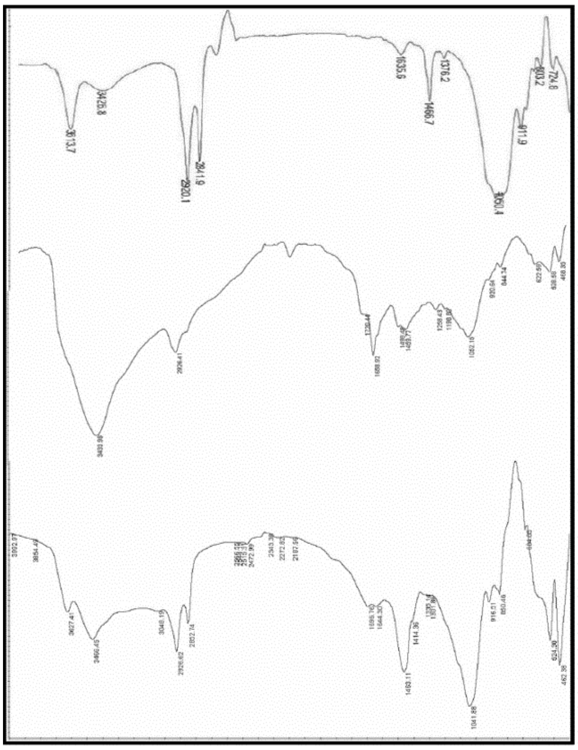
شکل ۱-فرایند عامل دار کردن و گرفت PVA به Clay

تحلیل داده های طیف سنجی مادون قرمز:

در طیف FT –IR (شکل۲-بالایی) خاک رس Cloisite20A جذب cm^{-1} ۱۰۵۰ مربوط به ارتعاشات کششی Si-O و جذب ظاهر شده در cm^{-1} ۹۱۱ مربوط به ارتعاشات کششی Al-O می باشد.ارتعاشات خمشی قیچی وار OH آب در cm^{-1} ۱۶۳۵ ظاهر شده است. نوارجذبی ظاهر شده در cm^{-1} ۲۸۴۱ و cm^{-1} ۲۹۲۰ مربوط به جذب کششی زنجیرهای هیدروکربنی نمک آمونیوم موجود در خاک رس اصلاح شده می باشد. جذب cm^{-1} ۳۴۲۶ و cm^{-1} ۳۶۱۳ مربوط به ارتعاشات کششی O-H سطح خاک رس و مولکول آب می باشد.

طیف FT-IR (شکل۲-وسطی) خاک رس عامل دار شده، جذب کششی مربوط به پیوند C-H را در cm^{-1} ۲۹۲۶ نشان می دهد. ارتعاش خمشی N-H مربوط به آمین نوع اول در cm^{-1} ۱۶۵۸ ظاهر شده است که موید اتصال زنجیره سیلیل پروپیل آمین به سطح خاک رس می باشد. جذب cm^{-1} ۱۰۵۲ هم مربوط به Si-O و نوار جذبی پهن در cm^{-1} ۳۴۳۳ مربوط به ارتعاشات کششی O-H خاک رس و آب و کششی عامل NH_2 می‌باشد.

طیف FT-IR (شکل۲-پایینی) خاک رس گرفت شده به PVA جذب کششی گروه کربونیل عامل کاربامات را در cm^{-1} ۱۶۹۶ به وضوح نشان می دهد. جذب های کششی ارتعاشی C-H زنجیره ی پلیمری و زنجیره ی پروپیل در cm^{-1} ۲۸۵۲ و cm^{-1} ۲۹۲۶ ظاهر شده است. جذب cm^{-1} ۳۴۶۶ نشان دهنده ی O-H الکل می باشد. جذب کششی مربوط به پیوند C-O در پلی وینیل الکل در حوالی cm^{-1} ۱۱۰۰ ظاهر شده است. ارتعاشات خمشی خارج از صفحه پیوند C-H پلی وینیل الکل در cm^{-1} ۸۵۰ ظاهر شده است. داده های فوق اتصال شیمیایی زنجیره ی PVA به سطح خاک رس را تایید می کند.



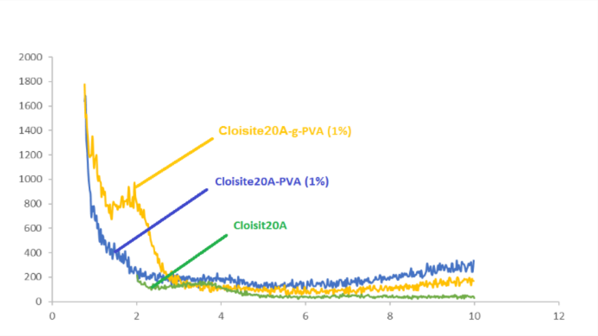
شکل ۲-طیف سنجی مادون قرمز مربوط به : بالایی :cloisite20A، میانی: Cloisite20A-APTES، پایینی: Cloisite20A-g-PVA

تحلیل داده های پراش اشعه ایکس:

نمودار آنالیز اشعه ایکس نمونه خاک رس Cloisite20A پیک قوی در Å ۳/۴۲ = 2θ نشان می دهد که بر اساس معادله براگ (معادله ۱) موید فاصله ی میان لایه ای برابر با 2.6 nm می باشد.

معادله ۱: $$2dSin\theta = n\lambda$$

در نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل -خاک رس (۱٪) هیچ پیکی در زیر ۱۰ درجه مشاهده نشد که نشان دهنده ساختار ورقه ای (Exfoliated) می باشد. در حالیکه در مورد نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل گرفت شده به خاک رس(۱٪) تحلیل طیف پراش زاویه ی پایین اشعه ایکس ساختار درهم رفته (Intercalated) با فواصل میان لایه ای برابر با ۴/۵ nm (Å ۱/۹۶ = 2θ) را نشان می دهد. در شکل ۳ نمودار XRD مربوط به Closite20A به صورت خالص و نانوکامپوزیت های Cloisite20A-PVA قبل و بعد از گرفت PVA را نشان می دهد.



شکل۳–نمودار XRD : Cloisite20A و نانو کامپوزیت های Cloisite20A قبل و بعد از گرفت PVA

نتیجه‌گیری

پلی وینیل الکل به عنوان یک پلیمر آبدوست سازگاری بیشتری با خاک رس آبدوست (مونتموریلونیت) دارد. نانوکامپوزیت تهیه شده با پلی وینیل الکل و خاک رس آلی دوست (Cloisite20A) منجر به ساختار ورقه ای (exfoliated) می-گردددر حالیکه نانوکامپوزیت حاصل از پلی وینیل الکل گرفت شده به خاک رس عامل دار با همان درصد وزنی منجر به ساختار درهم رفته (intercalated) می گردد. آنالیز داده های FT-IR اتصال زنجیره ی پلیمری به خاک رس عامل دار را تایید می کند. تحلیل پراش اشع ایکس زاویه پایین وجود دو نوع ساختار ورقه ای و درهم رفته را به ترتیب در مورد نانوکامپوزیت PVA-Cloisite20A و PVA-g-Closite20A نشان می دهد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی ارومیه به سبب حمایت های مالی از این پروژه کمال تشکر را دارند.

منابع

[۱] امین، ر. (۱۳۹۰). تهیه نانو کامپوزیت پلی استایرن با استفاده از نانو ذرات مونت موریلونیت و هیدروکسید های لایه ای دوتایی و مطالعه خواص حرارتی آنها، دانشگاه تربیت معلم آذربایجان.

[۲] دکتر سیدمجتبی زبرجد، دکتر محمدهادی مقیم، کتاب مقدمه ای بر نانوکامپوزیت های پلیمری،انتشارات واژگان خرد، ۱۳۹۴، ص۹۷-۹۹، ۱۱۱-۱۱۲، ۱۳۸

[۳] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides,’’Polymer layered silicate (clay) nanocompoosites: An overview of flame retardancy’’, Progress in Polymerc Science 35 (2010) 902-958

[4] Chih-Wei Chiua, Ting-Kai Huangb, Ya-Chi Wangb, Bryan G. Alamanib, Jiang-Jen Lin. "Intercalation strategies in clay/polymer hybrids". Progress in polymer science, (2013).

[5] A.AKELAH, A. MOET,"Polymer-clay nanocomposites:Free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers", JOURNAL Of MATERIALS SCIENCE 31, 3589-3596 (1996)

[6] Y. Mansoori a, S.V. Atghia a, M.R. Zamanloo a, Gh. Imanzadeh a, M. Sirousazar,"Polymer–clay nanocomposites: Free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite", European Polymer Journal 46 (2010) 1844–1853

[7] Y. Mansoori, Atghia S. V., S. Shah Sanaei, M. R. Zamanloo, and Imanzadeh Gh.,"PMMA-Clay Nanocomposite Materials: Free-radically Grafting of PMMA onto Organophilic Montmorillonite(20A)", Macromolecular Research, Vol. 18, No. 12, pp 1174-1181 (2010)

[8] Yagoub Mansoori, Amir Akhtarparast, Mohammad Reza Zamanloo, Golamhassan Imanzadeh, Tahereh Mohseni Masooleh, "Polymer–montmorillonite nanocomposites: Chemical grafting of polyvinyl acetate onto Cloisite 20A", Polymer Composites, Volume 32,pages 1225–1234, (2011)

[9] Yagoub Mansoori, Khadijeh Roojaei, Mohammad Reza Zamanloo and Gholamhassan Imanzadeh,"POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITES: CHEMICAL GRAFTING OF POLYSTYRENE ONTO CLOISITE 20A", Chinese Journal of Polymer Science Vol. 30, No. 6, (2012), 815-823

[10] Wenjuan Guo, Na Sun, Yankai Du, Luyan Wang, and Meishan Pei,"Preparation of polyamine grafted bentonite by surface-initiated atom transfer radical polymerization for efficient adsorption of Orange I from aqueous solution", Royal Society Of Chemistry (2017)

Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol grafted Cloisite 20A Nanocomposite

Shima Mohammadlou[a], **Arash Afghan**[b]*, **Mohammad Sirousazar**[a]

[a] *Department of Chemical Engineering, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology*

Abstract:

In this research, in order to modify the organophilic clay and formation chemical linkage between polyvinyl alcohol (PVA) chain as hydrophilic polymer and Cloisite 20A as organophilic clay, firstly, cloisite 20A functionalaized by using APTES as silylating agent and then in the presence of carbonyl diimidazole (CDI) as coupling agent it was bonded to PVA chain via Carbamate linkage. Finally, PVA-modified clay nanocomposite (1% w/w) was prepared by casting method. FT-IR and XRD analysis data confirmed formation of PVA-*g*-clay nanocomposite with intercalated structure.

Keywords: Polyvinyl alcohol; Cloisite 20A; nanocomposite; Functionalized Clay

*Corresponding author: a.afghan@che.uut.ac.ir

حذف آلاینده تانیک اسید از محیط آبی با استفاده از نانوکامپوزیت جاذب پلی-آنیلین/کلینوپتیلولیت

رامین حیدری[۱]، آرش افغان*[۲]، رضا رفیعی[۱]، محمد قدیری[۲]

۱- ، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده انرژی های تجدیدپذیر، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده انرژیهای تجدیدپذیر، گروه شیمی

چکیده

تانیک اسید جزء مواد آلی محلول در آب است و از دسته ترکیبات پلی فنولی است و معمولاً در آب‌های سطحی به واسطه تجزیه گیاهان و به میزان بسیار کم توسط حیوانات یافت می‌شود. همچنین این ماده در پساب کارخانه‌های تولید فرآورده‌های نساجی، داروسازی، کاغذ و صنایع چرم قابل‌مشاهده است. هدف از این تحقیق تهیه نانوکامپوزیت پلیمری جاذب بر پایه پلی‌آنیلین با استفاده از نانوذره کلینوپتیلولیت به روش پلیمریزاسیون درجا و جداسازی تانیک‌اسید از محیط‌آبی با استفاده از این جاذب می‌باشد. جاذب مذکور با درصدهای ۱، ۳، ۵ از نانوذره تهیه شد. به‌منظور بررسی رفتار و خواص این نمونه از آزمون‌های مختلفی ازجمله SEM، FTIR، XRD، EDX و BET استفاده گردید. برای تعیین فاکتورهای موثر در جذب از سیستم راکتور ناپیوسته استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف مانند زمان، مقدار جاذب، مقدار جذب شونده و pH در جذب مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین کارایی در جذب تانیک اسید در pH برابر با ۶.۷، مدت زمان ۱۰۰ دقیقه، جرم جاذب ۰.۱ گرم، مقدار جذب شونده (غلظت تانیک اسید ppm ۱۰۰ ، نسبت وزنی نانو ذره به پلیمر برابر با ۳ درصد و ظرفیت جذب ۸۷ درصد محاسبه شد.

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت ، پلی آنیلین، تانیک اسید، جذب، کینوپتیلولیت*

مقدمه

تانیک اسید شکل ویژه ای از ماده تانن است و قدرت اسیدی ضعیفی داردکه دلیل آن فراوانی ترکیبات فنولی در ساختار آن است و فرمول شیمیایی آن معمولاً به‌صورت $C_{76}H_{52}O_{46}$ می‌باشد. تانیک اسید اثر متقابل بر بافت مخاطی مانند زبان دارد. مصرف تانیک اسید باعث یبوست می‌شود و می‌تواند برای درمان اسهال (در صورت عدم تب و التهاب) استفاده شود [۱]. بااین‌حال، تانیک اسید نباید به‌طور مداوم یا در مقادیر بالا استفاده شود زیرا جذب آهن و سایر مواد معدنی را کاهش می دهد. تانیک اسید همچنین می‌تواند اثر آنزیم‌های گوارشی را کاهش دهد[۲]. تانیک اسید پروتئین‌های نامحلول را با پروتئین غذایی تشکیل می دهد و باعث کاهش هضم آن می‌شود[۳]. اثرات ضد تغذیه‌ای برخی از ترکیبات پلی فنولی و عملکردهای مفید برخی دیگر از آن‌ها، برای بسیاری از تولیدکنندگان و

نویسنده مسئول : a.afghan@che.uut.ac.ir

مصرف‌کنندگان حائز اهمیت است. شواهد نشان می‌دهد مصرف مقادیر زیادی تانیک اسید (حدود ۵ درصد) منجر به مسمومیت شدید حتی در مواردی منجر به مرگ می‌شود[۴]. ترکیبات فنولی اثرات نامطلوب خود را از طریق اتصال به ماکرومولکول‌ها و آنزیم‌ها و رسوب آن‌ها اعمال می‌کنند، به‌طوری‌که این ترکیبات با هضم و جذب ترکیبات مغذی نظیر پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، املاح و ویتامین‌ها مداخله ایجاد کرده و باعث کاهش ارزش تغذیه‌ای و قابلیت هضم مواد غذایی می‌گردند. از سایر آثار نامطلوب تانن‌ها و ترکیبات پلی‌فنولی می‌توان به افزایش دفع پروتئین‌ها، آمینواسیدها و املاح ضروری از بدن و آسیب به لایه مخاطی دستگاه گوارشی اشاره کرد[۵]. تانیک اسید به‌طور سنتی به‌عنوان یک عامل ضداضطراب مورداستفاده قرار می‌گیرد، اما در غلظت‌های بالا سمی است. از اثرات سوء تانیک اسید می‌توان به تغییرات در مورفولوژی و فیزیولوژی ارگان‌های داخلی مانند کبد، روده، کلیه‌ها و طحال اشاره کرد[۶, ۷].

بخش تجربی

مواد و روش کار

مواد

مواد مورد استفاده عبارتند از: مونومر آنیلین با فرمول شیمیایی $C_6H_5NH_2$ (تازه تقطیر شده)، آمونیوم پر سولفات (APS)، اسید کلریدریک (HCl) با خلوص ۳۷ ٪ ، نانو ذره کلینوپتیلولیت (فعال سازی شده) و کاغذ صافی می باشد که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برای تمام محلول سازی‌ها از آب مقطر استفاده شد. در این تحقیق از دستگاه ها و تجهیزات زیر استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات دستگاه‌ها و تجهیزات به‌کاررفته

نام دستگاه	مشخصات دستگاه
XRD	Philips-PW1730
SEM	TESCAN-MIRA
	III
FT-IR	Thermo-AVATAR
BET	BEL-BELSORPMINI II
آون	–
کوره	–
pH متر	–
اسپکتروفوتومتر	Phptonix Ar 2015
سانتریفیوژ	–
پمپ خلا	RVVAC 8D

روش کار

سنتز نانوکامپوزیت جاذب پلی آنیلین / کلینوپتیلولیت

برای سنتز پلی‌آنیلین از روش پلیمریزاسیون شیمیایی (امرالدین هیدروکلرید) و برای تهیه نانوکامپوزیت مذکور از روش پلیمریزاسیون درجا به شرح زیر استفاده شد. در یک ارلن مایر ۲۵۰ml، آنیلین تازه تقطیرشده (۲ ml ،۲۱/۹ mmol) را در اسیدکلریدریک (۱M ،۳۰ml) حل کرده و دمای ارلن مایر فوق را توسط حمام آب یخ بین ۵-۰ °C تنظیم شد. از سوی دیگر آمونیوم پرسولفات $(NH_4)_2S_2O_3$ (۴g ،۱۷/۵ mmol) را در اسیدکلریدریک (۱M ،۲۰ml) حل کردیم. محلول فوق را توسط یک همزن مغناطیسی به‌خوبی هم زده و سپس طی یک دوره زمانی ۱۵ دقیقه‌ای محلول حاوی آمونیوم پرسولفات را به‌صورت قطره‌قطره به آن اضافه می‌کنیم. هم‌زمان با اضافه کردن آمونیوم پرسولفات، نانوذره کلینوپتیلولیت را برای تهیه نانو-کامپوزیت‌های ۱ ، ۳ و ۵ درصد که شامل وزن‌های ۲۰ mg نانوذره برای کامپوزیت ۱ درصد ، ۶۲ mg نانوذره برای کامپوزیت ۳ درصد و ۱۰۵ mg برای کامپوزیت ۵ درصد است را به‌صورت دوره‌ای به محلول داخل ارلن مایر اضافه می‌کنیم. محلول حاصل به مدت یک ساعت در حمام آب یخ توسط همزن مغناطیسی به گردش درمی‌آید. بعد از ۳ تا ۵ دقیقه محلول

فوق به رنگ سبز درآمده که در ادامه واکنش شدت رنگ افزایش می‌یابد. بعد از یک ساعت رسوبات حاصل را توسط قیف بوخنر جدا کرده و تا بی‌رنگ شدن محلول زیر صافی آن را با آب مقطر شستشو دادیم. رسوب حاصل نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین می‌باشد. رسوب حاصل را در آون قراردادیم و در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۲ ساعت کاملاً خشک کردیم. بعد از خشک شدن کامل رسوب آن را در هاون به‌صورت پودر با ذرات کاملاً ریز تبدیل کردیم.

در کار پژوهشی حاضر، برای نامگذاری نمونه‌های سنتزشده از حرف P برای پلی‌آنیلین، Z برای کلینوپتیلولیت استفاده شده است.

آزمایش‌های جذب

برای انجام آزمایش‌های جذب تانیک اسید، ابتدا مقدار مشخصی از هرکدام از نانوکامپوزیت‌های پلیمری تهیه شد. محلول حاوی تانیک اسید با غلظت ۱۰۰۰ppm به عنوان محلول اولیه ساخته شد که با رقیق‌سازی آن غلظت‌های مختلفی از تانیک اسید برای بررسی عواملی از قبیل زمان تماس، غلظت تانیک اسید، مقدار جاذب یا نانوکامپوزیت و pH روی فرآیند جذب تهیه شد. طول‌موج مورد بررسی برای انجام آزمایش‌ها، که در دستگاه اسپکتروفوتومتر تنظیم شد ۲۷۸nm می‌باشد. در ادامه نتایج بررسی هرکدام از این عوامل گزارش شده است.

تاثیر pH بر فرآیند جذب

در این آزمایش به‌منظور کنترل pH از سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروژن کلرید (HCl) یک مولار استفاده شد. علاوه بر این مقدار ۱۰۰ml از محلول ۵۰ppm تانیک اسید و مقدار جاذب ۱۰۰mg به مدت ۱۰۰ دقیقه در pH های ۸،۷،۶،۵،۴ موردبررسی قرار گرفت.

تأثیر غلظت اولیه تانیک اسید بر فرآیند جذب

به‌منظور مطالعه غلظت اولیه تانیک اسید از ۱۰۰ mg جاذب در مدت‌زمان ۱۰۰ دقیقه و pH برابر با ۷ استفاده شد. از غلظت‌های ۲۰۰ ppm، ۱۰۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ برای غلظت اولیه تانیک اسید استفاده شد.

تأثیر مدت‌زمان تماس بر فرآیند جذب

برای این منظور از غلظت اولیه ۵۰ ppm تانیک اسید در pH برابر با ۷ و مقدار جاذب ۱۰۰mg در زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۰۰ دقیقه استفاده شد.

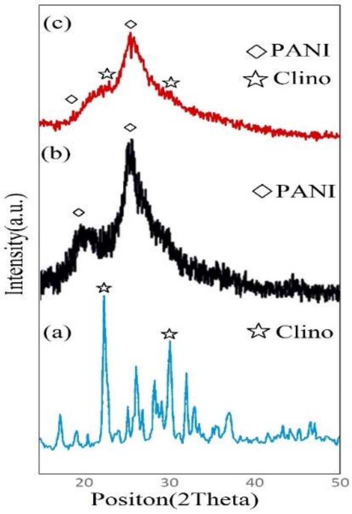
تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب

در این آزمایش از مقدار جاذب‌های ۱۰ mg، ۵۰ mg و ۱۰۰mgبا pH برابر با ۷ و غلظت تانیک اسید ۵۰ppm تا ۱۰۰ppm در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه به منظور بررسی اثر مقدار جاذب در فرآیند جذب استفاده شد.

نتایج و بحث

تحلیل نتایج XRD برای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین / کلینوپتیلولیت

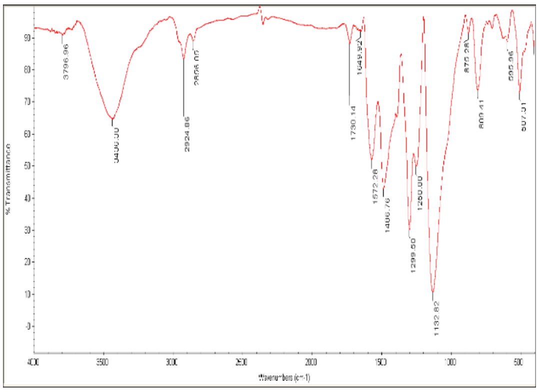
در شکل ۱ (a) پیک‌های استاندارد کلینوپتیلولیت شامل °۲۲/۴ و °۳۰ می‌باشد. در شکل ۱ (b) پیک‌های استاندارد پلی‌آنیلین °۱۵/۲۷، °۲۰/۴۵، °۲۵/۶۵ و °۲۹/۸ می‌باشد. در شکل ۱ (c) هم پیک‌های پلی‌آنیلین و هم کلینوپتیلولیت قابل‌مشاهده است. شدت پیک‌های الگوی XRD می‌تواند متأثر از میزان بلورینگی یا ترتیب زنجیره‌های پلی‌آنیلین باشد. می‌توان مشاهده کرد که پلی‌آنیلین نسبتا ساختار آمورف دارد. افزایش تیزی پیک‌ها مستقیما به نظم ساختار مواد و بلورینگی مواد مرتبط است[۸].



شکل ۱- آنالیز پراش اشعه ایکس (a) کلینوپتیلولیت (b) پلی آنیلین (c) نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین / کلینوپتیلولیت

تحلیل نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) برای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین / کلینوپتیلولیت

در شکل ۲ نتایج حاصل از طیف‌سنجی (FT-IR) نانوکامپوزیت پلیمری (PZ3) آورده شده است. طیف‌های پلی‌آنیلین که در شکل ۲ آورده شد در اینجا نیز قابل‌رؤیت است. جذب در cm^{-1} ۱۰۶۰ ارتعاشات کششی O-Si-O را نشان می‌دهد که با طیف cm^{-1} ۱۱۲۳ پلی‌آنیلین که خمیدگی در سطح CH حلقه آروماتیک را نشان می‌دهد ادغام‌شده است. جذب در محدوده cm^{-1}۴۷۰ به ارتعاش خمشی Si-O-Si مربوط می‌شود. نوارهای جذب در حدود cm^{-1} ۱۵۷۰ و cm^{-1} ۳۷۹۶ مربوط به مولکول های آب است. ارتعاش کششی و خمشی NH در cm^{-1} ۳۴۳۶ و cm^{-1} ۱۶۵۰ مشاهده شد[۹].



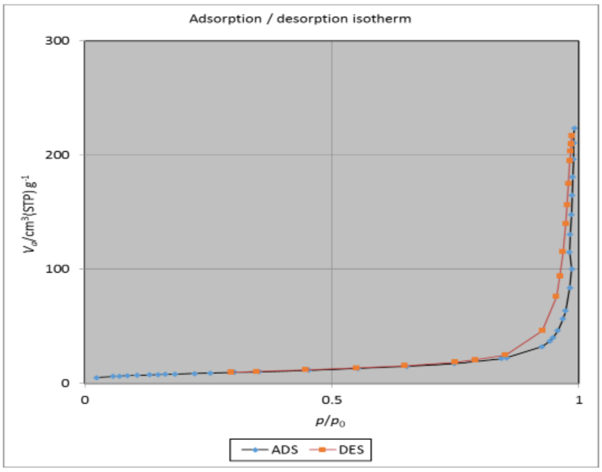
شکل ۲- آنالیز طیف‌سنجی (FT-IR) نانو کامپوزیت پلی آنیلین / کلینوپتیلولیت

تحلیل نتایج BET برای پلی‌آنیلین (PANI)

نتایج BET پلی‌آنیلین در جدول ۲ آورده شده است و نانو کامپوزیت پلیمری سنتز شده را طبق این داده‌ها می‌سنجیم.

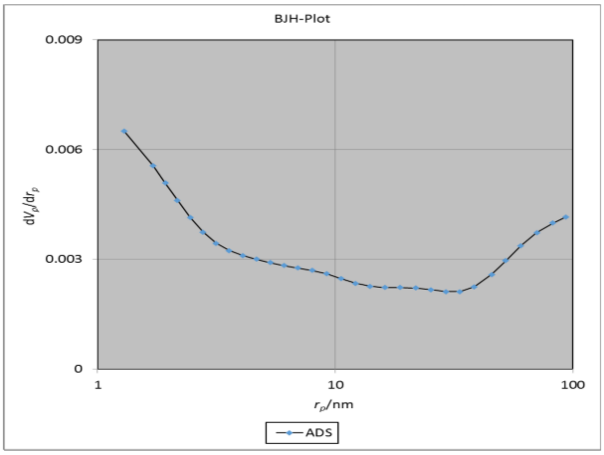
جدول ۲- نتایج BET پلی آنیلین

PANI	سطح ویژه m2/g	حجم کل حفرات cm3/g	قطر حفرات nm	حجم کل cm3/g
	۲۸/۳۴۹	۰/۳۰۰۵	۴۲/۳۹۷	۶/۵۱۳۳



شکل ۳- نمودار جذب و دفع نیتروژن برای پلی‌آنیلین

نمودار جذب و دفع نیتروژن برای پلی‌آنیلین در شکل ۳ به‌منظور مقایسه با نانو کامپوزیت‌های پلیمری سنتز شده آورده شده است.



شکل ٤- نتایج نمودار BJH پلی‌آنیلین

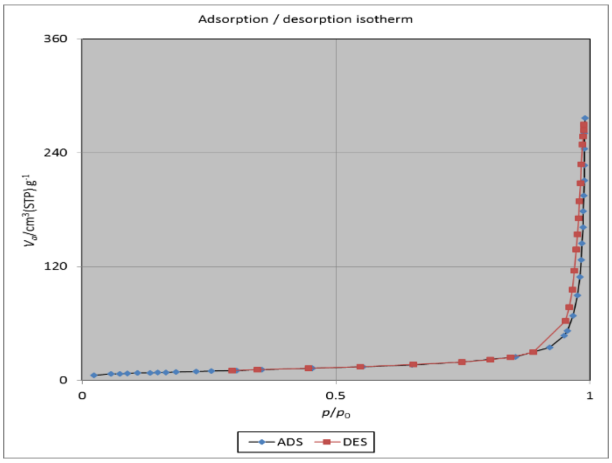
تحلیل نتایج BET برای نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین / کلینوپتیلولیت

نتایج BET در جدول ۳ برای نمونه بهینه ذکرشده آورده شده است.

جدول ۳- نتایج BET نانوکامپوزیت پلیمری PZ3

	سطح ویژه m2/g	حجم کل حفرات cm3/g	قطر حفرات nm	حجم کل cm3/g
PZ3	۳۲/۸۷۵	۰/۴۲۶۳	۵۱/۸۷۲	۷/۵۵۳۲

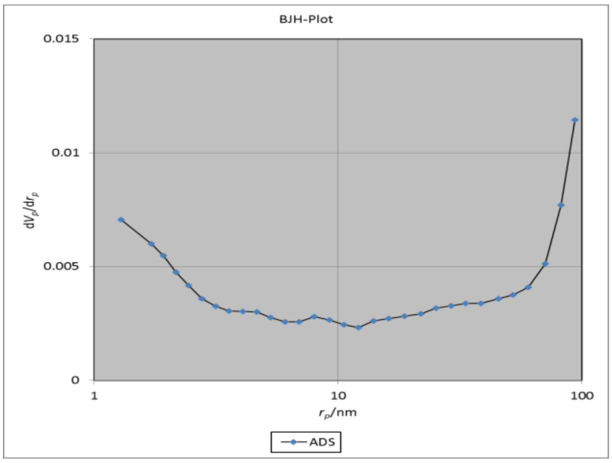
همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود سطح ویژه نمونه سنتز شده m^2/g ۳۲/۸۷۵ اندازه‌گیری شده است که در مقایسه با پلی آنیلین که دارای سطح ویژه m^2/g ۲۸/۳۴۹ می‌باشد دارای سطح ویژه بزرگ‌تری است که یکی از اهداف این پژوهش یعنی افزایش سطح ویژه را تأمین می‌کند. در ادامه برای بررسی هر چه بهتر شرایط جاذب سنتز شده نمودار جذب و دفع نیتروژن در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ٥- نمودار جذب و دفع نیتروژن نمونه PZ3 مورداستفاده در فرآیند جذب

همان‌طور که از شکل ۵ برمی‌آید، نمودار دارای هیسترسیس می باشد. هیسترسیس نشان‌دهنده حضور مزوحفره در ماده است. نمودار جذب و دفع نمونه از نوع IV می‌باشد که این نوع از ایزوترم برای مواد متخلخل که دارای منافذ بسیار باریک و از نوع موبین می‌باشد به کار می‌رود. نتایج نشان می‌دهد نمونه PZ3 سنتز شده دارای توزیع مزوحفره (حفره‌های با قطر nm ۵۰-۲) می باشد.

در شکل ۶ نمودار BJH نمونه PZ3 مورد بررسی قرارگرفته است.

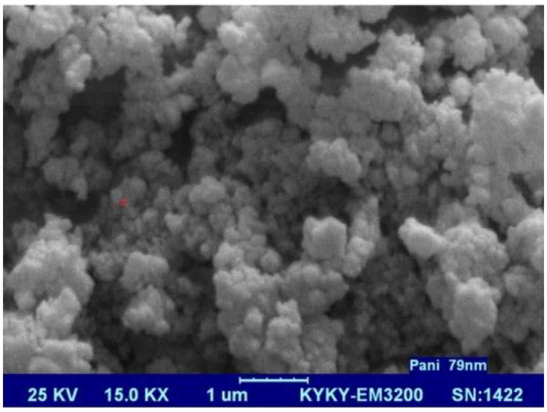


شکل ٦- نتایج نمودار BJH نانوکامپوزیت پلیمری PZ3

در این نمودار حفره‌های ماکرو کاهش پیداکرده و حفرات مزو و میکرو افزایش‌یافته است. به‌گونه‌ای که نمونه دارای حفرات میکرو با ابعاد زیر ۲ nm و حفرات مزو از ۲-۹۰nm و حفرات ماکرو از ۱۰۰-۹۰ nm می‌باشد.

تحلیل نتایج SEM برای پلی‌آنیلین

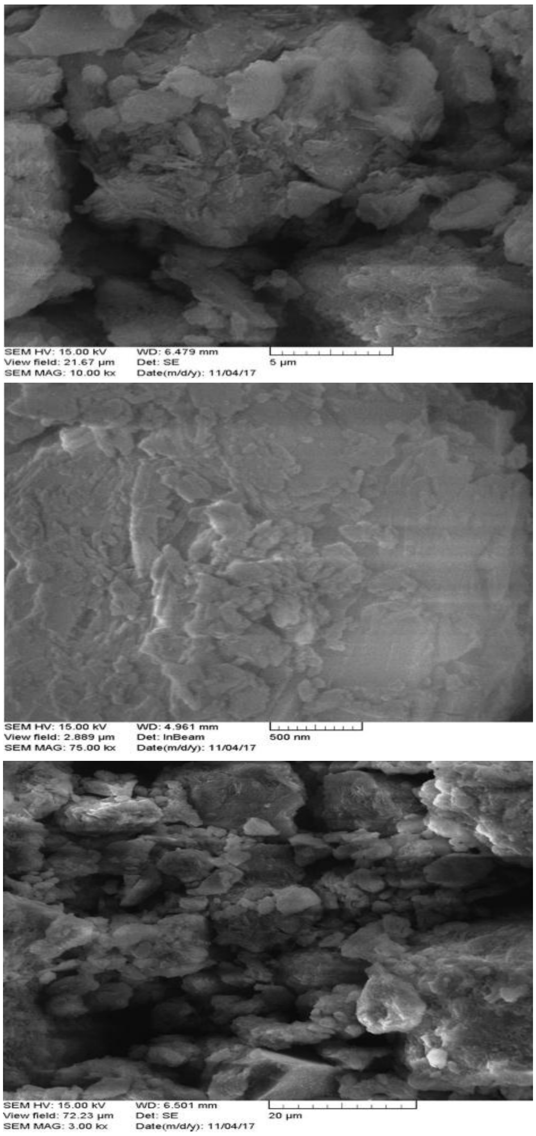
در شکل ۷، نتایج SEM پلی‌آنیلین آورده شده است. تصویر SEM پلی‌آنیلین خالص نشان می دهد که ذرات ساختار کروی و نسبتا یکنواختی دارند و همچنین پلی‌آنیلین ساختار اسفنج مانند دارد. با بررسی تصویر SEM و بررسی اندازه ذرات پلی‌آنیلین سنتز شده در حدود ۷۰ nm تخمین زده می شود.



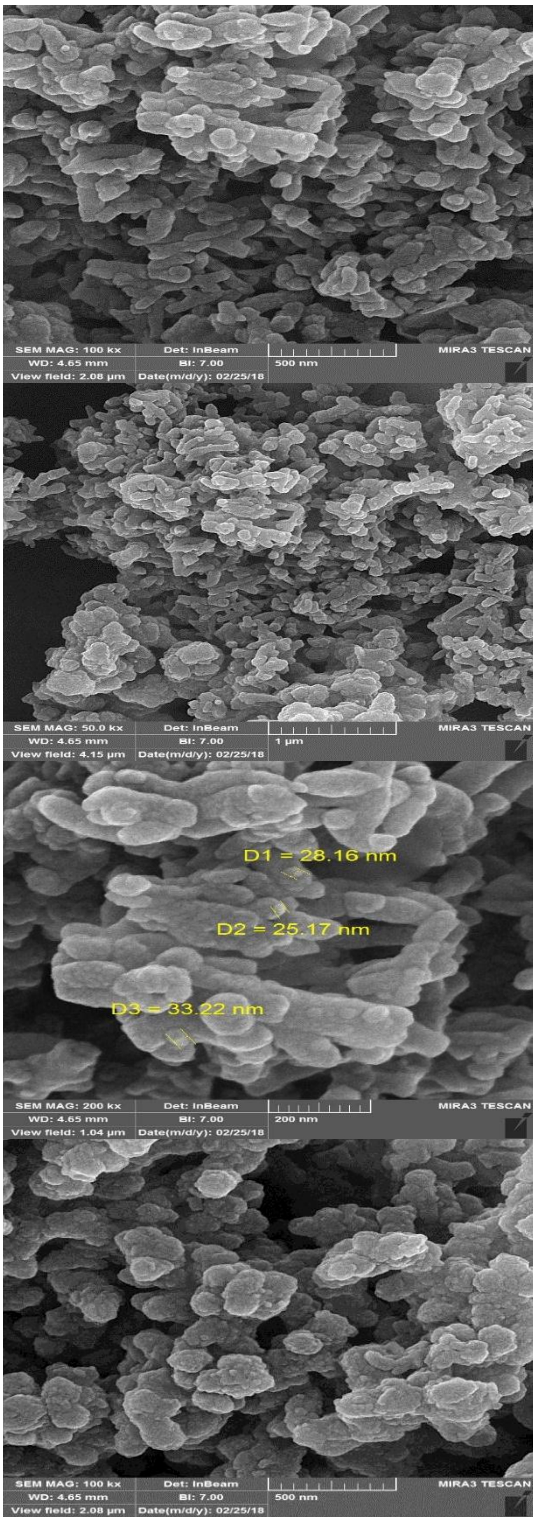
شکل ۷- تصویر SEM پلی‌آنیلین[۱۰].

تحلیل نتایج SEM برای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین / کلینوپتیلولیت

شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب نانوذره کلینوپتیلولیت و نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین کلینوپتیلولیت (PZ3) را نشان می‌دهند. همان‌طور که می‌بینیم در شکل ۹ مربوط به تصاویر SEM نانوکامپوزیت پلی آنیلین/ کلینوپتیلولیت، نانو ذره پراکندگی مناسبی روی پلی آنیلین دارد و شاهد حفرات مناسبی روی سطح نمونه می باشیم. این نتایج نشان‌دهنده این است که نمونه‌ها در ابعاد نانو سنتز شده‌اند که باعث بهبود عملکرد جذب می گردد.



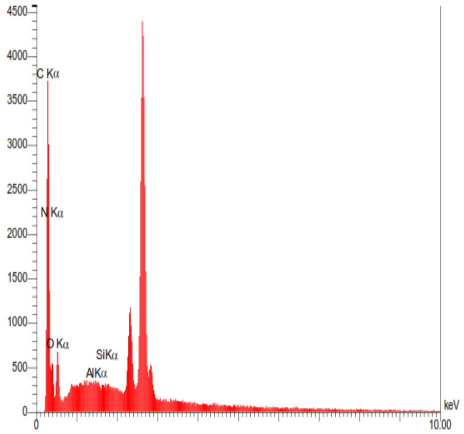
شکل ۸- تصاویر SEM کلینوپتیلولیت فعال‌سازی شده در مقیاس‌های مختلف



شکل ۹- تصاویر SEM نانوکامپوزیت پلیمری PZ3

آنالیز EDX برای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین / کلینوپتیلولیت

شکل ۱۰ و جدول ۴ به ترتیب آنالیز عنصری (EDX) و درصد عناصر موجود در نمونه حاوی کلینوپتیلولیت (PZ3) را نشان می دهد. عناصر موجود کربن، نیتروژن، اکسیژن، آلومینیوم و سیلیسیوم هستند. که شامل عناصر موجود در پلی‌آنیلین و کلینوپتیلولیت می‌باشند.



شکل ۱۰- آنالیز عنصری (EDX) نانو کامپوزیت پلیمری PZ3

جدول ٤- درصد عناصر موجود در نانو کامپوزیت پلیمری PZ3

Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Pk/Bg
299.1559	0.4586	0.1363	36.18	43.12	0.3767		0.00	558.64
299.1559	0.1422	0.0423	25.69	26.26	0.1645		0.00	158.73
299.1559	0.1670	0.0496	28.78	25.75	0.1724		0.00	55.56
168.0546	0.1185	0.0352	4.94	2.62	0.7128		0.00	15.40
168.0546	0.1137	0.0338	4.41	2.25	0.7664		0.00	13.74
	1.0000	0.2972	100.00	100.00			0.00	

تأثیر pH بر فرآیند جذب

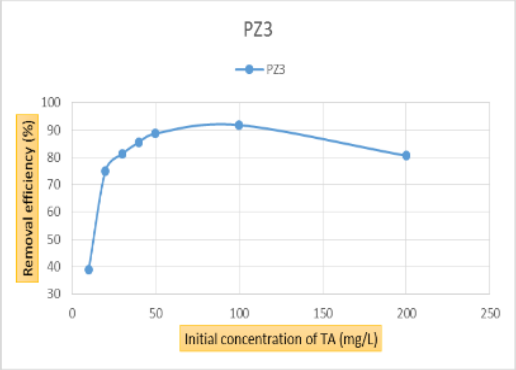
در شکل ۱۱ که مربوط به نانوکامپوزیت PZ3 می باشد با افزایش pH از ۴ تا ۵ میزان جذب تانیک اسید به سبب یونش تانیک اسید و تولید یون منفی تانات و قرار گرفتن این آنیون ها در

معرض پلی آنیلین مثبت میزان جذب افزایش پیدا کرده است. در ادامه با افزایش pH از ۵ تا ۶ به سبب یونش زئولیت متخلخل، سطح زئولیت دارای بار منفی شده و نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین زئولیت و آنیون تانیک اسید (تانات) سبب کاهش میزان جذب تانیک اسید توسط نانوکامپوزیت می شود. با افزایش pH از ۶ الی ۷ افزایش جذب را شاهد هستیم.در این بازه جاذبه الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی میان زنجیره پلی آنیلین و آنیون تانیک اسید (تانات) هم زمان با هم جذب تانیک اسید را افزایش می‌دهند. با افزایش pH از۸-۷ همراه با افزایش غلظت یون OH^- و برهمکنش OH^- با پلی آنیلین، آب دوستی آنیون تانیک اسید افزایش می‌یابد و جذب کاهش پیدا می کند.

شکل ۱۱- نمودار تأثیر pH بر فرآیند جذب تانیک اسید توسط نانو کامپوزیت پلیمری PZ3

تأثیر غلظت اولیه تانیک اسید بر فرآیند جذب

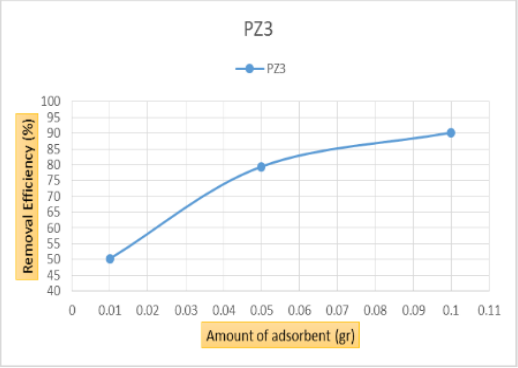
همان‌طور که از شکل ۱۲ برمی‌آید فرآیند جذب تانیک اسید در غلظت های۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ppm مورد بررسی قرار گرفت. درصد جذب تانیک اسید از غلظت ۱۰ تا ۱۰۰ppm رو به افزایش و بعد از آن رو به کاهش بوده است. میزان جذب از ۳۹ تا ۹۱ درصد افزایش و پس از آن به ۸۰ درصد کاهش پیداکرده است، یعنی حدود ۱۰ درصد کاهش در میزان جذب را شاهد بوده‌ایم. تا افزایش غلظت تانیک اسید از۱۰ تا ۱۰۰ppm مقدار جذب افزایش پیدا کرده است که دلیل این امر تماس بیشتر تانیک اسید با سطح فعال جاذب می باشد. با اشباع شدن سطح جاذب و اشغال سایت‌های فعال، دسترسی غلظت بالای جذب شونده به سطح فعال جاذب کاهش پیدا می کند. به همین علت درصد جذب پس از غلظت ۱۰۰ppm کاهش پیدا می کند.



شکل ۱۲- نمودار تأثیر غلظت اولیه تانیک اسید بر فرآیند جذب توسط نانوکامپوزیت پلیمری PZ3

تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب

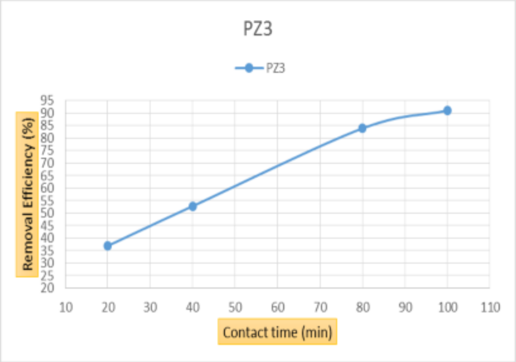
در شکل ۱۳ تأثیر مقدار نانوکامپوزیت پلیمری جاذب بر فرآیند جذب تانیک اسید مورد بررسی قرارگرفته است. مقدار جذب تانیک اسید توسط PZ3 از ٪۵۰ به ٪۹۰ افزایش‌یافته است. دلیل افزایش درصد جذب تانیک اسید این است که با افزایش مقدار جاذب سطح فعال بیشتری در اختیار تانیک اسید قرار می گیرد و یون های آلاینده به مقدار بیشتری می توانند روی سطح جاذب قرار بگیرند [۱۴].



شکل ۱۳- نمودار تأثیر مقدار PZ3 بر فرآیند جذب تانیک اسید

تأثیر مدت‌زمان تماس بر فرآیند جذب

نتایج تأثیر مدت‌زمان تماس درشکل ۱۴ آمده است. میزان جذب تانیک اسید با گذشت زمان افزایش یافته است و بعد از ۱۰۰ دقیقه به حالت یکنواختی رسیده است. دلیل این امر اشباع شدن سطح جاذب و رسیدن به تعادل می‌باشد.



شکل ۱۴- نمودار تأثیر مدت‌زمان تماس بر فرآیند جذب تانیک اسید توسط جاذب PZ3

نتیجه‌گیری

بررسی نتایج حاصل از آزمایشات نشان می‌دهد که می‌توان از نانو ذره زئولیت (کلینوپتیلولیت) همراه با پلی‌آنیلین، نانو-کامپوزیت پلیمری تهیه کرد که به منظور جذب تانیک اسید استفاده شود. در ادامه برای سنتزهای صورت گرفته، آنالیزهایی برای مشخصه یابی نمونه‌های سنتز شده انجام‌گرفته است. آنالیز پراش اشعه ایکس تشکیل نانو ذرات روی پلی آنیلین را تائید کرد. آنالیز FTIR گروه‌های عاملی تشکیل‌شده را نشان داده و آنالیز BET نشان دهنده‌ی این مهم است که سطح ویژه نانو کامپوزیت پلیمری سنتز شده نسبت به سطح ویژه پلی‌آنیلین افزایش پیداکرده است. همچنین آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تأییدکننده‌ی نشانده شدن نانو ذره استفاده‌شده در ابعاد نانو، روی پلیمر (پلی‌آنیلین) بوده است. آزمون EDX نیز عناصر موجود در نمونه‌ها و درصد جرمی آن‌ها را نشان داده است. پس از تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های سنتز شده، برای جذب آلی تانیک اسید از محلول آبی استفاده شد که در این کار پژوهشی تأثیر pH، غلظت اولیه تانیک اسید، مقدار جاذب و زمان تماس تانیک اسید با جاذب در محلول آبی و درصدهای مختلف نانوذرات در پلی‌آنیلین مورد بررسی قرارگرفته است. با توجه به آزمایشات انجام‌شده بهترین pH برای جذب تانیک اسید توسط نانوکامپوزیت PZ3 درpH برابر با ۶.۷ بود. از میان غلظت های مختلف تانیک اسید، غلظت ppm ۱۰۰ دارای بیشترین میزان جذب بود. بهینه‌ترین مقدار جاذب با توجه به اینکه با افزایش جاذب میزان سایت‌های فعال بیشتری در اختیار تانیک اسید قرار می‌گیرد، ۰/۱g بود. مدت‌زمان تماس مناسب برای جذب تانیک اسید ۱۰۰ دقیقه محاسبه شد و بهترین درصد نانو ذرات با در نظر گرفتن اینکه در درصدهای پایین نانو ذرات کامپوزیت پلی‌آنیلین سطح ویژه پایین‌تری دارد و در درصدهای بالاتر سطح پلی‌آنیلین توسط نانو ذرات اشباع‌شده و مانع از رسیدن تانیک اسید روی سطح جاذب می‌شود، برای کامپوزیت پلی آنیلین ۳ درصد به دست آمد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی ارومیه به سبب حمایت های مالی از این پروژه کمال تشکر را دارند.

منابع

[1] Hamilton-Miller, J., Antimicrobial properties of tea (Camellia sinensis L.). Antimicrobial agents and chemotherapy, 1995. 39(11): p. 2375.

[2] Afsana, K., et al., Reducing effect of ingesting tannic acid on the absorption of iron, but not of zinc, copper and manganese by rats. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 2004. 68(3): p. 584-592.

.

[3] Barszcz, M., M. Taciak, and J. Skomiał, A dose-response effects of tannic acid and protein on growth performance, caecal fermentation, colon morphology, and β-glucuronidase activity of rats. Journal of Animal and Feed Sciences, 2011. 20(4): p. 613-625.

[4] Branen, A.L., P.M. Davidson, and J.N. Sofos, Antimicrobials in food. 2005: CRC Press.

[5] Bravo, L., Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. Nutrition reviews, 1998. 56(11): p. 317-333.

[6] Marzo, F., A. Tosar, and S. Santidrian, Effect of tannic acid on the immune response of growing chickens. Journal of animal science, 1990. 68(10): p. 3306-3312.

[7] Jansman, A., Tannins in feedstuffs for simple-stomached animals. Nutrition research reviews, 1993. 6(1): p. 209-236.

[8] Olad, A. and B. Naseri, Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. Progress in Organic Coatings, 2010. 67(3): p. 233-238.

[9] Faghihian, H. and M. Rasekh, Removal of Chromate from Aqueous Solution by a Novel Clinoptilolite-Polyanillin Composite. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 2014. 33(1): p. 45-51.

[10] Rudbaraki, M.S., Synthesis of Conductive Nanoblend Based on Polyaniline and sulfonated Poly (glycidyl methacrilate-maleic anhydride). 2015, Urmia University of Technology: Urmia.

Removal of Tannic Acid from Aqueous Solutions Using Adsorbent Based on Polyaniline/Clinoptilolite Nanocomposite

Ramin Heidari[1a], Arash Afghan[b]*, Reza Rafiee[a], Mohammad Ghadiri[b]

[a] *Department of Chemical Engineering, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology*

Abstract:

Tannic acid (TA) is a component of dissolved organic matter (DOM) resulting from the decomposition of plant biomass in natural systems. It is poly phenolic compound soluble in water.. It is also identified in the wastewater of coir and cork process factories, plant medicine, paper and leather industries. In this research polyaniline based adsorbent nanocomposites were prepared using 1%, 3% and 5% by weight of clinoptilolite as natural zeolite, by *in situ* polymerization. Removal efficiency of tannic acid from aquatic environments by prepared nanocomposite as adsorbent was studied. In order to study of behavior and characterization of mentioned nanocomposites, various analysis techniques such as FT-IR, SEM, EDX, XRD and BET were used. Adsorption results showed that highest efficiency for removal of tannic acid was obtained in pH= 6.7,contact time = 100 min., amount of adsorbent = 0.1 g and amount of adsorbate = 100 ppm with removal efficiency=87% by using polyaniline nanocomposie (containing 3% by weight zeolite).

Key words: Nanocomposite, Polyaniline, Tannic acid, Adsorption, Clinoptilolite

*Corresponding author: a.afghan@che.uut.ac.ir

سنتز و شناسایی نانوتیتانوسیلیکات با ساختار ZSM-5 و استفاده از آن برای حذف آلاینده متیلن آبی

رویا خیرخواه[۱]، آرش افغان*[۲] و محمد قدیری[۲]

۱- ایران ، ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده انرژی های تجدیدپذیر ، گروه مهندسی شیمی
۲- دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده انرژیهای تجدیدپذیر، گروه شیمی

چکیده

زئولیت‌ها بدلیل داشتن ظرفیت تبادل یونی بالا و مساحت سطح زیاد (به علت تخلخل بالا) برای حذف آلاینده‌های آب از طریق تبادل یونی (مثلا برای رنگ‌های کاتیونی) و جذب سطحی بسیار مناسب هستند. عملکرد فوق العاده زئولیت‌ها به خواص ویژه آنها از جمله دانسیته بالای مکان‌های فعال، پایداری گرمایی، گزینش‌پذیری شکلی و ... نسبت داده می‌شود. در این تحقیق نانوذرات تیتانوسیلیکات با ساختار ZSM-5 تحت شرایط متفاوت (زمان‌های مختلف و نسبت متنوع Si/Ti) به روش هیدروترمال سنتز شدند. سپس کارایی جذب مقدار ۰/۱g از هر یک از زئولیت‌های سنتز شده برای حذف آلاینده متیلن‌آبی با غلظت اولیه ۵۰ mg/L، مورد بررسی قرار گرفت. در مقایسه با زئولیت‌ها با نسبت Si/Ti برابر ۷۰ و ۱۵ زئولیت سنتزی با نسبت Si/Ti برابر ۱۵ حذف بیشتری را در شرایط یکسان نشان داد. در آزمایشات ناپیوسته، اثر متغیرهای غلظت اولیه رنگ، دما و زمان به عنوان پارامترهای تاثیرگذار در میزان جذب متیلن‌آبی توسط زئولیتی که بیشترین جذب را در آزمایش‌های اولیه از خود نشان داده بود، مورد مطالعه قرار گرفت. در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل رسید. افزایش دما در میزان جذب تاثیر منفی داشت. براساس نتایج حاصل از این مطالعه، استفاده از نانوذرات تیتانوسیلیکات با مساحت سطح بالا به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های کاتیونی توصیه می شود.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، زئولیت سنتزی، هیدروترمال، ZSM-5، متیلن‌آبی، تیتانوسیلیکات

مقدمه

کاهش اندازه ذره از مقیاس میکرومتر تغییرات اساسی در خواص مواد ایجاد کرده است، به طوری که مواد کلوییدی در مقایسه با مواد میکرومتر مشابه، ویژگی‌های متفاوتی را در کاربردهایی نظیر خواص مغناطیسی، نوری، الکتریکی و کاتالیستی از خود نشان می‌دهند. از این‌رو در سال‌های اخیر توجه زیادی به سوسپانسیون‌های کلوییدی زئولیت با اندازه ذرات کوچکتر از ۲۰۰ nm شده است. با کاهش اندازه ذرات، نانوزئولیت‌ها از سطح بیرونی بیشتر و در نتیجه فعالیت سطحی بالاتری برخوردار می‌گردند، به علاوه طول مسیر نفوذ در کریستال‌های کوچکتر نسبت به زئولیت‌های میکرومتر کاهش می‌یابد. کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانومتر می‌تواند مقاومت‌های انتقال‌جرم و گرما رادر فرآیندهای جذب و کاتالیستی تغییر دهد و لذا انتخاب‌پذیری را در برخی واکنش‌های شیمیایی بهبود

* نویسنده مسئول: a.afghan@che.uut.ac.ir

بخشد[۱]. نانوجاذب‌ها، متشکل از مواد آلی یا معدنی با اندازه نانو هستند که توانایی بسیاری در جذب مواد دارند. این نانوجاذب‌ها دارای تخلخل بالا، اندازه کوچک، سطح فعال، نه تنها قادر به حذف مولکولهای متنوع با اندازه ذرات متفاوت و ترکیبات آب‌گریز با رفتار خاص هستند بلکه می‌توانند طی فرآیند تولید مواد اولیه را مصرف کرده و هیچ ماده‌ی سمی به جای نگذارند[۲]. همچنین دارای تعداد زیادی سایت فعال هستند که با اجزای شیمیایی متفاوتی می‌توانند واکنش دهند[۳]. زئولیت‌ها با ساختار سه بعدی، جاذب عالی برای جذب یون‌های فلزات سنگین از آب آلوده و رنگ‌های آلی هستند و آلودگی-های آب را با تعویض یونی و جذب فیزیکی حذف می‌کنند. زئولیت‌ها بدلیل ظرفیت تبادل کاتیونی، مساحت سطح بالا و ... پرکاربرد هستند[۴].

تیتانیوم سیلیکات TS-1 نوعی زئولیت با ساختار MFI است که اولین بار توسط تراماسو[1] [۵] در سال ۱۹۸۳ سنتز شد. این زئولیت فعالیت کاتالیستی و بازده بالایی داشته و بدلیل ویژگی های خاص در بسیاری از واکنش‌ها کاربرد دارد.برخی از آلاینده‌های آب یون‌های فلزات سنگین و رنگ‌ها هستند که درصورت نفوذ به آب، نمی‌توان آب را به عنوان آب آشامیدنی استفاده کرد و حذف این ترکیبات از آب بسیار مشکل می-باشد[۶]. رنگ‌ها اغلب در صنایع نساجی، کاغذ، چرم، سنتز رنگ، چاپ، غذا، پلاستیک و ... بکار می‌روند. سالیانه حدود ۱۰۵×۷ تن رنگ تولید می‌شود و حدود ۱۰ الی ۱۵ درصد در محیطزیست تخلیه می‌شوند[۷]. از نظر زیبایی‌شناسی طبیعت، رنگ اولین آلاینده آب است. وجود رنگ‌ها در سیستم آبی حتی به مقدار بسیارکم، کاملا قابل رویت و نامطلوب هستند و با کاهش نفوذ نورخورشید به آب اثر زیان‌باری در فتوسنتز دارند[۸].در این تحقیق تیتانیوم سیلیکات-۱ با شرایط متفاوت زمان و نسبت Si/Ti سنتز شده و برای اولین‌بار از تیتانیوم سیلیکات-۱ با شرایط متفاوت سنتز، برای حذف آلاینده رنگی متیلن آبی از آب در سیستم ناپیوسته به همراه تابش فرابنفش استفاده شده است.

بخش تجربی

برای سنتز نانوذرات تیتانوسیلیکات با ساختار ZSM-5 از تترااتیل اورتو تیتانات (TEOT) و تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع تیتانیوم و سیلسیم و از تتراپروپیل آمونیوم هیدروکساید (TPAOH) ۴۰٪ به عنوان قالب استفاده شده است. همه مواد از شرکت مرک تهیه شده است. در تست‌های حذف از آلاینده متیلن‌آبی و برای تنظیم pH از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده شده است. جهت انجام تست‌های فتوکاتالیستی از باکس UV ساخته شده در دانشگاه سما ارومیه استفاده شده است. این دستگاه دارای دو عدد لامپ، یکی با طول موج بیشتر، حدود ۳۱۵ نانومتر و دیگری با طول‌موج کمتر، حدود ۲۸۰ نانومتر ساخته شده است.

پس از اتمام این مرحل اختلاط مواد اولیه تحت شرایط دمایی خاص و افزودن تمپلت، محلول شفاف را با آب مقطر به حجم ۸۵ میلی‌لیتر رسانده و به ظرف تفلون ۱۰۰ میلی‌لیتر اتوکلاو انتقال داده و در آون با دمای $175\ ^{o}C$ قرار داده شد. تبلور در حدود ۶۰ ساعت انجام شد. تحت شرایط ثابت (pH برابر ۹، نسبت Si/OH^- برابر ۰/۴۳ و دمای هیدروترمال $180\ ^{o}C$ نسبت Si/Ti برابر ۷۰) زمان هیدروترمال یکبار در ۴۰ و بار دیگر در ۲۰ ساعت نیز آزمایش شد.

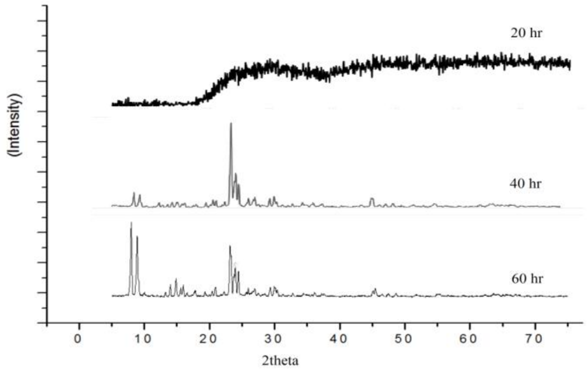
1 -Tramasso

در همان شرایط و نسبت بهینه زمان در ۶۰ ساعت، نسبت Si/Ti در ۱۵ و ۷۰ تغییر داده و آزمایش شد. در هر مرحله بعد از خروج از آون و اتمام زمان سنتز هیدروترمال، در صورت تشکیل رسوب کریستال‌های زئولیت، محصول سه بار با آب مقطر شستشو داده شده و دو ساعت در آون ۱۲۰ °C خشک شده و سپس برای کلسیناسیون در کوره به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ °C قرار داده شد. محلول رنگی متیلن‌آبی با غلظت ۵۰ میلی-گرم بر لیتر از طریق وزن کردن ۲۵ میلی‌گرم پودر آن و به حجم رساندن در بالن ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. در غلظت‌های پایین از رقیق‌سازی این محلول استفاده شده است. جذب مشخصه متیلن-آبی در طول‌موج λ max=۶۶۸ nm بدست آمد. منحنی جذب بر حسب غلظت‌های مختلف متیلن‌آبی بدست آمده و رسم شد و پس از حذف فتوکاتالیستی، بر اساس میزان جذب بدست آمده از این دستگاه و مطابقت با منحنی کالیبراسیون، غلظت آلاینده متیلن‌آبی محاسبه شد.

نتایج و بحث

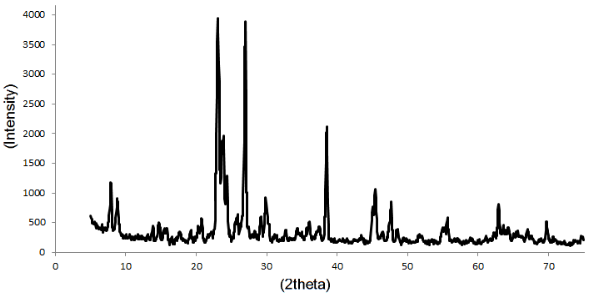
نتایج آنالیز XRD

ابتدا در شرایط و مقادیر مواد اولیه یکسان و نسبت۷۰ =Si/Ti، در زمان‌های ۶۰، ۴۰ و ۲۰ ساعت زئولیت‌ها سنتز شدند. در زمان هیدروترمال ۲۰ ساعت فاز کریستالی ZSM-5 مشاهده نشد و این نشان می‌داد که زمان هیدروترمال کوتاه بوده و فرصت تشکیل کریستال پیدا نکرده است و پیک‌های 2θ= 7.8, 8.8, 23.2, 23.8, 24.3, 29.3 مربوط به زئولیت ZSM-5 مشاهده نشد. در شکل ۱ نتیجه آزمون پراش اشعه ایکس در زمان‌های ۶۰h ،۲۰h و ۴۰h مقایسه شده است. نتایج نشان می-دهد در زمان ۶۰ ساعت شدت پیک‌های زیر ۱۰، 2θ= 7.8, 8.8 تا ۱۷۰۰ بوده در صورتی که شدت این پیک برای ۴۰ ساعت برابر ۵۰۰ است. در نتیجه بدلیل شدت مطلوب پیک‌ها در ۶۰ ساعت نسبت به ۴۰ ساعت، زمان ۶۰ ساعت به عنوان زمان مناسب هیدروترمال گزارش می‌شود که کریستال‌ها فرصت تشکیل و رشد می‌یابند.



شکل ۱- طیف XRD مربوط به نانوتیتانوسیلیکات سنتز شده با ساختار ZSM-5 در سه زمان متفاوت

پس از اینکه زئولیت در نسبت Si/Ti برابر ۷۰ با زمان ۶۰ ساعت سنتز شد و زمان مناسب سنتز ۶۰ ساعت بدست آمد، زئولیت‌های دیگر در نسبت Si/Ti برابر ۷۰ و ۱۵ سنتز شدند تا اثر Si/Ti که از پارامترهای مهم سنتز تیتانوسیلیکات می‌باشد، مورد بررسی قرار گیرد. XRD زئولیت‌ها بلورینگی بالا و ساختار MFI را با پیک‌های 2θ= 7.8, 8.8, 23.2, 23.8, 24.3, 29.3 از خود نشان می‌دهند[۵]،[۶] . در شکل۲ نتایج آزمون XRD آورده شده است که با الگوی XRD تیتانیوم سیلیکات-۱، مطابقت دارند.

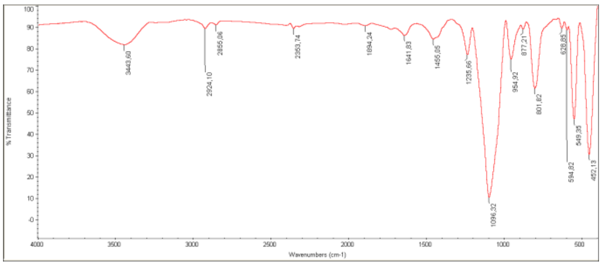


شکل ۲- طیف XRD مربوط به زئولیت سنتز شده با نسبت Si/Ti برابر ۱۵

نتایج آنالیز FTIR

پیک‌های cm^{-1} ۳۷۰۰-۳۰۰۰ مربوط به ارتعاش پیوندهای OH-Si یا جذب آب است[۶]. با توجه به پیک‌های نمایان شده، اعداد موجی ناحیه مربوط به ساختار MFI زئولیت سنتز شده، دیده می‌شود. پیک‌های cm^{-1} ۹۷۰-۹۶۰ نتیجه ارتعاش

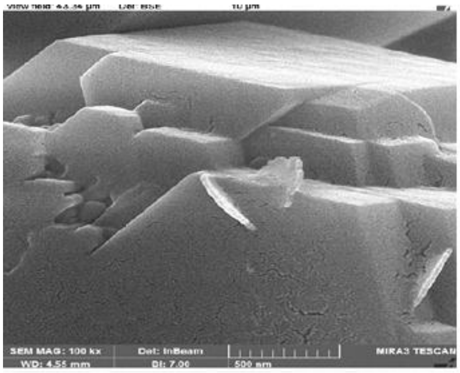
کششی متقارن پیوندهای Si-O-Ti و Ti-O است. زمانی که Ti در ساختار زئولیت وارد شده باشد، چنین پیک‌هایی مشاهده می‌شود. تنها با حضور Si در شبکه نمی‌توان در این محدوده پیک مشاهده کرد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت Ti در ساختار و حفرات زئولیت وارد شده است.



شکل ۳- طیف FTIR مربوط به زئولیت TS-1 با نسبت Si/Ti برابر ۱۵

نتایج آنالیز SEM

جهت بررسی مورفولوژی سطح آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد. نتایج آنالیز FESEM برای زئولیت با نسبت Si/Ti برابر ۱۵ در شکل ۴ آمده است. شکل تیتانوسیلیکات سنتز شده بصورت منشور چند وجهی بوده و با نتایج FESEM اورلیا[2] و همکارش مطابقت دارد. هرچه میزان تیتانیوم در سنتز بیشتر باشد اندازه کریستال‌ها کوچکتر می‌شود.[۵]



شکل ٤- نمودار FESEM مربوط به زئولیت سنتز شده با نسبت Si/Ti برابر ۱۵

تحلیل نتایج حذف متیلن آبی با استفاده از نانوذرات تیتانوسیلیکات

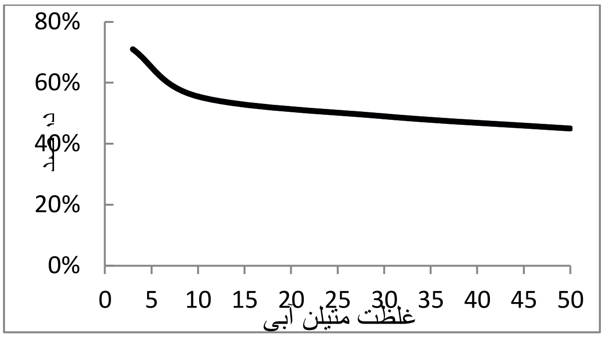
با توجه به مطالعات انجام گرفته برروی تیتانوسیلیکات و ویژگی‌های منحصربه‌فرد آن، می‌توان نتیجه گرفت که به عنوان جاذب و کاتالیست بسیار مورد توجه است. در این مرحله فرآیند فتوکاتالیستی آلاینده متیلن آبی با حضور هرکدام از کاتالیست‌ها تحت نور خورشید و بار دیگر تحت تابش فرابنفش آزمایش شد. شرایط آزمایش ثابت و غلظت رنگ ۵۰ ppm، غلظت کاتالیست ۰/۱ g، pH=۴/۷ ، دمای محیط، زمان ۲ ساعت تحت تابش لامپ فرابنفش با طول‌موج بالا حدود ۳۱۵ نانومتر بود. زئولیت TS-1 با نسبت Si/Ti برابر ۷۰ بدون تابش UV ۶/۵ درصد و در حضور نور UV ۲۹ درصد رنگ را حذف کرده است و زئولیت TS-1 با نسبت Si/Ti برابر ۱۵ بدون تابش UV ۴۰/۵ درصد و در حضور نور UV ۴۸ درصد رنگ را حذف کرده است. بنابراین تابش پرتو فرابنفش اثر مثبت بر روی میزان حذف متیلن-آبی تیتانوسیلیکات‌های سنتزی داشته است. با توجه به حضور TiO_2 در ساختار زئولیت با نسبت Si/Ti=15 انتظار می‌رفت که تحت تابش فرابنفش جذب بهتری از خود نشان دهد. از آنجایی که این تیتانوسیلیکات حذف آلاینده رنگی بیشتری داشت، این نمونه انتخاب شده و شرایط تاثیرگذار در حذف رنگ بر روی این کاتالیست آزمایش شد.

تحلیل اثر غلظت اولیه رنگ در فرآیند حذف متیلن آبی

حذف آلاینده متیلن‌آبی به روش فتوکاتالیستی در غلظت‌های ۳ ppm، ۱۰، ۳۰ و ۵۰ با شرایط ثابت تحت تابش فرابنفش انجام شدند. مطابق شکل ۵ با افزایش غلظت رنگ در محلول ۱۰۰ ml، میزان حذف توسط زئولیت کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت رنگ، انتقال فوتون نوری کاهش می‌یابد به این دلیل که فوتون-های نوری قبل از اینکه به ذرات کاتالیست برسند، توسط رنگ جذب می‌شوند. با افزایش غلظت و ایجاد توده‌های رنگی رقابت برای جذب روی کاتالیست افزایش می‌یابد به عبارتی کاتالیست

2-Aurelia

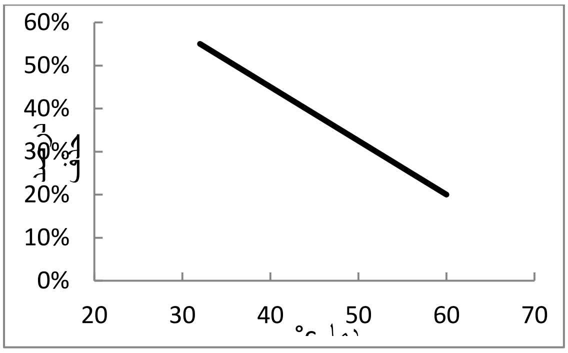
داخل توده‌های رنگی به دام می‌افتد و سایت‌های فعال کاتالیست اشباع می‌شوند



شکل ۵- اثر غلظت رنگ در فرآیند حذف متیلن‌آبی. (حجم محلول: ml ۱۰۰، مقدار جاذب: g ۰/۱، زمان: hr ۲ در دمای محیط)

اثر افزایش دما در فرآیند حذف متیلن‌آبی

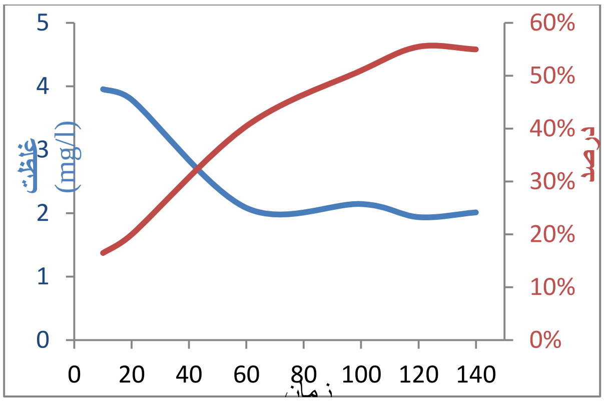
دمای محلول با تابش اشعه فرابنفش طی دو ساعت، حدود $32\ ^{o}C$ بوده و با افزایش دما تا ^{o}C ۶۰، مطابق شکل ۶ ظرفیت جذب کاهش می‌یابد و این نشان می‌دهد، واکنش گرمازا است. با افزایش دما، نیروی جذب بین ذرات رنگ و سایت فعال جاذب کاهش می‌یابد، بنابراین باعث کاهش میزان حذف متیلن‌آبی می‌شود.



شکل ٦- اثر افزایش دما در فرآیند حذف متیلن‌آبی. (حجم محلول: ml ۱۰۰، غلظت رنگ: ppm ۱۰، مقدار جاذب:g ۰/۱، زمان: hr ۲)

یافتن زمان تعادل در فرآیند حذف متیلن‌آبی

زمان تعادل بهینه با ثابت نگه‌داشتن شرایط جذب، غلظت رنگ در ppm ۱۰، مقدار جاذب در g ۰/۱، pH در ۵/۲ و دمای محلول بدست آمد. در شکل ۶ مشخص است که در دقایق اولیه کاهش غلظت و عملیات جذب سریع می‌باشد که به دلیل تعداد زیاد سایت‌های فعال و اشباع نشده در سطح خارجی جاذب بوده با گذشت زمان، اشباع شدن خلل و فرج جاذب، درصد حذف و عملیات جذب آهسته‌تر شده و به حالت تعادل نزدیک می‌شود و در زمان ۱۲۰ دقیقه، تعادل ایجاد شده است.



شکل ٦- زمان تعادل فرآیند حذف متیلن‌آبی. (حجم محلول: ml ۱۰۰، غلظت رنگ: ppm ۱۰، مقدار جاذب:g ۰/۱، زمان: hr ۲)

نتیجه‌گیری

نانوزئولیت‌های سنتزی تیتانیوم سیلیکات با ساختار MFI به روش هیدروترمال ، با شرایط متفاوت زمانی و با نسبت مختلف Si/Ti سنتز شدند. مدت زمان هیدروترمال به عنوان پارامتر مهم آزمایش شد و از میان زمان‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ساعت بهترین زمان سنتز ۶۰ ساعت تعیین گردید. پس از آن در نسبت‌های مختلف Si/Ti برابر ۱۵، ۷۰ نمونه‌ها سنتز شده و آنالیزهای مشخصه‌یابی بر روی نمونه‌های سنتزی انجام شد. پیک‌های آنالیز اشعه ایکس مطابق با آنالیز XRD زئولیت ZSM-5 است. باندهای مربوط به ساختار زئولیت MFI در آنالیز FTIR دیده شد. تیتانوسیلیکات‌های سنتز شده برای حذف متیلن‌آبی به روش فتوکاتالیستی و جذب سطحی استفاده شدند. یکبار در محیط بدون تابش فرابنفش، جذب سطحی زئولیت‌ها تست شد و بار دیگر در حضور تابش فرابنفش آزمایشات انجام شد. بیشترین میزان حذف توسط نانوتیتانوسیلیکات با نسبت بالای تیتانیوم مشاهده گردید. با توجه به اینکه در این روش نانوتیتانوسیلیکات-های استفاده شده به عنوان کاتالیست قابلیت بازیافت و

جداسازی دارند، می‌توان گفت فرآیند جذب فتوکاتالیستی یک روش سازگار با محیط زیست است.

منابع

[۱] سروری،الف. مدل‌سازی ترمودینامیکی گاز CO_2 بر روی زئولیت A، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران،۱۳۸۰.

[2] Pacheco ,S. ; Medina ,M. ; Valencia, F. ; Tapia ,J . Removal of inorganic mercury from polluted water using structured nanoparticles. J. Environ. Eng.2006. 132 : 342–349.

[3] Li ,L. ; Fan, M. ; Brown ,R. ; Van Leeuwen, J., Wang . ; Song ,Y. ; P. Zhang. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale ironbased materials: a review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.2006 36 : 405–431.

[4] Doaa, M. ; EL-Mekkawi , ; Fatma, A. Ibrahim, Mohamed M. Selim. Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources.J. Environ. Chemical Eng.2016. 4 :1417–1422

[5] Vasile,V. ; Maria Busuioc,A. (2012). A new route for the synthesis of titanium silicalite-1. Material Research Bulletin. 2012, 47: 35-41.

[6] Qiang,L.; Gang,Li.; Hongying,S. Synthesis of hierarchical TS-1 with convenient separation and the application for the oxidative desulfurization of bulky and small reactants. Fuel. 2014, 130: 70–75.

[7] Almeida ,C.A.P. ; Debacher, N.A.; Downs ,A.J. ; Cottet, L. ; C.A.D. Mello, J. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. Colloid and Interface Science. J.2009. 332: 46-53

[8] Sun ,Z.; Li ,C.J. ; Wu, D.Y. ; Chem, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto zeolite synthesized from coal fly ash and its thermal regeneration. Technol. Biotechnol. J.2010. 85 : 845-850.

Synthesis and Characterization of Nanotitanosilicate With ZSM-5 Structure and Its Application for Removal of Methylene blue

Roya Kheirkhah[a], Arash Afghan[b*] and Mohammad Ghadiri[b]

[a] *Department of Chemical Engineering, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Renewable Energies, Urmia University of Technology*

Abstract:

Zeolites are very suitable adsorbent because of the high ion exchange capacity and high surface area (due to porosity) to remove water contaminants through cation exchange (for example, cationicdyes) and adsorption. The extraordinary performance of zeolites is attributed to their special properties, including density over active sites, thermal stability, shape selectivity, and so on. In this research, ZSM-5 titanosilicate nanoparticles were synthesized by hydrothermal method under different conditions (different times and various Si/Ti ratios). Then, the removal efficiency of 0.1 g of each of the synthesized zeolites was investigated to remove methylene blue contaminant with an initial concentration of 50 mg/L. Synthetic zeolite with a Si/Ti ratio of 15 compared to other zeolite with a Si/Ti ratio of 70, showed the highest removal in the same conditions. In batch experiments, the effect of various variables such as contact time, initial concentration of adsorbate and temperature were studied as the factors affecting the adsorption capacity of methylene blue, the adsorption of methylene blue by synthetic zeolite reached equilibrium in about 120 minutes Increasing temperature had a negative impact on adsorption. Based on the results of this study, the use titano silicate nanoparticles with high surface area is recommended as adsorbent.

Keywords: Adsorption, Synthetic Zeolite, Hydrothermal, ZSM-5, Methylene blue, Titano-silicate

*Corresponding author: a.afghan@che.uut.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

الکتروکاتالیست نوآوری شده بر پایه گرافن سه بعدی و فلزات واسطه برای آب‌شکافت

بهنام نورمحمدی خیارک[۱]، مجدالدین مجدمی[۱]، عبدالرضا سیم‌چی[۱*]

۱- گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

واکنش تولید اکسیژن در فرآیند آب‌شکافت عمدتاً به وسیلهٔ فلزات گرانبها انجام می‌شود. اما گران قیمت بودن ، عدم پایداری کافی در محیط‌های شیمیایی و همچنین عدم گزینش پذیری مناسب سبب تلاش پژوهشگران برای یافتن جایگزین مناسبی برای این مواد شده است. در این پژوهش، برای رفع این مشکلات، الکتروکاتالیستی بر پایه گرافن سه بعدی با فلزات واسطه (نیکل و کبالت) ارائه شده است. از ویژگی‌های این الکتروکاتالیست می‌توان به سطح ویژه بالا ناشی از حضور گرافن سه بعدی و نانومیله‌های نیکل-کبالت، ترکیب مناسب نیکل-کبالت و اتصال خوب بین گرافن سه بعدی و مکان‌های فعال کاتالیستی در ساختار نانومیله‌های نیکل-کبالت برای انجام واکنش آزادسازی اکسیژن اشاره کرد. برای افزایش هر چه بیشتر خاصیت کاتالیستی، فرآیند سولفوره کردن بر روی این الکترود انجام گرفت. حضور گوگرد سبب ایجاد عیوب ساختاری و افزایش مکان‌های کاتالیستی و در نتیجه افزایش خواص الکتروکاتالیستی برای تولید اکسیژن شد. این الکترود در فرآیند آب‌شکافت الکتروشیمیایی در محیط سود یک مولار، بیش پتانسیل پایین ۳۵۰ میلی‌ولت برای بدست آمدن دانسیته جریان ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع را نشان داد. همچنین پایداری بالا و مقاومت نفوذی پایین این الکتروکاتالیست در آزمون کرنوآمپرومتری و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بدست آمد که مؤید خواص مناسب این محصول برای تولید اکسیژن است.

واژه های کلیدی: *آب‌شکافت، نانومیله‌های نیکل/کبالت، آلایش با گوگرد، گرافن سه بعدی، الکتروکاتالیست*

مقدمه

در حال حاضر استفاده از سوخت‌های فسیلی به یکی از معضلات جهانی تبدیل شده است. تولید هیدروژن یکی از منابع انرژی نویدبخش برای آینده است که امید می‌رود بتواند جایگزین سوخت‌های فسیلی شود [1]. در سال‌های اخیر الکترولیز آب برای تولید انرژی تجدیدپذیر هیدروژن ، مورد توجه قرار گرفته است [2]. اما یکی از مشکلات این حوزه، دست یافتن به روشی است که در آن از عناصر غیرکمیاب، مقرون به صرفه و همچنین سازگار با محیط زیست استفاده شود [3]. الکتروکاتالیست اشاره شده همچنین باید فعالیت کاتالیستی قابل مقایسه‌ای با فلزات نجیب گران قیمت (پلاتین، اکسیدروتنیم، اکسید ایریدیم) داشته باشد. طی دهه‌های گذشته، تعداد زیادی از مواد برپایه فلزات واسطه، که شامل اکسی‌هیدروکسیدها [4]، آلیاژها [5]، کاربیدها [6]، نیتریدها [7]، فسفیدها [8]، و حتی سلنیدها [9] می‌شود به عنوان الکتروکاتالیست برای فرآیند آب‌شکافت گزارش شده است.

* نویسنده مسئول: Simchi@sharif.edu

و از آنجایی که فلزات واسطه به فور در روی سطح زمین یافت می‌شوند و از نظر اقتصادی نسبت به فلزات نجیب (پلاتین، روتنیم و ایردیم) مقرون به صرفه هستند، می‌توانند با ایجاد اصلاح‌هایی بر روی آن‌ها به عنوان الکتروکاتالیست‌های جایگزین در این زمینه به کار گرفته شوند [5].

در این پژوهش، الکترودی متشکل از گرافن سه بعدی و ترکیب آن با نانومیله‌های نیکل-کبالت سولفوره شده ارائه شده است. الکتروکاتالیست ساخته شده فعالیت کاتالیستی بالایی برای فرآیند تولید اکسیژن در محیط قلیایی حاوی سود یک مولار نشان داد. آزمون طیف سنجی امپدانس نشان داد این الکتروکاتالیست مقاومت نفوذی کمتری نسبت به نمونه بدون گوگرد و گرافن سه بعدی دارد که می‌تواند عامل عملکرد بهتر آن در فرآیند تولید اکسیژن باشد.

روش آزمایش

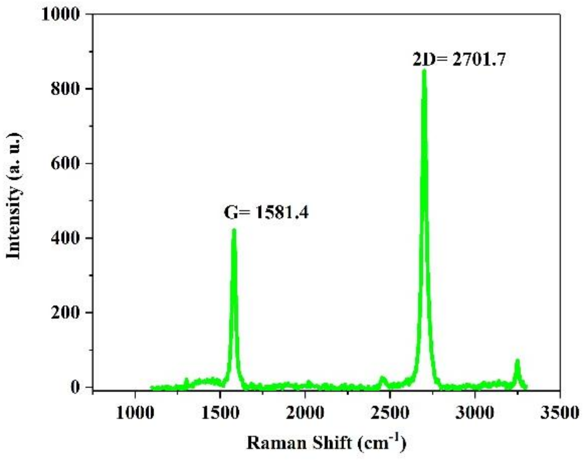
در این پژوهش برای تولید گرافن سه بعدی ابتدا فوم نیکل به عنوان زیرلایه آماده سازی شد و سپس گرافن به روش رسوبدهی از بخار بر روی آن تشکیل شد [10]. گرافن سه بعدی تولید شده به عنوان زیرلایه برای رشد نانومیله‌های نیکل-کبالت مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا کلرید نیکل و کلرید کبالت با نسبت ۱/۷:۱ و نیم گرم اوره به همراه ۱۰ میلی لیتر آب به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد درون اتوکلاو قرار گرفتند. سپس، محصولات در ۱۰ میلی لیتر اتانول دارای ۷۰ میلی‌گرم تیواستامید در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت در اتوکلاو سولفوره شدند.

بررسی‌های الکتروشیمیایی به صورت سه الکترودی با الکترود مقابل پلاتین و الکترود مرجع نقره/نقره کلرید در محیط سود یک مولار انجام گرفت. سرعت روبش $1\ mV\ s^{-1}$ برای ثبت جریان استفاده شد. مقاومت‌های جبران نشده نیز با توجه به نتایج طیف سنجی امپدانس از پتانسیل اعمالی کم شدند. طیف امپدانس در پتانسیل مدار باز با دامنه سینوسی ۱۰ میلی ولت در بازه فرکانسی ۰.۱ هرتز تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز بدست آمد. آزمون پایداری در پتانسیل ۱/۷۲۳ ولت نسبت به الکترود برگشت‌پذیر هیدروژن انجام گرفت.

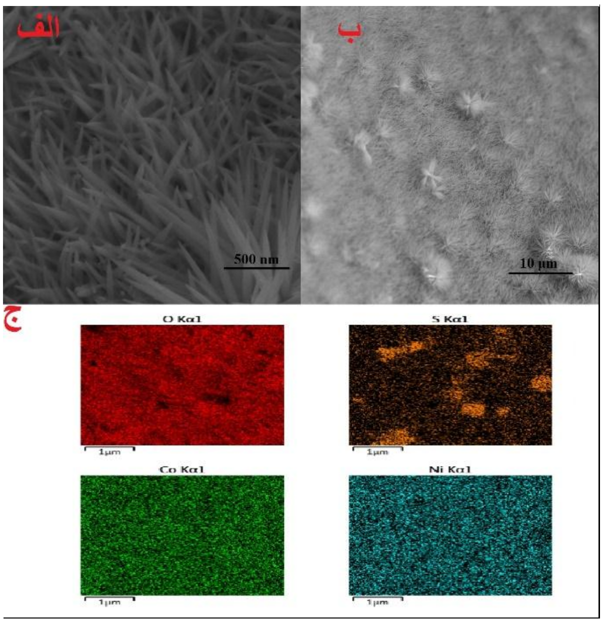
نتایج و بحث

به منظور بررسی کیفیت و تعداد لایه گرافن سه بعدی سنتز شده، آزمون رامان انجام شد. مطابق با شکل ۱، عدم حضور پیک‌های مشخصه G'+D می‌تواند نشانگر تعداد لایه‌های کم و شدت کم پیک D نشان دهنده نقص و عدم پیوستگی پایین در ساختار گرافن باشد و در نتیجه رسانایی بالایی از خود به نمایش بگذارد [11]. گزارش شده است که افزایش رسانایی الکتریکی می‌تواند منجر به عملکرد بهتر الکترود در کاربرد الکتروشیمیایی شود [12].

همانطور که در شکل ۲ الف مشاهده می‌شود ساختاری متشکل از نانومیله‌های نیکل-کبالت با موفقیت روی زیرلایه گرافن سه بعدی ایجاد شده است. مطابق با شکل ۲ ب این ساختار به صورت یکنواخت و یک دست روی زیرلایه تشکیل شده است. این یکنواختی بر روی عملکرد ماده به عنوان الکتروکاتالیست تاثیر به‌سزایی دارد چون اکسیژن تولید شده به راحتی از سطح الکتروکاتالیست آزاد می‌شود. همچنین تصاویر طیف سنجی پراکندگی انرژی (شکل ۲ج) گرفته شده از ترکیبات موجود در ساختار نشان می‌دهد که توزیع یکنواختی از عناصر موجود وجود دارد. این یکنواختی متاثر از سنتز با کیفیت همراه با کنترل دقیق دما و ترکیبات محلول و زمان بوده است.



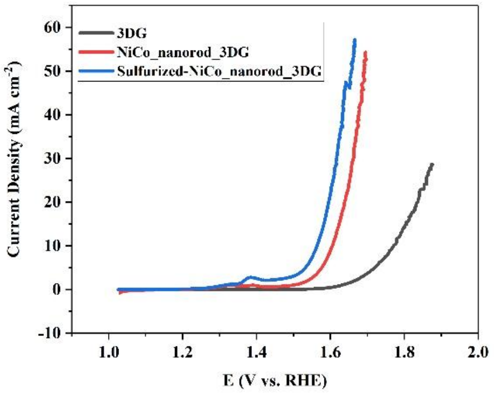
شکل ۱: طیف رامان نمونه گرافن سه بعدی



شکل ۲- (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار الکترود در دو بزرگنمایی و (ج) تصاویر نقشه طیف سنجی پراکندگی انرژی عناصر موجود.

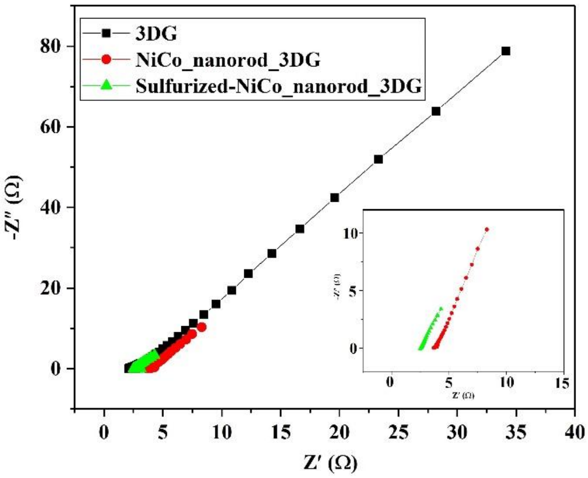
عملکرد الکتروکاتالیست برای تولید اکسیژن:

شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون گرافن سه بعدی و نیکل-کبالت را پیش و پس از سولفوره شدن نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود وقتی از گرافن سه بعدی تنها استفاده شده بیش پتانسیل بالای ۶۲۰ میلی ولت برای دستیابی به جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع لازم است اما وقتی سطح گرافن سه بعدی با نانو ساختار نیکل-کبالت اصلاح شد این بیش پتانسیل به ۴۲۰ میلی ولت کاهش یافت. مشاهده می‌شود پس از سولفوره شدن این عدد به ۳۵۰ میلی ولت رسید. گفته شده است حضور گوگرد می‌تواند سبب افزایش هر چه بیشتر انتقال بار شود [13] و افزایش مکان‌های فعال بر اثر ایجاد عیوب کریستالی در ساختار را به همراه داشته باشد [14]. این موارد می‌توانند علل فعالیت کاتالیستی بهتر این نمونه نسبت به نمونه بدون گوگرد باشند. این الکترود در مقایسه با پژوهش‌های مشابه ([19]–[15]) عملکرد بهتری در فرآیند تولید اکسیژن از خود نشان می‌دهد.



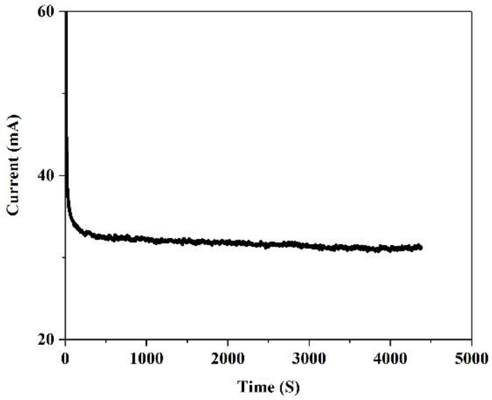
شکل ۳: نمودارهای پلاریزاسیون فرآیند تولید اکسیژن بر روی الکترودهای گرافن سه بعدی و نیکل-کبالت پیش و پس از سولفوره شدن.

برای بررسی دقیق‌تر مقاومت‌ها در الکتروکاتالیست، آزمون طیف سنجی امپدانس انجام شد که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نمودار نایکوئیست بدست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس، محدوده مربوط به نفوذ برای نمونه نیکل-کبالت سلفوره شده در مقایسه با سایر نمونه‌ها کوچکتر است که کم‌ترین مقاومت نفوذی را نشان می‌دهد [22]–[20].



شکل ٤: طیف امپدانس الکترودهای گرافن سه بعدی و نیکل-کبالت پیش و پس از سولفوره شدن.

در ادامه پایداری الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست در محیط قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه بدست آمده (شکل ۵) نشان می‌دهد این الکتروکاتالیست توانسته بیش از ۴۰۰۰ ثانیه در محیط قلیایی بدون کاهش چشمگیر در میزان چگالی جریان پایداری خود را حفظ نماید. این پایداری نشان می‌دهد نانومیله‌های نیکل-کبالت سولفوره شده با زیرلایه گرافنی خود اتصال بسیار خوبی برقرار کرده‌اند و با اعمال این پتانسیل در مدت زمان ۴۰۰۰ ثانیه از زیرلایه گرافنی جدا نشده‌اند.



شکل ۵: آزمون پایداری نمونه نیکل-کبالت سولفوره شده در الکترولیت ۱ مولار سود با پتانسیل ثابت ۱/۷۲۳ ولت نسبت به الکترود برگشت‌پذیر هیدروژن.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نشان داده شد استفاده همزمان از ویژگی‌های یک زیرلایه گرافنی و ساختار نانومیله‌های نیکل-کبالت آلاییده شده با گوگرد می‌تواند سبب دستیابی به الکتروکاتالیستی با عملکرد قابل توجه در فرآیند تولید اکسیژن شود. برای ساخت این الکترود از گرافن سه بعدی لایه نشانی شده بر روی فوم نیکل با استفاده از روش ترسیب از فاز بخار به عنوان زیرلایه استفاده شد و در ادامه با استفاده از دو مرحله فرآیند هیدروترمال/سولووترمال ساختار نانومیله‌ای نیکل-کبالت سولفوره شده بر روی آن ایجاد شد. این الکترود بیش پتانسیل پایین ۳۵۰ میلی ولت برای رسیدن به چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در واکنش تولید اکسیژن را به نمایش گذاشت. بر این اساس این الکتروکاتالیست در میان بهترین الکتروکاتالیست‌های ارائه شده جهت تولید اکسیژن در فرآیند آبشکافت قرار می‌گیرد. طیف سنجی امپدانس مؤید مقاومت نفوذی کمتر این الکترود نسبت به الکترود بدون حضور گوگرد است. بعلاوه آزمون پایداری نشان از اتصال مناسب بین گرافن سه بعدی و نانومیله‌های نیکل-کبالت سولفوره شده دارد. عملکرد قابل توجه این الکترود در آب‌شکافت می‌تواند ناشی از سطح ویژه بالای گرافن سه بعدی و نانوساختار جهت‌دار نیکل-کبالت و افزایش مکان‌های فعال کاتالیستی به دلیل حضور گوگرد در ساختار باشد.

منابع

[1] W. Tang, S. Zuo, J. Wang, Y. Mi, and Z. Chen, “A NiFe-Based Hierarchically Structured 3D Electrode by Hydrothermal Deposition for Highly Efficient Water Oxidation,” *Electrochim. Acta*, vol. 247, pp. 835–842, Sep. 2017.

[2] M. D. Merrill and R. C. Dougherty, “Metal oxide catalysts for the evolution of O2 from H 2O,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 10, pp. 3655–3666, 2008.

[3] J. Jia, M. Zhai, J. Lv, B. Zhao, H. Du, and J. Zhu, “Nickel Molybdenum Nitride Nanorods Grown on Ni Foam as Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 36, pp. 30400–30408, 2018.

[4] M. S. Burke, M. G. Kast, L. Trotochaud, A. M. Smith, and S. W. Boettcher, “Cobalt–iron (oxy) hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: the role of structure and composition on activity, stability, and mechanism,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 10, pp. 3638–3648, 2015.

[5] S. Chen and S.-Z. Qiao, “Hierarchically porous nitrogen-doped graphene–NiCo2O4 hybrid paper as an advanced electrocatalytic water-splitting material,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 10190–10196, 2013.

[6] A. T. Garcia-Esparza, D. Cha, Y. Ou, J. Kubota, K. Domen, and K. Takanabe, "Tungsten carbide nanoparticles as efficient cocatalysts for photocatalytic overall water splitting," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 1, pp. 168–181, 2013.

[7] M. Shalom, D. Ressnig, X. Yang, G. Clavel, T. P. Fellinger, and M. Antonietti, "Nickel nitride as an efficient electrocatalyst for water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 15, pp. 8171–8177, 2015.

[8] M. W. Kanan, Y. Surendranath, and D. G. Nocera, "Cobalt–phosphate oxygen-evolving compound," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 109–114, 2009.

[9] Y. Hou, M. R. Lohe, J. Zhang, S. Liu, X. Zhuang, and X. Feng, "Vertically oriented cobalt selenide/NiFe layered-double-hydroxide nanosheets supported on exfoliated graphene foil: an efficient 3D electrode for overall water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 478–483, 2016.

[10] A. Hatamie, R. Rahmati, E. Rezvani, S. Angizi, and A. A. Simchi, "Yttrium Hexacyanoferrate Microflowers on Freestanding Three-Dimensional Graphene Substrates for Ascorbic Acid Detection," *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019.

[11] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.

[12] Q. Luo, M. Peng, X. Sun, Y. Luo, and A. M. Asiri, "Efficient electrochemical water splitting catalyzed by electrodeposited NiFe nanosheets film," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 21, pp. 8785–8792, 2016.

[13] R. R. Chianelli, "Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 26, no. 3–4, pp. 361–393, 1984.

[14] X. Zhao *et al.*, "Electrodeposition-solvothermal access to ternary mixed metal Ni-Co-Fe sulfides for highly efficient electrocatalytic water oxidation in alkaline media," *Electrochim. Acta*, vol. 230, pp. 151–159, 2017.

[15] S. Du *et al.*, "Co3O4 nanocrystal ink printed on carbon fiber paper as a large-area electrode for electrochemical water splitting," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 38, pp. 8066–8069, 2015.

[16] H. Liang *et al.*, "Hydrothermal continuous flow synthesis and exfoliation of NiCo layered double hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1421–1427, 2015.

[17] H. Shi and G. Zhao, "Water oxidation on spinel NiCo2O4 nanoneedles anode: microstructures, specific surface character, and the enhanced electrocatalytic performance," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 45, pp. 25939–25946, 2014.

[18] N. Jiang, B. You, M. Sheng, and Y. Sun, "Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 21, pp. 6251–6254, 2015.

[19] Z. Peng, D. Jia, A. M. Al-Enizi, A. A. Elzatahry, and G. Zheng, "Electrocatalysts: From Water Oxidation to Reduction: Homologous Ni–Co Based Nanowires as Complementary Water Splitting Electrocatalysts (Adv. Energy Mater. 9/2015)," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 9, 2015.

[20] J.-Q. Chi *et al.*, "Trimetallic Ni Fe Co selenides nanoparticles supported on carbon fiber cloth as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 32, pp. 20599–20607, Aug. 2017.

[21] F. Ning *et al.*, "TiO_2 /graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 2633–2643, 2016.

[22] X. Li, X. Hao, A. Abudula, and G. Guan, "Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 31, pp. 11973–12000, 2016.

A novel electrocatalyst based on three-dimensional graphene and transition metals for water splitting

B. N. Khiarak[a], M. Mojaddami[a], A. Simchi[a,b]*

[a] *Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Azadi Avenue, P.O. Box 11365/8639, Tehran, Iran*

[b] *Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Azadi Avenue, P.O. Box 11365/8639, Tehran, Iran*

Abstract:

Oxygen evolution reaction (OER) is one the most important half reactions in water splitting process, which is generally done by precious metals. These metals suffer from high cost, low stability in chemical environments and low selectivity toward OER. Herein, we present an electrocatalyst based on three-dimensional graphene (3DG) and transition metals (Nickel and Cobalt). This electrocatalyst exhibits high surface area due to the presence of 3DG and Ni-Co nanorods, proper structure and composition of Ni-Co and well-bonding between Ni-Co and 3DG. In order to improve catalytic activity, the synthesized Ni-Co, has been subjected to sulfurization via solvothermal process. Sulfurization can increase structural defects resulted in increasing active sites for OER. This electrode exhibited high performance for OER in NaOH (1 M) showing the overpotential of as low as 350 mV for 20 mA cm^{-2}. Also, long term stability and low diffusional resistance have showed by chronoamperometry and electrochemical Impedance spectroscopy analyses which evidenced proper catalytic activity of the as-obtained electrocatalyst toward OER.

Keywords: Water splitting; Ni-Co Nanowires; Sulfur doping; three-dimensional graphene; electrocatalyst

*Corresponding author: Simchi@sharif.edu

تهیه غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری برای پیل‌های سوختی دمای پایین

افسانه علیزاده[1]، اعظم امراه‌نژاد[2]، خلیل فرهادی [3*]

1, 2, 3- دانشکده شیمی - دانشگاه ارومیه – ارومیه - ایران

چکیده

پیل سوختی وسیله‌ای برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به الکتریسیته، با یک بازده بالا می‌باشد. از جمله مزایای پیل سوختی، طول عمر بالا، سازگار بودن با محیط زیست، نداشتن آلودگی صوتی و راه‌اندازی راحت و همچنین قابلیت استفاده در وسایل نقلیه به عنوان موتور احتراق داخلی و دیزلی و استفاده در ساخت نیروگاه‌های کوچک و مولدهای خانگی و... می‌باشد. پیل‌های سوختی پلیمری دارای یک غشاء پلیمر جامد هستند، که نقش تبادل پروتون در پیل سوختی را بر عهده دارند. در این مطالعه به بهبود این غشاء با استفاده از افزودن نانو ذرات آبدوست پرداخته شده است. در این روش، جذب اسید و هدایت پروتونی غشاها از طریق طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی گردید. نتایج نشان داد، با افزودن درصدهای مناسبی از نانوذرات آبدوست به ساختار پلیمری غشاء، رسانایی پروتون آن بیشتر می‌شود. همچنین مشخص شد، غشاء تولید شده می‌تواند به عنوان الکترولیت پیل‌های سوختی پلیمری مورد استفاده قرار بگیرد.

واژه‌های کلیدی: *پیل‌های سوختی پلیمری، رسانایی پروتون، امپدانس، غشاء نانو کامپوزیت.*

مقدمه

غشاهای تبادل پروتون پیل‌های سوختی (PEMFCs) دانسیته انرژی بالاتری را نسبت به سایر گونه‌های پیل سوختی فراهم می‌کنند[1]. الکترولیت مورد استفاده در پیل‌های سوختی غشا پلیمری، نوعی پلیمر جامد است [2]. غشاهای پلی‌پر سولفونیک اسید (PFSA)، همانند نفیون، گونه‌های متداول مورد استفاده در PEMFCs هستند، که دارای پایداری شیمیایی، مکانیکی و همینطور رسانایی پروتونی بالا در حالت هیدراته خود هستند[4,3]. غشاهای پایه نفیون به صورت تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در حالت کلی، پیل‌های سوختی پلیمری پایه نفیون با دو محدودیت مواجه هستند: اولین محدودیت هزینه بالای این غشاها می باشد. دومین محدودیت دهیدراته شدن این غشاها در دماهای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد است که باعث کاهش در رسانایی پروتون و کم شدن پایداری مکانیکی غشا می‌شود [5]. در تحقیقات انجام گرفته غشای پلی

بنزایمیدازول (PBI) به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. غشاهای پایه PBI ، به صورت دوپ شده با انواع اسید های غیر آلی قوی گزارش شده اند [6]. غشای PBI عایق الکتریکی و یونی است، اما هدایت یونی بالایی را بعد از دوپ با اسید نشان می‌دهد[8-7]. رسانایی پروتونی غشای PBI با اضافه کردن اسیدهای مختلف همانند سولفوریک اسید، فسفریک اسید (PA)، پرکلریک اسید، نیتریک اسید یا هیدروکلریک اسید به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. PA نسبت به دیگر اسیدها به صورت گسترده‌تری مورد استفاده قرار گرفته است. فسفریک اسید دارای نقطه جوش بالاتر و همچنین پایداری حرارتی و هدایت پروتونی بالایی می‌باشد. رسانایی پروتون غشاهای PBI دوپ شده با اسید فسفریک به طور چشم‌گیری در پیل‌های سوختی مورد استفاده قرار گرفته است[7] . جذب رطوبت در غشاهای پایه PBI بسیار کمتر از غشاهای پایه نفیون می باشد. با این حال افزایش در رطوبت نسبی، هدایت پروتون غشاهای PA-PBI را به طور عمده در دماهای بالاتر افزایش می-دهد. این امر به بدلیل برهم‌کنش‌های هیدروژنی آب و PA می-باشد[9]. غشاهای نانوکامپوزیت گروه‌های جدیدی از غشاها هستند، که شامل نانو ذراتی همچون SiO_2، TiO_2، ZrO_2 و دیگر ترکیبات هستند [11-10]. اضافه کردن افزودنی‌های نانو-مقیاس به غشاهای پایه PA-PBI همزمان موجب افزایش هدایت پروتونی و پایداری مکانیکی غشا می‌شود [12].در این کار از نانوذرات سریم‌مولیبدات (Ce(MoO4)3) برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیت استفاده شده است. این نانوذرات خاصیت آبدوستی بالایی دارند. و هدایت پروتونی قابل توجهی دارند. پایداری شیمیایی این نانو ذرات قابل توجه است و می توان از آن جهت استفاده در غشاهای پیل‌های سوختی بهره برد.

بخش تجربی

مواد

PBI به صورت پودر، با جرم ملکولی g/mol ۶۰۰۰۰-۵۹۰۰۰ و ویسکوزیته ذاتی dL/g ۰/۹۵-۰/۹۲ از شرکت فیوماتک آلمان خریداری شد و به عنوان پلیمر پایه در این کار مورد استفاده قرار گرفت. N و N دی‌متیل‌استامید، $Ce(NO_3)_3.6H_2O$، $(N4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ از شرکت مرک تهیه شدند. اسید فسفریک از شرکت آلدریج خریداری و مورد استفاده قرار گرفت. در تمامی مراحل آزمایش از آب دیونیزه استفاده شد. نانو ذرات $Ce(MoO_4)_2$ (CeMo) با استفاده از روش سونوشیمی با اندازه ذرات حدود nm ۴۰ سنتز شدند[13].

آماده سازی غشاء

غشاهای نانو کامپوزیتی پایه PBI، از طریق روش قالب‌گیری محلول آماده‌سازی شدند. از دی متیل استامید(DMAc) به عنوان حلال قالب‌گیری استفاده شد. ابتدا مقدار مشخصی از پودر PBI در حلال DMAc تحت هم‌زدن و در دمای °C ۱۳۰ حل شد. سپس درصدهای مختلفی از نانو ذرات سریم مولیبدات در حلال DMAc پراکنده و در نهایت به محلول PBI حل شده در DMAc اضافه شد. محلول به دست آمده بر روی یک سطح شیشه‌ای ریخته شد و حلال به آرامی با دمای 120°C به مدت ۵ ساعت تبخیر شد. سپس صفحات شیشه‌ای در یک حمام آب دیونیزه خیس شد و در نهایت غشاهای نانوکامپوزیتی $CeMo_x$-PBI به آرامی از صفحات جدا شدند. X نشان‌دهنده درصد وزنی نانوذرات می‌باشد.

اسید فسفریک دوپ شده (PA_{dop})

جهت اندازه‌گیری میزان اسید دوپ شده (PA_{dop})، غشاهای نانوکامپوزیتی دما بالای تهیه شده به مدت ۵ روز در دمای اتاق در اسید فسفریک ۸۵ درصد قرار داده می‌شود تا کاملا اشباع شوند. میزان اسید دوپ شده طبق معادله ۱ محاسبه می‌شود.

$$PA_{dop} = \frac{(W_1 - W_0)/_{98}}{W_0/_{308}} \quad (۱)$$

W_1 وزن غشای دوپ شده با اسید فسفریک و W_0 وزن غشای خشک می‌باشد. ۹۸ و ۳۰۸ به ترتیب جرم ملکولی اسید فسفریک و یک واحد تکرار PBI[۱] می‌باشد. به منظور جدا کردن مقدار آب و اسید دوپ شده، قبل از اندازه‌گیری میزان اسید دوپ شده، غشاهای دوپ شده در دمای ۸۰ درجه سانتی-گراد خشک می‌شود.

طیف سنجی مادون قرمز FTIR-ATR

دستگاه طیف بینی مادون قرمز (FTIR)[۲] مدل Equinox55 ساخت شرکت بروکر[۳] آلمان برای انجام آزمایش طیف بینی FTIR مورد استفاده قرار گرفت. طیف FTIR هر ماده نمایانگر وجود گروه‌های شیمیایی مختلف، درون یک ترکیب می‌باشد و می‌توان از آن به عنوان اثر انگشت ترکیب مورد نظر نام برد. عدد موجی مورد استفاده برای مطالعه cm^{-1} ۴۰۰۰– ۴۰۰ و قدرت تفکیک[۴] cm^{-1} ۴ می‌باشد. دمای اندازه‌گیری در این آزمایش دمای محیط می‌باشد.

اندازه گیری هدایت پروتونی غشاها

اندازه‌گیری‌های هدایت پروتونی غشاها با طیف‌سنجی امپدانس AC[۵] با دستگاه AUTOLAB PGSTAT30 DIFFERENTIAL ELECTROMETR انجام گرفت. غشا بین دو صفحه استیل قرار گرفت، و مقاومت غشا از طریق داده‌های امپدانس با استفاده از فرمول $\sigma = (L/RS)$ انجام گرفت. که در این رابطه σ، L ، R، S به ترتیب پاسخ برای هدایت پروتونی (Scm^{-1}) ، ضخامت (cm) ، مقاومت غشا(Ω) ، که از داده‌های امپدانس به دست می-آید، مقطع عرضی غشا (cm^2) و R مقاومت غشا می-باشد که از بالاترین فرکانس به دست می‌آید.

نتایج و بحث

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقدار جذب اسید و رسانایی پروتونی غشای PA-PBI به ترتیب ۶ مول و 1.73×10^{-5}mS/cm می‌باشد. افزایش هدایت پروتونی غشای PA-PBI به تاثیر فسفریک اسید در ساختار این غشاها نسبت داده می‌شود. غشای PBI در حالت دوپ نشده با اسید رسانایی پروتونی بسیار ناچیزی دارد و نمی‌تواند به عنوان محلول الکترولیت در پیل‌های سوختی پلیمری استفاده شود. غشای PBI وقتی با اسید فسفریک دوپ می‌شود، هدایت پروتونی آن افزایش می یابد. اسید فسفریک نقش حامل پروتون را در این غشاها بر عهده دارد.

جدول ۱- هدایت پروتونی و جذب اسید غشاهای نانوکامپوزیتی $PBI\text{-}CeMo_x$

غشا	PA_{dop}	هدایت پروتونی (mS/cm)
PA-PBI	6	1.73×10^{-5}
$PBI\text{-}CeMo_4$	10	3.17×10^{-5}
$PBI\text{-}CeMo_8$	11.3	7.31×10^{-5}
$PBI\text{-}CeMo_{16}$	9	3.03×10^{-5}

جذب اسید و هدایت پروتونی غشاهای نانوکامپوزیت

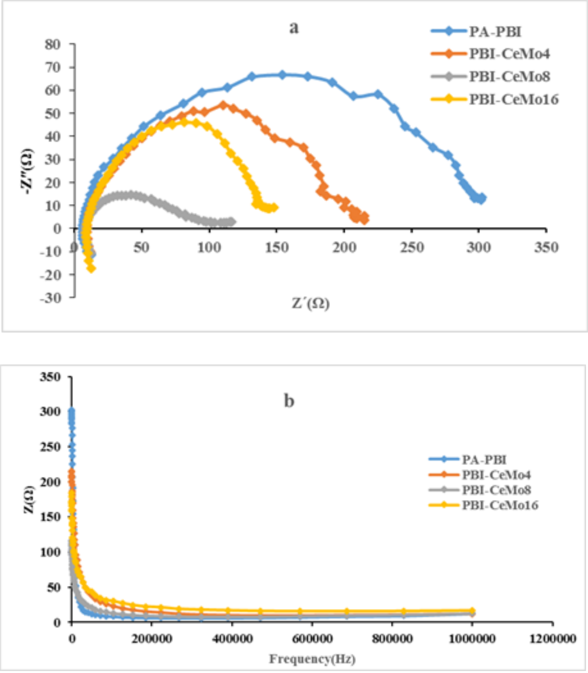
[1] Weight of PBI repeat unit

[2] Fourier Transform Infrared Spectroscopy
[۳] Bruker
[۴] Resolution
[۵] Alternative Current

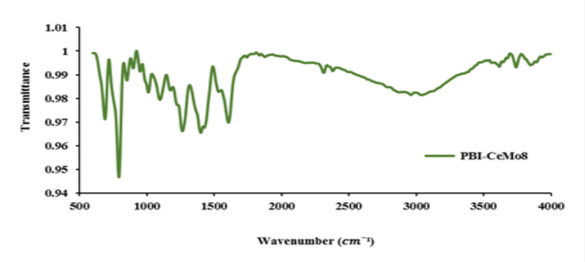
اضافه کردن نانو ذرات $Ce(MoO_4)_2$ به غشاهای نانوکامپوزیتی PBI-CeMo$_x$، توانایی جذب اسید فسفریک و در نهایت رسانایی پروتونی را بالا می‌برد. از این رو غشاهای نانو کامپوزیتی هدایت پروتونی و جذب اسید بالاتری را نسبت به غشای PA-PBI خالص دارند. جذب اسید غشاهای نانوکامپوزیت با کوچکترین افزایش در مقدار نانوذرات $Ce(MoO4)2$ افزایش می‌یابد، که غشاهای نانوکامپوزیتی PBI-CeMo$_8$ بالا ترین جذب اسید و هدایت پروتونی را در مقایسه با سایر غشاها دارد. شکل۱ نمودار نایکوست و نمودار بد را برای غشاهای نانوکامپوزیتی PBI-CeMo$_x$ نشان می‌دهد. غشاهای نانوکامپوزیتی PBI-CeMo$_8$ دارای کمترین مقاومت(بالا ترین هدایت پروتونی) در مقایسه با سایر غشاهای نانوکامپوزیتی PBI-CeMo$_x$ می باشد. نمودار بد در شکل۱-b تائید نتیجه به دست آمده از نمودار نایکوست می‌باشد. هدایت پروتونی برای غشاهای نانوکامپوزیتی PBI-CeMo$_8$ همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، ۷.۳۱×10^{-5}mS/cm و جذب اسید آن برابر ۱۳ مول می‌باشد. این مقدار جذب اسید از بین غشاهای نانوکامپوزیت از همه بیشتر بوده و همانطور که مشاهده شد، هدایت پروتونی آن نیز بیشتر از سایر غشاهای نانو کامپوزیت می‌باشد. هرچه درصد نانو ذره داخل غشا بیشتر می-شود هدایت پروتون آن نیز بیشتر می‌شود و این روال تا غشا ۸٪ مشاهده می‌شود. درصدهای بالاتراز ۸٪ به علت تجمع نانو ذرات، باعث کاهش هدایت پروتونی آن می‌شود.

طیف سنجی مادون قرمز FTIR-ATR

در این تحقیق، طیف سنجی FT-IR با دستگاه Bruker Equinox 55 انجام شد. غشاهای PBI و غشا نانوکامپوزیت PBI از طریق طیف سنجی FT-IR بررسی شدند. نتایج مربوطه در شکل 2 آورده شده است. پیک‌های محدوده $500\text{-}1300\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش گروه‌های هیدروژن‌فسفات و اسیدفسفریک هستند[14]. پیک موجود در $1445\ cm^{-1}$ مربوط به حلقه پلی بنزایمیدازول تغییر شکل یافته می‌باشد. پیک موجود در $1600\ cm^{-1}$ نشان دهنده‌ی ارتعاش C=C/C=N هست. پیک موجود در $2500\text{-}3000\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش NH– است [15] و همانطور که ملاحظه می‌شود، در غشا نانو کامپوزیت به دلیل حضور اسیدفسفریک و احتمال تشکیل بیشتر پیوندهای هیدروژنی این پیک پهن تر شده است. پیک موجود در $3600\ cm^{-1}$، نشان دهنده OH– ارتعاشی ناشی از جذب آب توسط غشا می‌باشد. شدت بالای پیک OH– در محدوده‌ی $2250\text{-}2500\ cm^{-1}$ در غشا نانو کامپوزیت در مقایسه با PBI ، به خاطر جذب آب بیشتر توسط این غشا است[15].



شکل ۱-(a) نمودار نایکوست (Nyquist) و (b) نمودار بود (Bode) برای غشاهای نانوکامپوزیتی PBI-CeMo$_x$



شکل ۲- طیف FT-IR غشاهای نانوکامپوزیتی $PBI\text{-}CeMo_8$

نتیجه‌گیری

غشا نانو کامپوزیت ارائه شده بر پایه $PBI–Ce(MoO_4)_2$ با روش قالب‌گیری محلول ساخته شد. نتایج نشان داد، که جذب اسید و هدایت پروتون غشاهای نانو کامپوزیت بالاتر از غشا PBI خالص است، این به دلیل ماهیت آبدوستی نانو ذرات هست. هنگامی که غشاهای نانوکامپوزیت با اسید فسفریک دوپ می‌شوند، به خاطرپیوند های هیدروژنی از فسفریک اسید هدایت پروتونی بالاتری را نسبت به غشاهای دوپ نشده نشان می‌دهد.

منابع

[1] J.M. Andujar, F. Segura “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries”, J. Renewable Sustainable Energy, (2009). 13, 2309-2322.
[۲] Larminie, j. Dicks, A., *Fuel cell systems Explained*, second ed, John Wiley, 5-55,
2001.
[۳] H. Tang, S. Peikang, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan “A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells”, J. Power Sources, (2007). 170, 85-92.

[٤] Liu G, Zhang H, Hua J, Zhai Y, Xua D, Shao ZG. Studies of performance degradation of a high temperature PEMFC based on H3PO4-doped PBI. J Power Sources

[٥] C.Y. Chen, J.I. Garnica, M.C. Duke, R.F. Dalla, A.L. Dicks, J.C. Diniz “Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell application”, J.Power Sources, (2007). 166, 324-330.

[٦] J. Antonio, M. Eduardo, S. nchezab, P. mez-Romero “Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest”, Chem. Soc. Rev, (2010). 39. 3210–3239.

[۷] J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt, Journal of the Electrochemical Society, 142, L121 (1995).

[۸] Y. L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, and R. F. Savinell, Journal of the Electrochemical Society, 151, A8 (2004).

[۹] H. Ronghuan, L. Qingfeng, X. Gang, J. Niels, 226 (2003) 169-184.

[۱۰] L. Qingfeng, R. He, R. Berg, H. Hjuler, N. Bjerrum, Solid State Ionics 168 (2004) 177-185.

[۱۱] S. Chuang, S. Hsu, Y. Liu, J. Power Sources 168 (2007) 172–177.

[۱۲] Y. Liu, J. Membr. Sci. 332 (2009) 121–128.

[۱۳] Ali Sobhani-Nasab, Mahnaz Maddahfar, S. Mostafa Hosseinpour-Mashkani, Journal of Molecular Liquids 216 (2016) 1–5.

[۱٤] R. Tanaka, H. Yamamoto, S. Kawamura, T. Iwase “Proton conducting behavior of poly (ethylenimine) H3PO4 systems”, Electrochim. Acta, (1995). 40, 2421-2424.

[۱٥] J. Lobato, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, G “Synthesis and characterisation of poly [2, 2-(*m*-phenylene)-5, 5-bibenzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs”, J. Membr. Sci, (2006). 280, 351–362.

Preparation of nanocomposite membranes for low temperature fuel cells

Afsaneh Alizadeh[a], **Azam Emrahnejad**[b], **Khalil Farhadi**[c]*
[a,b,c] *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract:

Fuel cell is a device for direct conversion of chemical energy to electricity with high efficiency. The excessive advantages of a fuel cell such as long life, environmental compatibility, lack of sound pollution and easy set-up have made it possible in today's societies to be in the center of attention. It is highly regarded and used in vehicles as an internal combustion engine and diesel engine, as well as for the construction of small power plants, household generators, etc. Polymer fuel cells have a solid polymer membrane that plays proton exchange role in the membrane. In the upcoming work, the effect of nanoparticles on membrane efficiency was investigated. Acid adsorption and propagation of membrane were investigated through electrochemical impedance spectroscopy. It was observed that by adding appropriate percentages of nanoparticles to the polymeric structure of the membrane, the proton conductivity is increased. According to the results, it was found that the membrane could be used as electrolyte of polymeric fuel cells.

Keywords: Polymer fuel cells, proton conductivity, impedance, nanocomposite membrane

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

مطالعه فتورسانایی پلی پیرول سنتز شده به روش الکتروشیمیایی در ناحیه مادون قرمز نزدیک

مهسا امیری، نادر علیزاده مطلق*

بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، جلال آل احمد، پل نصر، تهران، ایران.

چکیده

استفاده از پلیمرهای هادی به دلیل داشتن خواصی منحصر به فرد در ابزارهای الکترونیکی مورد توجه بسیاری از محققین در دهه های اخیر بوده است. پلی پیرول یکی از انواع پلیمرهای هادی می باشد که به دلایلی همچون سهولت تهیه، ارزان بودن و پایداری فیزیکی کاربرد گسترده ای در حوزه اپتوالکترونیک دارد. در این ۱ تهیه شده از پایداری خوبی برخوردار بود. سپس به منظور بررسی خواص فوتورسانایی، این پلیمر در برابر لیزر مادون قرمز نزدیک که طول موجی برابر با ۸۵۰ nm تولید می کرد، قرار گرفت. با تابش نور مادون قرمز، جریان خروجی از سیستم اندازه گیری، ثبت گردید که نشان دهنده ی خاصیت فوتورسانایی پلی پیرول با جذب نور مادون قرمز نزدیک بود. این بررسی، در سه توان تابشی ۱۵.۴۰، ۹۳.۳۰ و ۱۷۳.۳۷ میلی وات از لیزر مادون قرمز انجام گرفت. مشاهدات نشان داد که با افزایش توان لیزر، پلی پیرول خاصیت فوتورسانایی بیشتری از خود نشان می دهد که این افزایش در فوتورسانایی با افزایش در مقدار جریان تولید شده توسط پلی پیرول نشان داده می شود. رفتار فوتوسانایی پلی پیرول با افزایش توان تابش لیزر، خطی می باشد. حساسیت نوری پلی پیرول تهیه شده در برابر توان تابشی۱۷۳.۳۵ میلی وات،۱۱۱۸ محاسبه گردید. با توجه به نتایج بدست آمده، پلی پیرول تهیه شده به روش الکتروشیمیایی در برابر نور مادون قرمز خاصیت فوتورسانایی از خود نشان می دهد و به دلیل داشتن پایداری فیزیکی، سهولت در ساخت و داشتن حساسیت نوری مناسب، می تواند گزینه ی مناسبی

مقدمه

امروزه تبدیل نور به یک سیگنال قابل ثبت در سرتاسر گستره امواج الکترومغناطیس یکی از مهمترین مباحث مورد نظر متخصصین در حوزه ی اپتوالکترونیک می باشد [۱،۲]. نیمه رساناها با داشتن باند گپ نوری، موادی مرسوم به منظور تبدیل امواج الکترومغناطیس در نواحی مختلف به سیگنال الکتریکی می باشند. نیمه رساناهای معدنی نظیر Si، PbS و InGaAs ترکیباتی رایج و شناخته شده می باشند که در بسیاری از ابزارها و تجهیزات الکتریکی مورد استفاده قرار می گیرند[۳]. با وجود محبوبیت بالای نیمه رساناهی معدنی ،این ترکیبات به دلیل قیمت بالا، پیچیدگی فرآیند تولید و عدم انعطاف پذیری، در فناوری های جدید دچار محدودیت هایی شدند[۴].از این رو، تحقیق و بررسی بر روی ترکیبات جدید با ویژگی هایی همچون تولید ارزان و سهولت ساخت، گسترش یافته است. در اواسط ۱۹۷۰ با کشف پلیمرهای هادی، شاخه ی جدید از مواد نیمه رسانا به دنیای اپتوالکترونیک معرفی شد. این مواد نیمه‌رسانای جدید، خواص نوری نیمه رساناهای معدنی را به همراه انعطاف پذیری پلیمرها را دارا بودند[۳]. اگرچه خواص نوری پلیمرهای هادی شبیه به خواص نوری نیمه رساناهای معدنی می باشد، ولی نوع حامل‌های بار و انتقال آن ها در پلیمرهای هادی با نمونه های مشابه معدنی خود کاملا متفاوت می باشد. در نیمه رساناهای معدنی زوج الکترون- حفره و در پلیمرهای

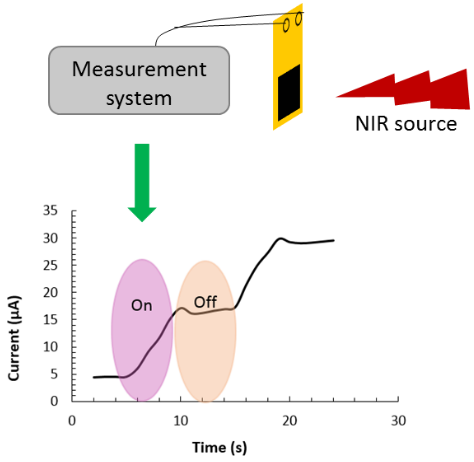
* نویسنده مسئول: alizaden@modares.ac.ir

هادی ، تشکیل شبه ذرات پلارون–بای پلارون منجر به ایجاد رسانایی در سیستم می گردند.

از جمله پلیمرهای هادی می توان به پلی پیرول (PPy) اشاره کرد که کاربرد گسترده ای در انواع سنسورهای شیمیایی و بیو شیمیایی دارد [۵]. اخیرا پلی پیرول به دلیل داشتن خواص الکتریکی، ساخت آسان و ارزان و همچنین داشتن پایداری توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۶]. پلی پیرول با انواع روش های شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل تهیه می باشد. در این تحقیق با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای در مدت زمانی کوتاه، پلی پیرول بر روی الکترود شانه ای تهیه شد. پلیمر تهیه شده پایداری و چسبندگی بالایی بر روی الکترود داشت. سپس الکترود پوشش داده شده با پلی پیرول در مدار اندازه گیری و در برابر لیزر مادون قرمز نزدیک با توان های تابشی متفاوت، قرار گرفت. با تابش نور به پلی پیرول، جریان تولید شده در مدار توسط سیستم اندازه گیری، ثبت گردید. پلی پیرول تهیه شده به این روش در توان ۱۷۳.۳۵ میلی وات جریانی در حدود ۱۱.۲۸میکروآمپر تولید می کرد. حساسیت نوری ۱۱۱.۸ برای این پلیمر گزارش شده است.

بخش تجربی

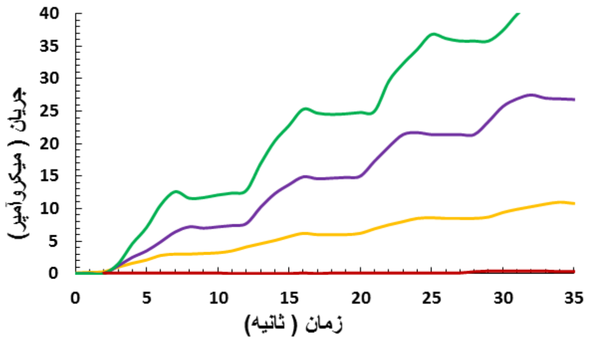
مونومر پیرول و سدیم دودسیل بنزن سولفونات از سیگما آلدریچ خریداری شد. تمامی محلول سازی ها با آب بدون یون انجام شد و تمامی مواد دارای خلوص تجزیه ای بودند. سیستم انجام واکنش الکتروشیمیایی، سلولی سه الکترودی با الکترود مرجع نقره/نقره کلرید و الکترود مقابل پلاتین بود. از دستگاه اتولب برای انجام ولتامتری چرخه ای و از لیزر مادون قرمز نزدیک با توان های تابشی ۱۵.۴۰، ۹۳.۳۰ و ۱۷۳.۳۵ میلی وات به منظور تابش دهی به پلیمر تهیه شده، انتخاب شد. محلولی از پیرول (۰.۰۵ مولار) و سدیم دودسیل بنزن سولفونات (۰.۱ مولار) تهیه شد و سلول سه الکترودی متشکل از الکترود مرجع، الکترود پلاتین و الکترود شانه ای به عنوان الکترود کار بسته شد. ولتامتری چرخه ای با اعمال ولتاژ ۰ -۱.۲ ولت، سرعت روبش ۰.۰۵ ولت بر ثانیه و تعداد ۲۰ چرخه انجام گرفت. در پایان، پلی پیرول سیاه رنگ به خوبی بر روی الکترود شانه ای تشکیل شده بود. عملیات ولتامتری چرخه ای چندین بار انجام گرفت و تهیه ی پلی پیرول از تکرار پذیری قابل قبولی برخوردار بود. الکترود آماده شده سپس در مدار الکتریکی بسته شد و در برابر لیزر مادون قرمز قرار گرفت. به کمک دستگاه مولتی متر و سیستم کامپیوتری، جریان تولید شده از پلی پیرول حین تابش دهی، ثبت گردید. شماتیکی از سیستم تابش دهی به الکترود پوشش داده شده با پلی پیرول در شکل ۱ نمایش داده شده است. تابش دهی در سه توان مختلف از لیزر انجام گرفت و در هر سه مورد نمودارهای جریان– زمان رسم گردید.



شکل ۱- نمایی کلی از سیستم بررسی فوتورسانایی پلی پیرول

نتایج و بحث

شکل ۲، نمودار جریان– زمان را برای پلی پیرول در عدم وجود نور و پلی پیرول تابش دهی شده با سه توان ۱۵.۴۰ ، ۹۳.۳۰ و ۱۷۳.۳۵ میلی وات از لیزر مادون قرمز را نشان می دهد.



شکل ۲- نمودارهای جریان- زمان برای پلی پیرول سنتز شده در سه توان تابشی از لیزر (۱۷۳.۳۵، ۹۳.۳۰ و ۱۵.۴۰ میلی وات)

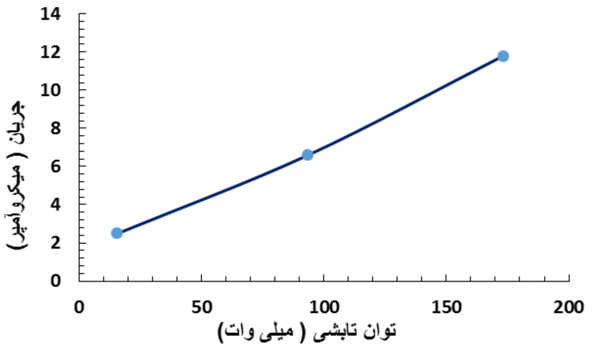
همانگونه که در شکل ۲ مشخص می باشد، در صورت خاموش بودن لیزر مادون قرمز(توان تابشی ۰ میلی وات) ، هیچ جریان خروجی از سیستم مشاهده نمی گردد و پاسخ نوری پلیمر به صورت یک خط منطبق با محور افقی با مقدار ثابت ۰.۱ میکروآمپر ثبت می گردد. این جریان به عنوان جریان تاریک و یا جریان زمینه (I_D) نامگذاری می گردد. با روشن کردن لیزر و تابش دهی به پلیمر، فوتورسانایی نمونه افزایش یافته و این پدیده به صورت جریان خروجی از سیستم ثبت می گردد که این جریان تولید شده، جریان نوری (I_L) نام می گیرد. با قطع تابش لیزر، جریان تولید شده کاهش یافته و به مقدار ثابتی می رسد.

وصل و قطع کردن تابش لیزربه صورت یک پیک ثبت می گردد. این فرایند برای هر سه توان تابشی انجام شد. وصل و قطع کردن تابش لیزر برای هر توان تابشی ۵ مرتبه تکرار گردید. بر اساس نتایج بدست آمده، با افزایش شدت تابش لیزر، جریان تولید شده توسط پلی پیرول افزایش می یابد و تغییرات جریان بر حسب زمان اندازه گیری، شیب بیشتری را از خود نشان می دهد. با قطع جریان، جریان تولید شده ثابت شده و مجدد با تابش دهی، افزایش می یابد.

به منظور گزارش جریان نوری تولید شد (I_{Ph}) ، توسط پلی پیرول، از رابطه ی $I_{Ph}=I_L-I_D$ استفاده شد که میانگین پنج I_{Ph} ثبت شده برای هر توان تابشی به عنوان جریان نوری تولید شده گزارش گردید. مقادیر انحراف استاندارد برای این پنج اندازه گیری، در جدول ۱ نشان داده شده است.

یکی از پارامترهای مهم در بررسی فوتورسانایی، حساسیت نوری (P)

شکل۳- تغییرات جریان تولید شده توسط پلی پیرول با افزایش شدت لیزر



می باشد که از رابطه ی $P=I_L-I_D/I_D$ محاسبه می گردد. تغییرات حساسیت نوری بر حسب توان های تابشی در شکل ۳ به تصویر کشیده شده است. با توجه به این شکل، با افزایش توان تابشی لیزر، پلی پیرول فوتورسانایی بیشتری از خود نشان می دهد که این افزایش در فوتورسانایی با افزایش در جریان خروجی تولید شده نشان داده می شود. رابطه ی بین جریان تولید شده توسط پلی پیرول و توان لیزر، خطی می باشد.

جدول ۱ – پارامترهای فوتورسانایی برای پلی پیرول سنتز شده به روش الکتروشیمیایی در برابر لیزر مادون قرمز

حساسیت نوری	انحراف استاندار	میانگین جریان نوری تولید شده (µA)	توان تابشی لیزر (Mw)
۰	۰	۰	۰
۲۴	۰.۰۶	۲.۵	۱۵.۴۰
۶۵	۰.۴۱	۶.۶	۹۳.۳۰
۱۱۱۸	۱.۸۹	۱۱.۲۸	۱۷۳.۳۵

مقادیر حساسیت نوری برای هر سه توان تابشی در جدول ۱ گزارش شده است.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج ارائه شده، می توان چنین نتیجه گرفت که روش ولتامتری چرخه ای روشی مناسب جهت تهیه پلی پیرول بر روی سطح الکترود با چسبندگی و تکرار پذیری مناسب می باشد. پلی پیرول تهیه شده با این روش در برابر تابش لیزر مادون قرمز نزدیک خاصیت فوتورسانایی از خود نشان می دهد که این خاصیت با ثبت جریان در حین تابش دهی به پلی پیرول ثبت می گردد. فوتورسانایی پلی پیرول تهیه شده در این تحقیق، شدیدا وابسته به توان تابشی لیزر مادون قرمز می باشد و با افزایش توان لیزر، جریان بیشتری توسط پلی پیرول ایجاد می شود. حساسیت نوری این پلیمر در برابر بیشترین توان لیزر، ۱۱۱۸ محاسبه شده است. با توجه به پارامترهای نوری محاسبه شده، پلی پیرول تهیه شده در این تحقیق، قابلیت استقاده در ابزارهای الکترونیکی و همچنین استفاده به عنوان آشکارساز نور را دارا می باشد.

تقدیر و تشکر

این پژوهش توسط معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس پشتیبانی گردیده که نهایت تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1] Rogalski, A.; Antoszewski, J.; Faraone, L., Third-generation infrared photodetector arrays, J.Appl.Phys. **2009**, 105: 091101.

[2] Sargent, E.H., Infrared Quantum Dots, Adv. Mater. **2005**, 17: 515.

[3] García de Arquer F.P.; Armin, A.; Meredith, P.; Sargent, E.H., Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors, Nature Reviews Materials. **2017**, 2:16100.

[4]Konstantatos, G.; Howard, I.; Fischer, A.; Hoogland, S.;Clifford, J.; Klem, E.; Levina, L.; E.H. Sargent, E.H., Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors, Nature. **2006**, 442:180–3.

[5] Ghoorchain, A.; Alizadeh, N., Chemiresistor gas sensor based on sulfonated dye-doped modified conducting polypyrrole film for high sensitive detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene in air, Sensors and Actuators B: Chemical. 2018, 255:826-835.

[6] Minisy, I.M.; Bober, P.; Acharya, U.; Trchová, M.; Hromádková, J.; Pfleger, J.; Stejskal, J, Cationic dyes as morphology-guiding agents for one-dimensional polypyrrole with improved conductivity, Polymer. **2019**, 174: 11-17.

Electrochemically synthesized polypyrrole and its photoconductivity behaviour in near infrared region

Mahsa Amiri, Naader Alizadeh*

Department of chemistry, faculty of basic science, Tarbiat modares university, Tehran, Iran

Abstract:

Application of conducting polymers in electronic devices has been widely increased in the last decades. As a member of conducting polymers family, Polypyrrole (PPy), is easily synthesized, cheap and physically stable. In this research, the conducting polypyrrole was electrochemically synthesized by cyclic voltammetry method on the surface of interdigital electrode (IDE). The photoconductivity properties of prepared PPy were then studied in Near infrared (NIR) region (NIR laser, 850nm). Observations showed that when the PPy illuminated with NIR, an electrical current was produced in the external circuit. This examination was carried out in three different powers of the NIR laser (15.40, 93.30 and 173.35mW). The laser power and the produced current showed a linear dependency. The photosensitivity of prepared PPy in 173.35 mW was calculated to be 111.8. In conclusion, the electrochemically synthesized PPy had photoconductivity in NIR and will be a good candidate in order to use in optoelectronic devices as it has easy fabrication, stability and good photosensitivity.

Keywords: conducting polymer; polypyrrole; photoconductivity; near infrared; cyclic voltammetry

*Corresponding author: alizaden@modares .ac.ir

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

استفاده از هیبرید نانو صفحات کربن نیترید گرافیتی و نانو ستاره‌های طلا برای اندازه‌گیری CD133

سلیمه چناقلو[۱]، علیرضا ختائی*[۱]، محمدرضا رشیدی[۲]،رقیه جلیلی[۱]

۱- ایران ،تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای پیشرفته تصفیه آب و پساب
۲- ایران ،تبریز، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، مرکز تحقیقات نانوفناوری دارویی

چکیده

در این کار نانوصفحات کربن نیترید گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$ NSs) برای ساخت ایمونوسنسور الکتروکمی‌لومینسانس (ECL) با نانوستاره های طلا (Au NSs) هیبرید شدند. این نانوهیبرید ایجاد شده ($Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$ NHs) فعالیت ECL قوی و پایداری را در مقایسه با $g\text{-}C_3N_4$ NSs نشان می‌دهد و این به دلیل نقش Au NSs در به دام انداختن و ذخیره‌ی الکترون‌های نوار هدایت $g\text{-}C_3N_4$ NSs می‌باشد. از طرف دیگر پایداری و شدت پیک ECL نیز بهبود یافت. از این ایمونوسنسور ایجاد شده برای اندازه‌گیری نشانگر زیستی CD133 استفاده گردید. محدوده خطی و حد تشخیص این روش به ترتیب ng/ml ۲۵-۰.۱ و ng/ml۰.۰۳۳ به دست آمد.

واژه های کلیدی: *الکتروکمی‌لومینسانس، نشانگر زیستی CD133، کربن نیترید گرافیتی، نانوستاره‌های طلا*

مقدمه

یکی از چالش‌های کلیدی در کنترل و پیشگیری از بیماری‌ها، تشخیص زودهنگام آن است [۱]. روش‌های آزمایشی مرسوم مانند بافت‌برداری، بررسی خون و تصویربرداری بالینی برای تشخیص زودهنگام به اندازه‌ی کافی حساس نیستند و در عین حال پرهزینه بوده و در دسترس بسیاری از بیماران نمی‌باشند. استفاده از نشانگرهای زیستی بیماری یکی از راهبردهای امیدوار کننده برای درک بیولوژی بیماری و مدیریت آن است [۲]. نشانگرهای زیستی دارای کاربردهای وسیعی از جمله پیش بینی بیماری، بهبود روش‌های تشخیص و راهنمای تصمیمات درمانی بالینی هستند [۳]. سرطان یکی از شایع‌ترین علل مرگ در میان همه‌ی بیماری‌های تهدیدکننده‌ی زندگی است. تشخیص زود هنگام سرطان برای جلوگیری از بدخیمی آن ضروری است. امروزه با استفاده از روش‌های پیچیده و پیشرفته، چنین تشخیص‌های اولیه انجام می‌گیرد. از این روش‌ها می‌توان به اشعه‌ی ایکس، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (MRI) وتصویربرداری مبتنی بر امواج فراصوت(ماموگرافی)، برش نگاری رایانه‌ای یا سی تی اسکن و برش نگاری با تابش

* نویسنده مسئول: a_khataee@tabrizu.ac.ir

پوزیترون اشاره کرد. این روش‌ها به طور عمده به اندازه‌ی رشد سرطانی بستگی دارد که اندازه‌ی آستانه‌ی قابل تشخیص توسط چنین تکنیک‌هایی محدود به توده‌ی میلیاردها سلول می‌گردد که این تعداد سلول در مراحل پیشرفته‌ی سرطان دیده می‌شود. پیشرفت‌های اخیر در زمینه‌ی فناوری نانو امکان تشخیص سرطان را در مراحل اولیه‌ی آن فراهم می‌کند [۴]. در میان نشانگرهای زیستی سلولهای بنیادی سرطان که در چند سرطان مختلف شناسایی شده‌اند می‌توان نشانگر زیستی CD133 را نام برد که در سرطان‌هایی مانند لوزالمعده، کبد، روده‌ی بزرگ، پستان، ریه، پروستات و سلول‌های سنگفرشی سر و گردن یافت می‌شود [۵]. CD133 یک گلیکوپروتئین غشایی می‌باشد و در ابتدا به عنوان یک نشانگر اختصاصی برای انتخاب سلول‌های بنیادی هماتوپویتیک به کار می‌رفته است. CD133 بعد ها به عنوان یک نشانگر مهم برای شناسایی و جداسازی سلولی خاص از سلول های بنیادی سرطان به کار رفت [۶]. در مقایسه با تکنیک‌های دیگر، الکتروکمی‌لومینسانس مزایای الکتروشیمی و اسپکتروسکوپی، شامل پاسخ دهی سریع، فرآیندهای عملی ساده و حساسیت بالا را همزمان نشان می‌دهد. درنتیجه برای سنجش، دقیق‌تر است. مهم تر از همه، نقصی که در هر دو روش وجود دارد را حل کرده است. از یک طرف در روش ECL نویز پس زمینه ای که در روش فوتولومینسانس وجود دارد، تا حد زیادی کاهش یافته است، چون منبع نور تحریک کننده وجود ندارد و از طرف دیگر با به کار بردن ولتاژ می‌توان سیگنال ECL را با صحت و تکرارپذیری بالا به دست آورد که از محدودیت روش الکتروشیمی به شمار می‌رود. بنابراین در سالهای اخیر از روش ECL برای ساخت حسگر و زیست حسگر به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [۷-۹]. اخیرا توجه زیادی به کربن نیترید به خصوص کربن نیترید گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$) شده است. نانو مواد $g\text{-}C_3N_4$ عموما به وسیله‌ی پوسته پوسته شدن فرم بالک $g\text{-}C_3N_4$ تهیه می‌شوند. $g\text{-}C_3N_4$ در مقایسه با فرم بالک آن دارای بازده کوانتومی فلورسانس بالا، خواص کاتالیزوری و الکتریکی فوق‌العاده می‌باشد [۱۰,۱۱]. نانوذرات طلا به دلیل سمیت سلولی کم و قابلیت اتصال بالایی که با طیف گسترده‌ای از آنزیم ها و مولکول‌های زیستی دارند، در ایمونوسنسورهای ECL مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲].

بخش تجربی

مواد: کلروآریک اسید ($HAuCl_4$)، پتاسیم پرسولفات، بوین سرم آلبومین (BSA)، ملامین، آنتی بادی و آنتی‌ژن (پپتید CD133)، مونوپتاسیم فسفات، دی سدیم فسفات، پتاسیم کلرید، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، دی متیل فرم‌آمید (DMF).

سنتز نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$:

برای سنتزکربن نیترید بالک، ۱۵ گرم از ملامین در داخل یک بوته ی چینی درب دار به مدت ۶ ساعت در کوره تحت دمای ۶۰۰درجه ی سانتیگراد قرار داده شد. در انتهای کار پودر زرد رنگی به دست آمد. در مرحله ی بعدی ۱۰۰ میلی گرم از این پودر زرد رنگ در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه دیسپرس شد. این سوسپانسیون به مدت ۱۰ ساعت تحت التراسونیک قرار گرفت و بدین ترتیب نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ سفید رنگ به دست آمدند.

سنتز Au NSs:

Au NSs طبق مقاله ای که قبلا گزارش شده است سنتز شدند [۱۳]. بدین منظور ۸۲ میکرولیتر از محلول ۰.۰۵ مولار $HAuCl_4$ با ۱۵ میلی لیتر از محلول ۰.۰۱ مولار PVP که حلال آن DMF می‌باشد، مخلوط گردید. سپس به میزان ۲۰ میکرولیتر از محلول دانه های طلا (Au seed) به مخلوط بالا اضافه شده و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در پایان محلول نهایی سانتریفیوژ شده و در آب دیونیزه به طور یکنواخت پخش گردید.

سنتز نانوهیبرید Au NSs@$g\text{-}C_3N_4$:

۷ میلی لیتر از نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$را در داخل یک بشر ریخته و به آن ۷ میلی لیتر آب دیونیزه و ۱ میلی لیتر AuNSs اضافه شد. و به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. در نهایت مخلوط حاصل را سانتریفیوژ کرده و مورد استفاده قرار دادیم.

ساخت ایمونوسنسور ECL:

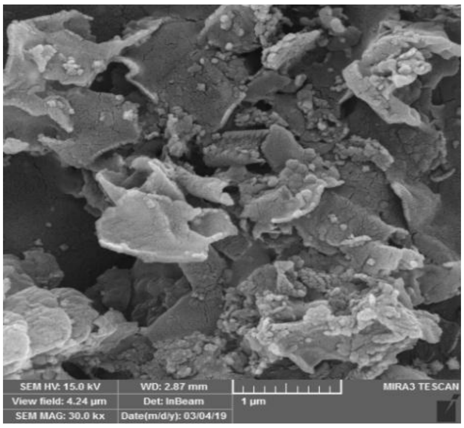
ابتدا سطح الکترود با آب دیونیزه و اسید نیتریک شسته و با گاز نیتروژن خشک گردید. سپس ۱۰ میکرو لیتر از محلول Au-g-C_3N_4 بر روی سطح الکترود ریخته و در دمای اتاق خشک شد. سطح الکترود برای حذف Au-g-C_3N_4 اضافی با بافر ۰.۱ مولار شستشو داده شد و بلافاصله آنتی بادی CD133 بر روی آن اضافه شده و الکترود به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴°C قرار داده شد. پس از شستشو با بافر، محلول ۰.۰۱ درصد BSA بر سطح الکترود ریخته و به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۷ °C قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد برای رسم نمودار کالیبراسیون آنتی‌ژن CD133 در غلظتهای مختلف اضافه شده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۷°C قرار گرفت. بعد از مراحل آماده سازی الکترود از دستگاه اتولب برای به دست آوردن شدت پیک ECL برای غلظت‌های مختلفی از پپتید CD133 استفاده شد. از محلول ۰.۱ مولار $K_2S_2O_8$ به عنوان هم‌واکنشگر و از محلول ۰.۱ مولار ۱۰ به عنوان بافر برای این کار استفاده گردید.

نتایج و بحث

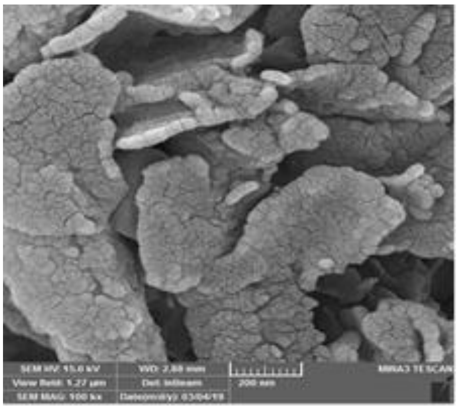
نانوصفحات g-C_3N_4، نانوهیبرید Au-g-C_3N_4 و نانوستاره-های طلا به وسیله‌ی آنالیز SEM و طیف‌سنجی مرئی–فرابنفش مورد شناسایی قرار گرفتند. تصویر SEM شکل۱ نشان داد که نانو ستاره‌های طلا به طور موفقیت آمیزی در سطح نانو صفحات قرار گرفته‌اند. طیف مرئی–فرابنفش ترکیب Au-g-C_3N_4 هر دو پیک ویژه‌ی Au NSsرا در ۵۵۰ نانومتر و پیک جذبی NSs g-C_3N_4 را در ۳۵۰ نانومتر به طور همزمان نشان می‌دهد که بیانگر قرار گرفتن Au NSs در سطح g-C_3N_4 NSs می‌باشد.

الکترود اصلاح شده با Au-g-C_3N_4 نشر ECL شدید و پایداری را نشان می‌دهد شکل۴ که این به دلیل نقش نانوستاره‌های طلا در افزایش اثر کاتالیزوری $S_2O_8^{2-}$ و کاهش تزریق بیش از حد الکترون می‌باشد.

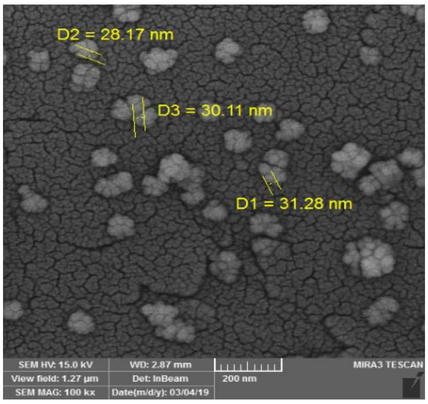
در حضور پپتید CD133، شدت ECL کاهش می‌یابد. زیرا اتصال اختصاصی پپتید CD133 به آنتی بادی موجب کاهش رسانایی الکترود و در نتیجه کاهش شدت ECL می‌شود که از این پدیده در این کار به عنوان سیگنال تجزیه ای برای اندازه-گیری پپتید CD133 استفاده شد. غلظت‌های مختلف پپتید CD133 در سطح الکترود اضافه شدند و شدت ECL برای هر غلظت به دست آمد. تحت شرایط بهینه نمودار کالیبراسیون رسم شد و محدوده خطی و حد تشخیص این روش به ترتیب ng/ml ۰.۱-۲۵ و ng/ml ۰.۰۳۳ به دست آمدند.



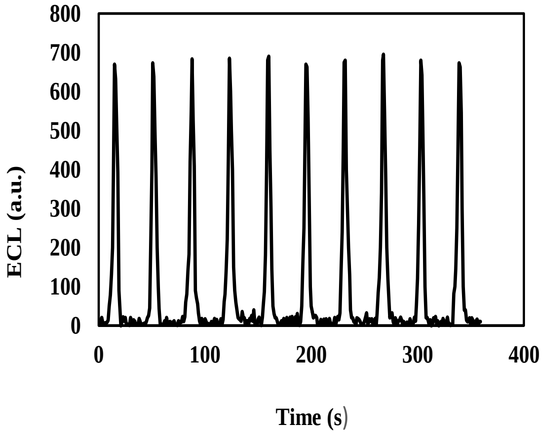
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو صفحات Au-g-C_3N_4



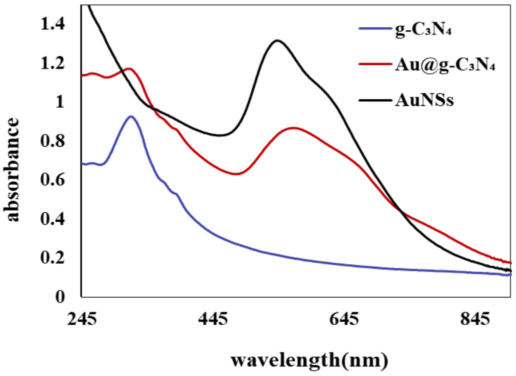
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو صفحات g-C_3N_4



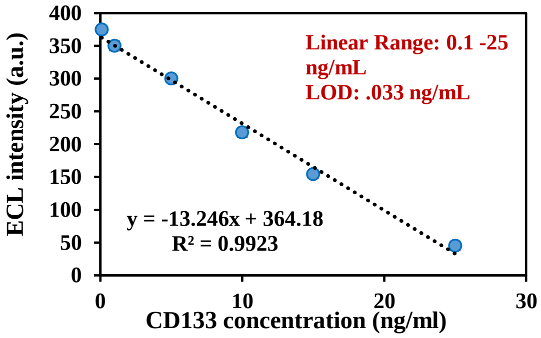
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوستاره‌های طلا



شکل ٤- پایداری نشر ECL



شکل ٥- طیف سنجی مرئی- فرابنفش



شکل ٦- نمودار کالیبراسیون

نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی به طور موفقیت آمیزی از نانو هیبرید Au-g-C_3N_4 برای اندازه‌گیری پپتید CD133 استفاده شد. Au-g-C_3N_4 در مقایسه با نانوصفحات g-C_3N_4 نشر ECL قوی و پایداری را تولید می‌کند که نشان دهنده اثر کاتالیزوری Au NSs می‌باشد. این حسگر در محدوده ۰.۱-۲۵ ng/ml خطی است. حد تشخیص این روش ۰.۰۳۳ ng/ml به دست آمد. این حسگر تکرارپذیری و انتخابگری بالایی را نشان داد.

منابع

[1] Etzioni, R.; Urban, N.; Ramsey, S.; McIntosh, M.; Schwartz, S.; Reid, B.; Radich, J.; Anderson, G; Hartwell, L., Early detection: The case for early; detection, *Nature reviews cancer*. 2003, 3: 243–252

[2] Ludwig, J.A.; Weinstein, J.N., Biomarkers in cancer staging, prognosis and treatment selection, *Nature Reviews Cancer*. 2005, 5: 845–856.

[3] Siderowf, A.; Aarsland, D.; Mollenhauer, B.; Goldman, J.G.; Ravina, B., Biomarkers for cognitive impairment in Lewy body disorders: status and relevance for clinical trials, *Movement Disorders*. 2018, 33: 528–536

[4] Mahato, K.; Kumar, A.; Maurya, P.K.; Chandra, P., Shifting paradigm of cancer diagnoses in clinically relevant samples based on miniaturized electrochemical nanobiosensors and microfluidic devices, *Biosensors and Bioelectronics*. 2018, 100: 411–428

[5] Schmohl, J.; Vallera, D., CD133, selectively targeting the root of cancer, Toxins, 8 (2016) 165.
[6] Irollo, E; Pirozzi, G., CD133: to be or not to be, is this the real question?, *American journal of translational research*. 2013, 5: 563–581
[7] Muzyka, K.; Saqib, M.; Liu, Z.; Zhang, W.; Xu, G., Progress and challenges in electrochemiluminescent aptasensors, *Biosensors and Bioelectronics*. 2017, 92: 241–258
[8] Zhang, P.; Wu, X.; Yuan, R., Chai,Y. An “off–on” electrochemiluminescent biosensor based on DNAzyme-assisted target recycling and rolling circle amplifications for ultrasensitive detection of microRNA, *Analytical chemistry*. 2015, 87: 3202–3207
[9] Cheng, Y.; Huang, ;Y. Lei, J.; Zhang, L.; Ju, H., Design and biosensing of Mg2+-dependent DNAzyme-triggered ratiometric electrochemiluminescence, *Analytical chemistry*. 2014, 86: 5158–5163
[10] Zhang, X.; Xie, X.; Wang, H.; Zhang, J.; Pan, B.; Xie, Y., Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C3N4 nanosheets for bioimaging, *Journal of the American Chemical Society*. 2012, 135: 18–21
[11] Cheng, C.; Huang, Y.; Tian, X.; Zheng, B.; Li, Y.; Yuan, H.; Xiao, D.; Xie, S.; Choi, M.M., Electrogenerated chemiluminescence behavior of graphite-like carbon nitride and its application in selective sensing Cu2+, *Analytical chemistry*. 2012, 84: 4754–4759
[12] Sun, J.; Sun, H.; Liang, Z., Nanomaterials in electrochemiluminescence sensors, *ChemElectroChem*. 2017, 4: 1651–1662
[13] Barbosa, S.; Agrawal, A.; Rodríguez-Lorenzo, L.; I. Pastoriza-Santos,; Alvarez-Puebla, R.A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Liz-Marzán, L.M.; Tuning size and sensing properties in colloidal gold nanostars, *Langmuir*. 2010,26: 14943-14950

Gold Nanostar Graphite-Like C_3N_4 Nanosheet Nanohybrids as Electrochemiluminescent Immunosensor for CD133 Detection

Salimeh Chenaghlou[a], **Alireza Khataee**[b]*, **Mohammad-Reza Rashidi**[b], **Roghayeh Jalili**[a]

[a] *Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

[b] *Research Center for Pharmaceutical Nanotechnology (RCPN), Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

Abstract:

Two-dimensional graphite-like carbon nitride nanosheets (g-C_3N_4 NSs) were hybridized with gold nanostars (Au NSs) to construct an electrochemiluminescence (ECL) immunosensor. The prepared Au NS-functionalized g-C_3N_4 NS nanohybrids (Au-g-C_3N_4 NHs) exhibit strong and stable cathodic ECL activity compared to g-C_3N_4 NSs due to the important roles of Au NSs in trapping and storing the electrons from the conduction band of g-C_3N_4 NSs, as well as preventing high energy electroninduced passivation of g-C_3N_4 NSs. On the basis of the improved ECL stability and ECL peak intensity of the Au-g-C_3N_4 NHs, a novel ECL immunosensor was developed to detect CD133 biomarker as a model target analyte. The ECL immunosensor has a sensitive response to CD133 in a linear range of 0.1-25 ng.mL^{-1} with a detection limit of 0.033 ng.mL^{-1}. Additionally, the proposed immunosensor shows high specificity, good reproducibility, and long-term stability.

Keywords: Electrochemiluminescence; CD133 biomarker; graphite-like carbon nitride; Gold Nanostars

*Corresponding author: a_khataee@tabrizu.ac.ir

اندازه گیری پروتیین تائو با استفاده از هیبرید نانو صفحات کربن نیترید گرافیتی و نانو ستاره‌های طلا

سلیمه چناقلو[۱]، علیرضا ختائی[۱*]، محمدرضا رشیدی[۲]، رقیه جلیلی[۱]

۱- ایران ، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی،آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای پیشرفته تصفیه آب و پساب

۲- ایران ،تبریز، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، مرکز تحقیقات نانوفناوری دارویی

چکیده

در این کار پژوهشی، از نانوصفحات کربن نیترید گرافیتی (g-C_3N_4 NSs) همراه با نانوستاره‌های طلا(Au NSs) برای ساخت یک ایمونوسنسور ECL استفاده شده است. در ابتدا بالک g-C_3N_4 به وسیله‌ی پلیمریزاسیون ملامین در دمای $600\ ^{\circ}C$ به دست آمد. سپس g-C_3N_4 NSs با استفاده از روش التراسونیک تهیه شدند. در نهایت Au NSs با g-C_3N_4 NSs مخلوط شده و نانو هیبرید Au NS@g-C_3N_4 تشکیل شد. این نانوهیبرید بر روی الکترود کربن شیشه‌ای قرار گرفت و برای اندازه‌گیری پروتیین تائو استفاده شد. این سنسور حساسیت بالا یی را نشان داد. محدوده‌ی خطی و حد تشخیص این روش به ترتیب ng/ml ۱۰۰-۱ و ng/ml ۰.۰۴۲ به دست آمد.

واژه های کلیدی: *الکتروکمی‌لومینسانس، پروتئین تائو، نانوصفحات کربن نیترید گرافیتی، نانوستاره‌های طلا.*

مقدمه

یکی از چالش‌های کلیدی در کنترل و پیشگیری از بیماری-ها، تشخیص زود هنگام آن است [۱]. نشانگرهای زیستی دارای کاربردهای وسیعی از جمله پیش‌بینی بیماری، بهبود روش‌های تشخیص و راهنمای تصمیمات درمانی بالینی هستند [۲]. آلزایمر نوعی بیماری مغزی پیش‌رونده می‌باشد که سبب اختلال در سیستم یادگیری و حافظه می‌شود [۳]. یکی از عوامل اصلی در ایجاد بیماری آلزایمر از بین رفتن فعالیت طبیعی پروتیین تائو در-نتیجه‌ی فسفریلاسیون بیش از اندازه می باشد [۴]. تائو از عمده پروتئین‌های موجود در آکسون می‌باشد که سبب پایداری میکروتوبول‌های تشکیل دهنده‌ی مسیرهای عصبی و انتقال عصبی می‌شود [۵]. افزایش میزان تائو در مایع مغزی-نخاعی می‌تواند به عنوان یک نشانگر مناسب در پیشگویی و تشخیص مراحل ابتدایی آلزایمر در بیماران با نقص سیستم شناختی به کار رود [۶]. الکتروکمی‌لومینسانس (ECL) در واقع یک روش کمی‌لومینسانس (CL) است که در سطح الکترود و با استفاده از واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام می‌شود. در ECL واکنشی که به تولید نور می‌انجامد با جریان الکتریکی آغاز و با قطع آن

* نویسنده مسئول: a_khataee@tabrizu.ac.ir

خاتمه می‌یابد. این روش فرآیندی است که سبب تولید پیش‌سازهای پایدار در سطح الکترود می‌شود و محصول نهایی این واکنش نور است [۷]. در طول دو دهه‌ی گذشته ECL به سرعت پیشرفت کرده و به یک تکنولوژی قدرتمند تبدیل شده است. ECL دارای گستره‌ی وسیعی از کاربردها در زمینه‌ی تشخیص‌های بالینی، کنترل کیفی آب و موادغذایی، تشخیص عوامل جنگ زیستی و تحقیقات علمی می‌باشد [۸]. الکتروکمی‌لومینسانس مزایای الکتروشیمی و اسپکتروسکوپی را در خود جای داده است که شامل پاسخ دهی سریع، فرآیندهای عملی ساده و حساسیت بالا می باشد، درنتیجه برای سنجش، دقیق‌تر است. مهم تر از همه، نقصی که در هر دو روش وجود دارد را حل کرده است. از یک طرف در روش ECL نویز پس زمینه ای که در روش فوتولومینسانس وجود دارد، تا حد زیادی کاهش یافته است چون منبع نور تحریک کننده وجود ندارد و از طرف دیگر با به کار بردن ولتاژ می‌توان سیگنال ECL را با صحت و تکرارپذیری بالا به دست آورد که از محدودیت روش الکتروشیمی به شمار می‌رود. بنابراین روش ECL برای ساخت حسگر و زیست حسگر توسعه یافته است [۹-۱۱].

اخیرا، توجه زیادی به کربن نیترید به خصوص کربن نیترید گرفیتی ($g\text{-}C_3N_4$) شده است. نانومواد $g\text{-}C_3N_4$ عموما به وسیله‌ی پوسته پوسته شدن فرم بالک $g\text{-}C_3N_4$ تهیه می‌شوند و خواص برتری را در مقایسه با فرم بالک آن نشان می‌دهند که شامل بازده کوانتومی فلورسانس بالا، خواص کاتالیزوری و الکتریکی فوق‌العاده می‌باشد [۱۲,۱۳]. ترکیب نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ با نانوذرات طلا باعث تزریق بیشتر الکترون‌ها به نوار هدایت نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ می‌گردد که این امر از طریق انتقال بخشی از الکترون‌ها به نانو ذرات طلا صورت می گیرد [۱۴].

بخش تجربی

مواد: کلروآریک اسید($HAuCl_4$)، پتاسیم پرسولفات، بوین سرم آلبومین (BSA)، ملامین، آنتی بادی و آنتی‌ژن(پپتید)تائو، مونوپتاسیم فسفات، دی سدیم فسفات، پتاسیم کلرید، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، دی متیل فرم‌آمید (DMF).

سنتز نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$:

برای سنتزکربن نیترید بالک، ۱۵ گرم از ملامین در داخل یک بوته ی چینی درب دار به مدت ۶ ساعت در کوره تحت دمای ۶۰۰ درجه ی سانتی گراد قرارداده شد. در انتهای کار پودر زرد رنگی به دست آمد. در مرحله ی بعدی ۱۰۰ میلی گرم از این پودر زرد رنگ در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه دیسپرس شد. این سوسپانسیون به مدت ۱۰ ساعت تحت التراسونیک قرار گرفت و بدین ترتیب نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ سفید رنگ به دست آمدند.

سنتز Au NSs:

Au NSs طبق مقاله ای که قبلا گزارش شده است سنتز شدند [۱۳]. بدین منظور ۸۲ میکرولیتر از محلول ۰.۰۵ مولار $HAuCl_4$ با ۱۵ میلی لیتر از محلول ۰.۰۱ مولار PVP که حلال آن DMF می‌باشد، مخلوط گردید. سپس به میزان ۲۰ میکرولیتر از محلول دانه های طلا (Au seed) به مخلوط بالا اضافه شده و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در پایان محلول نهایی سانتریفیوژ شده و در آب دیونیزه به طور یکنواخت پخش گردید.

سنتز نانوهیبرید $Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$:

۷ میلی لیتر از نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ را در داخل یک بشر ریخته و به آن ۷ میلی لیتر آب دیونیزه و ۱ میلی لیتر Au NSs اضافه شد. و به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. در نهایت مخلوط حاصل را سانتریفیوژ کرده و مورد استفاده قرار دادیم.

ساخت ایمونوسنسور ECL:

ابتدا سطح الکترود با آب دیونیزه و اسید نیتریک شسته و با گاز نیروژن خشک گردید. سپس ۱۰ میکرو لیتر از محلول $Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$ بر روی سطح الکترود ریخته و در دمای اتاق خشک شد. سطح الکترود برای حذف $Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$ اضافی با بافر ۰.۱ مولار شستشو داده شد و بلافاصله آنتی بادی تائو بر روی آن اضافه شده و الکترود به مدت ۱۲ ساعت در دمای $4°C$ قرار داده شد. پس از شستشو با بافر، محلول ۰.۰۱ درصد بوین سرم آلبومین بر سطح الکترود ریخته و به مدت ۱ ساعت در دمای $37\ °C$ قرار

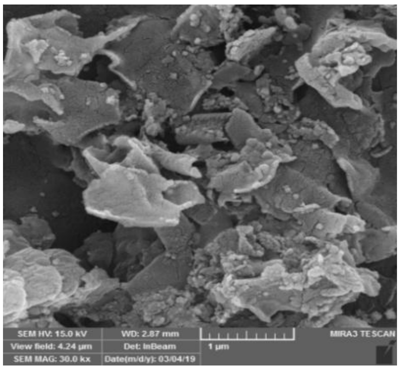
گرفت. در مرحله بعد پپتید تائو در غلظت‌های مختلف اضافه شده و به مدت ۱ ساعت در دمای $37\ ^{\circ}C$ قرار گرفت. بعد از مراحل آماده سازی الکترود از دستگاه اتولب برای به دست آوردن شدت پیک ECL برای غلظت‌های مختلفی از پپتید تائواستفاده شد.

نتایج و بحث

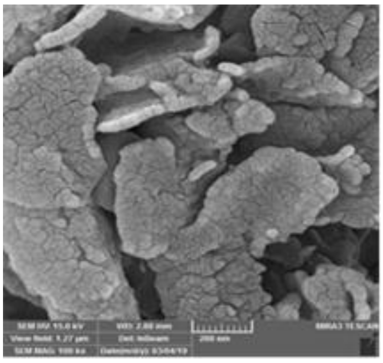
نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$، نانوهیبرید $Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$ و نانوستاره-های طلا به وسیله‌ی آنالیز SEM و طیف‌سنجی مرئی–فرابنفش مورد شناسایی قرار گرفتند. تصویر SEM شکل ۱ نشان داد که نانو ستاره های طلا به طور موفقیت آمیزی در سطح نانو صفحات قرار گرفته‌اند. طیف مرئی–فرابنفش ترکیب $Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$ هر دو پیک ویژه‌ی Au NSs را در ۵۵۰ نانومتر و پیک جذبی $g\text{-}C_3N_4$ را در ۳۵۰ نانومتر به طور همزمان نشان می‌دهد که بیانگر قرار گرفتن Au NSs در سطح $g\text{-}C_3N_4$ می‌باشد.

الکترود اصلاح شده با $Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$ نشر ECL شدید و پایداری را نشان می‌دهد شکل ۴ که این به دلیل نقش نانوستاره-های طلا در افزایش اثر کاتالیزوری $S_2O_8^{2-}$ و کاهش تزریق بیش از حد الکترون می‌باشد.

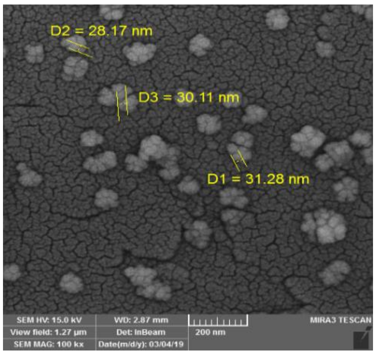
در حضور پپتید تائو، شدت ECL کاهش می‌یابد. زیرا اتصال اختصاصی پپتید تائو به آنتی بادی موجب کاهش رسانایی الکترود و در نتیجه کاهش شدت ECL می‌شود که از این پدیده در این کار به عنوان سیگنال تجزیه ای برای اندازه‌گیری پپتید تائو استفاده شد. غلظت‌های مختلف پپتید تائو در سطح الکترود اضافه شدند و شدت ECL برای هر غلظت به دست آمد. تحت شرایط بهینه نمودار کالیبراسیون رسم شد و محدوده خطی و حد تشخیص این روش به ترتیب ng/ml ۱-۱۰۰ و ng/ml ۰.۰۴۲ به دست آمدند.



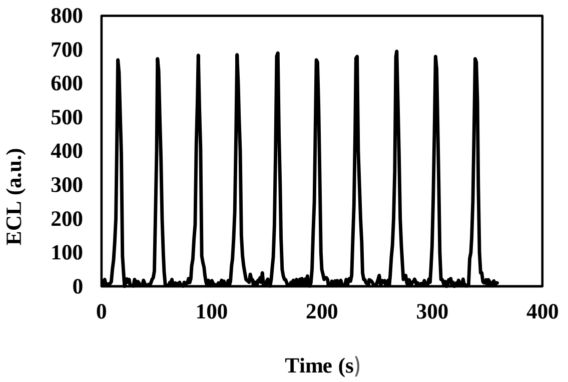
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو صفحات $Au\text{-}g\text{-}C_3N_4$



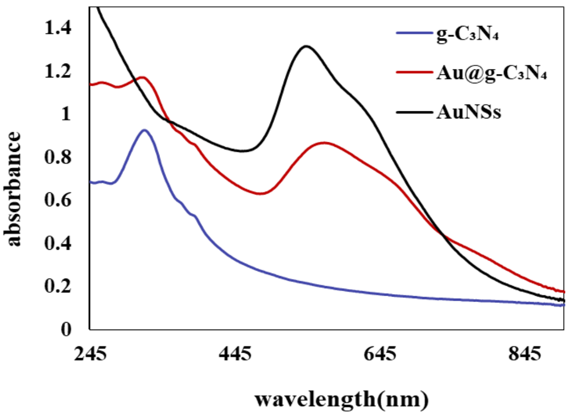
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو صفحات $g\text{-}C_3N_4$



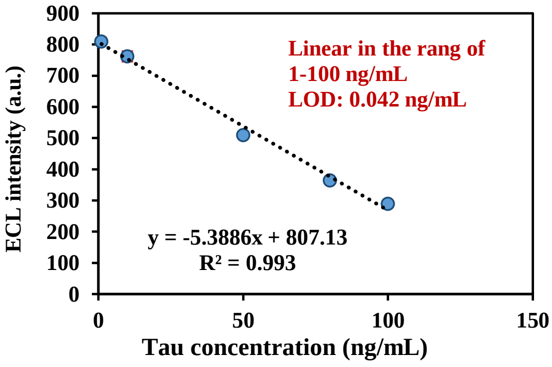
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوستاره‌های طلا



شکل ٤- پایداری نشر ECL



شکل ٥- طیف سنجی مرئی- فرابنفش



شکل ٧- نمودار کالیبراسیون

نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی به طور موفقیت آمیزی از نانو هیبرید Au-g-C_3N_4 برای اندازه‌گیری پروتئین تائو استفاده شد. Au-g-C_3N_4در مقایسه با نانوصفحات g-C_3N_4 نشر ECL قوی و پایداری را تولید می‌کند که نشان دهنده اثر کاتالیزوری Au NSs می‌باشد. این حسگر در محدوده ng/ml ۱۰۰-۱ خطی است. حد تشخیص این روش ng/ml ۰.۰۴۲ به دست آمد. این حسگر تکرارپذیری و انتخابگری بالایی را نشان داد.

منابع

[1] Etzioni, R.; Urban, N.; Ramsey, S.; McIntosh, M.; Schwartz, S.; Reid, B.; Radich, J.; Anderson, G; Hartwell, L., Early detection: The case for early; detection, Nature reviews cancer. 2003, 3: 243–252 [2] Siderowf, A.; Aarsland, D.; Mollenhauer, B.; Goldman, J.G.; Ravina, B., Biomarkers for cognitive impairment in Lewy body disorders: status and relevance for clinical trials, *Movement Disorders*. 2018, 33: 528–536
[3] Akram, M.; Nawaz, A.; Effects of medicinal plants on Alzheimer's disease and memory deficits, Neural regeneration research, 2017, 12: 660–670
[4] Mattsson, N.; Lönneborg, A.; Boccardi, M.; Blennow, K.; Hansson, O., G.T.F. for the Roadmap, Clinical validity of cerebrospinal fluid Aβ42, tau, and phospho-tau as biomarkers for Alzheimer's disease in the context of a structured 5-phase development framework, *Neurobiology of aging*. 2017, 52: 196–213
[5] Tracy, T.E.; Gan, L., Acetylated tau in Alzheimer's disease: An instigator of synaptic dysfunction underlying memory loss: Increased levels of acetylated tau blocks the postsynaptic signaling required for plasticity and promotes memory deficits associated with tauopathy, *Bioessays*. 2017, 39: 1600224
[6] Kontaxi, C.; Piccardo, P.; Gill, A.C., Lysine-directed post-translational modifications of tau protein in Alzheimer's disease and related Tauopathies, *Frontiers in molecular biosciences*. 2017, 4: 56
[7] Kirschbaum, S.E.; Baeumner, A.J.; A review of electrochemiluminescence (ECL) in and for microfluidic analytical devices, *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2015, 407: 3911–3926
[8] Hu, L.; Xu, G.; Applications and trends in electrochemiluminescence, *Chemical Society Reviews*. 2010, 39: 3275–3304
[9] Muzyka, K.; Saqib, M.; Liu, Z.; Zhang, W.; Xu, G., Progress and challenges in electrochemiluminescent aptasensors, Biosensors and Bioelectronics. 2017, 92: 241–258

[10] Zhang, P.; Wu, X.; Yuan, R., Chai,Y. An "off–on" electrochemiluminescent biosensor based on DNAzyme-assisted target recycling and rolling circle amplifications for ultrasensitive detection of microRNA, *Analytical chemistry*. 2015, 87: 3202–3207
[11] Cheng, Y.; Huang, ;Y. Lei, J.; Zhang, L.; Ju, H., Design and biosensing of Mg2+-dependent DNAzyme-triggeredratiometric electrochemiluminescence, *Analytical chemistry*. 2014, 86: 5158–5163
[12] Zhang, X.; Xie, X.; Wang, H.; Zhang, J.; Pan, B.; Xie, Y., Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C3N4 nanosheets for bioimaging, *Journal of the American Chemical Society*. 2012, 135: 18–21
[13] Cheng, C.; Huang, Y.; Tian, X.; Zheng, B.; Li, Y.; Yuan, H.; Xiao, D.; Xie, S.; Choi, M.M., Electrogenerated chemiluminescence behavior of graphite-like carbon nitride and its application in selective sensing Cu2+, *Analytical chemistry*. 2012, 84: 4754–4759
[14] Chen, L.; Zeng, X.; Si, P.; Chen, Y.; Chi, Y.; Kim, D.-H.; Chen, G.m Gold nanoparticle-graphite-like C3N4 nanosheet nanohybrids used for electrochemiluminescent immunosensor, *Analytical chemistry*. 2014, 86: 4188–4195 [13] Barbosa, S.; Agrawal, A.; Rodríguez-Lorenzo, L.; I. Pastoriza-Santos,; Alvarez-Puebla, R.A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Liz-Marzán, L.M.; Tuning size and sensing properties in colloidal gold nanostars, *Langmuir*. 2010,26: 14943-14950

Tau protein quantification using gold nanostar graphite-like C_3N_4 nanosheet nanohybrids as electrochemiluminescent immunosensor

Salimeh Chenaghlou[a], **Alireza Khataee**[b]*, **Mohammad-Reza Rashidi**[b], **Roghayeh Jalili**[a]

[a] *Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

[b] *Research Center for Pharmaceutical Nanotechnology (RCPN), Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

In this work, an enhanced electrochemiluminescence (ECL) sensor based on gold nanostar@graphitic carbon nitride polymer nanosheet (Au NS@g-C_3N_4) was prepared for the detection of Tau protein. First, the bulk g-C_3N_4 was prepared through polymerizing melamine under 600 °C. And then the g-C_3N_4 nanosheet was obtained by ultrasonication-assisted liquid exfoliation of bulk g-C_3N_4. Finally, gold nanostars (Au NSs) were mixed with the g-C_3N_4 nanosheets for 12 hours. The resulting Au NS@g-C_3N_4 nanohybrids were modified onto the surface of glassy carbon electrode to achieve a sensor (Au NS@g-C_3N_4 /GCE) for detecting Tau protein. The linear range of 0.1-100 ng.mL^{-1} with a detection limit of 0.042 ng.mL^{-1}. The prepared sensor exhibited a low detection limit and high sensitivity for the determination of Tau protein. The combination of g-C_3N_4 nanosheet and Au NS would provide a new opportunity for the ECL sensor.

Keywords: Electrochemiluminescence; Tau protein; Graphitic Carbon Nitride; Gold Nanostars

*Corresponding author: a_khataee@tabrizu.ac.ir

تهیه الکترود اصلاح شده مغز مداد با پلی آنیلین و آهن و بکارگیری آن در اندازه گیری سفالکسین

سمانه ساکنی الوانق[1]، رضا امامعلی سبزی[1*]

۱) آذربایجانغربی، ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی

چکیده

سفالکسین (به انگلیسی: cephalexin) یک آنتی بیوتیک است که برای درمان شماری از عفونت‌های باکتریایی به کار می‌رود. این دارو، یک داروی خوراکی است و علیه باکتری گرم-مثبت و باکتری گرم-منفی فعالیت می‌کند.[1] این دارو در رده نسل اول سفالوسپورین‌ها قرار می‌گیرد و فعالیتی مشابه به آنتی‌بیوتیک‌های بتا-لاکتام درون این دسته دارد و شامل عامل درون وریدی سفازولین نیز می‌شود.[۲] حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل داشتن مزایایی از قبیل گزینش پذیری زیاد، حساسیت بالا و کم هزینه بودن ابزارهای قدرتمندی در زمینه تشخیص بیماری ها، بررسی و نظارت های پزشکی به شمار می روند. این مطالعه با هدف ساخت یک نوع حسگر الکتروشیمیایی براساس اصلاح سطح الکترود کربن برای تعیین کمی غلظت سفالکسین صورت گرفت.

نتیجه گیری: این حسگر توانست به عنوان روشی ساده و کم هزینه غلظت سفالکسین موجود در محلول را با دقت و صحت خوبی اندازه گیری نماید.

واژه های کلیدی: *سفالکسین، حسگر الکتروشیمیایی، الکترود کربن.*

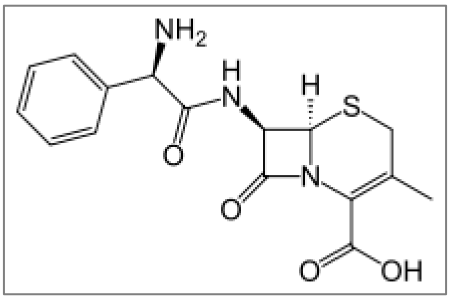
مقدمه

سفالکسین (به انگلیسی: cephalexin) یک آنتی بیوتیک است که برای درمان شماری از عفونت‌های باکتریایی به کار می‌رود. این دارو، یک داروی خوراکی است و علیه باکتری گرم-مثبت و باکتری گرم-منفی فعالیت می‌کند. این دارو در رده نسل اول سفالوسپورین‌ها قرار می‌گیرد و فعالیتی مشابه به آنتی‌بیوتیک‌های بتا-لاکتام درون این دسته دارد و شامل عامل درون وریدی سفازولین نیز می‌شود.

قرص سفالکسین از آنتی‌بیوتیک‌های چرک خشک‌کن است که در درمان عفونت‌های مختلف باکتریایی تجویز می‌شود. این دارو با از بین بردن میکروب‌های عامل عفونت، به بهبودی عفونت و جلوگیری از پیشرفت آن کمک می‌کند. به طور کلی می‌توان گفت سفالکسین در درمان عفونت گوش میانی، استئومیلیت و عفونت مفصلی، عفونت‌های پوستی و عفونت ادراری مورد استفاده قرار می‌گیرد. داروی سفالکسین همچنین برای پیشگیری از عفونت‌هایی که ممکن است به دنبال عمل‌های

* نویسنده مسئول: r.emamalisabzi@urmia.ac.ir

جراحی و دندانپزشکی رخ دهد نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزایای این دارو این است که می تواند جهت درمان بزرگسالان و اطفال تجویز شود. همچنین می توان از آن جهت درمان عفونت ها در زمان بارداری استفاده کرد. این دارو با از بین بردن میکروب های عامل عفونت،کمک به بهبودی عفونت و جلوگیری از پیشرفت آن می نمایند. برخی از افرادی که به پنی سیلین ها حساسیت دارند، ممکن است به این دارو نیز حساسیت داشته باشند. مانند سایر آنتی بیوتیک ها، این دسته مانع از تشکیل دیواره سلولی در باکتری می شود. دیواره سلولی در باکتری باعث حفاظت سلول در مقابل عوامل محیطی می گردد و در صورتی که این دیواره بصورت کامل تشکیل نشود سلول باکتری در محیط آبکی با جذب آب می ترکد. سفالکسین در مرحله آخر تشکیل پپتیدوگلیکان جایگزین عوامل تشکیل دهنده پپتیدوگلیکان می شود و باعث تشکیل دیوار سلولی ناقص می گردد. ۹۵ در صد دارو از راه خوراکی جذب می شود و غلظت سرمی آن پس از یک ساعت به اوج خود می رسد. نیمه عمر دارو تقریباً ۱/۵- ۰/۹ ساعت است که در صورت عیب کار کلیه ممکن است تا ۴۰ ساعت نیز افزایش یابد . ۸۰ در صد دارو از راه کلیه و از طریق ترشح توبولی دفع می شود. در صورت مصرف همزمان سفالوسپورین ها با آمینوگلیکوزیدها یا وانکومایسین احتمال بروز مسمومیت کلیوی افزایش می یابد. اثر ضد انعقادی وارفارین در صورت مصرف همزمان با این دارو ممکن است افزایش یابد. در دهه های گذشته، الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به دلیل کارایی و گزینش پذیری مناسب خود که از طریق تغییر گونه اصلاح کننده به دست می آید، به صورت گسترده ای برای تعیین کمی انواع گونه های آلی و معدنی (از طریق پیش تغلیظ گونه در سطح الکترود) به کار رفته اند. معرف اصلاح کننده می تواند در سطح الکترودهای جامد و یا در ترکیب اصلی در حین ساخت الکترود، قرار گیرد.[۳] در میان انواع الکترودهای اصلاح شده، که اصلاحات نه تنها در سطح، بلکه در ترکیب آن ها نیز در حین آماده سازی امکان پذیر است، الکترودهای کربن از رایج ترین انتخاب ها هستند. البته تثبیت اصلاح کننده در توده الکترود، امکان تجدید سطح ساده و تکرارپذیر آن را فراهم می کند و این می تواند مهم ترین مزیت الکترودهای اصلاح شده کربن باشد. [۴]



ساختار مولکولی سفالکسین

بخش تجربی

دستگاه‌ها:

تمامی اندازه گیری های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه ای، ولتامتری ضربانی تفاضلی، کرونوآمپرومتری و کروتوپتانسیومتری با استفاده از دستگاه Autolab و در یک سامانه سه الکترودی شامل الکترود مرجع ClAg/Ag، الکترود کمکی میله پلاتین و الکترود مغز مداد به عنوان الکترود کار انجام شد. برای تنظیم PH بافرها از دستگاه PH متر C۸۶۰ CONSORT استفاده شد.

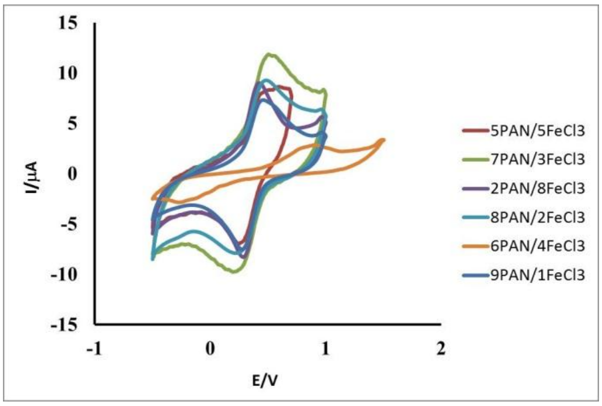
مواد شیمیایی به کار رفته عبارتند از:

فسفریک اسید ۸۵٪، پلی آنیلین کلرید PAN، آهن (III) کلرید $FeCl_3$، سدیم هیدروکسید، استاندارد سفالکسین، قرص سفالکسین.

نتایج و بحث

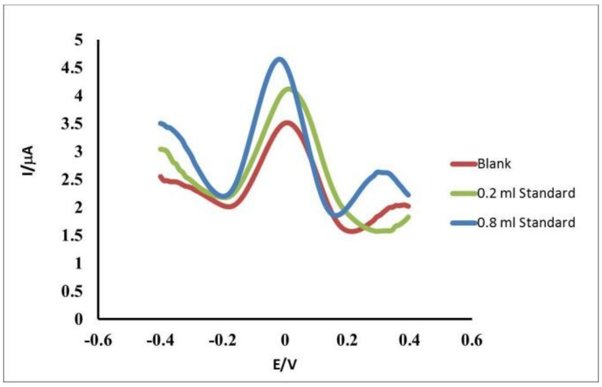
الکترود مغز مداد با مخلوط کردن پلی آنیلین کلرید و آهن (III) کلرید با نسبت های ۷ به ۳ که از بین سایر مخلوط های تهیه شده از این دو ترکیب با نسبت های مختلف، بهترین پیک به دست آمده بود، تهیه شد. سپس پاسخ الکتروشیمیایی الکترود ساده با الکترود اصلاح شده با یکدیگر مقایسه گردید.

بررسی متغیرهای مختلف دستگاهی و شیمیایی نظیر غلظت بافر، PH، سرعت اسکن و ارتفاع پالس انجام می شود.



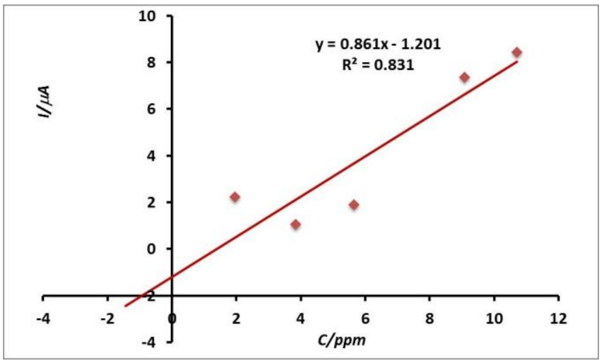
شکل ۱- نمودار CV مخلوط های تهیه شده از پلی آنیلین کلرید و آهن (III) کلرید با نسبت های مختلف

پس از تهیه الکترود اصلاح شده، آن را در ۱۰ میلی لیتر بافر فسفریک اسید ۰/۴ مولار با PH=7 قرار داده و منحنی ولتامتری ضربانی تفاضلی (DPV) را رسم می کنیم. اندازه گیری الکتروشیمیایی را با افزودن ۱ میلی لیتر داروی سفالکسین و رسم منحنی DPV ادامه می دهیم. سپس به محلول تهیه شده در مراحل قبل، مرحله به مرحله استاندارد سفالکسین را اضافه کرده و منحنی DPV را رسم می کنیم.



شکل ۲- نمودار DPV محلول بلانک و محلول های حاوی استاندارد

در نهایت منحنی کالیبراسیون را رسم کرده و غلظت سفالکسین را به دست آورده و با مقدار گزارش شده مقایسه خواهد گردید.



نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک حسگر الکتروشیمیایی مبتنی بر الکترودهای مغز مداد اصلاح شده با پلی آنیلین کلرید و آهن (III) کلرید برای اندازه گیری داروی سفالکسین در غلظت های کم تهیه شد. حسگر پیشنهادی دارای ویژگی هایی از قبیل روش تهیه آسان، گزینش پذیری زیاد، تکرارپذیری خوب، دامنه

خطی وسیع و حد تشخیص پایین بوده و به طور موفقیت آمیزی جهت تعیین غلظت داروی سفالکسین مورد استفاده قرار گرفت.

منابع

[1] The American Society of Health-System Pharmacists.Retrieved Apr 21,2014.

[2]Brunton, Laurence L. (2011). "53, Penicillins, Cephalosporins, and Other β-Lactam Antibiotics". Goodman & Gilman's pharmacological basis of therapeutics (12th ed.). New York: McGraw-Hill. ISBN 978-0071624428.

[3] Alizadeh, T.; Ganjali, M.R.; Norouzi, P.;Zare, M.; Zeraatkar, A.; Talanta, 79, 1197-1203, 2009.

[4] Mikysek, T.S,; svancara, I,; Kalcher, K,; Ludvik, J.I,; Analytical chemistry, 81, 6327- 6333; 2009.

Preparation of pencil modified electrode with: polyaniline-Iron chloride, and its application to determination of Cephalexin

Samaneh Sakeni Alvanagh[a], Reza Emamali Sabzi [a]*
[a] West Azarbyjan, Urmia, Urmia University, Chemistry Department

Abstract:

Cephalexin is an antibiotic used to treat a number of bacterial infections. This drug is an oral medicine and acts against the Gram-positive bacteria and the G-negative bacteria. [1] This drug belongs to the first generation of cephalosporins and has a similar activity to beta-lactam antibiotics within this category and includes intravascular agent cefazolin. [2] Electrochemical sensors are considered medical surveillance and monitoring due to the advantages of high selectivity, high sensitivity and low cost of powerful tools for diagnosis of diseases. The aim of this study was to construct an electrochemical sensor based on the corrected of carbon electrode surface for quantitative determination of cephalexin concentration.

Conclusion: This sensor was able to measure the concentration of cephalexin present in the solution as a simple and low-cost method with accurate accuracy.

Keywords: Cephalexin, electrochemical sensor, carbon electrode.

*Corresponding author: r.emamalisabzi@urmia.ac.ir

ساخت زیست حسگر بدون آنزیم اوره بر پایه نانو کامپوزیت کاتالیستی متشکل از نانو ذرات دو فلزی نیکل – منگنز بر روی گرافن اکسید کاهیده با الکتروپلیمریزاسیون آنیلین روی الکترود چاپ سطحی

سعید ملکی نیا[۱و۲]، فرشاد خیری[1*]، محمد سیروس آذر[1]، الهام جنت دوست[۱]

۱- ایران ، ارومیه ،دانشگاه صنعتی ارومیه، گروه مهندسی شیمی
۲- ایران ، ارومیه ،پژوهشکده زیست فناوری دانشگاه ارومیه

چکیده

شناسایی سریع، دقیق و ساده اوره از اهمیت بالا یی در علوم پزشکی، و شاخه های مختلف صنعتی برخوردار است. روش های مختلفی برای شناسایی اوره گزارش شده اند که یکی از پرکاربرد ترین و قابل اعتماد ترین این روش ها، روش های الکتروشیمیایی است. حسگر های الکتروشیمیایی مبتنی بر آنزیم، علی رغم دقت و سرعت بالا یی که دارند از معایبی چون پایداری کم، هزینه بالا و پیچیدگی کار و تثبیت آنزیم ها، رنج می برند، لذا برای غلبه بر این کاستی ها ساخت زیست حسگرهای غیر آنزیمی مورد توجه قرار گرفته است. در این پایان نامه ساخت زیست حسگرهای غیر آنزیمی بر پایه نانو کامپوزیت های کاتالیستی بر روی اکسید گرافن احیا شده در دستور کار قرار گرفته است. در ادامه، مشخصه های این نانو کامپوزیت های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. سپس اصلاح الکترود کار با روش الکتروپلیمریزاسیون این نانو کامپوزیت ها به همراه آنیلین، بر روی سطح الکترود چاپ سطحی انجام شد. نهایتا، حساسیت الکترود اصلاح شده نسبت به اوره مورد ارزیابی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *حسگر زیستی بدون آنزیم، اوره، گرافن اکسید، نانو ذرات دو فلزی، پلی آنیلین، الکتروپلیمریزاسیون*

مقدمه

سنجش میزان اوره در پزشکی، صنایع کشاورزی، غذایی و شیمیایی امری مهم تلقی می شود. استفاده از حسگرهای زیستی یکی از روش هایی است که برای کنترل میزان اوره بسیار مورد توجه قرار گرفته است [1]. این حسگرها عمدتا بر دو نوع آنزیمی و غیرآنزیمی طبقه بندی می شوند. سنسورهای غیر آنزیمی عمدتا برپایه نانو کاتالیست های فلزی استوار هستند[2]. الکترود های چاپ سطحی (Screen-Printed Elecrode) با چاپ جوهر های مختلف بر روی بسترهای مختلف نظیر پلاستیک، سرامیک و... ساخته می شوند و می توانند با بهینه سازی توسط مواد مختلف مثل نانو کاتالیست ها، آنزیم ها و انواع پلیمرها برای اهداف الکتروشیمیایی نظیر شناسایی آنیلیت های مختلف بکار گرفته شوند[3]. گرافن و گرافن اکسید در طی سال های اخیر توجه بسیاری از محقیق را به خود جلب کرده است، از جمله خواص منحصر بفرد آنها می توان به رسانایی بالا، سطح مساحت ایده آل و مقاومت فیزیکی و حرارتی مطلوب اشاره کرد که از این رو به یک بستر ایده آل برای ساخت نانوکامپوزیت های کاتالیستی تبدیل شده است[4,5]. حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه نانو کاتالیست های دو فلزی به دلیل اثرات هم افزایی (سینرژیک) و الکتریکی که دارند، اغلب حساسیت و انتخاب پذیری بیشتری نسبت به حسگرهای تک فلزی از خود بروز می دهند. فلزات واسطه در زمره بهترین

* نویسنده مسئول: f_kheiry59@yahoo.com

گزینه ها برای کاتالیست کردن واکنش های اکسایش – کاهش اتفاق افتاده در سطح الکترود ها هستند[6] .

در این مقاله، ساخت حسگرهای بدون آنزیم بر مبنای نانو کاتالیست های نیکل – منگنز بر پایه اکسید گرافن در دستور کار قرار گرفته است. در ادامه، این نانو ذرات به کمک الکترو پلیمریزاسیون آنیلین روی سطح الکترود های چاپ سطحی پایه کربن پیاده سازی و تثبیت می شوند و در قدم بعدی از این سنسور ها به منظور شناسایی اوره بهره خواهیم برد و نتایج حاصل از آزمایش های الکتروشیمیایی ارائه خواهد شد.

بخش تجربی

گرافیت، سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، نیکل (II) استات تتراهیدرات، از برند سیگما تهیه شدند. سولفوریک اسید، هیدروژن پراکسید، منگنز استات تتراهیدرات، و هیدرو کلریک اسید از برند مرک خریداری شدند. آنیلین و سدیم بورهیدرید نیز از برند شارلو تهیه شدند. تمامی مواد بکار رفته در آزمایش ها دارای درجه تحلیلی هستند.

از همزن مغناطیسی Labinco L-82 و IKA RCT B و ترازوهای Sartorius و Acculab برای ساخت محلول ها استفاده شد. سانتریفیوژ اروم تجهیز برای شست و شو تفکیک فاز جامد و مایع محصولات تولید شده بکار گرفته شد. همچنین، خشک کن پارسیان طب برای خشک کردن محصولات نهایی بکار رفت. در نهایت، از دستگاه Soniprep 150 برای سونیک کردن محلول ها و از دستگاه µAutolab type III ساخت شرکت Eco Chemie برای ساخت حسگر ها و انجام آزمایش های الکتروشیمیایی استفاده شد. به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی حسگر، از ساختار الکتروشیمیایی سه الکترودی استفاده شده است که در ساختار آن، الکترود ساخته شده به عنوان الکترود کار، الکترود شمارنده کربن و الکترود مرجع نقره بکار رفته است.

دستگاه Nexus 670 ساخت شرکت Thermo-Nicolet (دانشگاه ارومیه) برای شناسایی گروه های عاملی، دستگاه MIRA III ساخت شرکت TESCAN (موسسه تابان بیم گستر) برای شناسایی عناصر و ترکیب درصد و ریخت شناسی محصولات مورد استفاده قرار گرفتند.

سنتز گرافن اکسید با روش هامرز اصلاح شده انجام شد. به طور خلاصه ۱ گرم گرافیت و 0.5 گرم سدیم نیترات با هم مخلوط شده سپس ۲۳ میلی لیتر سولفوریک اسید تحت شرایط هم زدن پیوسته به مخلوط اضافه می شود. بعد از ۱ ساعت، ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات بتدریج به محلول فوق اضافه می شود درحالیکه دما باید زیر ۲۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شود تا از گرمایش مازاد و انفجار جلوگیری شود. مخلوط در ۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت همزده شده و محلول حاصل با افزودن ۵۰۰ میلی لیتر آب، تحت شرایط همزدن شدید، رقیق می شود. به منظور اطمینان از تکمیل واکنش با پتاسیم پرمنگنات، سوسپانسیون با محلول ۳۰٪ هیدروژن پراکسید (۵ میلی لیتر) فرآوری می شود. مخلوط حاصل به ترتیب با استون و آب شسته شده، بعد فیلتر و خشک می شود و نهایتا ورقه های گرافن اکسید حاصل می شود[7].

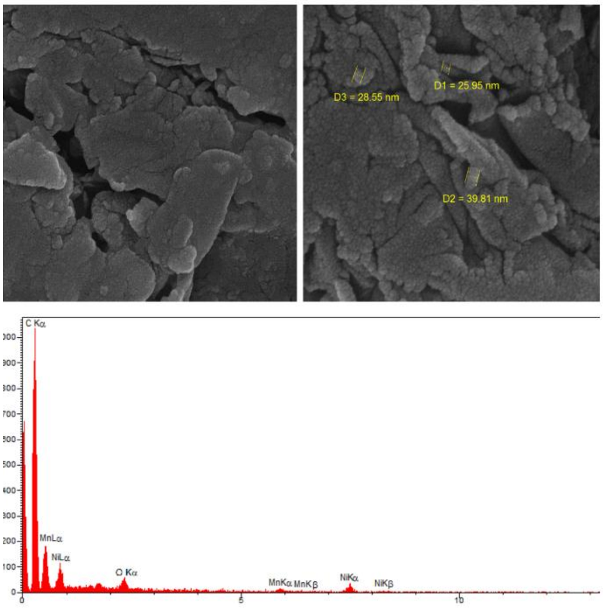
در قدم بعدی نانوذرات دوفلزی نیکل-منگنز بر پایه گرافن اکسید کاهیده، با روش احیای شیمیایی تهیه می شوند. در این مرحله برای اینکه ورقه های گرافن اکسید به خوبی تفکیک و آماده استفاده شوند اولتراسونیک می شوند. سپس، پودر گرافن اکسید سونیک شده درون آون قرار می گیرد تا خشک شود. سپس، 0.5 گرم از پودر گرافن اکسید در ۱۰ میلی لیتر آب حل می شود و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت همزده می شود. در گام بعدی محلول پیش ماده ها آماده می شود. بدین منظور 0.1 گرم نیکل(II) استات تترا هیدرات در ۵ میلی لیتر آب مقطر حل می شود و توسط همزن مظناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده می شود و بعد از انحلال کامل پیش ماده در آب، این محلول فورا به محلول آبی گرافن اکسید اضافه می شود. مشابه این مرحله برای پیش ساز منگنز نیز اتفاق می افتد. 0.02 گرم منگنز استات تتراهیدرات در ۵ میلی لیتر آب مقطر حل می شود و بخوبی همزده می شود و متعاقبا به محلول آبی گرافن

اکسید و پیش ماده نیکل اضافه می شود. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت همزده می شود. در ادامه، محلول ۵ میلی لیتری سدیم بوروهیدرید با غلظت ۲۵ میلی مولار تهیه شده و به ظرف واکنش، به صورت قطره قطره، اضافه می شود و محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد هم زده می شود. طی این فرآیند، نانوذرات کاتالیستی و نانوذرات گرافن اکسید کاهیده می شوند. پس از آن، محلول به صورت مکرر با آب مقطر شسته شده درون آون در دمای ۶۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت خشک می شود. سپس در هاون آسیاب شده و برای مصارف بعدی نگه داری می شود. محصول نهایی نانوذرات کاتالیستی دو فلزی نیکل-منگنز بر پایه گرافن اکسید کاهیده نامیده می شود که به اختصار Ni-Mn/rGO نشان داده می شود[8].

در گام آخر، زیست حسگرهای غیر آنزیمی اوره، با الکتروپلیمیریزاسیون آنیلین و نانوکامپوزیت کاتالیستی روی سطح الکترودهای چاپ سطحی ساخته می شوند. الکتروپلیمریزاسیون آنیلین در محیط های با اسیدیته بالا صورت می گیرد. الکتروپلیمیزاسیون آنیلین به همراه نانو کامپوزیت های کاتالیستی ساخته شده در مرحله قبل به روش زیر انجام شد. ابتدا مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت ساخته شده (1 mg/ml) با ترازو وزن شده در ۱۰ میلی لیتر آب ریخته می شود. سپس 0/46 میلی لیتر هیدروکلریک اسید و 0/048 میلی لیتر آنیلین به آن اضافه می شود. مخلوط حاصل، در دمای اتاق و به مدت ۱۵ دقیقه، اولتراسونیک می شود تا توزیع ذرات در مخلوط تقریبا یکدست گردد. در ادامه، حسگر با گیره، درون بشر قرار گرفته و توسط آداپتور، به دستگاه µAutolab متصل می شود. در آخر، الکترود با روش ولتامتری چرخه ای، در بازه 0/7- تا 1/2 ولت، در اسکن ریت 0/1 V/s به تعداد ۳۰ چرخه الکتروپلیمریزه می شود. حسگر حاصل چند بار با آب مقطر شسته شده و در دمای اتاق، به مدت ۲۴ ساعت خشک می شود[9,10].

نتایج و بحث

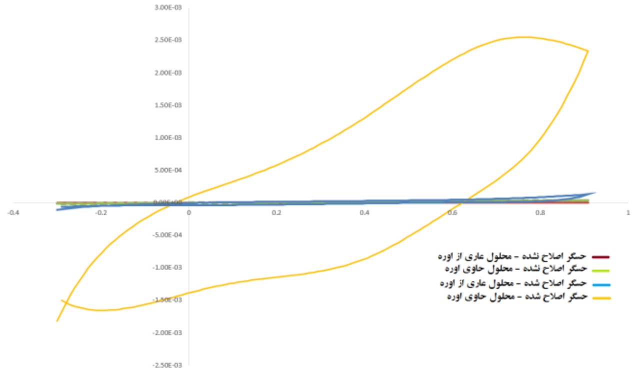
نتایج ریخت شناسی و ساختاری نانو کامپوزیت سنتز شده با استفاده از آزمون های طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) ارزیابی شد. شکل ۱ نتایج این آزمون ها برای نمونه نانوکامپوزیت Ni-Mn/rGO را نشان می دهند. همان طور که در این شکل مشخص است، به واسطه اولتراسونیک کردن گرافن اکسید، تفکیک لایه ها بخوبی انجام شده است و لایه های گرافن اکسید بخوبی آماده میزبانی ذرات نانو کاتالیستی شده است. با توجه به این نتایج به خوبی مشخص است که ذرات کاتالیستی دو فلزی روی سطح گرافن به صورت یکنواخت پیاده شده اند و پوشش سطحی به خوبی انجام شده است. به ویژه در قسمت های لبه ورقه های گرافن اکسید پوشش بسیار خوبی مشاهده می شود.



شکل ۱- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس برای نمونه Ni-Mn/rGO

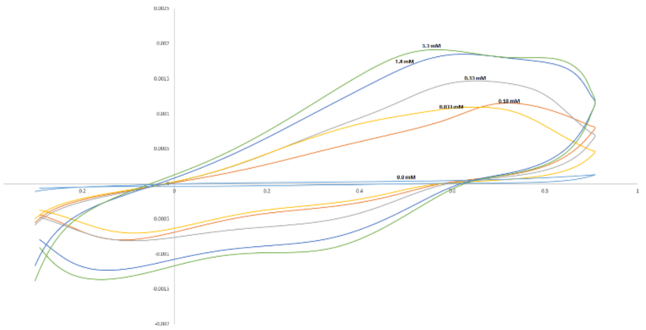
شکل ۲ نمودار های ولتامتری شامل الکترود اصلاح نشده و الکترود اصلاح شده با Ni-Mn/rGO در محلول بافر عاری از اوره و حاوی 0/33 mM اوره را نشان می دهد. این شکل به خوبی نشان می دهد که حسگرهای اصلاح نشده هیچ فعالیتی از خود نشان نمی دهند. حسگر اصلاح شده در محیط عاری از

اوره فعالیت خاصی نشان نداد اما در محلول حاوی اوره حساسیت بسیار خوبی نشان داده است.



شکل ۲- نمودار های ولتامتری حسگر Ni-Mn/rGO شامل الکترود اصلاح نشده و الکترود اصلاح شده با Ni-Mn/rGO در محلول بافر عاری از اوره و حاوی 0/33 mM اوره

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی حسگر ساخته شده در غلظت های مختلف، ولتاموگرام های چرخه ای این حسگر در غلظت های مختلف اوره مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ ولتامتری چرخه ای مربوط به حسگر اصلاح شده با نانوکامپوزیت Ni-Mn/rGO در غلظت های 0/0 ، 0/033 ، 0/18 ، 0/33 ، 1/8 و 3/3 میلی مولار را نشان می دهند.



شکل ۳- ولتامتری چرخه ای حسگر Ni-Mn/rGO در محلول بافری در غلظت های 0/0 ، 0/033 ، 0/18 ، 0/33 ، 1/8 و 3/3 میلی مولار

با توجه به این شکل، نتیجه حاصل می شود که با افزودن اوره به محلول بافر خالی، جهشی در پاسخ حسگر مشاهده می شود که ناشی از اکسایش اوره روی سطح حسگر است و حساسیت حسگرهای اصلاح شده نسبت به اوره را گواهی می دهد. افزون بر این، با افزایش غلظت، پیک منحنی نیز افزایش پیدا می کند که نشان دهنده افزایش شدت اکسایش اوره روی سطح حسگر، به واسطه افزایش نفوذ اوره به سطح حسگر، است. اما با افزایش غلظت به سمت غلظت های بالا شاهد آن هستیم که فاصله پیک ها کمتر شده و نمودارها به هم نزدیک تر شده اند که این امر بیانگر این است که در غلظت های بالای اوره، با شروع واکنش اکسایش-کاهش، سطح حسگر اشباع شده و به مرور زمان کارایی حسگر کم خواهد شد. لذا می توان نتیجه گرفت که این حسگر در غلظت های پایین کارایی بهتری از خود نشان می دهند.

نتیجه‌گیری

در این مقاله ساخت زیست حسگرهای غیر آنزیمی برای شناسایی اوره مورد بحث و بررسی قرار گرفت. ساخت حسگرها بدین شکل بود که در ابتدا نانوکامپوزیت کاتالیستی نیکل-منگنز بر پایه گرافن اکسید کاهیده سنتز شده سپس نانوکامپوزیت سنتز شده، با بهره گیری از روش الکتروپلیمریزاسیون آنیلین، روی سطح الکترود های چاپ سطحی پیاده سازی و تثبیت شدند. حسگرهای اصلاح شده نسبت به شناسایی اوره حساسیت فوق العاده ای نشان دادند که بهبود عملکرد الکتروشیمیایی با اصلاح سطح حسگر توسط نانوذرات کاتالیستی دو فلزی در حضور پلی آنیلین را گواهی می دهد. همچنین، حسگر نسبت به غلظت های کم اوره حساسیت فوق العاده ای نشان می دهدکه مجموع این عوامل می تواند حسگر ساخته شده در این پژوهش را به عنوان گزینه ای مناسب برای شناسایی غیرآنزیمی اوره معرفی کند.

تقدیر و تشکر

از مجموعه ریاست و کارکنان پژوهشکده زیست فناوری دانشگاه ارومیه، که ما را در انجام این پژوهش یاری رساندند، کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[**1**] Thao Quynh Ngan Tran; Gautam Das; Hyon Hee Yoon, Nickel-metal organic framework/MWCNT composite electrode for non-enzymatic urea detection, *Sensors and Actuators B.* **2017**, 243: 78 - 83

[**2**] Roberta C. Bianchi; Emerson Rodrigo da Silva; Luiz H. Dall'Antonia; Fabio Furlan Ferreira; Wendel Andrade Alves, A Nonenzymatic Biosensor Based on Gold Electrodes Modified with Peptide Self-Assemblies for Detecting Ammonia and Urea Oxidation, *Langmuir* 2014, 30, 11464−11473

[**3**] Christopher W. Foster; Rashid O. Kadara; Craig E. Banks, Screen-Printing Electrochemical Architectures, *Springer.* **2016**, 1 - 32

[**4**] Serhii Shafraniuk, GRAPHENE: Fundamentals, Devices, and Applications, *CRC Press.* **2015**

[**5**] Madhuri Sharon; Maheshwar Sharon, Graphene An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications, *Scrivener Publishing.* **2015**, 1 - 37

[**6**] Ya-Wen Zhang, Bimetallic Nanostructures, *John Wiley & Sons Ltd.* **2018**, 3 - 51

[**7**] Leila Shahriary; Anjali A. Athawale, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering.* **2014**, 58 - 63

[**8**] Haleh Naeim; Farshad Kheiri; Mohammad Sirousazar; Arash Afghan, Ionic liquid/reduced graphene oxide/nickel-palladium nanoparticle hybrid synthesized for non-enzymatic electrochemical glucose sensing, *Electrochimica Acta.* **2018**, 282: *137 - 146*

[**9**] Meysam Karimi; Mohammad Rabiee; Mojgan Abdolrahim; Mohammadreza Tahriri; Daryoosh Vashayee; Lobat Tayebi, High Sensitivity Electrochemical Multisensors based on Graphene-PANI Nanocomposite for Simultaneous Detection of Glucose and Urea, *J. New Mat. Electrochem. Systems.* **2016**, 19

[**10**] Feiran Jiang; Wenyao Lia; Rujia Zou; Qian Liu; Kaibing Xu; Lei An; Junqing Hu, MoO_3/PANI coaxial heterostructure nanobelts by in situ polymerization for high performance supercapacitors, *Nano Energy.* **2014**, 7: 72–79

Fabrication of Non-enzymatic Biosensor for Detection of Urea Based on Nickel – Manganese Bimetallic Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide with Electropolymerization of Aniline on Screen-Printed Electrode

Saeid Maleki Nia[a,b] , Farshad Kheiri[*a] , Mohammad Sirous Azar[a] , Elham Jannat Doust[a]

[a] *Department of chemical engineering, Urmia University of Technology,Urmia,Iran*

[b] *Institue of Biotechnology, Urmia University,Urmia,Iran*

Abstract:

The fast, accurate, and simple detection of urea is of great importance in medical sciences and various industrial branches. Various techniques for urea detection have been reported that one of the most widely used and most reliable approaches is electrochemical methods. Despite their high accuracy and speed, enzyme-based electrochemical sensors suffer from disadvantages such as low stability, high cost and complexity of work and stabilization of enzymes, therefore, to overcome these shortcomings, the construction of non-enzymatic biosensors has been considered. In this thesis, the construction of non-enzymatic biosensors based on catalytic nanocomposites on the reduced graphene oxide is on the agenda. Next, the properties of these nanocomposites made were investigated. Then, modification of working electrode with electropolymerization method of these nanocomposites along with aniline was conducted on the printed electrode surface. Finally, the sensitivity of the modified electrode to urea was evaluated.

Keywords: Non-Enzymatic Biosensor, Urea, Graphene Oxide, Bimetallic Nanoparticles, Polyaniline, Electropolymerization

Corresponding author : f_kheiry59@yahoo.com .

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

تهیه و استفاده از نیمه شبکه‌ی پلیمری در هم تنیده‌ی پلی آکریلیک اسید–پلی وینیل الکل پر شده با پوست گردو به عنوان جاذب برای حذف سرب از آب

احسان نوزاد*، کوثر رسول پور، احمد پورستار

ارومیه، دانشگاه ارومیه ، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی

چکیده

در این مطالعه جاذب‌هایی با ساختار نیمه شبکه‌ی پلیمری در هم تنیده‌ی (semi-IPN) پلی آکریلیک اسید - پلی وینیل الکل پر شده با پوست گردو به عنوان افزودنی ارزان قیمت و زیست دوست برای حذف فلز آلا ینده‌ی سرب از محیط آبی تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت. جهت شناسایی ساختار شیمیایی، بررسی پایداری حراراتی و مورفولوژی جاذب‌های تهیه شده به ترتیب از تکنیک‌های طیف سنجی مادن قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آنالیز گرماوزن سنجی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) استفاده شد. جهت بررسی قابلیت جاذب‌ها در جذب و نگه‌داری آب تست Swelling برای جاذب‌ها انجام شد. نمونه‌های دارای پوست گردو جذب و نگهداری آب بالاتری از خود نشان دادند.کارایی جاذب‌ها در حذف فلز آلا ینده‌ی سرب از محیط آبی با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS) مورد بررسی قرار گرفت. جاذب دارای ۷٪ جرمی پوست گردو با حدود کارایی ۸۰٪ حذف، بهترین عملکرد را نشان داد.

واژه های کلیدی : *جاذب، حذف آلا ینده، پوست گردو، سرب*

مقدمه

آلایندگی آب‌های آشامیدنی با فلزات سنگین یکی از معضلات زیست محیطی مهم است. سمیت بالای فلزات سنگین، عدم تجزیه پذیری به صورت طبیعی، تجمع در بافت‌های موجودات زنده و زنجیره‌ی غذایی و ورود به بدن انسان و نتیجتا ایجاد بیماری‌های متعدد از جمله سرطان از علل این امر می‌باشد [۱].

فلزات سنگین از فرآیندهای مختلف صنعتی در محیط و به خصوص در محیط‌های آبی آزادشده و باعث ایجاد مشکلات متعددی می‌شوند. از این رو، حذف فلزات سنگین از محیط بسیار ضروری است. در این میان، سرب یکی از خطرناک‌ترین و سمی ترین فلزات سنگین از صنایعی مانند تولید باتری، آبکاری فلزات، معدن، صنعت چاپ، صنایع فولاد و غیره در محیط آزاد می‌شود. سرب در پایین‌ترین غلظت‌ها نیز باعث ایجاد اثرات مخرّب شدید بر مغز و سیستم خونی می‌شود [۲].

روش‌های مختلفی همانند ترسیب شیمیایی، فیلتراسیون با غشاء (اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و غیره)، احیاء الکترولیتی، استخراج حلال، تبادل یون و جذب برای حذف فلزات سنگین وجود دارد. از بین روش‌های مذکور، روش جذب به دلیل

* نویسنده مسئول: st_e.nozad@urmia.ac.ir

مزایای فنّی و هزینه‌های پایین‌تر از روش‌های معمول در این زمینه می‌باشد [۳].

مواد بسیاری به عنوان جاذب فلزات سنگین و آلاینده‌ها در آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند که نانوذرات فلزی، نانورس‌ها، کربن فعال، نانوالیاف کربن، نانولوله‌های کربنی، جاذب‌ها پلیمری و غیره از این دسته‌اند. در این بین، استفاده از جاذب‌های پلیمری به دلیل هزینه‌های کمتر و سمیت کمتر بیشتر مورد استفاده و توجه قرار گرفته‌اند. هیدروژل‌ها، از جدیدترین جاذب‌های استفاده شده در جذب آلاینده‌ها هستند که ویژگی-های منحصر به فرد آن‌ها، پایداری مکانیکی مناسب، استفاده‌ی آسان و قابلیت مصرف مجدد آنها دلیل بر این امر است. هیدروژل‌ها، شبکه‌های متخلخل سه‌بعدی آبدوستی هستند که توسط اتصالات عرضی فیزیکی یا شیمیایی تشکیل شده‌اند و می‌توانند چند برابر وزن خود آب در ساختار خود ذخیره کنند. هیدروژل‌ها در زمینه‌های مختلفی مانند : کشاورزی، پزشکی، دارورسانی، بیوسنسورها و بسیاری از زمینه‌های دیگر از جمله تصفیه‌ی آب کاربرد دارند [۴].

عوامل متعددی بر عملکرد هیدروژل به عنوان جاذب بستگی دارد که می‌توان به، نوع آلاینده، غلظت آلاینده در محیط، زمان تماس، دما، pH اشاره کرد که این عوامل در جهت بررسی عملکرد بهینه‌ی یک جاذب می‌بایست مورد بررسی قرار بگیرند. معمولاً هیدروژل‌هایی که در زمینه‌ی حذف آلاینده مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید، آمید، هیدروکسیل، آمین و سولفونیک اسید هستند [۵].

با این وجود، تلاش‌های بسیاری برای افزایش کارایی هیدروژل‌ها انجام شده است که یکی از نتایج این تلاش‌ها سنتز شبکه‌های پلیمری درهم‌تنیده (IPN) است که از درهم تنیده شدن دو نوع پلیمر توسط ایجاد اتصالات عرضی حاصل می‌شود که روش‌های متفاوتی برای سنتز آن‌ها وجود دارد. در برخی از این ترکیب‌ها، صرفاً یکی از پلیمرها شبکه‌ای می‌شود که نیمه شبکه‌های پلیمری درهم‌تنیده (semi-IPN) حاصل می‌شود و اگر هر دو پلیمر شبکه‌ای بشوند، شبکه‌های پلیمری درهم‌تنیده‌ی کامل (full-IPN) ایجاد خواهد شد. در نتیجه، هیدروژل حاصل شده دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی هر دو نوع پلیمر خواهد شد که بیش از پیش می‌تواند باعث بهبود خواص هیدروژل شود. پایداری فیزیکی بهتر و وجود گروه‌های عاملی مختلف باعث افزایش حذف آلاینده از محیط توسط IPN خواهد شد [۶].

با این حال، با اضافه کردن مواد افزودنی و پر کننده‌های متفاوت در ساختار IPN می‌توان کامپوزیت‌هایی به دست آورد که دارای عملکردی بهتر در حذف آلاینده مورد نظر داشته باشند. کامپوزیت‌ها، موادی هستند که از دو یا چند ماده‌ی متفاوت ساخته شده‌اند و دارای خصوصیات متفاوت هستند. تاکنون برخی از پرکننده‌های معدنی مانند: تورمالین، کائولین، رکتوریت و برخی از پرکننده‌های طبیعی مانند مخمر در IPN ها مورداستفاده قرار گرفته‌اند. واردشدن پرکننده‌های طبیعی به دلیل وجود برخی گروه‌های عاملی باعث بوجود آمدن برهم‌کنش‌های بین سطحی نیرومند با پلیمر شده و بیش از پیش باعث بهبود خواص کامپوزیت خواهند شد. با این اوصاف، می‌توان از پرکننده‌های طبیعی و وافر دیگر مانند : پوست فندق، پسته، گردو و غیره نیز به عنوان پرکننده استفاده و تاثیر آن بر خواص جاذب را مطالعه کرد. پوست گردو به عنوان یکی از پسماندهای طبیعی بوده که در ایران به عنوان چهارمین تولیدکننده‌ی گردو، به وفور یافت شده و به عنوان پرکننده‌ی ارزان می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد [۷].

در این مقاله، از نیمه شبکه‌ی پلیمری پلی آکریلیک اسید – پلی وینیل الکل پرشده با پوست گردو با درصدهای وزنی مختلف برای حذف فلز سنگین سرب استفاده شده است. در این مطالعه تست Swelling برای جاذب‌های تهیه شده در مدت زمان مشخص انجام شد. از تست FTIR، FESEM و TGA برای مطالعه‌ی ساختار شیمیایی، مورفولوژی هیدروژل سنتزشده و پایداری حرارتی جاذب‌های تهیه شده استفاده شد. عملکرد جاذب‌ها در حذف فلز سنگین با استفاده از روش جذب اتمی

(AAS) مورد بررسی قرار گرفت. جاذب‌های اصلاح شده کارایی بالایی در حذف سرب نشان دادند.

بخش تجربی

مواد

آکریلیک اسید، پلی وینیل الکل، N,N- متیلن بیس آکریل آمید، آمونیوم پرسولفات از شرکت مرک خریداری شدند. پوست گردو نیز با استفاده از آسیاب به صورت پودر در آمد.

سنتز جاذب‌ها

برای تهیه جاذب‌ها، ۲۰۰ میلی گرم پلی وینیل الکل در آب در دمای ۶۰ درجه سیلیسیوس حل شده و پوست گردو با درصد وزنی ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی به نسبت پلی آکریلیک اسید تحت هم زدن اولتراسونیک به محلول اضافه شد و ذرات پوست گردو به صورت کامل در محلول حاصل پراکنده شد. در ادامه ۱ گرم از پلی آکریلیک اسید در آب حل شد و ۵۰ میلی گرم متیلن بیس آکریل آمید به آن اضافه شد. در بشری دیگر ۱۰ میلی گرم آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر در آب حل شد و نهایتاً هر سه محلول آماده شده با یکدیگر مخلوط شده و واکنش تحت رفلاکس در دمای ۷۰ درجه سیلیسیوس انجام شد. واکنش پس از حدود ۲۴ ساعت کامل شد و محصول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه در داخل آون خشک شد. سپس جاذب حاصل شده توسط آسیاب خردشده و به صورت پودری به صورت آماده به استفاده در آمد.

آنالیز FTIR، FESEM و TGA

برای بررسی ساختار شیمیایی جاذب‌های تهیه شده آنالیز FTIR مورداستفاده قرار گرفت. علاوه بر آن برای بررسی مورفولوژی و شکل هیدروژل‌های تهیه شده آنالیز FESEM مورد استفاده قرار گرفت. پایداری حرارتی جاذب‌های تهیه شده با استفاده از آنالیز TGA مطالعه شد.

تست Swelling

برای انجام این آنالیز، مقدار مشخصی از جاذب خشک در مدت ۲۴ ساعت در آب غوطه ور شد و سپس با حذف آب تجمع یافته در سطح جاذب با استفاده از کاغذ صافی، وزن جاذب با استفاده از ترازو به صورت دقیق اندازه‌گیری شد و با استفاده از فرمول زیر درصد تورم برای جاذب‌ها محاسبه شد. (رابطه ۱)

$$DS = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \qquad \text{رابطه ۱}$$

بررسی عملکرد جاذب در حذف سرب

کارایی جاذب‌ها در حذف فلز سنگین با استفاده از روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق تاثیر درصد پوست گردوی افزوده شده به جاذب مورد بررسی قرار گرفت. بدین صورت که حجم مشخصی از محلول آلاینده با غلظت معینی از فلز سرب تهیه شد و مقدار مشخصی از جاذب در داخل محلول‌های آلوده در مدت ۱ ساعت قرار گرفت و آلاینده‌ی باقیمانده با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی به دست آمده و کارایی جاذب در حذف آلاینده توسط رابطه‌ی ۲ محاسبه شد. که C_0 و C_t به ترتیب مربوط به غلظت اولیه و غلظت نهایی آلاینده در زمان مشخص می‌باشد.

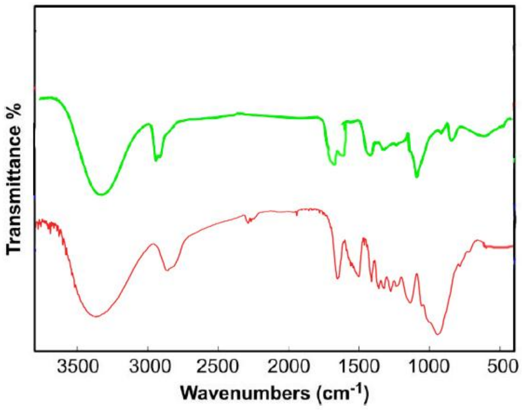
$$Efficiency(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad \text{رابطه ۲}$$

نتایج و بحث

بررسی ساختار شیمیایی با FTIR

طیف IR نمونه‌های جاذب دارای ۷٪ پوست گردو و پوست گردو به تنهایی برای مقایسه‌ی تغییرات حاصل از افزوده شدن افزودنی به جاذب‌ها گرفته شد. طیف‌های IR مربوطه در شکل (۱) نشان داده شده است. در طیف مربوط به پوست گردو (قرمز)، پیک موجود در ۳۴۲۲ cm^{-1} مربوط به کشش پیوند OH، پیک ۲۹۲۳ cm^{-1} مربوط به کشش پیوند C-H، پیک موجود در ۱۷۳۹ cm^{-1} مربوط به کشش C=O و پیک موجود

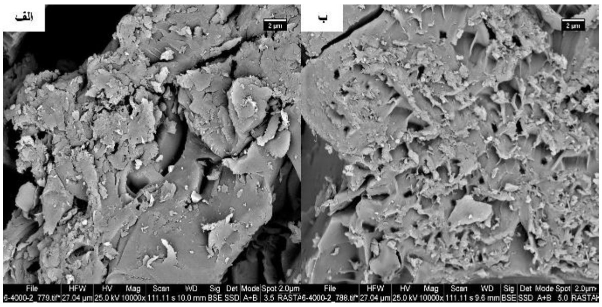
در ۱۶۳۱ cm^{-1} مربوط به خمش N-H می-باشد. با اضافه کردن پوست گردو به جاذب پیک مربوط به خمش N-H در ساختار هیدروژل باقیمانده که نشان از بارگذاری موفق پوست گردو در داخل جاذب است. افزایش شدت پیک کربوط به C=O مربوط به بیشترشدن تعداد گروه‌های کربوکسیلیک می‌باشد. کاهش شدت پیک‌های حاصل در جاذب به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی فراوان در ساختار جاذب به دلیل اضافه شدن پوست گردو می‌باشد.



شکل ۱- طیف‌های IR مربوط به پوست گردو (قرمز) و جاذب دارای ۷٪ وزنی پوست گردو (سبز)

بررسی مورفولوژی جاذب‌ها با FESEM

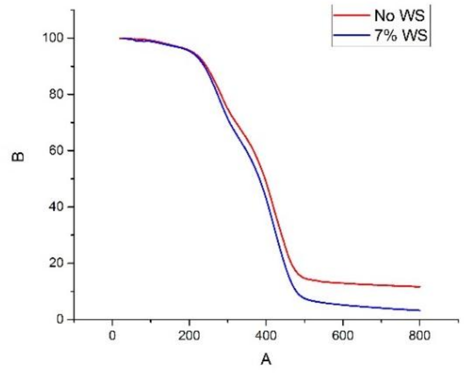
مورفولوژی و شکل جاذب‌های سنتزشده با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج این آنالیز در شکل (۲) نشان داده شده است. در این بررسی نمونه‌ی بدون افزودنی و نمونه‌ی دارای ۷٪ جرمی پوست گردو مورد بررسی قرار گرفتند. همانطور که می‌توان از تصویر مربوط به نمونه‌ی دارای ۷٪ جرمی پوست گردو مشاهده کرد افزودن پوست گرد باعث افزایش ناهمواری‌ها در ساختار نیمه شبکه‌ی پلیمری درهم تنیده شده و باعث خشن‌تر شدن ساختار شده که نشان از وجود افزودنی در ساختار جاذب می‌باشد.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی الف) جاذب بدون پوست گردو ب) جاذب دارای ۷٪ جرمی پوست گردو

بررسی پایداری حرارتی جاذب‌ها با استفاده از TGA

برای بررسی پایداری حرارتی جاذب‌های تهیه شده از TGA استفاده شد. همانطور که در شکل ۳ می‌توان دید طیف مربوط به نمونه‌ی بدون پوست گردو (قرمز) و دارای ۷٪ جرمی پوست گردو (آبی) رویه‌ی تخریب تقریبا یکسانی داشته که نشان می-دهد افزوده شدن پوست گردو باعث کاهش پایداری حرارتی نشده و می‌تواند به عنوان یک جاذب پایدار مورد استفاده قرار بگیرد. کاهش وزن در مرحله اول و در دمای حدود ۱۰۰ درجه سیلیسیوس مربوط به از دست رفتن آب موجود در ساختار جاذب می‌باشد. کاهش وزن ایجاد شده در مراحل بعدی تجزیه-ی گروه های هیدروکسیل و تنه‌ی اصی پلیمر در دو مرحله از حدود دمای ۲۰۰ الی ۵۲۰ درجه سیلیسیوس می‌باشد.



شکل ۳- طیف‌های TGA رسم شده برای نمونه بدون پوست گردو و نمونه‌ی دارای پوست گردو

تست Swelling

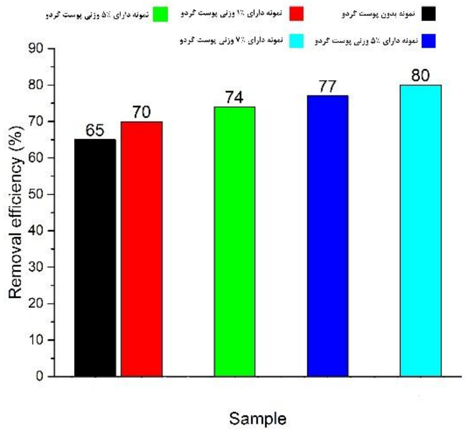
برای اندازه‌گیری توانایی جاذب در جذب آب و نگهداری آب در خود تست Swelling در مدت زمان ۲۴ ساعت انجام گرفت. نتایج حاصل از این تست در جدول ۱ نشان داده شده است. بر اساس داده‌های به دست آمده با افزایش پوست گردو میزان Swelling نیز افزایش یافته است.

جدول ۱- درصد تورم جاذب‌ها در مدت ۲۴ ساعت

نمونه	درصد تورم
نمونه بدون پوست گردو	۹۸
۱٪ وزنی پوست گردو	۱۰۲
۳٪ وزنی پوست گردو	۱۰۷
۵٪ وزنی پوست گردو	۱۲۳
۷٪ وزنی پوست گردو	۱۲۷

عملکرد جاذب‌ها در حذف سرب از محیط آبی

در راستای آزمایش عملکرد جاذب در حذف سرب از محیط آبی، تاثیر مقدار پوست گردوی افزوده شده به جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. کارایی جاذب‌های با استفاده از رابطه-ی ۲ محاسبه شد و نتایج در نمودار شکل ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش پوست گردو میزان جذب فلز آلاینده نیز افزایش یافته است.



شکل ٤- نمودارهای مربوط به کارایی جاذب در حذف فلز سنگین

نتیجه‌گیری

در این مطالعه جاذب‌های نیمه شبکه‌ی پلیمری در هم تنیده-ی پلی آکریلیک اسید – پلی وینیل الکل سنتز شدند و پوست گردو به عنوان افزودنی طبیعی جهت افزایش کارآیی جاذب‌ها اضافه شد. سنتز موفق جاذب‌ها، پایداری حرارتی و مورفولوژی آنها به ترتیب توسط تکنیک‌های FTIR، TGA و FESEM مورد مطالعه قرار گرفت. تست Swelling برای جاذب‌ها انجام شد و نمونه‌های دارای پوست گردو تورم بالاتری نشان دادند. کارایی جاذب‌ها با تکنیک AAS بررسی شد و نمونه دارای ۷٪ جرمی پوست گردو در شرایط مشخص با حدود کارایی ۸۰٪ بهترین عملکرد را از خود نشان داد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایتهای مالی دانشگاه ارومیه صمیمانه تشکر می نمایند.

منابع

[1] Mohammadzadeh Pakdel, P.; Peighambardoust, S.J., A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment, *J. Environ. Manage*. **2018,** 217: 123–143.

[2] Liu, P.; Jiang, L.; Zhu, L.; Guo, J.; Wang, A., Synthesis of covalently crosslinked attapulgite/poly(acrylic acid-co-acrylamide) nanocomposite hydrogels and their evaluation as adsorbent for heavy metal ions, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 23: 188–193.

[3] Khan, M.; Lo, I.M.C., Removal of ionizable aromatic pollutants from contaminated water using nano γ-Fe_2O_3 based magnetic cationic hydrogel: Sorptive performance, magnetic separation and reusability, *J. Hazard. Mater.* **2017**, 322: 195–204.

[4] Su, E.; Okay, O., Polyampholyte hydrogels formed via electrostatic and hydrophobic interactions, *Eur. Polym. J.* **2017**, 88: 191–204.

[5] Zheng, Y.; Wang, A., Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN poly(acrylic acid)/tourmaline composite optimized with response surface methodology, *Chem. Eng. J.* **2010**, 162: 186–193.

[6] Zhu, Q.; Li, Z., Hydrogel-supported nanosized hydrous manganese dioxide: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} and Ni^{2+} removal from water, *Chem. Eng. J.* **2015**, 281: 69–80.

[7] Wang, X.; Hou, H.; Li, Y.; Wang, Y.; Hao, C.; Ge, C., A novel semi-IPN hydrogel: Preparation, swelling properties and adsorption studies of Co (II), *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 41: 82–90.

Preparation and investigation of poly acrylic acid - poly vinyl alcohol semi-IPN filled with walnut shell as adsorbent for lead removal from water

Ehsan Nozad*, Kosar Rasoolpour, Ahmad Poursattar

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

Abstract*:*

In this research, adsorbents with the structure of poly acrylic acid- poly vinyl alcohol semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) filled with walnut shell (WS) as a cheap and environmental friendly filler was prepared and used for lead (Pb) pollution removal from water. In order to investigate the chemical structure, thermal stability and the morphology of the adsorbents, fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used. To investigate the swelling ability of adsorbents, swelling test was carried out and the samples containing WS exhibited high swelling in compare to sample containing no WS. Lead removal efficiency of the adsorbents was investigated using atomic absorbance spectroscopy (AAS) and the sample containing 7%wt of WS showed about 80% of removal efficiency as the highest among tested samples.

Keywords; Adsorbent; Pollutant removal; Walnut shell; Lead

*Corresponding author: st_e.nozad@urmia.ac.ir

تهیه‌ی کامپوزیت TiO_2/CNT به روش سل–ژل/دیپ کوتینگ به عنوان پوشش خودتمیز شونده سطح پنل‌های خورشیدی

اعظم سیفی[1,*]، علیقلی نیایی[2]، داریوش سالاری[3]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده

با توجه به رشد روزافزون استفاده از پنل‌های خورشیدی جهت تامین انرژی الکتریکی برای مصارف مختلف، نگهداری از این سیستم‌ها و گرفتن حداکثر کارایی از آنها امری ضروری است. از جمله شرایط نگهداری آنها تمیز نگهداشتن سطح خارجی این پنل‌ها در محل‌های نصب‌شان، که معمولا فضای باز است، جهت حفظ عبور کامل نور و رسیدن آن به لایه‌های داخلی می‌باشد. برای این منظور در این بررسی پوششی خودتمیز شونده و در عین حال شفاف به روش سل-ژل/دیپ کوتینگ تهیه شد. کامپوزیت TiO_2/CNT حاصل توسط آنالیز XRD بررسی شده و سنتز موفقیت‌آمیز آن تایید شد. جهت بررسی کارآیی کامپوزیت سنتز شده متیلن بلو به عنوان یک نمونه‌ی آلاینده بکار رفت که میزان حذف بالای ۷۵٪ توسط پوشش فتوکاتالیستی حاکی از کارآیی بالای آن است. از طرفی پوشش مورد استفاده بر روی سطح پنل‌ها باید شفاف باشد که مانع عبور نور به داخل سلول نشود. فیلم TiO_2/CNT پوشش داده شده بر روی سطح شفاف بوده، کاهشی در کارآیی سلول خورشیدی ایجاد نمی‌کند.

واژه های کلیدی: *پوشش خودتمیز شونده، کربن نانوتیوب، سل-ژل، دیپ کوتینگ، سورفکتانت.*

مقدمه

امروزه استفاده از سیستم‌های فتوولتائیک بطرز فزاینده‌ای افزایش پیدا کرده است. این سیستم‌ها می‌توانند در جاهای مختلفی از جمله بر روی سقف، در بیابان و یا در کل در مناطق سرباز نصب شوند که انواع ذرات از جمله گرد و غبار می‌توانند بر روی آن‌ها رسوب کنند. این ذرات بمرور زمان رسیدن نور ورودی به لایه‌های داخلی سلول‌های خورشیدی که مسئول تبدیل انرژی هستند را محدود می‌کنند. این امر منجر به کاهش کارایی پنل‌های خورشیدی می‌شود. برای حل این مشکل استفاده از پوشش‌های خودتمیز شونده پیشنهاد می‌شود. این پوشش‌ها می‌توانند آبدوست یا آبگریز باشند. هر دو دسته از این پوشش‌ها می‌توانند با ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی سطح پنل‌های خورشیدی را از شست و شو بی‌نیاز کنند [۱].

به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد و بویژه خاصیت فتوکاتالیستی آن، TiO_2 یکی از مواد نیمه رسانایی است که در زمینه های حفاظت از محیط زیست و منابع انرژی تجدیدپذیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در چهار دهه‌ی اخیر، تلاش زیادی در زمینه‌ی بهبود فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 و کاربردهای عملی بالقوه‌ی آن صورت گرفته است. عموما، برای ایجاد فعالیت فتوکاتالیستی بالا، لازم

نویسنده مسئول: a.seyfi@tabrizu.ac.ir

است TiO_2 تهیه شده علاوه بر مساحت سطح ویژه‌ی بالا، تخلخل و بلورینگی بالا، توانایی استثنایی نیز در جدایش بیشتر و موثرتر بار، یعنی جلوگیری از بازترکیب الکترون/حفره داشته باشد [۲].

نانومواد جدید مثل کربن نانوتیوب‌ها (CNT)، برای مطالعات اساسی مناسبند، اما در تعداد زیادی از زمینه‌هایی که این مواد بکار می‌روند لازم است که در ساختار کامپوزیتی وارد شوند. بهبود فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 با سنتز مواد کامپوزینی بر مبنای کوپل کردن TiO_2 و مواد کربنی نانوساختار عامل‌دار محقق شد. کربن نانوتیوب‌ها بعلت پایداری شیمیایی بالا، ساختارهای منحصر بفرد، جذب سطحی و انتقال الکترون چشمگیر، و نیز خواص مکانیکی و حرارتی قابل توجه‌شان اخیرا توجه و علاقه‌ی زیادی را به خودشان جلب کرده اند. کربن نانوتیوب‌ها بعنوان حامل‌های فتوکاتالیست‌ها جدایش و مهاجرت الکترون‌ها و حفره‌ای ایجاد شده در اثر تابش نور را افزایش می-دهند، که باعث ایجاد حفره‌های بیشتر در لایه‌ی والانس می-شود، از طرفی الکترون‌های برانگیخته، از نوار رسانش TiO_2 به سطح پذیرنده‌ی الکترون کربن نانوتیوب منتقل می‌شوند. بعلاوه، مساحت سطح ویژه‌ی نسبتا بالای کربن نانوتیوب منجر به افزایش تعداد سایت‌های فعال برای جذب سطحی آلاینده‌ها روی کامپوزیت TiO_2/CNT می‌شود [۳].

فرآیند سل-ژل یک روش مناسب برای تهیه‌ی فیلم‌های متخلخل همگن با وارد کردن مواد ایجاد کننده‌ی تخلخل در محیط آزمایش است. این تکنیک مزایایی نسبت به سایر روش‌ها دارد که عبارتند از: همگن بودن پوشش در سطح مولکولی، کنترل آسان ترکیب فیلم، دمای پخت پایین، چسبندگی بالا به پایه، سنتز کنترل شده‌ی فاز آناتاز و خواص نوری خوب.

مطالعات مقدماتی نشان می‌دهند که سورفکتانت‌هایی مانند پلی اتیلن گلیکول، Triton X100، F127 و یا Tween 20 که بعنوان مواد ایجاد کننده‌ی ساختار متخلخل بکار می‌روند، فعالیت فتوکاتالیستی را از طریق افزایش تخلخل پوشش و کنترل موثر کریستالیزاسیون TiO_2 افزایش می‌دهند [۴]. در این بررسی از SDS برای این منظور و نیز پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی در حلال استفاده شده است.

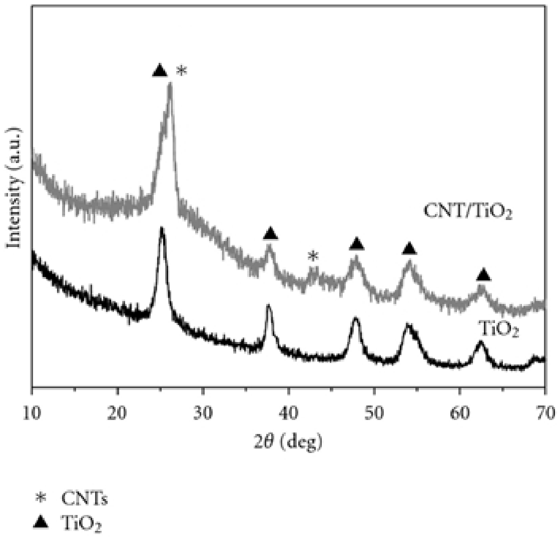
بخش تجربی

کامپوزیت بکار رفته در این بررسی، TiO_2/CNT، به روش سل-ژل/دیپ کوتینگ بصورت فیلم نازک بر روی شیشه لایه-نشانی شد. به این ترتیب که ابتدا لام‌ها در محلولی از استون و اتانول در حمام التراسونیک شسته شدند. در مرحله‌ی بعدی شست و شو با اسید کلریدریک صورت گرفت و در آخر با آب شسته شده در آون خشک شدند. سل مورد نظر نیز از اضافه کردن اتانول به عنوان حلال، تیتانیوم ایزو پروپوکساید به عنوان پیش ماده‌ی TiO_2، استیل استون بعنوان کنترل کننده‌ی سرعت هیدرولیز و عامل پایداری سل، و نیز اسید نیتریک بعنوان کاتالیزور هیدرولیز با نسبت‌های مولی مشخص به دست آمد. از طرف دیگر کربن نانوتیوب‌ها نیز به همراه سورفکتانت SDS در حلال اتانول داخل حمام التراسونیک دیسپرس شده، به روی مخلوط قبلی اضافه شدند. پس از همزدن در دمای اتاق به مدت دو ساعت، لایه نشانی با دستگاه دیپ کوتر انجام شد. لام‌ها با سرعت معینی به داخل مخلوط وارد شده و از آن خارج شدند. مرحله‌ی آخر کلسیناسیون در دمای ۴۵۰°C و به مدت ۱ ساعت بود.

جهت بررسی خاصیت فتوکاتالیستی پوشش حاصل، از محلول رنگ متیلن بلو استفاده شد.

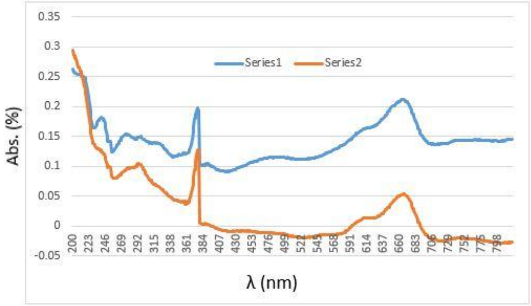
نتایج و بحث

طیف XRD حاصل از کامپوزیت تهیه شده، سنتز موفقیت‌آمیز TiO_2/CNT را تایید می‌کند. همانطور که در طیف ملاحظه می‌شود پیک‌های شاخص TiO_2 و CNT در زوایای مربوطه ظاهر شده اند. پیک های موجود در ۲۶/۰ و ۴۳/۰ درجه مربوط به نانولوله‌های کربنی بوده، پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۲۵/۵، ۳۷/۸، ۴۸/۱، ۵۴/۰ و ۶۲/۸ به TiO_2 نسبت داده می‌شوند.



شکل ۱- طیف XRD مربوط به TiO_2 و کامپوزیت TiO_2/CNT

بررسی حذف رنگ متیلن بلو توسط کامپوزیت به دست آمده تحت تابش نور تاییدی بر وجود خاصیت فتوکاتالیستی و خودتمیز شوندگی کاتالیست حاصل است. راندمان بالای حذف، بالغ بر ٪۷۵، کارآیی بالای این فیلم را در حذف آلاینده نشان می‌دهد.



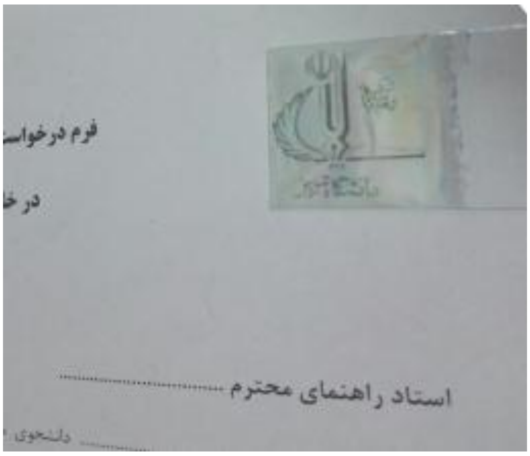
شکل ۲- نمودار جذب محلول رنگ قبل و بعد از حذف (به ترتیب آبی و نارنجی).

طبق قانون بیر-لامبرت، غلظت یک محلول و جذب نور توسط آن با هم نسبت مستقیم دارند. این نسبت را می‌توان با رابطه‌ی زیر نشان داد:

$$A = abc$$

که در آن a ضریب جذب ماده، b طول نمونه و c غلظت نمونه است.

طبق نتایج بدست آمده و نمودار مربوطه، پس از قرار گرفتن لام‌های حاوی پوشش‌های کامپوزیتی درون محلول رنگ، جذب و در نتیجه غلظت رنگ به حدود یک چهارم مقدار اولیه کاهش پیدا کرده است.



شکل ۳- نمونه‌ای از لام پوشش داده شده با کامپوزیت شفاف TiO_2/CNT

مزیت دیگری که پوشش حاصل دارد شفاف بودن آن است که در مورد کاربرد آن بعنوان روکشی برای پنل‌های خورشیدی اهمیت بسیاری می‌یابد. چرا که جهت حفظ کارآیی جذب نور و تبدیل آن به الکتریسته توسط این پنل‌ها شفاف بودن پوشش خارجی امری ضروری ست. خاصیت ذکر شده در شکل ۳ قابل مشاهده است.

نتیجه‌گیری

هدف این بررسی تهیه‌ی پوششی با خاصیت خودتمیزشوندگی جهت استفاده در سطح خارجی سلول‌های خورشیدی بود که فیلم مورد نظر با استفاده از روش سل-ژل/دیپ کوتینگ با موفقیت حاصل شد. کارآیی کامپوزیت فتوکاتالیستی حاصل در حذف آلاینده با غلظت مشخص بالغ بر ٪۷۵ بود. شفاف بودن فیلم حاصل، از جمله ملزومات مد نظر برای سنتز آن بود که نتایج شفاف بودن این فیلم را تایید کردند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه تبریز بخاطر حمایت‌های انجام شده جهت انجام این پروژه سپاسگزارند.

منابع

[1] Sutha, S.; Suresh, S.; Raj, B.; Ravi, K.R.,Transparent alumina based superhydrophobic self-cleaning coatings for solar cell cover glass applications, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2017**, 165.

[2] Socol, G.; Gnatyuk, Yu.; Stefan, N., Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO_2 thin films in N_2, O_2 and CH_4, *J. Thin Solid Film.* **2010**, 518: 4648-4653.

[3] Veljko R. Djokić; Alexander D.; Ovidiu E., The dependence of the photocatalytic activity of TiO2/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes, *J. Ceramics International*. **2014**, 40: 4009-4018

[4] Acronada, N.; Castro, Y.; Duran, A., Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO2-anatase films prepared by sol–gel process, *J. Appl Catal A Gen.* **2010**, 385: 101–107

Preparation of TiO_2/CNT composite by sol-gel/dip-coating method as a self-cleaning coating for solar panel surfaces

Azam Seifi[a]*, Aligholi Niaei[b], Dariush Salari[c]

[a,c] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

[b] *Faculty of Chemical engineering and oil, University of Tabriz, Tabriz, Iran*

Abstract*:*

Due to the growing use of the solar panels to provide electrical energy for various applications, it is essential to safely maintain these systems and try to get the highest possible efficiency of them. One of the maintenance conditions is keeping their outer surface clean, at the installed locations which are mostly outdoor areas, so that light can pass through them and reach the inner layers. For this purpose, a self-cleaning transparent coating was prepared in this study. The obtained TiO_2/CNT was investigated by XRD analysis and its successful synthesis was confirmed. To evaluate the efficiency of the synthesized composite methylene blue was used as a pollutant. High removal rate of 75% by photocatalytic coating indicates its high efficiency. On the other hand, the coating used on the surface of the panels should be transparent, because it should not hinder the light from passing through the cell. The coated TiO_2/CNT film on the surface was transparent so did not reduce the efficiency of the solar cell.

Keywords: self-cleaning coating, carbon nanotube (CNT), sol-gel, dip-coating, surfactant.

*corresponding author: a.seyfi@tabrizu.ac.ir

سنتز محلول شوینده شیمیایی جهت حذف و جداسازی رسوبات و لجن حاوی ترکیبات آلی و روغنی موجود در فیلترهای مکانیکی تصفیه فیزیکی در صنعت نیروگاه و پساب های شیمیایی (لجن متصل به آنتراسیت)

میثم باوی[۱]، اسمعیل جمال پور [۲]، محمد احسانی پور[۳]

۱- نیروگاه رامین اهواز، کارشناس آزمایشگاه شیمی [۱]
۲- نیروگاه رامین اهواز، دانشجوی دکترا مهندسی شیمی، رئیس اداره آزمایشگاه و رنگ و پوشش[۲]
۳- مدیر امور بهره برداری شیمی [۳]

چکیده:

در نیروگاه رامین اهواز جهت جدا سازی روغن و مازوت (سوخت مصرفی نیروگاه) از پساب صنعتی از فیلتر های مکانیکی بزرگ با حجم ۱۰۰ متر مکعب که نیمی از فضای این فیلتر جداسازی با آنتراسیت پر شده استفاده می شود . عدم کارکرد مناسب و همچنین عدم جداسازی پساب آب و روغن بر آن شد که دریچه بازدید باز و کیفیت آنتراسیت به صورت چشمی مورد ارزیابی قرار گیرد و مشاهده شد که آنتراسیت ها با یک لجن بسیار غلیظ سیاه رنگ و آشتعال پذیر با ویسکوزیته بسیار بالا به صورت تپه یک گوشه تجمع پیدا کرده و عملا کارایی و بهره وری این فیلتر های جدا سازی را به صفر رسانده بود . لذا با نمونه برداری و نتایج آنالیز از این لجن (رسوب) محلول شیمیایی مناسبی با ترکیبات خاص با درصد مشخص سنتز شد که در مجاورت با لجن به خوبی آن را متلاشی کرده وآن را از آنتراسیت جدا می کرد. و بر اساس این طرح سالانه میلیون ها تومان ارزش و صرفه اقتصادی داشته و باعث کارکرد مناسب تاسیسات و افزایش کارایی وهمچنین سلامت محیط زیست و تصفیه بهتر پساب نیروگاه می گردد .

کلمات کلیدی : شستشوی شیمیایی آنتراسیت ، حذف ترکیبات روغنی و مازوت از پساب صنعتی ، نیروگاه رامین اهواز ، سنتز محلول شوینده

*نویسنده مسئول: Meysambavi01@gmail.com

مقدمه :

وجود رسوب در تاسیسات صنعتی همواره مشکلات بزرگی از قبیل کاهش انتقال حرارت وکاهش کارکرد وخرابی و از کار افتادگی تاسیسات و نهایتا کاهش تولید یک مجوعه صنعتی خواهد شد . این رسوبات جنس های مختلفی دارند و می تواند از نوع کربناتی و بی کربناتی و فسفاته و یا لجن های صنعتی و فیکال (فاضلاب انسانی)و یا ترکیبات حاوی روغن و مازوت ومشتقات نفتی باشد . همواره با بالا رفتن کارکرد تاسیسات صنعتی عوامل مختلفی باعث کاهش بهره وری این تاسیسات می شوند یکی از این عوامل وجود رسوب یا لجن های تشکیل شده در تجهیز مورد بهره برداری می باشد .در نیروگاه رامین اهواز برای جذا سازی آب و روغن و ترکیبات با پایه آلی از فیلتر های بزرگ مخزنی ۱۰۰متر مکعبی حاوی آنتراسیت استفاده می شود که پس از اشباع شدن این فیلتر ها با بکواش (شستشوی معکوس) روغن و کلیه پساب های گرفته شده توسط آنتراسیت ازآن جدا می شود و مجددا مورد بهره برداری قرار می گیرد [1].

۲- بخش تجربی : بررسی موضوع در سه بخش انجام شد:

۲-۱ - شناسایی نوع لجن

۲-۲-تعیین شرایط شستشو با محلول هایی با ترکیبات و درصد غلظت مشخص

۲- ۳- انجام شستشو و نتایج کار

۲-۴- مقداری لجن را در یک بشر حاوی آب مقطر که PH آن مشخص بود حل کرده و در دمای ۵۰ درجه شرایط واکنش را حفظ میکنیم پس از ۲۰ دقیقه هم زدن محتویات بشر را صاف کرده و در دمای ۲۵ درجه PH آب را اندازه گیری میکنیم و مشخص می شود که لجن مورد نظر خاصیت قلیایی دارد و باعث افزایش PH می شود . PH اولیه برابر با ۷.۶ بود و PH ثانویه که حاوی لجن بود برابر با ۹.۲ می باشد. که نشان از خاصیت بازی قوی لجن دارد[2] .

۲-۵- مقداری از لحن را در مجاورت شعله قرار داده و می سوزانیم از دود بسیار غلیظ آن میتوان تشخیص داد که این لحن حاوی ترکیبات آلی و روغنی می باشد.

۲-۶- رنگ و بو و خواص ظاهری - رنگ این لجن سیاه و بوی آن مانند بوی مازوت (مشتقات نفت)و تاحدودی بوی فیکال (فاضلاب انسانی) می باشد .لازم به ذکر است که چرب و چسبنده بودن و ویسکوزیته بسیار بالا به خوبی با لمس کردن قابل تشخیص می باشد .

۲-۷- باتوجه به تجربیات گذشته یک شستشوی شیمیایی با کیفیت در دمای بالا وحرارت مناسب و ایمن برای تجهیزات صورت می گیرد .در تجهیزات بکواش امکان بالا بردن دمای محلول شستشو تعبیه شده و با باز کردن مسیر بخار به تانک ۱۰۰ متر مکعبی در مدت زمان ۲۴ ساعت می توان دمای مراحل شستشو را تا ۷۰ درجه رساند. لذا تست های شستشو درمراحل آزمایشگاهی در این دما انجام شد .

۲-۸- با توجه به مشخص شدن جنس لجن و چسبندگی و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و همچنین PH اندازه گیری شده وداشتن خاصیت قلیایی برای شستشوی شیمیایی از شوینده هایی با خاصیت قلیایی استفاده می شود.

۲-۹- گازوئیل

با توجه به مشخص شدن نوع لجن که حاوی مازوت می باشد جهت حذف لجنی که حاوی مازوت است از

گازوئیل که حلال بسیار مناسبی برای ترکیبات نفتی می باشد استفاده شد .

۲-۱۰- مایع شوینده (detergents)

خصوصیت قابل توجه این است که عدم توازن پلاریته (قطبیت) در داخل مولکول صابون‌ها و مواد شوینده و پاک کننده ، موجب ابراز قابلیت انحلال و ماهیت فاز غیر معمول در حلالهای قطبی و غیر قطبی می‌شود. این رفتار ، دقیقا باعث سودمندی چنین ترکیباتی در زمینه‌های خیس شوندگی ، قابلیت انحلال ، شویندگی (در مورد شستشو و خشک شویی بصورت ترامان) ، رنگزی و بسیاری از سایر فراورده‌های صنعتی و خانگی است.با توجه به خصوصیات ظاهری چرب و روغنی بودن لجن و همچنین تجربیات گذشته جهت چربی زدایی از مایع شوینده استفاده شد .

۲-۱۱- فسفات

فرمول شیمیایی تری سدیم فسفات Na_3PO_4 می باشد. این ماده ترکیبی از سدیم و فسفر، جاذب رطوبت و واکنش پذیر با رطوبت است. شکل ظاهری تری سدیم فسفات به صورت پودر سفید یا کریستال های بی رنگ بوده و یک ترکیب شیمیایی امولسیون کننده، با pH معادل ۱۲ است. تری سدیم فسفات به راحتی در آب داغ حل می شود (هر ۱۴ گرم تری سدیم فسفات در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب ۲۵ درجه سانتی‌گراد حل می شود. محلول تری سدیم فسفات با غلظت های ۱ و۲و۳ درصد تهیه شد و میزان اثر پذیری این غلظت ها بر حذف لجن بررسی شد و مشخص گردید در دمای ۷۰ درجه بیشترین میزان حذف لجن در غلظت ۳ درصد می باشد [7] .

۲-۱۲- سود NaOH

همواره سود به عنوان یک شوینده مناسب برای آلودگی های صنعتی با تر کیبات پایه آلی می باشد. محلول سود با غلظت های ۲ و ۳ و۵ درصد تهیه و مشخص شد بیشترین میزان حذف لجن در غلظت ۵ درصد سود می باشد[3].

۲-۱۲- شرح کار [۸]:

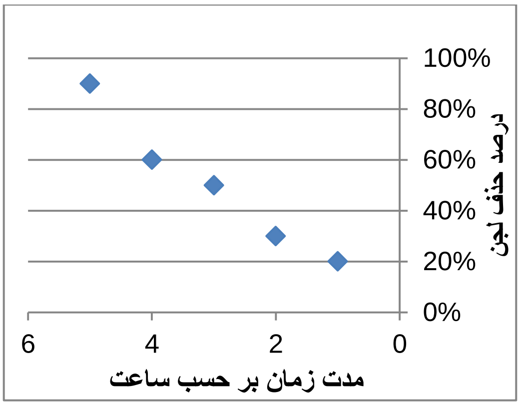
۱۰۰ گرم از لجن ها که حاوی آنتراسیت می باشد را درون یک ظرف یک لیتری قرار داده به ترتیب مواد شیمیایی با ترکیب درصد ذیل به ضرف یک لیتری اضافه می کنیم .

* گازوئیل- ۱۰ سی سی
* مایع شوینده - ۵ سی سی
*سود باغلظت ۵ درصد - ۱۰ سی سی
* فسفات باغلظت ۳درصد– ۱۵ سی سی
* حجم محلول را با آب صنعتی به یک لیتر می رسانیم
* دمای واکنش در کلیه مراحل شستشو ثابت ودر ۷۰ درجه سلسیوس تنظیم شد
* بهترین مدت زمان واکنش و ماندن لجن در مجاورت محلول شوینده ۵ ساعت می باشد
*همزمان با عمل شستشو جهت همگن شدن و مجاورت یکسان لجن با محلول شیمیایی از هم استفاده شده است [۸].

۳–نتایج کار

۳-۱- مدت زمان انجام واکنش : بیشترین میزان اثر پذیری حذف لجن و رسوبات در زمان ۵ ساعت می باشد.

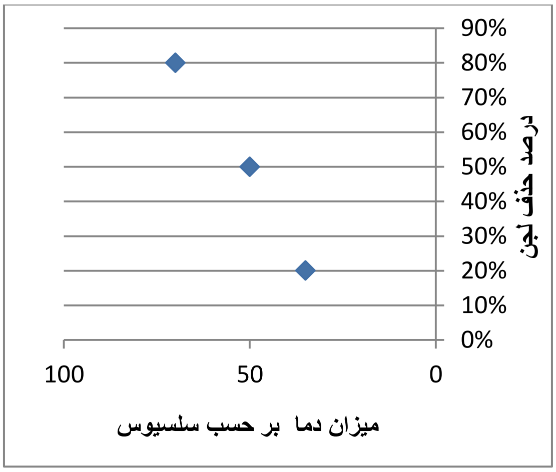
نمودار شماره ۱



نمودار شماره ۱

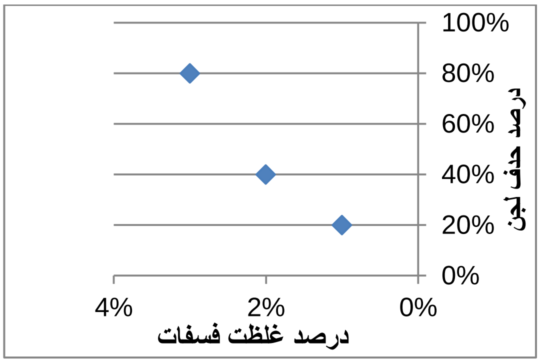
۳-۲- اثر دما بر میزان حذف : بیشترین میزان اثر پذیری در حذف رسوبات در دمای ۷۰ درجه می باشد.

نمودار شماره ۲



نمودار شماره ۲

۳-۳- اثر فسفات با غلظت های مورد نظر : بیشترین میزان اثر پذیری در حذف لجن و رسوبات در غلظت ۳ درصد فسفات می باشد . نمودار شماره ۳



نمودار شماره ۳

۳-٤- اثر غلظت های مختلف سود بر حذف لجن : بیشترین اثر پذیری در حذف لجن و رسوبات در غلظت ۵ درصد سود می باشد. نمودار شماره ۴

نمودار شماره ۴

با توجه به نتایج فوق می توان این لجن چسبنده با ویسکوریته بالا را به راحتی متلاشی کرد و باعث افرایش کارایی آنتراسیت در فیلتر مکانیکی شود .

۴-۱- مراحل شستشو با توجه به تاسیسات موجود در تصفیه فیریکی در صنعت نیروگاه

*تهیه ترکیب شیمیایی مورد نظر در تانك ۱۰۰ متر مکعب بکواش فیلتر مکانیکی انجام می شود.

*دمای مورد نیاز برای انجام واکنش با باز کردن مسیر بخار به تانك ۱۰۰ متر مکعب بکواش به مدت ۲۴ ساعت تامین می شود .در حین شستشو از هوازنی جهت هم خوردن بهتر و واکنش بیشتر مواد شیمیایی با لجن استفاده می شود.بعد از بارگیری فیلترمکانیکی از مواد شستشو ورودی و خروجی بکواش بسته تا به مدت ۵ ساعت محلول مورد نظر با لجن واکنش دهد . بعد از پایان شستشو و مدت زمان مورد نظر بکواش با آب گرم بر اساس دستور العمل تصفیه فیریکی انجام می شود .

٤-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز برای شتشوی یک فیلتر مکانیکی

نوع ترکیب شیمیایی	مقدار مورد نیاز
گازوئیل	۲۰۰لیتر
تری سدیم فسفات	۱۰۰ کیلو گرم
مایع شوینده	۲۰ لیتر
سود صنعتی	۱۵۰ لیتر

نتیجه گیری

۱- نوع رسوبات و لجن موجود در سیستم و متصل به آنتراسیت از نوع روغن های هیدرولیک سوخت مازوت و فیکال (فاضلاب انسانی) با ویسکوزیته بسیار و اشتعال پذیر می باشد .

۲- با توجه به جسبندگی لجن و عدم کارایی آنتراسیت ها دو مورد را میتوان پیش نهاد کرد :

۲-۱ –خرید آنتراسیت و تعویض آنتراسیت آغشته به لجن با آنتراسیت نو که نیاز به مبلغ بیش از ۸۰۰ میلیون تومان برای ۶ فیلتر ۱۰۰ مترمکعبی دارد .

۲-۲-بازسازی و شستشو آنتراسیت ها با محلول شوینده شیمیایی پیشنهادی و استفاده مجدد از این آنتراسیت ها که تنها حدود ۱۵ میلیون تومان هزینه دارد .

تقدیر و تشکر:

از مدیر محترم شیمی نیروگاه جناب آقای مهندس احسانی پور و ازکلیه پرسنل نیروگاه رامین که در انجام فرایند شستشو نهایت همکاری را داشتند کمال تشکر و قدردانی را دارم .

منابع :

[1] http://www.paragonairheater.com

[2] N. Sarunac, "powermag", 2011. [Online]. Available:

[3]http://www.powermag.com/power-101-improving-the-performance-of-boiler-auxiliaries-part-ii

[4]http://www.sealezepower.com/sealezepowerbrochure.hml

[5] Ljungestrom Air Preheater for power station, ALSTOM.

[6] Gardnerdenver, [Online]. Available:http://www.Gardnerdenver.com/.

[7] Wilhelmsen, "www.wilhelmsen ships service, [Online].Available:

[۸] دفتر نظارت و بهره‌برداري واحد ۵ و ۶ نیروگاه رامین، ۱۳۹۱

Synthesis of chemical detergent solution for removal and separation of sediments and sludge containing organic and oily compounds in mechanical filters of physical purification in the power plants and chemical wastewaters (sludge bound to anthracite)

MEYSAM MABI[1], *ESMEIL JAMALPOUR*[2]

RAMIN POWRE PLANT[1,2]

Abstract:

In the Ahwaz-based Ramin power plant, 100,000 cubic meters of mechanical filters are used to separate the oil and petrol from the industrial effluent, which is used half of the space of this filter to be filled with anthracite. The lack of proper functioning and also the non-separation of water and oil effluent resulted in an eye view of the opening and quality of anthracite valves and it was observed that anthracite with a very thick black and highly viscous environments with high viscosity The hill has accumulated in one corner and effectively reduced the efficiency and efficiency of these separation filters. Therefore, by sampling and analyzing the results of this sludge, a suitable chemical solution was synthesized with specific compounds with specific percentages, which, in adjacent to the sludge, disintegrated it and separated it from anthracite. And on the basis of this concept, millions of USD are worth the cost and economical yearly, which results in the proper operation of the plant and the increase of efficiency, as well as the health of the environment and the better treatment of the waste water from the power plant.

Key Words: Anthracite Chemical Waste , Removal of Oily and Marute Compounds from Industrial Wastewater , Ahwaz Ramin Power Plant , Detergent Detergent Synthesis

Corresponding author: Meysambavi01@gmail.com

معرفی و بررسی روش‌های اندازه‌گیری پارامترهای ریزساختاری رزین پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با گروه هیدروکسیل

ابوالفضل دیلمی، عباس کبریت‌چی*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده

در هنگام سنتز پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) کوچکترین تغییرات در پارامترهای فرآیندی (دما، فشار، نوع کاتالیزور، حلال، ماده اولیه و نسبت‌های آن‌ها) سبب تشکیل محصول‌هایی با پارامترهای ریزساختاری متفاوت خواهد شد و این تغییرات مسلماً بر خواص نهایی پلیمر تاثیرگذار می‌باشد. پارامترهای ریزساختاری HTPB به‌طور کلی به سه دسته وزن مولکولی (متوسط و توزیع)، عاملیت (مقدار، نوع و توزیع) و غلظت نسبی ریزساختارهای سیس، ترانس و وینیل تقسیم می‌شوند. مطالعه و بررسی روش‌های مناسب برای اندازه‌گیری پارامترهای ریزساختاری HTPB، نیازی ضروری برای تعیین مقدار تاثیر این پارامترها بر خواص (فیزیکی، مکانیکی، عملکردی، ریولوژیکی، حساسیتی و طول عمر) محصولاتی مانند کامپوزیت‌های برپایه پلیمر HTPB است. هدف این مقاله معرفی پارامترهای ریزساختاری پلیمر HTPB و بررسی روش‌های متداول تعیین ریزساختار آن می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که با بررسی ریزساختار پیش‌پلیمر HTPB با استفاده از روش‌های مختلفی مانند GPC، STA، NMR و غیره، و تعیین پارامترهای ساختاری HTPB می‌توان به کامپوزیت‌هایی با خواص مناسب دست یافت.

واژه های کلیدی: *پلیمر HTPB، پارامترهای ریزساختاری، کامپوزیت، پیش‌پلیمر*

مقدمه

کاربرد گسترده‌ی پیش‌پلیمرهای HTPB باعث شده است تا محققان در خصوص شناسایی مشخصات این رزین و بهبود آن تحقیقات زیادی را انجام دهند. در حال حاضر در سراسر جهان، کامپوزیت‌های جامد برپایه HTPB کارآمدترین کامپوزیت‌های پرانرژی برای استفاده در سامانه‌های متحرک هوایی هستند [۱]. از سوی دیگر کاربرد گسترده این پیش‌پلیمر در تهیه الاستومرها، چسب‌ها، پوشش‌های ضد خوردگی، عایق‌های الکتریکی، فوم‌ها و غیره باعث شده است تا محققان در خصوص شناسایی مشخصات این رزین و بهبود آن تحقیقات زیادی را انجام دهند. این نوع پلی‌یورتان‌ها در مقایسه با پلی-یورتان‌های پلی‌اتر یا پلی‌استر، پایداری در مقابل هیدرولیز و خواص مکانیکی (همانند بارپذیری، تنش کششی، ازدیادطول و ...) بهتری در دماهای پایین دارند [۲]. پیش‌پلیمر HTPB خواص فیزیکی مناسبی مانند دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین، کشش بالا، استحکام کششی، ویسکوزیته پایین و مقاومت شیمیایی مناسب را نشان می‌دهد. غلظت نسبی ریزساختار (سیس، ترانس و وینیل)، وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی، توزیع وزن

* نویسنده مسئول: a.kebritchi@ippi.ac.ir

مولکولی، انواع گروه‌های هیدروکسیل (هگزنی، وینیلی و گرانیولی)، مقدار عاملیت و توزیع عاملیت، پارامترهای اصلی ریزساختاری موثر بر خواص HTPB می‌باشند [۳]. در ادامه به احصاء انواع پارامترهای ریزساختاری **HTPB** پرداخته و روش-های متداول اندازه‌گیری آن‌ها مورد بررسی قرار می گیرد.

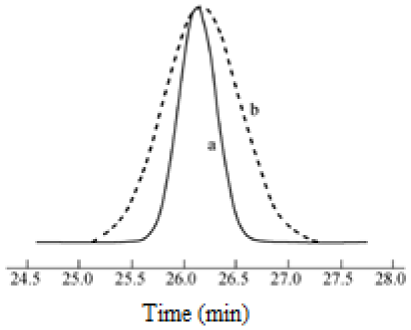
۱- متوسط وزن مولکولی

وزن مولکولی متوسط عددی (وزنی) به عنوان حاصل تقسیم وزن کل مولکول‌های موجود در یک نمونه پلیمری بر تعداد (وزن) کل مولکول‌های موجود تعریف می‌شود. از روش اسمومتری فشار بخار (Vapor Pressure Osmometer or VPO) و کروماتوگرافی ژل تراوایی (Gel Permeation Chromatography or GPC) برای تعیین وزن مولکولی متوسط پیش‌پلیمر HTPB استفاده می‌شود [۴]. مطالعات نشان داده است نتایج حاصل از آزمون VPO نتایج دقیق‌تری نسبت به GPC ارائه می‌کند [۵].

۱-۲- توزیع وزن مولکولی

نسبت M_w/M_n ضریب پراکنش (پراکندگی) (Polydispersity or PDI) نامیده می‌شود که یک تعریف ساده از آن است، که علت توزیع وزن مولکولی پلیمر به حضور تغییرات آماری موجود در حین پلیمریزاسیون برمی‌گردد [۶]. توزیع وزن مولکولی (MWD) پلیمر HTPB توسط کروماتوگرافی استخراج اندازه‌ای (SEC) تعیین می‌گرد [۵ , ۷].

در شکل(۱)، منحنی GPC مقایسه پلیمر HTPB رادیکال آزاد و آنیونی نشان داده شده است. با توجه به این شکل، همانطور که مشاهده می‌شود منحنی پلیمر HTPB آنیونی، بسیار تیز و بدیهی است که توزیع وزن مولکولی کمتری خواهیم داشت. از سوی دیگر پلیمر HTPB رادیکال آزاد دارای منحنی پهن‌تر می‌باشد، که نشان‌دهنده توزیع وزن مولکولی بیشتر و پراکندگی بهتر می‌باشد [۸].



شکل ۱: منحنی GPC **پلیمر** HTPB (a) **آنیونی** (b) **رادیکال آزاد** [۸].

۱-۳- جزء وزن مولکولی بالا

HTPB تولید شده به روش رادیکال آزاد دارای یک توزیع دو قله‌ای در وزن مولکولی است، یعنی HTPB شامل مخلوط مجزا از اجزای با وزن مولکولی بالا و پایین می‌باشد. کسری از جزء با وزن مولکولی بالا در HTPB به عنوان Fh مشخص می‌شود [۹]. جزء وزن مولکولی بالا (Fraction high molecular wighet or Fh) پلیمرهای مختلف مانند HTPB توسط HPLC و ارتباط خوب آن با خواص مکانیکی (استحکام کششی، مدول و ازدیادطول) در نقطه شکست (E) تعیین می‌شود [۵].

۱-۴- مقدار عاملیت (مقدار هیدروکسیل)

پیش‌پلیمر HTPB با پلیمریزاسیون بوتادین در محلول مناسب (اتانول) به روش تجزیه حرارتی و فوتوشیمیایی هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، پلیمریزه و تهیه می‌شود. این الکل به شبکه پلیمری وارد شده و در انتهای زنجیر باعث تشکیل گروه هیدروکسیل می‌گردد. افزایش مقدار هیدروکسیل (OHV or OHn) منجر به ایجاد اتصالات عرضی و بزرگتر شدن زنجیر پلیمری و در نهایت باعث افزایش وزن مولکولی پلیمر می‌شود [۶, ۱۰].

مقادیر هیدروکسیل در پیش‌پلیمر HTPB را می‌توان از طریق تیتراسیون بازی بعد از استیل‌دار کردن آن، اندازه‌گیری کرد [۷]، که از طریق معادله زیر بدست می‌آید [۱۱]:

$$\text{مقدار هیدروکسیل (OHV)} = \frac{(B-V) \times N \times 56/1}{W} \quad (۱)$$

B و V به ترتیب حجم (ml) محلول KOH مصرف شده توسط یک شاهد (نمونه مشخص) و نمونه است، N نرمالیته محلول KOH و W وزن نمونه (g) افزوده شده به مخلوط استیل-دار شده می‌باشد [۱۱].

۱-۵- توزیع عاملیت

پس از سنتز نمونه‌های پلیمر، سه حالت برای قرارگیری عاملیت در زنجیره‌های مولکولی متصور است:

۱) گروه خنثی یا NP (Non-participating) ؛ مولکول-هایی که دارای عاملیت کمتر از یک بوده و در شبکه پلیمری شرکت نمی‌کنند.

۲) گروه افزایش‌دهنده اتصالات عرضی یا CR (Cross-linked) مولکول‌هایی که دارای عاملیت سه و بیشتر باشند و در واکنش شبکه‌ای شدن، در تشکیل و افزایش اتصالات عرضی سهیم خواهند بود.

۳) گروه افزایش‌دهنده زنجیر یا CE (Chain Extender)؛ مولکول‌هایی که دارای عاملیت بیشتر از یک و کمتر از سه می‌باشند. این گروه دارای نقش افزایش‌دهنده زنجیر در تشکیل شبکه‌های پلیمری و واکنش پخت است. در جدول (۱) این موارد نشان داده شده است:

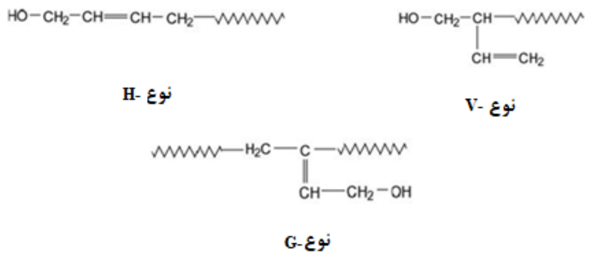
جدول ۱: انواع توزیع عاملیت در پلیمر HTPB [۱۲]

عنوان	تصویر شماتیک
NP	OH ——
CR	OH ——┴—— OH (شاخه OH)
CE	OH —— OH

توزیع عاملیت پیش‌پلیمر HTPB با ترکیبی از دو دستگاه GPC تحلیلی و مقدماتی، اندازه‌گیری و با هم مقایسه می‌شوند؛ پیش‌پلیمر با جذب ماوراء بنفش (UV) به مشتقات استری خود تبدیل شده و براساس وزن‌های مولکولی‌شان شکسته می‌شوند [۴ , ۱۳]. روش کروماتوگرافی ستونی جزء به جزء، برای مطالعه توزیع عاملیت، برای اولین بار توسط مونکر (Muenker) گزارش شد. بعد از آن افراد دیگری از روش‌های جزء به جزء شدن متعدد مانند کروماتوگرافی ستونی جذبی و... استفاده کردند، که در آنها جداسازی، بر مبنای اختلاف قطبیت (که از تفاوت گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره پلیمری حاصل می-شود) انجام می‌گیرد [۳ , ۴]. اندرسون (Anderson) از مشتق فنیل‌یورتان در روش GPC تحلیلی با دو آشکارگر برای تعیین توزیع عاملیت HTPB، بدون جزء به جزء کردن آن، بهره برد [۴].

۱-۶- نوع عاملیت

فام (Pham) و همکارانش درباره‌ی توزیع نوع عاملیت (Functionality Type Distrubution or FTD) مطالعه‌ای به صورت جامع درباره‌ی خصوصیات پلیمرهای HTPB با استفاده از تکنیک‌های ^{1}H-NMR و ^{13}C-NMR انجام دادند. آنها سه نوع عاملیت (از هیدروکسیل‌های اولیه) را با پیروی از واحدهای ساختاری، به نام‌های: (i) نوع گرانیول (Geraniol) (اشباع شده یا شاخه‌دار) (G)، (ii) نوع ۲-هگزنی-۱-ال (H) و نوع وینیلی (V) شناسایی کردند. نمای آنها در شکل(۲) نشان داده است [۹]:



شکل۲: نمایی از انواع عاملیت پلیمر HTPB [۹].

سه نوع عاملیت G، H و V نشان‌دهنده محتوای نسبی گروه-های هیدروکسیل هستند [۵ , ۹].

پیش‌پلیمر HTPB تقریبا شامل تنها سگمنت‌های بدون، دو و سه عاملیتی است. بر همین اساس روشی توسط راما رائو (Rama Rao) و همکارانش برای ارزیابی و محاسبه محتوای نسبی گونه-های دو و سه عاملیتی از داده‌های طیفی ^{13}C-NMR پیشنهاد داده شد. این روش بر اساس ارزیابی گروههای هیدروکسیل نوع H، V و G است که با استفاده از تکنیک ^{13}C-NMR قابل تشخیص هستند. از مقادیر نسبی گونه‌های دوعاملی و سه‌عاملی در HTPB، کسر مولی گروه‌های هیدروکسیل در بخش‌های به

ترتیب دوعاملی (A_2) و سه‌عاملی (A_3)، در سیستم تشکیل شبکه حضور دارند و با معادلات زیر محاسبه می‌شوند [۷ ,۹ ,۱۵]:

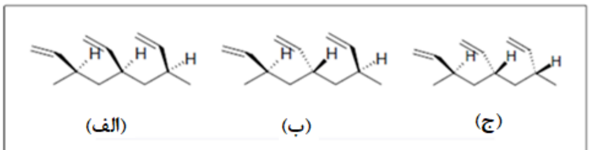
$$A_2 = 2d / (2d + 3t) \quad (۲)$$

$$A_3 = 3t / (2d + 3t) \quad (۳)$$

که در آن (t) مقدار گونه‌های سه‌عاملی و (d) و مقدار گونه‌های دوعاملی می‌باشد.

۱-۷- غلظت ریزساختارها (سیس، ترانس و وینیل)

HTPB سه نوع مختلف (Cis، Trans و Vinyl) ریزساختار دارد که درصد نسبی آنها در یک نمونه معین به شرایط پلیمریزاسیونی که در آن تولید شده‌اند، بستگی دارد،که دوباره منجر به سه نوع ایزومری یعنی ایزوتاکتیک (شکل۳- الف)، سیندیوتاکتیک (شکل۳- ب) و آتاکتیک (شکل۳-ج) می‌شود. HTPB یک پیوند دوگانه در هر واحد تکراری دارد. هریک از این پیوندهای دوگانه، بسته به اینکه آیا گروه‌های CH_2 متصل شده به اتم‌های کربن نزدیک به پیوند دوگانه هستند یا دور از هم قرار دارند، یک فضا برای ایزومرفضایی فراهم می‌کنند [۱۳ , ۱۶].



شکل۳: (الف) ایزوتاکتیک (ب) سندیوتاکتیک (ج) آتاکتیک [۱۳].

تعیین و ارزیابی غلظت ریزساختار پلی‌بوتادین HTPB با استفاده از روش‌های مختلفی مانند مادون قرمز، ^{1}H-NMR، ^{13}C-NMR، GPC، STA و غیره انجام می‌شود [۱۳ , ۱۶].

در تعیین غلظت ریزساختارهای HTPB با استفاده از روش IR، از آنجایی که پیوند دوگانه C=C ارتعاش کششی υ واحدهای ۱،۴-ترانس در پلی‌بوتادین مادون قرمز غیرفعال است، ممکن نیست با استفاده از حالت‌های ارتعاش کششی υ پیوند دوگانه C=C این واحدها آنالیز کمی ریزساختار را انجام داد. با این حال، حالت ارتعاش خمشی مشخصه خارج از صفحه δ پیوند دوگانه C=C از واحدهای ۱،۴- ترانس، ۱،۴- سیس و ۱،۲- وینیل در تعیین ریزساختار توسط چندین محقق مورد استفاده قرار گرفت. سیلاس و همکارانش ضرایب خاموشی نوار یا باندهای جذبی را در ۹۷۰، ۹۱۰ و ۷۰۴ cm^{-1} از واحدهای به‌ترتیب ۱،۴-ترانس، ۱،۲-وینیل و ۱،۴-سیس تعیین کردند. بنابراین، سه معادله همزمان برای تعیین ترکیب ریزساختار موردنیاز است. هاسلم و همکارانش نیز یک روش مشابه برای آنالیز کمی ریزساختار ارائه دادند. پیشنهاد شد که اگر تداخل بین باندهای جذبی ۹۷۰ و ۹۴۰ cm^{-1} کوچک باشد و اگر جذب برای واحد ۱،۴-سیس در ۷۴۰ cm^{-1} اندازه‌گیری شود، تداخل باند طیفی نیز کوچک خواهد بود. در نتیجه، درصد وزنی واحدهای ۱،۴-ترانس، ۱،۲-وینیل و ۱،۴-سیس را می‌توان از معادلات زیر محاسبه کرد [۱۷]:

$$\text{ترانس ۱،۴ واحد } \%wt = \frac{A_{970}/86}{(A_{970}/86) + (A_{910}/120) + (A_{740}/25)} \times 100 \quad (۴)$$

$$\text{وینیل ۱،۲ واحد } \%wt = \frac{A_{910}/120}{(A_{970}/86) + (A_{910}/120) + (A_{740}/25)} \times 100 \quad (۵)$$

$$\text{سیس ۱،۴ واحد } \%wt = \frac{A_{740}/25}{(A_{970}/86) + (A_{910}/120) + (A_{740}/25)} \times 100 \quad (۶)$$

که در آن A_v جذب در عدد موج v، و اعداد ۸۶، ۱۲۰ و ۲۵ ضریب جذب سه پیک مربوط به سه واحد مختلف موجود در HTPB است.

نتیجه‌گیری

مطالعات انجام شده در این مقاله نشان داد روش‌های اندازه‌گیری پارامترهای ریزساختاری HTPB را می‌توان در جدول ذیل خلاصه کرد:

پارامتر ریزساختار HTPB	روش اندازه‌گیری
متوسط وزن مولکولی (Mn و Mw)	GPC, VPO
توزیع وزن مولکولی (PDI)	GPC
جزء وزن مولکولی بالا (F_h)	HPLC
OH value	تیتراسیون
توزیع عاملیت	کروماتوگرافی
نوع عاملیت (FTD)	^{1}H NMR و ^{13}C NMR
Cis، Trans و Vinyl	^{1}H NMR

منابع

[1] Guery, J.-F., et al., Solid propulsion for space applications: An updated roadmap. Acta Astronautica, 2010. 66(1-2): p. 201-219

[2] Gopala Krishnan, P.S., K. Ayyaswamy, and S.K. Nayak, Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2013. 50(1): p. 128-138

[3] Toosi, F.S., M. Shahidzadeh, and B. Ramezanzadeh, An investigation of the effects of pre-polymer functionality on the curing behavior and mechanical properties of HTPB-based polyurethane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 24: p. 166-173

[4] Anderson, J., et al., Functionality distribution of hydroxyl- terminated polybutadienes using gel permeation chromatography. I. The method and calibration procedure. Journal of Applied Polymer Science, 1975. 19(8): p. 2255-2267

[5] Ramarao, M., et al., Correlation of binder mechanical properties with functionality type and molecular weight distribution for hydroxy- terminated polybutadienes: 13C- NMR and SEC studies. Journal of applied polymer science, 1993. 49(3): p. 435-444

[6] Odian, G., Principles of polymerization: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, 60-47

[7] Zhu, X., et al., Comparative study of structures and properties of HTPBs synthesized via three different polymerization methods. Polymer Testing, 2018. 68: p. 201-207

[8] Chen, J.-m., et al., Synthesis of hydroxyl-terminated polybutadiene possessing high content of 1, 4-units via anionic polymerization. Chinese Journal of Polymer Science, 2010. 28(5): p. 715-720

[9] Sekkar, V., et al., Pot life extension of hydroxyl terminated polybutadiene based solid propellant binder system by tailoring the binder polymer microstructure. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2017. 54(3): p. 171-175

[10] Vilar, W.D., S.M.C. Menezes, and P.R. Seidl, Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. Polymer Bulletin, 1997. 38(3): p. 311-318

[11] Alex, A.S., et al., A fast and effective pyridine-free method for the determination of hydroxyl value of hydroxyl-terminated polybutadiene and other hydroxy compounds. Journal of Energetic Materials, 2017. 35(3): p. 292-299

[12] Ninan, K., V. Balagangadharan, and K.B. Catherine, Studies on the functionality distribution of hydroxyl-terminated polybutadiene and correlation with mechanical properties. Polymer, 1991. 32(4): p. 628-635

[13] Dey, A., A.K. Sikder, and J. Athar, Micro-Structural Effect on Hydroxy Terminated Poly Butadiene (HTPB) Prepolymer and HTPB Based Composite Propellant. Molecular Nanotechnology & Nanomedicine, 2017. 1(1): p. 1-7

[14] Sekkar, V. and T.S.K. Raunija, Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-based polyurethane networks as solid propellant binder-state of the art. Journal of Propulsion and Power, 2014. 31(1): p. 16-35

[15] Sekkar, V., et al., Theoretical Evaluation of Crosslink Density of Chain Extended Polyurethane Networks Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Butanediol and Comparison with Experimental Data. Journal of Energetic Materials, 2018. 36(1): p. 38-47

[16] Ahmad, N., et al. Microstructure Study of Propellant Binder. in Advanced Materials Research. 2012. Trans Tech Publ

[17] Frankland, J., et al., Critical assessment of vibrational and NMR spectroscopic techniques for the microstructure determination of polybutadienes. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1991. 47(11): p. 1511-1524

Introduction and Study of Methods for Characterization of Hydroxyl Terminated Polybutadiene Resin Microstructural Parameters

Abolfazl Deylami, Abbas Kebritchi *

Tehran, Imam Hossein Comprehensive University, Technical Department, Chemical Engineering Group,

Abstract:

During the synthesis of Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB), the smallest changes in process parameters (such as temperature, pressure, catalyst type, solvent, primary material and their ratios) lead to the formation of products with different microstructural parameters, and these changes will confidently affect final properties of the polymer. The microstructural parameters of HTPB are divided into three general categories of molecular weight (average and distribution), functionality (value, type and distribution) and relative concentrations of cis, trans and vinyl microstructures. Studying the suitable methods for measuring the microstructural parameters of HTPB is necessary to determine the effect of these parameters on properties (physical, mechanical, operational, rheological, sensitivity and aging) of products such as HTPB-based composites. The aim of this article was to introduce the microstructural parameters of HTPB polymer and common methods for characterization of these parameters. The results show that composites with suitable properties can be obtained by studying the HTPB microstructure parameters through using methods such as GPC, STA, NMR, etc.

Keywords: HTPB polymer, microstructural parameters, composite, prepolymer

* Corresponding author: a.kebritchi@ippi.ac.ir

مروری بر منابع و راهکارهای تولید اتانول زیستی (بیواتانول)

مریم خواجه نوری[1*]

۱- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده

انرژی یکی از عوامل مهم و تاثیرگذار در رشد و پیشرفت اقتصاد هر جامعه به شمار می‌رود. در قرن ۲۱ عواملی نظیر رشد روزافزون جمعیت و صنعتی شدن جوامع، افزایش مصرف انرژی را به دنبال داشته است. این رشد مصرف انرژی به گونه‌ای بوده است که دیگر نفت به تنهایی قادر به پاسخگویی به نیازهای انرژی جوامع نمی‌باشد. از طرفی بخش عظیمی از محصولات کشاورزی اعم از زراعی، باغی و دامی که با صرف هزینه‌های بالا تولید می‌شود به دلایل متعدد در چرخه تولید تا مصرف ضایع شده و از بین می‌رود. این مسئله منجر به مشکلات زیاد زیست محیطی و اقتصادی در کشور شده است. همچنین مشکلات زیست محیطی بوجود آمده در ابعاد کلان، کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی و پیش بینی افزایش قیمت‌ها، محققان را به سمت تولید و استفاده از سوخت‌های تجدید پذیر با منشاء زیستی سوق داده است. در این مطالعه به شناخت بیشتر منابع مهم تولید اتانول زیستی پرداخته شده است.

واژه های کلیدی: *محیط زیست، انرژی زیستی، سوخت تجدید پذیر، بیواتانول*

مقدمه

امروزه موتورهای دیزل که نیروی محرکه صنعت و کشاورزی به حساب می آیند، مهم‌ترین مصرف کنندگان سوخت فسیلی و یکی از عوامل مهم ایجاد کننده آلودگی‌های صوتی و زیست محیطی نیز به شمار می‌روند. لازم است سوختی جایگزین برای حمل و نقل، صنایع و مصارف خانگی یافت. سوخت جایگزین مناسب برای موتورهای دیزل باید حفظ مزایای این موتورها را تضمین کند. جامعه بشری برای حفظ محیط زیست به سمت سوخت‌هایی منعطف شده است که علاوه بر پاکسازی محیط، همگام با برنامه‌های حفاظت محیط زیست سازمان ملل متحد (FPA)، که خود سبب صیانت سوخت‌های هیدروکربنی برای آینده بشر نیز هست حرکت می کند [۱، ۲]. از سویی دیگر سوخت‌های فسیلی منبع اصلی تولید گاز CO_2 در جهان محسوب می‌شوند. استفاده از فن آوری‌های پاک و افزایش بازدهی انرژی می‌تواند رشد اقتصادی و مبارزه با تغییر آب و هوا را در کنار یکدیگر امکان پذیر سازد. سوخت پاک شامل انرژی‌های پاک مثل انرژی خورشید، انرژی آبی و انرژی ناشی از گیاهان است. سوخت‌های زیستی به یکی از استراتژی-های مهم و اصلی تبدیل شده است و اکنون اکثریت کشورهای جهان سوخت‌های زیستی را در سبد سوخت‌های مصرفی جای داده‌اند. مهمترین دلایل گسترش مصرف سوخت‌های زیستی،

* نویسنده مسئول : m_khajenoori@semnan.ac.ir

فراهم آوردن زمینه‌های توسعه پایدار، ایجاد امنیت تامین انرژی و حفاظت از محیط زیست است [۲]. اتانول زیستی یک سوخت غیر سمی، ایمن و قابل تجزیه بیولوژیکی بوده که به سوخت سبز نیز معروف است. بیواتوانول از تخمیر مؤلفه‌های قندی بیومس بوجود می‌آید. بیومس به موادی گفته می‌شود که ریشه طبیعی و زیستی دارند و از آنها میتوان طی یک فرایند شیمیایی و یا بیولوژیکی موادی تولید کرد که حاوی انرژی باشند. اهمیت استفاده از این مواد در بازگشت پذیری آنهاست. موفقیت در این زمینه نتایج مثبت بسیاری مانند: کاهش وابستگی جهان به نفت و نارسایی‌های ناشی از آن، تکنولوژی‌هایی به دور از آلودگی، کاهش انتشار CO_2 و افزایش پیشرفت اقتصادی با آلودگی کمتر را به همراه خواهد داشت. تولید فعلی اتانول سوختی بر پایه استفاده از دکستروز حاصل از نشاسته ذرت یا ساکاروز حاصل از نیشکر می‌باشد که این مواد خود از ارزش و کاربرد بالایی در دیگر صنایع برخوردار می‌باشند. هزینه صنعتی تولید چنین مواد شیمیایی بسیار بالاست، در نتیجه منجر به ایجاد قیمتی برای اتانول سوختی می گردد که به هیچ وجه قابل مقایسه با بنزین مشتق شده از نفت خام نمی‌باشد. به همین جهت هدف بیوتکنولوژی جدید، استفاده از بیومس یعنی کل گیاه شامل: سلولز، لیگنین و همی سلولز به جای استفاده از فقط بخش نشاسته دار دانه می‌باشد. تولید بیواتانول شامل سه گروه: شکر، نشاسته و لیگنوسلولزی هستند. با پیشرفته شدن فناوری از بیومس سلولزی مانند درختان و سبزه ها نیز برای تهیه اتانول استفاده می‌شود. برای هر کیلوگرم گلوکز تخمیر شده در حدود ۴۷۰ گرم اتانول تولید می‌شود [۲، ۳]. با توجه به مزایا و ویژگی‌های منحصر به فرد بیواتانول، کاربردهای زیادی می‌توان برای این سوخت تعریف کرد که از مهم‌ترین این کاربردها می توان به مصرف بیواتانول به عنوان سوخت اشاره کرد، به گونه ای که بیش از ۸۰٪ اتانول تولیدی در جهان از نوع اتانول سوختی می‌باشد. از بیواتانول به دلیل کارایی بالا و داشتن کمترین اثر مضر به عنوان ضدعفونی کننده دست در محیط‌های بیمارستانی و زندگی روزمره استفاده می‌شود. علاوه بر این بیواتانول در صنایع مختلف از قبیل صنایع دارویی، بهداشتی و آرایشی، شیمیایی و صنایع غذایی کاربردهای فراوانی دارد [۴].

مراحل تولید بیواتانول از مواد لیگنوسلولزی

ترکیبات لیگنوسلولوزی: ترکیب شیمیایی بیومس در گونه‌های مختلف متفاوت است. اما به طور کلی از ۲۵٪ لیگنین و ۷۵٪ پلیمرهای کربوهیدراتی تشکیل شده است. سلولز در طبیعت بیشتر به صورت ترکیبات لیگنوسلولز وجود دارد که شامل سه جزء اصلی همی–سلولز، سلولز و لیگنین است. سلولز و همی–سلولز از جمله پلیمرهای پلی ساکارید هستند، در حالی که لیگنین اساسا یک پلیمر سه بعدی فنیل پروپان است. همی–سلولز از تعدادی زنجیره های کوتاه تر پلی ساکارید تشکیل شده و پیوندی میان سلولز و لیگنین است. برخلاف سلولز که تنها از زنجیره های قند ۶ کربنی تشکیل شده است، همی–سلولز علاوه بر آن دارای زنجیره قند ۵ کربنی نیز است. از دیگر تفاوت های اساسی سلولز و همی–سلولز آن است که بر خلاف سلولز که دارای ساختار کریستالی است، همی–سلولز بدون شکل می باشد. در اثر هیدرولیز سلولز، قندهای ۶ کربنی تولید میشود و در اثر هیدرولیز همی–سلولز، قند ۵ کربنی تشکیل می گردد. اتانول می‌تواند به طور مطلوبی با بنزین رقابت کند. هیدرولیز آنزیمی سلولز بیشترین پتانسیل را برای دستیابی به این اهداف دارا می‌باشد اما در این مسیر باید کاهش قابل ملاحظه‌ای در هزینه تولید آنزیم های سلولاز و بهبود شرایط فرایند تخمیر قندهای غیرگلوکزی به ویژه زایلوز انجام شود. تبدیل سلولز و همی–سلولز به اتانول به دقت از نظر اقتصادی و صنعتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. اتانول، سوخت قابل حمل و تطبیق پذیری است که عدد اکتان و دمای تبخیر بالا و دیگر ویژگی‌های آن باعث میشود تا در موتورهای مناسب، حتی نسبت به بنزین بازدهی بیشتری داشته باشد. اتانول میزان سمی بودن، فرار بودن و فعالیت فوتوشیمیایی پایینی دارد که در مقایسه با سوخت‌های مرسوم، مقدار ازن، مه و دود کمتری ایجاد میکند.

فرایند زیستی تولید اتانول سوختی با استفاده از مواد لیگنوسلولزی به عنوان سوبسترا نیازمند موارد زیر است: (۱) حذف یا جداسازی لیگنین، برای آزادسازی سلولز و همی-سلولز از مخلوط آن‌ها با لیگنین. (۲) تجزیه پلیمرهای کربوهیدراتی (سلولز و همی-سلولز) برای تولید قندهای آزاد. (۳) تخمیر مجموعه قندهای هگزوز و پنتوز به اتانول

فرایند تبدیل سلولز به اتانول: فرایند تبدیل کلی سلولز به اتانول شامل چهار بخش اصلی زیر است:

- **آماده سازی اولیه:** در این مرحله، ابعاد و اندازه بیومس به کمتر از ۵ میلی متر کاهش می یابد و در اثر انجام فرایندهای شیمیایی و یا فیزیکی، سطح سخت آن تخریب می شود. زنجیره سلولزی آماده تأثیر پذیری از مواد شیمیایی و یا بیولوژیکی برای انجام فرایند هیدرولیز خواهد بود. اهداف کلی این مرحله، تخریب سطح ماده لیگنوسلولزی یا تخریب لیگنین و هضم همی-سلولز را شامل می‌شود. این ساختارها مشکلاتی را در حین دستیابی به سلولز هنگام عملیات فرایند هیدرولیز به وجود می‌آورد. باید گفت که پیش تیمار مواد لیگنوسلولزی موجب کاهش درجه کریستالی در ساختار سلولز و نیز افزایش تخلخل و یا افزایش سطح در دسترس برای هضم سلولز در فرایند هیدرولیز می-گردد. در انتخاب روش مورد نظر برای پیش تیمار باید نکات زیر در نظر گرفته شود: (۱) روش انتخابی باید باعث افزایش تشکیل قند در فرایند هیدرولیز شود. (۲) از هدر رفتن و از بین رفتن هیدراتهای کربن جلوگیری کند. (۳) از ایجاد محصولات جانبی یا موادی که در فرایند هیدرولیز اختلال ایجاد میکنند، جلوگیری کند. (۴) مقرون به صرفه باشد. روش‌هایی که برای آماده سازی اولیه وجود دارد عبارتند از: روش‌های فیزیکی و مکانیکی، روش‌های صوتی، روش انفجاری با بخار یا اتوهیدرولیز، روش انفجاری آمونیاک، هضم با استفاده از ازن، استفاده از حلال‌های آلی، روش های آماده سازی بیولوژیکی و روش اکسیداسیون به منظور حذف لیگنین.
- **هیدرولیز:** در این بخش، هیدرولیز اسیدی و هیدرولیز آنزیمی به ترتیب انجام می‌شود. متعاقب آن زنجیره‌های همی-سلولز و سلولز به ترتیب به قندهای ۵ و ۶ کربنی شکسته می‌شود. در حال حاضر، مناسب‌ترین روش، انجام هیدرولیز اسیدی و بعد از آن هیدرولیز آنزیم است. این بخش از فرایند مهم‌ترین بخش از فرایند تولید اتانول از مواد سلولزی است. همچنین بیشترین فعالیت‌ها و هزینه‌های تحقیقاتی که در دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی انجام می‌شود، مربوط به همین بخش است.
- **تخمیر:** پس از آنکه قند از واکنش هیدرولیز سلولز به دست آمد، با انجام فرایند تخمیر در حضور مخمر ساکارومایسس سرویسیا، الکل تولید می شود. این قسمت از فرایند به صورت غیرهوازی انجام می شود و کنترل پارامترهای عملیاتی مانند دما، pH و غلظت اسیدی از اهمیت بسیاری برخوردار است.
- **جداسازی و خالص سازی:** در این بخش، محلول تولید شده از تخمیر که حاوی ۶٪ الکل است، پس از عبور از برج های تقطیر به الکل آزئوتروپی تبدیل می شود. پس از تولید الکل آزئوتروپی توسط برج‌های حاوی غربال مولکولی، در این مرحله، جداسازی آب باقیمانده در الکل انجام شده و در نتیجه، الکل با خلوص بیش از ۹۹.۲ ٪ حاصل می گردد. الکل تولید شده برای اضافه کردن به سوخت مناسب است.

بررسی بیشتر مطالعات انجام شده

عباسی و همکاران در سال ۱۳۹۰ ارزیابی اقتصادی تولید بیواتانول از ضایعات نیشکر را مورد بررسی قرار دادند [۸]. آنها در تحقیق خود بعد از معرفی و بیان ویژگیهای سوخت‌های زیستی و بویژه بیواتانول به ارزیابی اقتصادی تولید بیواتانول با استفاده از ضایعات نیشکر کشت و صنعت هفت تپه خوزستان که یکی از تولید کنندگان عمده شکر در کشور می‌باشد، پرداختند. در پایان این تحقیق پتانسیل اقتصادی تولید بیواتانول از ضایعات نیشکر توسط نرم افزار کامفار مورد بررسی قرار گرفت و نتایج این چنین بیان شد: ۱. با توجه به فاکتورهایی نظیر افزایش

قیمت سوخت های فسیلی، کاهش ذخایر و پتانسیل های موجود در منابع سوخت های تجدید پذیر، لازمه سرمایه گذاری در این منابع در کشور فراهم کرده است، ۲. با توجه به قیمت بیواتانول در سایر نقاط جهان و همچنین احداث واحد تولید بیواتانول از باگاس در کلیه کشت و صنعت‌های استان خوزستان که باعث افزایش ظرفیت تولید می گردد، می توان از صادرات بیواتانول به عنوان یک محصول غیر نفتی یاد کرد. ۳. نرخ بازده طرح با در نظر گرفتن ۲۵٪ مالیات بر درآمد معادل ۲۲.۲۸٪ درصد می باشد که این رقم بیانگر اقتصادی بودن تولید بیواتانول از این ضایعات می باشد. ۴. استفاده از بیواتانول در بنزین به جای MTBE سبب بالا رفتن عدد اکتان بنزین می شود که از آلودگی محیط زیست و آب های زیرزمینی جلوگیری به عمل می آورد. ۵. با توجه به میزان بالای واردات MTBE در روز به کشور، می توان با جایگزین کردن بیواتانول وابستگی به کشورهای تولیدکننده MTBE را کاهش داد. ۶. توسعه دانش بومی و آشنایی با فناوری های روز دنیا، سبب پیشگام شدن ایران در تولید بیواتانول به روش بیوتکنولوژی در منطقه خواهد شد. بلاغی و همکاران در سال ۱۳۹۱ تولید سوختهای بیولوژیکی توسط ریز جلبک ها با استفاده از ضایعات پساب های کارخانه ای را مورد بررسی قرار دادند [۹]. دوره های اول تولید سوخت های بیولوژیکی از منابع گیاهی و دانه های روغنی مثل چغندر قند، ذرت، لوبیای سویا و پالم بدست می آمد که این روش باعث کم شدن منابع آبی و تخریب جنگل ها و رقابت بین غذا و سوخت می شد. دوره دوم تولید سوخت های بیولوژیکی از ضایعات سلولزی کشاورزی و باقی مانده جنگل ها بدست می آمد. هر چند که این روش نیازمند فتح گسترده‌ای از زمین‌ها بود. این زمین‌ها می‌توانند برای تولید مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرند. دوره سوم سوخت-های بیولوژیکی با استفاده از ریزجلبک‌هاست. این روش منبع جدیدی از انرژی است که مضرات روش اول و دوم را ندارد و بسته به شرایط و محیط رشد، این ریزجلبک ها می توانند مقادیر زیادی لیپید، پروتئین و کربوهیدرات تولید کنند که این مواد در اثر فرایندهای سوخت های بیولوژیکی از قبیل بیودیزل، اتانول، متان، هیدروژن و سایر موارد ارزشمند جانبی تبدیل می شوند.

روش‌های نوین تولید بیواتانول

یکی از روش‌های جایگزین برای تولید بیواتانول، توسعه فرایند تولید بیواتانول بر پایه منابع دریایی می‌باشد. بیومس دریایی و به خصوص میکروجلبک و ماکروجلبک،گونه‌های فوتوسنتزی با رشد سریع هستند که دارای مقدار کمی لیگنین بوده و یا به طور کل فاقد لیگنین می‌باشند و به زمین قابل کشت نیاز نداشته و به مواد مغذی کمی جهت کشت نیاز دارند. این مواد در نسل سوم مواد اولیه تولید بیواتانول قرار می گیرند. در کنار بیومس دریایی، میکروارگانیزم‌های برگرفته از منابع دریایی خصوصیات منحصر به فردی دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به تحمل اسمزی بالا، بکارگیری شکرهای خاص و تولید آنزیم های خاص اشاره کرد که این مشخصات مزایای بسیاری برای تولید بیواتانول، و بخصوص در استفاده از بیومس دریایی، بوجود می-آورند. آب دریا یک منبع وسیع است که اغلب به آن توجهی نمی شود. استفاده از آب دریا به عنوانی جایگزینی برای آب شیرین در تولید بیواتانول جهت کاهش حضور آب در تولید بیواتانول پیشنهاد شده است.

- **ماکروجلبک:** ماکروجلبک‌ها را می‌توان به ۳ دسته قهوه‌ای، قرمز و سبز تقسیم کرد. همانند تولید بیواتانول لیگنوسلولزی، آماده سازی اولیه و ساکاریفیکاسیون جهت هیدرولیز جلبک به محلول قابل تخمیر شکر نیاز است. آماده سازی اولیه به کمک اسید رقیق، به بکارگیری سولفوریک اسید در دمای نسبتا بالا (^{o}C ۱۰۰-۱۵۰) یک روش اماده سازی معمول برای تبدیل جلبک به هیدرولیزات مناسب جهت تبدیل به بیواتانول می‌باشد. روش‌های آماده سازی دیگر که برای تولید بیواتانول لیگنوسلولزی توسعه یافتند، مانند آماده سازی‌های اولیه قلیایی و مایکروویو نیز به طور موفقیت آمیز جهت هیدرولیز جلبک بکار گرفته شده‌اند. به طور معمول در مرحله بعد یک

ساکاریفیکاسیون آنزیمی مورد نیاز است. مخلوطی از محلول های آنزیم سلولزی بکار گرفته شده و بازده کلی هیدرولیز بیش از ۹۰٪ بدست آمده است. میکروارگانیزم ساکارومایسس سرویسیا بطور معمول به دلیل قابلیت بالای تخمیر گلوکز آن جهت مرحله تخمیر بکار می‌رود. پیش بینی شده است که ماکروجلبک توانایی تولید ۲۳/۴ m^3/day بیواتانول را دارد که ۶/۱۰ برابر ذرت و ۲/۵ برابر نیشکر می‌باشد.

- **میکروجلبک:** میکروجلبک‌ها به دلیل خاصیت رشد سریع و مقادیر بالای چربی در بعضی گونه‌های آن مانند (Chlorella)، در تولید بیودیزل مورد توجه قرار گرفته‌اند. در یک مطالعه جدید یک میکروجلبک به نام SP2-3 حاوی ۷۰٪ وزنی کربوهیدرات شناخته شده که نشان می‌دهد این جلبک می‌تواند ماده اولیه دریایی مناسبی برای تولید بیواتانول باشد. در مقایسه با ماکروجلبک و یا بیومس خاکی، دیواره سلولی میکروجلبک را می‌توان به آسانی توسط لیزوزیم، اسید رقیق یا ترکیبی از آماده سازی‌های اولیه شکست.

نتیجه گیری

انرژی مهم‌ترین فاکتور در رشد اقتصاد و صنعت جوامع به شمار می‌رود. سوخت‌های فسیلی مهم‌ترین منابع تامین کننده انرژی مورد نیاز جوامع بشری امروز تلقی شده ولی آلودگی‌های ایجاد شده در اثر استفاده از این سوخت‌ها به یک دغدغه اصلی تبدیل شده است. استفاده از سوخت‌های تجدید پذیر مناسب-ترین راه برای مقابله با این آلودگی‌ها به شمار می‌رود که سوخت‌های زیستی مایع نظیر بیواتانول از این قبیل منابع هستند. در ایران با توجه به وجود منابع بالقوه مواد اولیه برای تولید بیواتانول امکان تولید اتانول در حجم بالا قابل دسترسی است و در صورت ایجاد بازار مصرف و سرمایه گذاری مناسب، می‌توان سالانه ۲ میلیون تن اتانول در کشور تولید کرد و علاوه بر رشد اقتصادی و اشتغال‌زایی، می‌توان گام موثری در جهت کاهش آلودگی ایجاد شده در اثر سوخت‌های فسیلی برداشت.

منابع

1. D. Greetham, A. Zaky, O. Makanjuola, C. Du, A brief review on bioethanol production using marine biomass, marine microorganism and seawater, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2018, 14: 53-59.

۲. گندمکار، الهام، خوشچهره، محمدرضا، موذری، آتنا، غفاری، میلاد، علمی، آراد، بررسی روش های تولید اتانول از ضایعات کشاورزی، چهارمین همایش ملی شیمی و مهندسی شیمی (۱۳۹۴).

۳. میرزاده، مریم، استفاده از اتانول زیستی به عنوان منبع انرژی و کاهش آلودگی محیط زیست. مجله ایمنی زیستی، ۱۳۹۶، ۱۰(۲)، ۵۳-۷۲.

۴. پیرزاده، عرفان، کندومال، مسعود، بررسی بیواتانول، منابع و روش های تولید آن به عنوان یک سوخت زیستی و بررسی مطالعات انجام شده روی منابع موجود در کشور. اولین همایش بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و HSE در کشور (۱۳۹۶).

۵. حسین زاده، رضا، نیک خواهی، یوسف، "ساکاریفیکاسیون ضایعات سلولزی کشاورزی برای تولید بیو اتانول". شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۸، ۲۸(۳)، ص ۵۷ تا ۴۹.

۶. قربانی، فرشید؛ یونسی، حبیب اله، اسماعیلی ساری، عباس، قاسمپوری، سید محمود، امینی، ملیحه، دانشی علی، "تولید سوخت اتانول با مخمر Saccharomyces cerevisiae از ملاس پسماند کارخانه‌های قند در سیستم تخمیر ناپیوسته"، ۱۳۸۸، ۱۱(۴)، ۱۳۹ تا ۱۴۸.

۷. راز، افسانه، موقر نژاد، کامیار، "تولید بیواتانول از ضایعات کشاورزی"، پنجمین همایش ملی مدیریت پسماند، ۳-۲ اردیبهشت ۱۳۸۹، مشهد.

۸. عباسی، ابراهیم، ابونوری، عباسعلی، محمدزاده، مینا، "ارزیابی اقتصادی تولید بیواتانول از ضایعات نیشکر"، ۱۳۹۰، ۱۶(۵)، ۱۶۱ تا ۱۹۴.

Review on Sources and Approaches of Bioethanol Production

Maryam Khajenoori[a]*

Faculty of Chemical, Gas and Petroleum Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

Abstract:

Energy is one of the important and influential factors in the growth of the economy of any society. In the 21st century, factors such as the growing population and the industrialization of societies led to an increase in energy consumption. This growth in energy consumption has been such that other oil alone can not meet the energy needs of societies. On the other hand, a large part of agricultural products, such as crops, gardens and livestock produced at high cost, are lost and lost for many reasons in the production cycle until consumption. This has led to many environmental and economic problems in the country. Also, environmental problems that have arisen in large proportions, the reduction of fossil fuel reserves and the anticipation of rising prices have pushed researchers towards the production and use of renewable biofuels. In this study, we know more important sources of bioethanol production.

Keywords: Environment, Bioenergy, Renewable fuel, Bioethanol

*Corresponding author: m_khajenoori@semnan.ac.ir

مروری بر رویکردهای انتخاب تکنولوژی مناسب برای تصفیه فاضلاب صنعتی

مریم خواجه نوری*[۱]
۱ – دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده

پیشرفت‌های صنعتی روزافزون باعث ایجاد مقدار زیادی فاضلاب شده که ترکیبات شیمیایی متعددی را بهمراه دارند و برای محیط زیست و سلامت انسان غیر قابل قبول هستند. بسیاری از فرآیندهای تصفیه فاضلاب صنعتی شامل تکنولوژی‌های مختلف برای کاهش سمیت به منظور رعایت استانداردهای مبتنی بر محیط زیست هستند. این مقاله پیشرفت‌های اخیر و کاربردهای فنی مختلف برای حذف آلاینده‌های مختلف از فاضلاب صنعتی را بررسی می‌کند. همچنین به عوامل موثر بر انتخاب شیوه‌های مناسب برای کنترل و مدیریت پساب صنعتی مشخص، توجه خاصی شده است. با این حال، تکنولوژی‌های متنوع و زیادی برای انتخاب یک شیوه مناسب برای تصفیه فاضلاب‌های مشخص وجود دارد. بکارگیری بیش از یک فن‌آوری می‌تواند برای حذف مواد صنعتی قوی‌تر و سمی‌تر، اقتصادی‌تر باشد.

واژه های کلیدی: *فاضلاب صنعتی، تصفیه، تکنولوژی‌های تصفیه، تکنولوژی زیستی*

مقدمه

صنعتی شدن منجر به تشکیل مقدار زیادی مواد دورریز شده که به صورت فاضلاب به محیط زیست تخلیه می‌شود و منجر به آلودگی محیط زیست می‌شود. با شروع قرن بیستم، مقدار زباله و آلودگی‌های صنعتی رشد روز افزونی پیدا کردند. حذف ترکیبات سمی و خطرناک از فاضلاب صنعتی یک مسئله مهم برای حفاظت از منابع طبیعی است و امکان استفاده مجدد از این آب، و همچنین صرفه جویی در آب تازه و طبیعی را به دلیل اولویت توسعه پایدار و حفاظت از محیط زیست فراهم می‌کند [۱]. دستورالعمل‌ها و مقررات جدید نیازمند یافتن راه‌حل مطلوب تصفیه برای کاهش ترکیبات خطرناک تا حد کمتر از حداکثر غلظت تجویز شده توسط مقررات است. اجزاء فاضلاب صنعتی بسیار متغیر و خاص هستند. روش مورد استفاده برای تصفیه و دفع فاضلاب صنعتی کاملا متفاوت از چیزی است که برای زباله‌های شهری استفاده می‌شود [۲]. فن‌آوری‌های زیادی برای کنترل آلودگی فاضلاب صنعتی در دسترس هستند. در این مقاله، تحقیقات و روش‌های مختلف از بین بردن آلودگی طیف وسیعی از فاضلاب‌های صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است.

روش های تصفیه فاضلاب‌های صنعتی

* نویسنده مسئول: m_khajenoori@semnan.ac.ir

فن‌آوری‌های تصفیه فاضلاب صنعتی با توجه به ویژگی‌های آن به طور کلی به سه دسته تقسیم می‌شوند: روش‌های بیولوژیکی، روش‌های شیمیایی و روش‌های فیزیکی [۲].

• **روش‌های فیزیکی:** این روش حذف مواد را با استفاده از نیروهای طبیعی مانند گرانش، جاذبه الکتریکی و نیروهای واندروالسی و همچنین موانع فیزیکی انجام می‌دهد. روش های فیزیکی تصفیه فاضلاب صنعتی عبارتند از رسوب، شناورسازی و جذب و همچنین موانعی مانند آشغال‌گیرهای میله‌ای، صفحات، فیلترهای تخت عمیق، غشاء، الکترودیالیز و تبادل یونی. جداسازی کل ذرات جامد از هر زباله صنعتی نقش مهمی در برنامه‌های کلی برای تصفیه پساب برای حذف بخش عمده-ای از آلودگی و جداسازی یک نوع آلودگی برای تیمار راحت‌تر و اقتصادی‌تر دارد. شناورسازی ذرات کوچک در سوسپانسیون می‌تواند به صورت رشته‌های انبوه در آمده، روی سطح مایع شناور شود و از طریق کف‌گیری حذف شود. فرآیندهای غشایی می‌توانند فرآیندهای متداول را با افزایش غلظت اجزای درون راکتور غشای زیستی، افزایش دهند. فرایندهای غشایی بازدهی خوبی در بازیافت آب و استفاده مجدد از آن برای پاسخ به درخواست آب با قابلیت استفاده مجدد در بسیاری از صنایع (مواد غذایی، چرم، نساجی، صنایع الکترونیک) را دارد [۳].

• **روش‌های شیمیایی:** این روش می‌تواند برای حذف مواد از چند طریق مورد استفاده باشد: ۱) تولید مواد جامد و گاز غیر محلول، ۲) تولید لخته یک سوسپانسیون کلوئیدی، ۳) تولید مواد قابل تجزیه بیولوژیکی از مواد غیرقابل تجزیه‌ی بیولوژیکی، ۴) از بین بردن یا غیر فعال کردن عوامل کلاته-کننده، و ۵) تولید مواد غیر قابل نفوذ[1] که می‌توانند راحت‌تر حذف شوند. منعقدکننده‌ها به ذرات کلوئیدی اجازه می‌دهند تا از طریق کاهش تکان‌ها با هم ترکیب شوند. بعضی از مواد بسیار ناخوشایند می‌توانند به صورت شیمیایی اکسید شوند و مواد غیر ناخوشایند مانند CO_2 و آب تولید کنند. برای ترکیبات قابل شکست به صورت زیستی[2] در فاضلاب صنعتی که به طور کامل از طریق روش بیولوژیکی حذف نمی‌شوند، از شیوه‌های فیزیکی و شیمیایی بیشتر برای افزایش قابلیت تجزیه زیستی آنها استفاده می‌شود. انعقاد الکتریکی می‌تواند ذرات کلوئیدی و معلق را به سرعت منعقد و حذف کند، سپس اکسیداسیون الکتریکی، مواد آلی باقی‌مانده را اکسید می‌کند [۴].

فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون (AOPs[3]) به عنوان یک تکنولوژی تصفیه فاضلاب صنعتی بسیار رقابتی برای حذف آلاینده‌های آلی است که توسط روش‌های معمولی قابل تصفیه نیستند. رادیکال‌های آزاد (هیدروژن پراکسید H_2O_2، UV، واکنش فنتون، اوزون-O_3)، اکسید کننده‌های قدرتمند هستند که می‌توانند بسیاری از مواد آلی را به CO_2، آب و وضعیت کاملا اکسیده شده‌ی سایر اتم‌ها که بخشی از آلاینده‌های آلی اصلی هستند، از جمله سولفات و نیترات تبدیل کنند [۵].

• **روش‌های بیولوژیکی:** کاربرد اصلی فرآیندهای بیولوژیکی عبارتند از: مواد آلی کربن‌دار با حذف نیاز بیوشیمیایی به اکسیژن (BOD[4])، نیتریفیکاسیون، دنیتریفیکاسیون، تثبیت و حذف فسفر. طبقه‌بندی فرایندهای بیولوژیکی به صورت هوازی یا بی‌هوازی (آنوکسی و بی-هوازی) مناسب است. فرایندهای بیولوژیکی هوازی به طور کلی راندمان درمانی بالایی دارند، در حالی که فرآیندهای بی-هوازی از مفهوم بازیابی و بهره‌برداری از منابع با هدف کنترل آلودگی استفاده می‌کنند [۶،۲].

تصفیه برخی فاضلاب‌های صنعتی مختلف

[1] nonobjectionable

[2] biorefractive

[3] Advanced Oxidation Processes

[4] biochemical oxygen demand

• **صنایع کاغذ:** در طول قرن بیستم مصرف ویژه‌ی آب شیرین از حدود ۳۰۰ مترمکعب در هر تن محصولات کاغذی به حدود ۳۰ مترمکعب بر تن در فرایندهای جدید کاهش یافته است. پساب‌های این صنعت سبب رشد لجن، تاثیر حرارتی، تشکیل رسوب، رنگ‌آمیزی، مواد آلی غیر زیست‌تخریب‌پذیر، از بین رفتن زیست دریایی به علت مواد سمی و از بین رفتن زیبایی محیط زیست می‌شود. بدلیل تنوع ویژگی‌های فاضلاب‌های صنعتی خمیر و کاغذ، گزینه‌های مختلف تصفیه مانند فرآیندهای شیمیایی، فرآیندهای زیستی هوازی و بی هوازی، جذب، اکسیداسیون پیشرفته و فیلتراسیون غشایی برای کنترل آلودگی آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۹-۷]. انعقاد شیمیایی و پس از آن رسوب‌گذاری، یک روش بررسی شده برای تیمار فاضلاب خمیر جامد معلق است، به ویژه فاضلاب‌هایی که مواد کلوئیدی تولید می‌کنند. محققان زیادی فرآیندهای غشایی، مانند میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF) و RO را در تصفیه پساب‌های صنعت کاغذ بررسی کرده‌اند [۱۱-۹].

• **صنایع نساجی:** در صنعت نساجی از مراحل تمیز کردن و شستشو با آب بسیاری استفاده می‌شود. هر نوع فاضلاب نساجی شامل افزودنی‌های متنوعی از رنگ‌ها و مواد شیمیایی است که بار آلودگی را افزایش می‌دهد. بسیاری از تکنولوژی‌های تصفیه مانند جداسازی فیزیکی، انعقاد، فرآیندهای زیستی هوازی و بی هوازی جذب و اکسیداسیون پیشرفته، برای کنترل پسماندهای نساجی استفاده شده اند. تحقیقی در مورد تصفیه فاضلاب صنعتی نساجی پارچه در مصر نشان داد که فرایند تصفیه کم-هزینه سنتی می‌تواند COD، BOD و TSS را به ترتیب با راندمان حذف ۴۷، ۴۸ و ۵۶ درصد کاهش دهد [۱۲]. در عین حال، فرآیند بیولوژیکی لجن فعال کم‌هزینه با ۶ ساعت هوادهی می-تواند COD و BOD را به حدود قانونی برای دفع در تخلیه‌های کشاورزی کاهش دهد. تحقیقات مربوط به تصفیه آب برای رنگرزی نشان دادند که روش انتخابی‌تر RO یا NF برای رنگ-آمیزی از محصول آب قابل‌استفاده مجدد مورد نیاز است [۱۴،۱۳]. همچنین سیستم‌های بیولوژیکی مانند راکتورهای بیوفیلم نیز با AOP هایی مانند H_2O_2/UV، TiO_2/UV و فتوفنتون برای تصفیه رنگ آزوی واکنش‌پذیر، ترکیب شده‌اند که کارایی حذف آن به ۹۹ درصد رسید [۱۵]. علاوه بر این، اکسیداسیون الکتروشیمیایی نیز آلاینده های زیادی را از فاضلاب صنعتی نساجی حذف کرده است [۱۶].

• **صنایع غذایی و آشامیدنی:** عمده آب مصرفی صنایع غذایی و آشامیدنی مقدار ۱۰ تا ۱۲ تن در هر تن محصول و یا حتی بیشتر است [۱۷]. فاضلاب‌های صنعتی روغنی از طریق جداسازهای روغن گرانشی، شناور سازی هوای محلول و سپس واحدهای بیولوژیکی سنتی تصفیه شده و مقدار روغن و گریس، BOD، COD و TSS به مقادیر مجاز برای دفع به سیستم فاضلاب عمومی می‌رسد [۱۸]. رآکتورهای بیولوژیکی غشایی با فیبرهای توخالی میکروفیلتراسیون برای تصفیه فاضلاب روغنی صنعتی آلوده با راندمان حذف بالا (تقریبا ۹۸٪) برای به دست آوردن آب مطلوب استفاده شده است [۱۹]. از ترکیبی از انعقاد-لخته‌سازی شیمیایی و AOP ها (V/H_2O_2، UV/O_3، $UV/H_2O_2/O_3$) برای حذف بسیار کارآمد مواد آلی، از جمله ترکیبات آلی پایدار با زیست‌تخریب‌پذیری اندک استفاده شد و حذف COD حداکثر ۸۷ درصد بود [۲۰].

• **صنایع داروسازی**: فاضلاب داروها دارای ترکیبات پیچیده و سمی هستند. ترکیبات دارویی از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها و هورمون‌ها در ورودی فاضلاب‌های بیمارستانی بوفور مشاهده می‌شوند که بیشتر این ترکیبات طی فرآیندهایی مانند لجن فعال فیزیکوشیمیایی و اصلاح‌شده با شرایط با اکسیژن-بدون اکسیژن حذف می‌شوند. همچنین ترکیبی از فرآیند انعقاد-فنتون (H_2O_2 و Fe_2^+) باعث کاهش قابل ملاحظه‌ی سمیت اکولوژیکی پساب-های صنعت لوازم آرایشی و افزایش معنی‌دار زیست‌تخریب-پذیری می‌شود [۲۱].

• **صنعت نفت و صنایع شیمیایی**: صنعت نفت برای پالایش و پردازش نفت و گاز، به حجم زیادی آب نیاز دارد. آمونیاک (NH_4^+) در فاضلاب صنعتی نفتی می‌تواند با استفاده از یک فرایند دوگانه، نیتریفیکاسیون و دنیتریفیکاسیون به صورت بیولوژیکی حذف شده و نیتروژن مولکولی تولید کند [۲۲]. همچنین، AOP ها برای تیمار فاضلاب‌های صنعتی پتروشیمی با زیست‌تخریب‌پذیری کم و پساب‌های مرتبط، مانند پساب‌های به دست آمده از استخراج نفت ارزیابی شده و تخریب زیاد و کاهش آلودگی‌ها مشاهده است [۲۳].

نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، بدلیل افزایش مشکلات زیست محیطی، کیفیت بهتر پساب‌های صنعتی بیش از پیش مورد نیاز است. تحقیقات متنوع و زیادی در زمینه تصفیه فاضلاب‌های صنعتی برای حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها صورت گرفته است. انتخاب مناسب‌ترین شیوه تصفیه برای فاضلاب صنعتی به طور عمده به ویژگی‌هایی مانند کنترل آلودگی، در دسترس بودن، سادگی، اثرات زیست‌محیطی و همچنین پارامترهای اقتصادی از جمله سرمایه‌گذاری ثابت و هزینه‌های عملیاتی بستگی دارد. البته توجه قابل ملاحظه‌ای به تصفیه فاضلاب‌های صنعتی در بیوراکتورهای یکپارچه هوازی–بی هوازی شده است که فرآیندهای هوازی و بی‌هوازی را در یک بیوراکتور واحد با توسعه پیکره‌بندی آن‌ها به منظور بهینه‌سازی کاربرد آن ترکیب می‌کنند. بسیاری از نویسندگان سیستم‌های AOP و سیستم‌های بیولوژیکی را برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی توسعه داده‌اند.

منابع

[1] Gricic, I., Vujevic, D., Sepcic, J., Koprivanac, N., Minimization of organic content in simulated industrial wastewater by Fenton type processes: a case study. J Hazard Mater, 2009, 170: 954-961.

[2] Woodard, Curran, Industrial Waste Treatment Handbook. (2nd Edn) ButterWorth Heinemann, Elsevier Inc, UK, 2005.

[3] Juang, L.C., Tseng, D.H., Lin, H.Y., Membrane processes for water reuse from the effluent of .industrial park wastewater treatment plant: a study on flux and fouling of membrane. Desalination, 2007, 202: 302-309.

[4] Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L., Hassell, D.G., A review on anaerobic– aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. Chem Eng J, 2009, 155: 1-18.

[5] Oller, I., Malato, S., Sánchz-Pérez, J.A., Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatment for wastewater decontamination-a review. Sci Total Environ, 2011, 409: 4141-4166.

[6] Chan, Y.J., Chong, MF, Law CL, Hassell DG, A review on anaerobic– aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. Chem Eng J, 2009, 155: 1-18.

[7] Tezel, U., Guven, E., Erguder, T.H., Demirer, G.N., Sequential (anaerobic/ aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent. Waste Manage, 2001, 21: 717-724.

[8] Savant, D.V., Abdul-Rahman, R., Ranade, D.R., Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. Bioresour Technol, 2006, 97: 1092-1104.

[9] Zhang, Y., Ma, C., Ye, F., Kong, Y., Li, H., The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process. Desalination, 2009, 236: 349-356.

[10] Pizzichini, M., Russo, C., Di, Meo, C., Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop. Desalination, 2005, 178: 351-359.

[11] Ko, C.H., Fan, C., Enhanced chemical oxygen demand removal and flux reduction in pulp and paper wastewater treatment by using lacase-polymerized membrane filtration. J Hazard Mater, 2010, 181: 763-770.

[12] Abdel-Gawad, S., Elsheikh, M., Abdel-Shafy, Treatability study for an industrial textile wastewater. Eng Research Journal, 2004, 27: 2.

[13] Sojka-Ledakowicza, J., Koprowskia, T., Machnowskia, W., Knudsen, H., Membrane filtration of textile dyehouse wastewater for technological water reuse. Desalination, 1998, 119: 1-9 .

[14] Marcucci, M., Nosenzo, G., Capannelli, G., Ciabatti, I., Corrieri, D., Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. Desalination, 2001, 138: 75-82.

[15] Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B., Keller, J., Optimization of integrated chemical–biologica degradation of a reactive dye using response surface methodology. J Hazard Mater, 2006, 138:160-168.

[16] Korbahti, B.K., Tanyolac, A., Continuous electrochemical treatment of simulated industrial

textile wastewater from industrial components in a tubular reactor. J Hazard Mater, 2009, 170: 771-778.
[17] Badawy, M.I., Ali, M.E., Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. J Hazard Mater, 2006, 136: 961-966.
[18] Abdel-Gawad, S., Abdel-Shafy, M., Pollution control of industrial wastewater from soap and oil industries: a case study. Water Sci Technol, 2002, 46: 77-82.
[19] Bienati, B., Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., Characterization and performance of different types of hollow fibre membranes in a laboratory-scale MBR for the treatment of industrial wastewater. Desalination, 2008, 231: 133-140.
[20] Zayas, P.T., Geissler, G., Hernandez, F., Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. J Environ Sci, 2007, 19: 300-305.
[21] Perdigon-Melon, J.A., Carbajo, J.B., Petre, A.L., Rosal, R., Garcia-Calvo, E., Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. J Hazard Mater, 2010, 181: 127-132.
[22] Razo-Flores, E., Olguin-Lora, P., Alcfintara, S., Morales-lbarria, M., Biotreatment of water pollutants in petroleum industry of book Studies in Surface Science and Catalysis In: Vazquez-Duhalt R, Quintero-Ramirez R, Elsevier, UK. 2004.
[23] Saien, J., Nejati, H., Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. J Hazard Mater, 2007, 148: 491495.

Review of Approaches to Selecting the Appropriate Technology for Industrial Wastewater Treatment

Maryam Khajenoori[a]*

Faculty of Chemical, Gas and Petroleum Engineering Semnan University, Semnan, Iran

Abstract:

The ever-increasing industrial progress has created a large amount of sewage that has numerous chemical compounds that are unacceptable for the environment and human health. Many of the industrial wastewater treatment processes involve various technologies for reducing toxicity in order to comply with environmental standards. This article reviews recent developments and various technical applications for the removal of various pollutants from industrial wastewater. Special attention has also been paid to effective factors on the selection of suitable methods for controlling and managing industrial waste water. However, there are a variety of technologies available to choose a suitable method for the treatment of certain sewage. Using more than one technology can be more economical to remove more industrial and toxic materials.

Keywords: Industrial wastewater, treatment, refining technologies, biotechnology.

*Corresponding author: m_khajenoori@semnan.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

ساخت و ارزیابی غشا پلی‌اترسولفون اصلاح شده با نانوکامپوزیت هیدروکسید لایه دوگانه/پلی‌اتیلن‌گلیکول برای حذف آلودگی های محیط زیستی

میرمهدی ابوالقاسمی [*۱]، فاطمه محمودی [۲]، حامد فرامرزی [۳]

1-دانشگاه مراغه، دانشکده علوم پایه،گروه شیمی

چکیده

آلودگی آب را می‌توان به‌عنوان یک تغییر نامطلوب در خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب تعریف کرد. غشاء یکی از روش هایی است که می‌تواند در جداسازی این آلودگی‌ها نقش مؤثری را برعهده گیرد. غشاهای نامتقارن بر پایه پلی‌اترسولفون با پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی خوب و شاخصه هیدروفوب بودن، آن را از بین روش‌های دیگر جداسازی متمایز می‌کند. اصلاح، بهبود و عملکرد غشای پلی‌اترسولفون با نانوکامپوزیت هیدروکسیدلایه‌دوگانه/پلی‌اتیلن‌گلیکول با توجه به مساحت سطح بالا برای جذب بسیاری از ترکیبات آلی و معدنی آلوده‌کننده آب در این پروژه مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه سه نوع غشا پلی‌اتیلن‌گلیکول با جرم های مولی متفاوت ۴۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ در ساختار غشا بعنوان اصلاح‌کننده و آب بعنوان حلال با روش تغییر فاز تهیه گردید که بهترین شار آب در غشا ساخته شده پلی اتیلن گلیکول ۱۰۰۰۰ با درصد وزنی ۱٪ وجود دارد.

واژه های کلیدی: *غشا، ترکیبات آلی-معدنی، آلاینده‌های زیست‌محیطی، نانوفیلتراسیون، نانوکامپوزیت*

مقدمه

امروزه جداسازی یکی از قسمت‌های ضروری در فرآیندهای صنایع شیمی، پتروشیمی، بیوشیمی و صنایع غذایی و فرآیندهای مختلف دیگر است. رسیدن به هدف‌های غنی‌سازی، تغلیظ، خالص سازی، تصفیه و جداسازی هر یک از محصولات مورد نظر از یک مخلوط، امری ضروری و مورد نیاز است. به این منظور فرآیندهای جداسازی کارآمد، برای به‌دست آوردن فرآورده‌های با ارزش در صنایع غذایی و دارویی، فراهم‌کردن آب با کیفیت برای صنایع و جوامع مختلف و همچنین حذف و بازیافت اجزای سمی و یا با ارزش از فاضلاب های صنعتی مورد نیاز است [1]. جداسازی به روش های مختلفی صورت می

* نویسنده مسئول: mehdiabolghasemi@gmail.com

گیرد. انتخاب روش جداسازی برای هر فرآیند به عوامل گوناگونی بستگی دارد. فیلتراسیون، یکی از روش‌های جداسازی بدون تغییر فاز است. در ین روش، جداسازی به وسیله ی فیلتر یا صافی صورت می‌گیرد. اصول این جداسازی بر اساس اندازه مواد است [2]. تعریف دیگری از فیلتراسیون عبارت است از جداسازی مواد از یک سیال به وسیله عبور دادن آن از یک جسم متخلخل که دارای الیاف یا دانه جامد باشد و بتواند سیال را روی سطح یا داخل خود نگه دارد و سیال را از خود عبور دهد. فکر ایجاد یک فیلتر که بتواند ذرات کوچک را از سیال جدا نماید به گذشته های دور برگردد. با پیشرفت های حاصله در علم امکان ساخت چنین فیلترهایی میسر گردیده است. این صافی های مولکولی، غشا نامیده می شوند [3]. در اواسط دهه ۱۹۶۰، برای اولین بار به منظور نمک زدایی از دریا و تولید آب آشامیدنی، غشای نامتقارن از جنس سلولز استات، با استفاده از فرآیند اسمز معکوس، به کار گرفته شده است. از اواسط سال های ۱۹۶۰ از غشاهای میکروفیلتراسیون به طور گسترده و به منظور استریل نمودن مایعات استفاده شده است. در سال های ۱۹۷۰ با به کارگیری غشاهای الترافیلتراسیون در صنایع لبنی به منظور تغلیظ پروتئین موجود در آب پنیر، این فرآیند به سرعت توسعه یافت. درسال ۱۹۷۹ برای جداسازی گازها از غشای پلی سولفون استفاده شد. فرآیند تبخیر به وسیله غشا در این سال ها ابداع گردید و در مقیاس بزرگ به کار گرفته شد[4,5]. هدف از انجام این پژوهش مقایسه ی سه نوع غشا اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول با جرم های مولکولی متفاوت برای حذف آلودگی های محیط زیستی می باشد.

بخش تجربی

مواد:

پلی‌اترسولفون (PES) به عنوان پلیمر به پلی‌وینیل پیرولیدن (PVP) به عنوان افزودنی انتخاب شد. دی‌متیل‌استامید (DMAc) به عنوان حلال و آب مقطر به عنوان ضد حلال، LDH/PEGS سنتز شده که یک ماده فعال سطحی آب‌دوست است به عنوان نانوذره افزودنی مورد استفاده قرار می گیرد.

دستگاه‌ها:

فیلم‌کش، سل انتها بسته، هدایت سنج

روش‌ها:

روش تهیه نانوذره:

جهت سنتز LDH، ۱۰/۲۵ گرم از منیزیم نیترات ۶ آبه را به همراه ۷/۵۰ گرم آلومنیوم نیترات و ۲/۸۳ گرم سدیم نیترات را به ۱۸۶/۶ میلی لیتر آب در یک بالن اضافه کرده تحت هم زدن، pH را به ۹/۵ رساندیم سپس محلول به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن و تحت جو نیتروژن در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد. بعد از تشکیل رسوب، آن را جهت خشک کردن تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در آون قرار داده شد.

در سنتز PEGs، پلی‌اتیلن‌گلیکول را به دی‌کلرومتان تحت هم زدن اضافه کرده سپس کلروسولفونیک اسید را تحت خلاء با سدیم هیدروکسید و در دمای ۰ درجه سانتیگراد در مدت ۱ ساعت به محلول واکنش اضافه گردید. سپس محلول واکنش به مدت ۱۶ ساعت تحت هم‌زدن در دمای اتاق نگه داشته شد.

برای تهیه LDH/PEGs، PEGs و پودر LDH، هر کدام را جداگانه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده سپس هر دو محلول را مخلوط کرده و به مدت ۴ روز تحت جو نیتروژن و در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد قرار دادیم. بعد از ۴ روز رسوب را با آب و اتانول شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک کردیم.

ساخت غشا:

PEGS/LDH سنتز شده به عنوان نانوذره با در صدهای متفاوتی به محلول پلی‌اترسولفون و پلی‌وینیل پیرولیدن که با

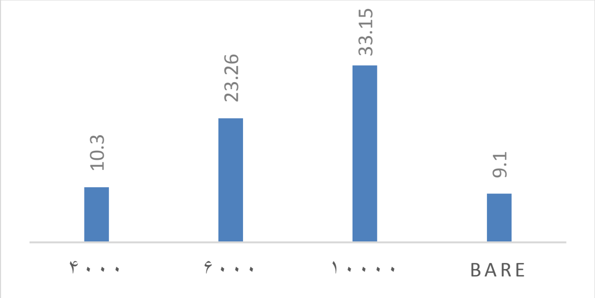
دی‌متیل‌استامید حل شده است، اضافه می شود. محلول‌های تهیه شده به منظور حذف حباب‌های موجود درآن به داخل دستگاه التراسونیک انتقال می یابد. در ادامه محلول‌های پلیمری به مدت ۲۴ در محیطی ساکن قرار داده می شود.

نتایج و بحث

آزمایش نفوذپذیری آب خالص:

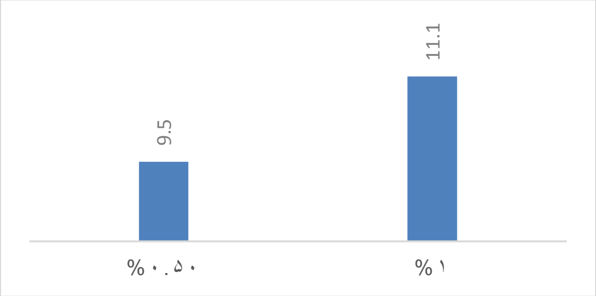
شار آب خالص به وسیله سل انتها بسته که خوراک درونی آن آب مقطر می باشد با سه نوع غشا ساخته شده طی مدت ۱۲۰ دقیقه برای هر نوع غشا که در هر یک ۲ درصد متفاوت از نانوذره وجود دارد با فرمول kg/m2g که از محاسبه $J_{w,1}=\frac{V}{A\times\Delta t}$ سنجیده شد. V وزن آب خروجی جمع آوری شده (kg)، A مساحت مؤثر غشا ۱۲/۵۶ cm^2، دایره ای به قطر ۴ سانتی متر) و Δt واحد زمانی (h) می باشد. همه آزمایش‌ها در دمای اتاق (دمای تقریبا ثابت) انجام شده و میانگین سه بار تکرار برحسب (kg/m^2h) گزارش می‌شود.

در مقایسه باغشا BARE وجود نانوذره شار آب بهتری را نشان می دهد که بهترین آن غشا ساخته شده با نانوذره ی اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۱۰۰۰۰ و با مقدار نانوذره ی ۱٪ می باشد.

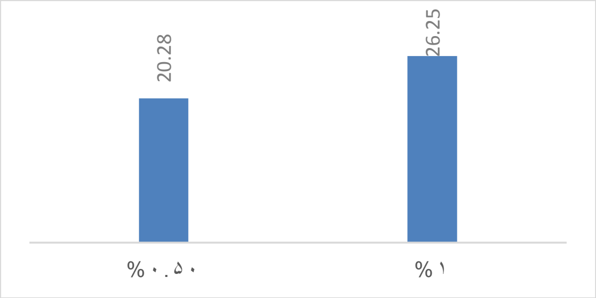


شکل۱ : مقایسه سه نوع غشا پلی اتیلن گلیکول با جرم های مولکولی (۴۰۰۰، ۶۰۰۰، ۱۰۰۰۰) در مقایسه با حالت BARE

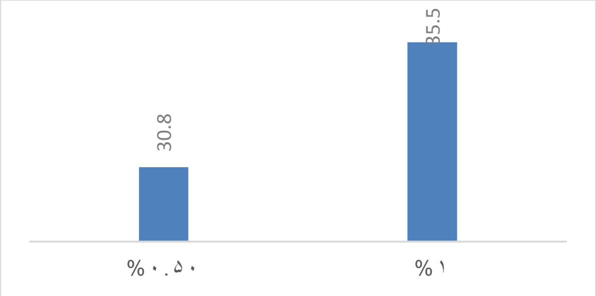
شکل های زیر مقایسه غشا پلی اتیلن گلیکول به جرم مولکولی ۴۰۰۰ و ۶۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ دو درصد متفاوت از نانوذره می باشد.



شکل۲: غشا پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۴۰۰۰ و درصدهای متفاوت از نانوذره



شکل۳: غشا پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۶۰۰۰ و دو درصد متفاوت از نانوذره



شکل۴: غشا پلی اتیلن گلیکول با جرم مولکولی ۱۰۰۰۰ و دو درصد متفاوت از نانوذره

نتیجه‌گیری

بعد از اندازگیری شار آب و همچنین مقایسه هدایت سنجی خوراک و پسماند ان می توان دریافت که غشاهای تهیه شده با نانو ذره PEGs/LDH علاوه بر افزایش شار آب نسبت به غشاهای تهیه شده بدون نانو ذره، در حذف نمک ها نقش موثری دارند. غشای اصلاح شده با هیدروکسید لایه دوگانه

/پلی اتیلن گلیکول سولفات با جرم مولکولی پلی اتیلن گیلکول ۱۰۰۰۰ بهترین عملکرد را داشته است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه مراغه به دلیل حمایت مالی از این طرح تشکر و قدردانی می کنند.

منابع

[1] L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, "Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges", *Water Research*, 43 **(2009)** 2317-2348.
[2] S. Jamaly, N.N. Darwish, I. Ahmed, S.W. Hasan, "A short review on reverse osmosis pretreatment technologies", *Desalination, 354* **(2014)** 30-38.
[3] T. Jeppesen, L. Shu, G. Keir, V. Jegatheesan, "Metal recovery from reverse osmosis concentrate", *Journal of Cleaner Production, 17* (**2009)** 703-707.
[4] M. Telzhensky, L. Birnhack, O. Lehmann, E. Windler, O. Lahav, "Selective separation of seawater Mg2+ ions for use in downstream water treatment processes", *Chemical Engineering Journal, 175* (**2011**) 136-143.
[5] A. Somrani, A. Hamzaoui, M. Pontie, "Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO)", *Desalination, 317* (**2013**) 184-192.

Fabrication and performance of polyethersulfone membrane modified with double hydroxid layered / polyethylene glycol nanocomposite in removal of environmental pollutants

Fatemeh mahmoodi[a], **Mir Mehdi Abolghasemi** [b]*, **Hamed faramarzi**[c]

[a] *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, Iran*

Abstract:

Water pollution can be defined as an undesirable change in the physical, chemical and biological properties of water. The membrane is one of the methods that can play an effective role in the separation of these contaminants .Asymmetric membranes based on polyether sulfone with good chemical, mechanical and thermal stability and hydrophobicity, distinguishes it from other methods of separation. Modification, improvement and performance of polyether sulfone membrane with double hydroxid layered / polyethylene glycol nanocomposite, According to high surface area for absorption of many organic and mineral contaminants in this project were investigated. Comparison of three types of polyethylene glycol with different molecular masses of 4000, 6000 and 10000 in membrane structure as a modifier and water was prepared as a solvent by phase change method.

Keywords: Membrane 1; Organo-mineral compounds 2; Environmental pollutants 3; Nano filtration 4; Nanocomposite 5

*Corresponding author: mehdiabolghasemi@gmail.com

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

تهیه و شناسایی غشای نانو فیلتراسیون گرافن اکساید هیدروکسی آپاتیت برای جداسازی آلودگی های محیط زیست

میرمهدی ابوالقاسمی*، فاطمه خانی، فاطمه محمودی
دانشگاه مراغه، دانشکده علوم پایه،گروه شیمی

چکیده

چنین می توان گفت که آلودگی محیط عبارت است از «وجود یک یا چند ماده آلوده کننده در محیط زیست به مقدار و مدتی که کیفیت یا چرخهٔ طبیعی را بطوری که مضر به حال انسان یا حیوان، گیاه و یا اثار و ابنیه باشد تغییر دهد . به بیان ساده تر هر گاه ماده یا موادی بیگانه با غلظتی خاص وارد عناصر محیطی شوند و تعادل طبیعی آنها را بر هم بزنند صحبت از آلودگی می شود سه عامل مهم در طبیعت وجود دارد که می تواند آثارمخربی روی محیط زیست ایجاد کندآلودگی هواآلودگی آب آ لودگی خاک آلودگی که باید این آلودگی ها جدا شود. امروزه جداسازی یکی از قسمت های ضروری در فرآیند های صنایع شیمی، پتروشیمی، بیوشیمی و صنایع غذایی و فرآیند های مختلف دیگر است. انتخاب روش جداسازی برای هر فرآیند به عوامل گوناگونی بستگی دارد. در این مقاله از نانو ذره گرافن اکساید هیدروکسی آپاتیت برای اصلاح غشا استفاده شده و تاثیر ان را در شارآب و حذف سموم و نمکها بررسی شد.

واژه های کلیدی: *غشا، ترکیبات آلی-معدنی، آلایندههای زیستمحیطی، نانوفیلتراسیون، نانوکام*

مقدمه

پراکندگی عالی گرافن اکساید در محلول های آبی می شود .از جمله خواص گرافن اکساید، مساحت سطح بالا، آبدوستی بالای سطح، هدایت الکتریکی خوب، خصوصیات مکانیکی مطلوب و غیره است. انتخاب روش جداسازی برای هر فرآیند به عوامل گوناگونی بستگی دارد غشا ها به عنوان عوامل جداسازی بیش از ۱۰۰ سال است که شناخته شده اند. غشا، یک مانع فیزیکی است که می تواند اجزای یک سیال را به طور انتخابی جدا نماید.

یک غشا به طور معمول توسط دو ویژگی مهم مشخص می شود؛ یکی دبی جریان خروجی از غشا بر واحد سطح یا شار و دیگری میزان احتباس (درصد مولکولی که از غشا عبور نمی کند) به طور کلی عملکرد یک فرآیند غشایی بر دو اصل استوار است:

1-اختلاف پتانسیل شیمیایی ذرات موجود در سیال در دو طرف غشا.

2-قابلیت غشا در عبور بعضی از ذرات از روی آن.

غشاهای نانو فیلتراسیون در واقع یک فرآیند اسمز معکوس کم فشار است که نظر هزینه انرژی و دفع یون و ابعاد حفرات، در

* نویسنده مسئول: mehdiabolghasemi@gmail.com

بین روش های دیگر شرایط بهینه ای را ایجاد کرده است. با یک نانو فیلتر می توان، غلظت یک باکتری را در یک محصول غذایی محلول به صفر رساند. ساختمان غشا مورفولوژی غشا یا ساختمان آن، نقش اساسی در چگونگی کار غشا دارد. غشاهای نامتقارن، شامل یک لایه بالایی متراکم با ضخامت ۰/۱ -۰/۵ میکرون که توسط یک زیر لایه متخلخل با ضخامتی در حدود ۵۰-۱۵۰ میکرون محافظت می شود. هر دو لایه در این غشا از یک ماده بوده و معمولا در یک فرآیند ساخته می شوند. در نتیجه بین آنها مرز مشخصی وجود ندارد.

بخش تجربی

مواد:

پلی‌اترسولفون (PES) به عنوان پلیمر به پلی‌وینیل پیرولیدن (PVP) به عنوان افزودنی انتخاب شد. دی‌متیل‌استامید (DMAC) به عنوان حلال و آب مقطر به عنوان ضد حلال، graphene oxide hydroxyapatiteسنتز شده که یک ماده فعال سطحی آب‌دوست است به عنوان نانوذره افزودنی مورد استفاده قرار می گیرد.

دستگاه‌ها:

فیلم‌کش، سل انتها بسته، هدایت سنج، دستگاه طیف‌سنج Bruker-IFS 48 FTIR

روش‌ها:

روش تهیه نانوذره:

سنتز گرافن اکساید، ابتدا $KmnO_4$ 10g را در هاون ریخته و سپس1/5 g گرافیت را به آن اضافه کنید و خوب در هاون سائیده شوند سپس20 ml اسیدفسفریک و180 ml اسید سولفوریک را مخلوط کرده و در زیر هود حین تکان دادن بشر حاوی پرمنگنات و گرافیت ظرف حاوی اسید را یکبار بر روی پرمنگنات و گرافیت اضافه کرده (گرمازا) و باید بلافاصله محلول به رنگ سبز دربیاید. دما را در حدود ۵۰ تا ۷۰ تنظیم می‌کنیم. رنگ محلول ابتدا سبز است اما پس از اینکه محلول ۱۵ ساعت روی هیتر و Stirrer قرارمی‌گیرد محلول به رنگ قهوه‌ای در می‌آید. بعد از سانتریفیوز ۲ مرتبه با HCL 30% شستشو می‌دهیم سپس با ۳ بار اتانول ۹۶ ٪ شستشو می‌دهیم و در نهایت در محیط آزاد خشک شود. به مدت یک روز پس از خشک کردن وزن شود که رنگ گرافن اکساید قهوه‌ای می‌باشد که هر چه قهوه‌ای باشد بهتر است.

سنتز درجه نانوذرات: ۵۰ میلی لیتر 0/02 mol L-1 محلول $Ca(NO_3)_2$ به ۲۰۰ میلی لیتر از گرافن اکساید در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش استایور اضافه شد تا ترکیب شوند. بعد از آن pH=10 توسط آب و آمونیاک تنظیم شده و به قدرت ۶۰ دقیقه در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش استایور قرار می‌گیرد. بعد از آن 50 molL-1 $(NH_4)_2HPO_4$ به تدریج اضافه شد که در طی آن با تیتراسیون آب آمونیاک مقادیر pH=10-10.5 باشد. سپس مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه همزده شد و بعد به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش استایرر قرار گرفت. تا زمانی که محلول خنثی شود در نهایت رسوبات در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت با خلا خشک شدند سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

ساخت غشا:

گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به عنوان نانوذره با در صدهای متفاوتی به محلول پلی‌اترسولفون و پلی‌وینیل پیرولیدن که با دی‌متیل‌استامید حل شده است، اضافه می شود. محلول‌های تهیه شده به منظور حذف حباب‌های موجود درآن به داخل دستگاه التراسونیک انتقال می یابد. در

ادامه محلول‌های پلیمری به مدت ۲۴ در محیطی ساکن قرار داده می شود.

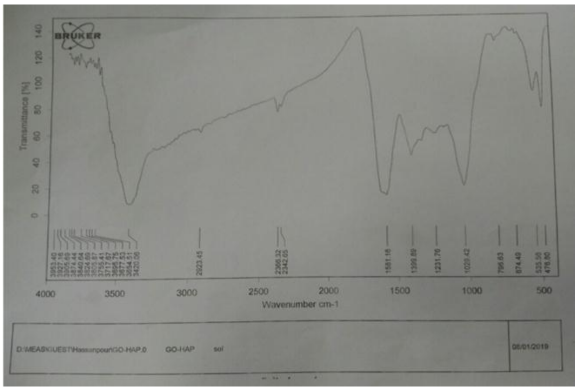
نتایج و بحث

بررسی طیف‌سنجی FT-IR ساختار گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت

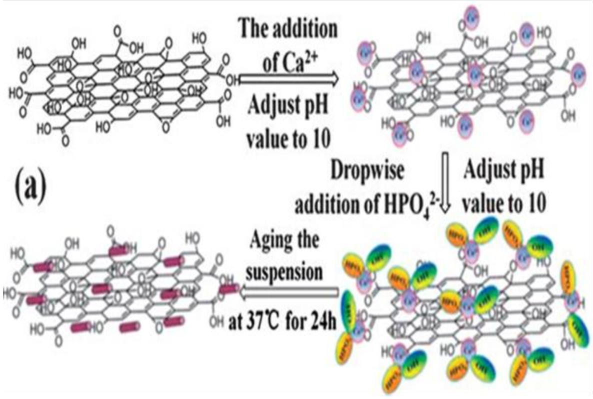
ورقه های گرافن اکساید (GO)، به عنوان یک مشتق از گرافن و مواد اولیه برای تهیه گرافن، از اتم های کربن با ساختارهای پیچیده لانه زنبوری تشکیل شده است و دارای گروه های عملکردی بسیار فعال اکسیژن هستند. اپوکسید فراوان، گروه های هیدرکسیل و کربوکسیلیک در سطح اساسی GO و سیال ها می توانند نواحی بسیار فعال برای عاملدارسازی شیمیایی و تعامل را فراهم کنند.

هیدروکسی آپاتیت(HA) ، یک فرم معدنی طبیعی آپاتیت کلسیم با فرمول($Ca_5 (PO_4)_3 (OH)$ است، اما معمولاً بصورت $Ca_{10} (PO_4) 6 (OH)_2$ نوشته می‌شود تا مشخص گردد که سلول واحد کریستال شامل دو نهاد است..

شکل طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) از نانو ذرات گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت سنتز شده را نشان می‌دهد که به‌خوبی با طیف‌های مشابه در دیگر مقالات هماهنگ و یکسان است. همانطور که می‌بینیم در این طیف نیز مانند طیف هیدروکسی آپاتیت پیک ناحیه ی ۱۵۲۹پیوند کششی HA خالص، پیک ناحیه ی ۳۴۲۰ مربوط به پیوند OH کششی گروه هیدروکسیل، پیک‌های ناحیه‌ی cm^{-1} ۲۳۶۶ و مربوط به ارتعاشات کششی پیوند COOH گروه های کربوکسیل وپیوند دوگانه C=Oگروه های کربونیل می‌باشد، پیک ناحیه‌ی cm^{-1} ۲۳۴۲ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C می‌باشد. پیک موجود در ناحیه $1581\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی C-OHو پیک ناحیه‌ی 796 cm^{-1}مربوط به واجذب گروه های اپوکسید می‌باشد.



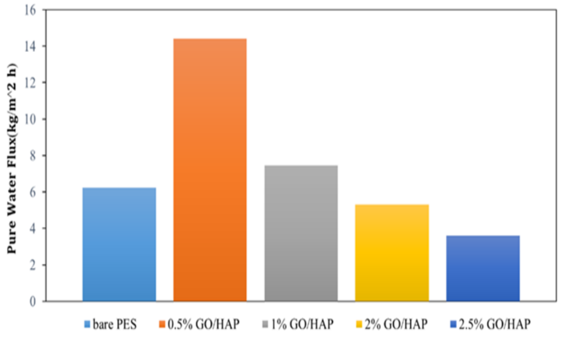
شکل ۱: طیف سنجی FT-IR نانو ذرات گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت



شکل ۲: شماتیک گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت اصلاح شده

ارزیابی عملکرد غشاها در شار آب خالص

نتایج آزمایش شار آب خالص غشاهای نانو کامپوزیت گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. غشای دارای ۰/۵ ٪ وزنی بالاترین شار آب خالص به خود اختصاص داده است. بالاتر بودن شار آب خالص با بررسی خواص سطحی و برتری آب‌دوستی غشا قابل توجیه می‌باشد. بنابراین، تأثیر بهتر ساختار گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت برافزایش آب‌دوستی سطح و به طبع شار خروجی غشا کاملاً مشخص است.



شکل۳: شار آب خالص غشای نانو کامپوزیت در فشار ۵ بار (میانگین سه بار تکرار)

نتیجه‌گیری

نانو کامپوزیت گرافن اکساید/ هیدروکسی آپاتیت دارای ۰/۵ ٪ وزنی بالاترین گرفتگی برگشت پذیر را دارد که می‌تواند به علت سطح با آب‌دوستی بیشتر، زبری کمتری باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه مراغه به دلیل حمایت مالی از این طرح تشکر و قدردانی می کنند.

منابع

[1] S. Jamaly, N.N. Darwish, I. Ahmed, S.W. Hasan, "*A short review on reverse osmosis pretreatment technologies*", Desalination, 354 (2014) 30-38.
[2] T. Jeppesen, L. Shu, G. Keir, V. Jegatheesan, "*Metal recovery from reverse osmosis concentrate*", Journal of Cleaner Production, 17 (2009) 703-707.
[3] Aptel P. ; Buckley C. A. ; Categories of membranes operations. In water treatment: membrane processes, J. Mallevialle, P.E. Odendaal and M.R. Wiesner (ED), New York : McGraw-Hill, 1440.
[4] Brodie, B. C. ; Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1804, 149 , 249-255.

Preparation and characterization of nano-filtration of graphene oxide hydroxyapatite for the separation of environmental pollutions

Fatemeh khani, Mir Mehdi Abolghasemi *, Fatemeh mahmoodi

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

Abstract*:*

It can be said that environmental contamination is "the presence of one or more pollutants in the environment to the extent and for a period that changes the quality or natural cycle to a detrimental effect on humans or animals, plants, or manures and structures." There are three important factors in nature that can cause harmful effects on the environment:
Air pollution
Water pollution
Soil contamination
Which should separate these contaminants. Today separation is one of the essential parts of the processes in the chemical, petrochemical, biochemical and food industries and other processes. The choice of isolation method for each process depends on a variety of factors. In this paper, nanoparticles of graphene oxide hydroxyapatite were used to modify the membrane and its effect on flooding and removal of toxins and salts was investigated.

Keywords: Membrane 1; Organo-mineral compounds 2; Environmental pollutants 3; Nano filtration 4; Nanocomposite 5

*Corresponding author: mehdiabolghasemi@gmail.com

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

استفاده از یک چارچوب فلز آلی عامل دار شده به عنوان یک حسگر فلوئورسانس برای شناسایی یون های آهن (III)

وحید صفری فرد*، یگانه داودآبادی فراهانی
ایران ـ تهران ـ دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی

چکیده

چارچوب های فلز-آلی یک طبقه‌ای از مواد جذاب برای کاربردهای حسگری هستند. در این تحقیق، ما چارچوب فلز-آلی عامل دار شده با گروه های آمین و آزین، $[Zn(NH_2\text{-}BDC)(4\text{-}bpdb)].2DMF$ $(TMU\text{-}17NH_2)$ برای تشخیص بسیار حساس و انتخابی یون آهن در محلول DMF گزارش کردیم. $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ تشخیص سریع یون آهن در کمتر از یک دقیقه با حد تشخیص ۰/۷ µM (۴۰ ppb) نشان داد و فلوئورسانس به طور کامل در محلول ۰/۰۱ مولار از یون های Fe^{3+} خاموش شد. ثابت خاموشی فلوئورسانس توسط انجام آزمایش های تیتراسیون در غلظت های بسیار پایین یون های آهن، حدود ۴۱۰۰ M^{-1} محاسبه شد. مهم تر از همه، یون های فلزی مزاحم Cd^{2+}، Al^{3+}، Co^{2+}، Zn^{2+}، Mn^{2+}، Cu^{2+}، Ni^{2+}، As^{3+} و Pb^{2+} تأثیری در تشخیص یون آهن نداشتند. اثر خاموشی فلوئورسانس به انتقال الکترون بین یون‌های آهن و لیگاند حاوی گروه آمین در چارچوب فلز-آلی نسبت داده می‌شود.

واژه های کلیدی: *چارچوب فلز-آلی، فلوئورسانس، حسگر، آهن*

مقدمه

آهن، یکی از مهم‌ترین و ضروری‌ترین عناصر، در فرآیندهای متابولیک، که به طور گسترده در سیستم‌های زیست محیطی و بیولوژیکی توزیع شده است. افزایش یا کاهش غلظت آهن در بدن می‌تواند، هموستاز سلولی را مختل کرده و باعث اختلالات مختلف بیولوژیکی شوند [۱].

چارچوب های فلز-آلی، که به واسطه اتصال مراکز فلزی یا خوشه‌ها و لیگاندهای آلی از طریق پیوند کوئوردیناسیونی ایجاد شده‌اند، یک حسگر مناسبی برای تشخیص یون های فلزی به دلیل ساختارهای جالب و متنوع، قفس‌ها و تونل‌های قابل دسترس، مساحت سطح بالا و قابلیت دسترسی به داخل حفره‌ها هستند [۲]. خواص ذاتی چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر فلوئورسانس، آن‌ها را قادر می‌سازد به طور برگشت پذیر با توجه به تعاملات میزبان-مهمان، مولکول هدف را جذب یا آزاد کنند. هم‌چنین، آنالیت‌ها می‌توانند با سطح منفذهای چارچوب فلز-آلی از طریق مکان‌های اسید و باز لوئیس ارتباط برقرار کنند [۳]. با توجه به مقالاتی که تا به امروز گزارش شده است، زمان تشخیص چارچوب‌های فلز-آلی نسبت به یون‌های فلزی به دلیل

* نویسنده مسئول: vsafarifard@iust.ac.ir

مبادله یونی بین یون‌های فلز چارچوب و مولکول مهمان بسیار طولانی می باشد [۴]. بنابراین، نیاز فوری به توسعه حسگرهای جدید چارچوب فلز-آلی برای تشخیص انتخابی و سریع یون آهن وجود دارد.

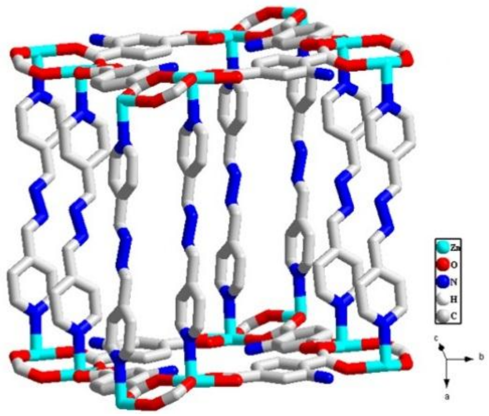
در این تحقیق، چارچوب فلز-آلی $TMU-17-NH_2$ که حاوی یون‌های فلزی Zn^{2+} و دو نوع لیگاند مختلف 4-bpdb ، NH_2BDC می‌باشد، طراحی کردیم. $TMU-17-NH_2$ حساسیت بالایی برای یون آهن با حد تشخیص ۰/۷ میکرومولار نشان داد. همچنین ثابت خاموشی فلوئورسانس در محدوده‌ی غلظت ۵۰ تا ۲۵۰ میکرومولار، $4100\ M^{-1}$ محاسبه شد که قابل مقایسه با سایر گزارش ها می باشد.

بخش تجربی

خواص فلوئورسانس چارچوب فلز-آلی $TMU-17-NH_2$ پراکنده شده در حلال دی متیل فرمامید در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. برای آزمایش‌های انتخاب پذیری، در یک سل کوارتز ۱ cm × ۱ cm، ۲۰ میکرولیتر محلول‌های یون فلزی (۰.۰۱ مولار، فلز= Fe^{3+}، Cd^{2+}، Al^{3+}، Co^{2+}، Ni^{3+}، Zn^{2+}، Mn^{2+} و Pb^{2+}) و سوسپانسیون چارچوب فلز-آلی/دی متیل فرمامید (۱ mg، ۴ ml) برای مطالعات سنجش مخلوط شدند. بعد از هم زدن، به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار دادیم. سپس طیف نشری این محلول‌ها اندازه‌گیری شد.

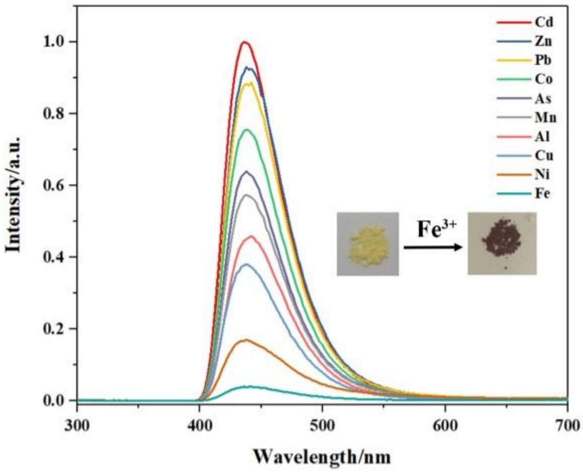
نتایج و بحث

$TMU-17-NH_2$، یک چارچوب سه بعدی در هم فرو رفته که توسط لیگاندهای دی کربوکسیلات و 4-bpdb متصل شده است. لایه‌های روی-دی کربوکسیلات در طول محور a برای تشکیل شبکه‌ی مربعی انحراف یافته گسترش می‌یابند. این شبکه های مربعی انحراف یافته به وسیله لیگاندهای 4-bpdb در طول محور b که به عنوان ستون عمل می کنند، به یکدیگر متصل می شوند و یک چارچوب سه بعدی با توپولوژی شبکه مکعبی ساده (pcu) می‌سازند. در نتیجه، سطح منفذهای -TMU-17 NH_2 با گروه‌های عاملی آمین ($-NH_2$) و ایمین (=N-N=) تزئین می‌شود. شکل ۱.



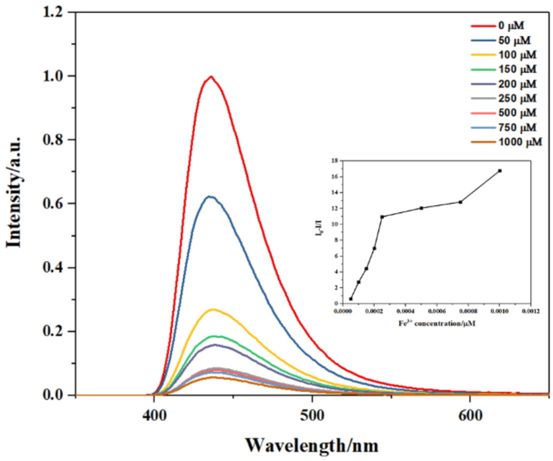
شکل ۱- ساختار مکعب مانند $TMU-17-NH_2$، نشان دهنده واحدهای Zn(II) کوئوردینه شده با هشت NH_2-BDC و هشت -4 bpdb.

مهمترین ویژگی ساختاری قابل توجه $TMU-17-NH_2$، حضور مکان‌های آمین و آزین در داخل حفرات چارچوب فلز-آلی می‌باشد که پتانسیل برجسته‌ای برای تشخیص یون‌های فلزی محسوب می‌شود. برای بررسی پتانسیل $TMU-17-NH_2$ جهت سنجش یون‌های فلزی، پودر $TMU-17-NH_2$ فعال سازی شده (۱ mg) به ۴ ml از محلول‌های DMF حاوی $M(NO_3)_X$ (M= Fe^{3+}، Cd^{2+}، Al^{3+}، Co^{2+}، Zn^{2+}، Mn^{2+} و Pb^{2+}) و $NaAsO_2$، $NiCl_2$ برای تشکیل سوسپانسیون -TMU-17 $NH_2@M^{n+}$ اضافه شد. با توجه به شکل ۲، شدت حسگر فلوئورسانس $TMU-17-NH_2$ برای همه‌ی یون‌های فلزی اثر خاموشی را نشان داد اما درجه خاموشی به شدت به نوع یون‌های فلزی وابسته است. در میان یون‌های فلزی مطالعه شده، اثرات خاموشی Fe^{3+}، Ni^{2+} و Cu^{2+}، به ویژه برای یون‌های Fe^{3+} بسیار واضح است. علاوه بر این، تغییر رنگ واضح از زرد روشن به قهوه‌ای در نمونه‌های جامد $TMU-17-NH_2$ و -Fe^{3+}@TMU $17-NH_2$ مشاهده شد (شکل ۲، درج).



شکل ۲- طیف ها فلوئورسانس $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ در محلول DMF حاوی ۲۵۰ µM از یون‌های فلزی مختلف. در درج: عکس هایی از نمونه‌ی جامد $TMU\text{-}17\text{-}NH_2@Fe^{3+}$

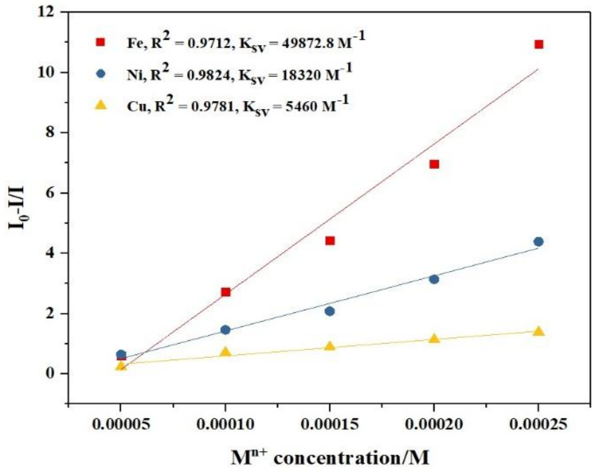
نمونه پودر شده $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ در محلول DMF حاوی غلظت‌های مختلف یون Fe^{3+} پراکنده شد. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش غلظت Fe^{3+} از صفر تا ۱۰۰۰ میکرومولار شدت نشر $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ نیز به تدریج کاهش یافت و رابطه‌ی خطی خوبی (R^2 = ۰/۹۹) بین شدت حسگر $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ و غلظت Fe^{3+} در محدوده‌ی ۰ تا ۲۵۰ میکرومولار مشاهده شد.



شکل ۳- طیف فلوئورسانس از $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ در غلظت‌های مختلفی از یون های آهن، در درج: طرح استرن-ولمر نشر حسگر $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ خاموش شده توسط آهن در DMF

همچنین، خاموشی فلوئورسانس را می توان طبق معادله استرن-ولمر توضیح داد: $(I_0/I) = 1 + K_{sv}[M]$، که I_0 و I به ترتیب مربوط به شدت حسگر $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ در غیاب و حضور کاتیون‌های فلزی، K_{SV} ثابت استرن-ولمر و [M] غلظت یون فلزی می‌باشد.

یون‌های فلزی که از نظر شیمیایی نزدیک به هم هستند، ممکن است در تشکیل پیوندهای یونی مداخله کنند. بنابراین برای بررسی تشخیص انتخابی $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ نسبت به یون Fe^{3+}، اثرات خاموشی Ni^{2+}و Cu^{2+} بر روی شدت حسگر این چارچوب مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت کاتیون‌های فلزی Ni^{2+} و Cu^{2+}، شدت فلوئورسانس $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ نیز به تدریج کاهش یافت و مقدار Ksv از طریق داده‌های فلوئورسانس برای کاتیون‌های فلزی Fe^{3+}، Ni^{2+}، Cu^{2+} به ترتیب ۴۱۵۶۵، ۱۶۱۸۰، ۵۷۶۶ M^{-1} محاسبه شد . شکل ۴ . بدیهی است که $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ حساسیت بسیار بالایی برای یون‌های آهن نشان داد. حساسیت بالا به ما اجازه می‌دهد که به آسانی مقدار بسیار کمی از یون‌های آهن را شناسایی کنیم.

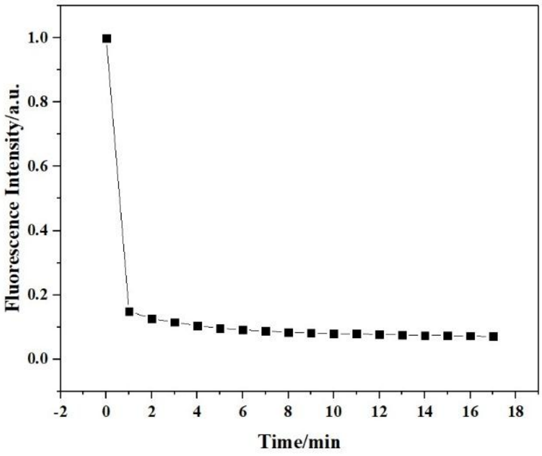


شکل ٤- طرح‌های SV از نشر حسگر فلوئورسانس $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ خاموش شده توسط یون‌های فلزی مختلف در محلول DMF

برای تأیید حساسیت بالای $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ در مقایسه با سیستم‌های گزارش شده، حد تشخیص Fe^{3+} براساس معیار 3δ آیوپاک تعیین می کنیم [۵]. حد تشخیص $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ نسبت

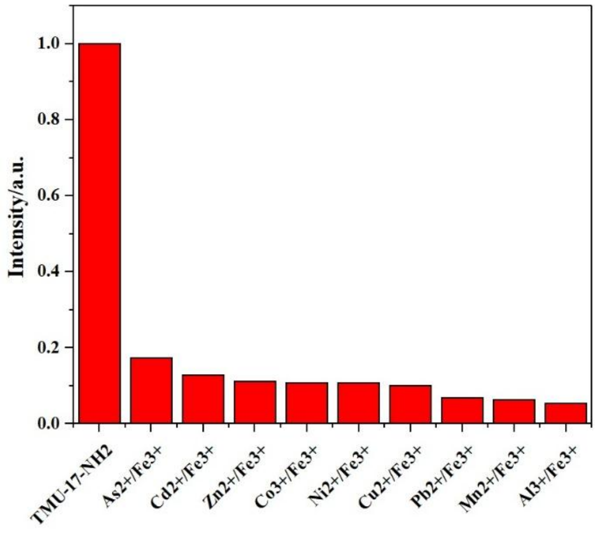
به Fe^{3+} در محلول DMF، ۰/۷ µM محاسبه شد و این نیز قابل مقایسه با سایر چارچوب‌های فلز-آلی مبتنی بر تشخیص Fe^{3+} است.

علاوه بر این، برای بررسی ویژگی زمان پاسخ دهی حسگر $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ نسبت به آهن، شدت حسگر چارچوب به عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری در محلول ۲۵۰ µM یون‌های آهن و DMF اندازه‌گیری شد شکل ۵ . با افزایش زمان، شدت فلوئورسانس برای نمونه‌ی بارگذاری شده از یون‌های آهن کاهش می‌یابد. در نتیجه واکنش خاموشی فلوئورسانس ناشی از یون‌های آهن بسیار سریع است.



شکل ۵- خاموشی فلوئورسانس $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ توسط ۲۵۰ µM یون‌های آهن در DMF به عنوان تابعی از زمان (λex= ۲۷۰ نانومتر)

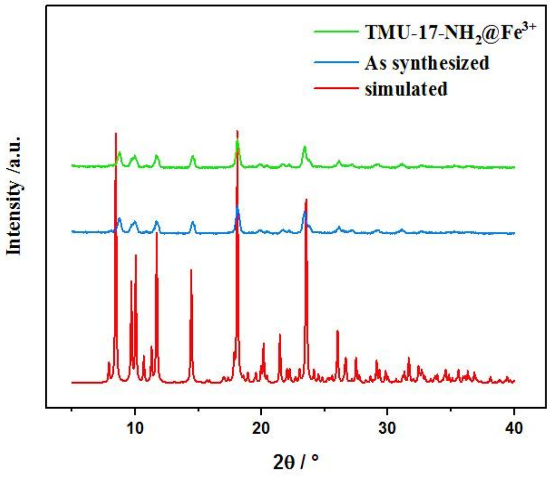
با توجه به این که بسیاری از یون‌های فلزی در سیستم‌های بیولوژیکی و محیط زیستی همراه با هم هستند، از این رو آزمایش‌های بیشتری برای اثر یون‌های فلزی مزاحم بر روی خاموشی شدت فلوئورسانس چارچوب فلز-آلی توسط آهن انجام شد تا انتخاب پذیری این چارچوب برای تشخیص یون‌های آهن نشان دهد (شکل ۶). برای تشخیص ۱۵۰ میکرومولار یون آهن، غلظت قابل تحمل یون‌های فلزی مزاحم ۲۵۰ میکرومولار بود. واضح است که اثر خاموشی یون آهن بر روی شدت حسگر $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ توسط افزودن یون‌های فلزی دیگر تأثیر نمی‌گذارد.



شکل ٦- مقایسه شدت فلوئورسانس $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ با ۱۵۰ µM آهن در DMF در حضور ۲۵۰ µM از یون‌های فلزی دیگر

با توجه به مطالعات فوق، ما تلاش کردیم تا مکانیسم حساسیت احتمالی خاموشی فلوئورسانس برای یون‌های آهن بررسی کنیم. به طور کلی خاموشی فلوئورسانس ناشی از چارچوب‌های فلز-آلی می‌تواند به دلایل زیر باشد: ۱) مبادله یونی، ۲) سقوط یا تغییر ساختار و ۳) رقابت جذب فوتون بین یون‌های جذب شده و چارچوب‌های فلز-آلی. اندازه‌گیری‌های الگوی پراش اشعه‌ی X برای مطالعه ساختار $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ و $Fe^{3+}@TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ انجام شد. همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، الگو های پراش اشعه X این دو نمونه بسیار شبیه هم است و این نشان دهنده‌ی این است که چارچوب فلز-آلی سقوط نکرده است. طبق مقالات گزارش شده، چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل با مکان‌های باز لوئیس مانند پیریدیل، آمید و مکان‌های سولفونات آنیونی می‌توانند تعامل قابل توجهی با یون‌های فلزی مهمان داشته باشند [۶]. بنابراین ما پیشنهاد می‌کنیم که خاموشی فلوئورسانس ممکن است مربوط به تعامل بین یون‌های آهن و گروه‌های عاملی آمین و آزین در

$TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ باشد. تعامل بین یون‌های آهن و لیگاندهای $NH_2\text{-}BDC$، انتقال انرژی مؤثر از $NH_2\text{-}BDC$ به یون‌های Zn^{2+} در داخل $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ به حداقل می‌رسد. بنابراین شدت فلوئورسانس کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۷- $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ PXRD: نمونه شبیه سازی شده (قرمز)، نمونه سنتز شده (آبی)، $Fe^{3+}@TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ (سبز)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ما خواص حسگری چارچوب فلز-آلی مبتنی بر Zn^{2+}، $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ را گزارش کردیم. استفاده از لیگاند دی کربوکسیلات عامل دار شده با آمین و لیگاند حاوی گروه آزین در چارچوب فلز-آلی $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ منجر به انتخاب پذیری عالی یون‌های آهن با حد تشخیص بسیار پایین ۰/۷µM شد. خاموشی شدت لومینسانس $TMU\text{-}17\text{-}NH_2$ توسط یون های آهن، حساسیت بسیار بالا (Ksv ~ ۴۱۰۰)، انتخاب پذیری عالی و زمان پاسخ سریع(کمتر از ۱ دقیقه) نشان داد. نتایج کنونی ممکن است یک مسیر مؤثری برای طراحی و سنتز چارچوب های فلز-آلی جهت کاربرد های حسگری فراهم کند.

تقدیر و تشکر

حمایت از این تحقیق توسط دانشگاه علم و صنعت ایران و بنیاد ملی نخبگان ایران با افتخار اعلام شده است.

منابع

[1] Zhang, H.; Chen, Y.; Liang, M.; Xu, L.; Qi, S.; Chen, H.; Chen, X., Solid-phase synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots for sensitive and selective probing ferric ions in living cells, *Analytical chemistry* **2014,** 86: 9846-9852.

[2] Yang, C.-X.; Ren, H.-B.; Yan, X.-P. Fluorescent metal–organic framework MIL-53 (Al) for highly selective and sensitive detection of Fe^{3+} in aqueous solution, *Analytical chemistry* **2013,** 85: 7441-7446.

[3] Zhao, D.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G. Sensing-functional luminescent metal–organic frameworks, *CrystEngComm* **2016,** 18: 3746-3759.

[4] Zhou, Y.; Chen, H.-H.; Yan, B. An Eu 3+ post-functionalized nanosized metal–organic framework for cation exchange-based Fe^{3+}-sensing in an aqueous environment, *J. Mater. Chem. A* **2014,** *2*: 13691-13697.

[5] Razavi, S. A. A.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A. Double solvent sensing method for improving sensitivity and accuracy of Hg(II) detection based on different signal transduction of a tetrazine-functionalized pillared metal–organic framework, *Inorganic chemistry* **2017,** 56: 9646-9652.

[6] Gole, B.; Bar, A. K.; Mukherjee, P. S. Fluorescent metal–organic framework for selective sensing of nitroaromatic explosives, *ChemComm* **2011,** 47: 12137-12139.

A Luminescent Metal-Organic Framework with Pre-Designed Functionalized Ligands as an Efficient Fluorescence Sensing for Fe^{3+} Ions

Vahid Safarifard*, Yeganeh Davoudabadi Farahani

Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract:

Metal-organic frameworks are a class of attractive materials for fluorescent sensing. In this research, we report the exploration of fluorescent amine/azine-functionalized MOF, TMU-17-NH_2, ([Zn(NH_2-BDC)(4-bpdb)].2DMF; NH_2-BDC = amino-1,4-benzenedicarboxylic acid, 4-bpdb = 1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-2,3-butadiene) for highly selective and sensitive detection of Fe^{3+} in DMF solution. TMU-17-NH_2 shows fast recognition of Fe^{3+} ion with a response time of <1 min and detection limit of 0.7 μM (40 ppb), and the luminescence is completely quenched in 10^{-3} M DMF solution of Fe^{3+}. Furthermore, the static quenching constant is calculated to be upper than 41000 M^{-1} by the fluorescence titration experiment in low concentration of Fe^{3+}. More significantly, No interferences from 250 μM As^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} and Al^{3+} were found for the detection of Fe^{3+}. The efficient fluorescent quenching effect is attributed to the photoinduced electron transfer between Fe^{3+} ions and the amino-functionalized ligand in this MOF.

Keywords: Metal-Organic Frameworks; Fluorescence; Sensing; Fe^{3+}

*Corresponding author: vsafarifard@iust.ac.ir

بررسی کاربرد فناوری نانو در شیمی صنایع غذایی

پریسا نصر آزادانی، بهاره کامیاب مقدس*

گروه مهندسی شیمی ، واحد شیراز ، دانشگاه آزاد اسلامی ، شیراز ، ایران

چکیده

به دلیل وجود بیماری ومسمومیت های غذایی نیاز به استفاده از روش های بسیار حساس ودقیق برای تشخیص هرگونه آلودگی در مواد غذایی به شدت احساس میشود. لذا دانشمندان در پی آن هستند که از روش جدیدی استفاده کنند که بتواند عامل هرگونه آلودگی غذایی را کنترل کرده و کاهش دهند.لذا برای افزایش کیفیت امنیت غذایی وکاهش هرگونه فساد در مواد غذایی فناوری نانو به شدت مورد توجه قرار گرفته است. فناوری نانو علمی بسیار کاربردی درهمه زمینه های علوم از جمله در بخش های کشاورزی وصنعت غذایی می باشد در این مقاله ، مرور مختصری بر نانو مواد وکاربرد دانش نانو شامل نانو حسگر ها ،نانو ذراتی که برای ساخت بسته بندی استفاده میشود و موارد کاربردی دیگر صورت گرفته است.

واژه های کلیدی: *فناوری نانو، بهبود کیفیت شیمیایی ، امنیت غذایی، بسته بندی*

مقدمه

در علم صنایع غذایی، مواد غذایی باید سالم و مطمئن بوده ودارای مواد مغذی موثر باشند. با مطالعه گسترده در زمینه فناوری نانو میتوان به صورت علمی و عملی کیفیت مواد غذایی را بالا برد و از هرگونه عامل بیماری وآلودگی پاک کرد و مشکل فساد ، بیماری و مسمومیت های مواد غذایی که حتی منجر به مرگ شده است را نیز بااستفاده ازاین فناوری نوین کاهش داد[۱] . در کشور های مختلف نیز به دلیل افزایش فسادموادغذایی،ومیزان دورریزواتلاف فراورده های غذایی امروزه عمدتا از روش فناوری نوین نانو تکنولوژی استفاده میکنند و

مشکلات محصولات غذایی را به بهترین شکل ممکن برطرف می سازند. لذا امروزه در صنعت همه دنیا این روش، روش گسترده ای است که کاربرد فراوانی در علم مهندسی و از جمله مهندسی صنایع غذایی دارد و سبب بهبودکیفیت امنیت غذایی برای سلامت انسان ومحیط زیست می شود و به این ترتیب می توان محصول سالم وباکیفیتی را وارد بازارکرد و باعث رضایت واعتماد جامعه گردید.محققان مختلفی در سراسر جهان در حال

* نویسنده مسئول : kamyab_bahareh@yahoo.com :

انجام تحقیقات برای توسعه فناوری نانو هستند که در این خصوص می توان مواردی راشرح داد که شامل موارد زیر هستند.۱- مواد نانو متخلخل برای جداسازی زیستی، ۲- فرایند هایی برای پراکنده کردن نانو ذرات در یک واسط مایع برای تولیدات غذا یی ومصرفی ، ۳- سنسور های زیستی در مقیاس نانو برای شناسایی پاتوژن ها ،۴- نانو لوله های کربنی ،۵- سیستم های میکرو الکترومکانیکی ،۶- نانو فیبرهای پاک کننده برای تشخیص پاتوژن ها وزدودن آن ها ،۷- نانوحسگرهایی که در کیفیت وامنیت غذایی نقش بسزایی داشته و میتواند عامل آلودگی مواد غذایی را تشخیص دهد[۱و۲].

فناوری نانو همچنین پتانسیل ایجاد تغییرات اساسی در صنایع غذایی و نوشیدنی را دارد بطوریکه به کمک آن می توان هرگونه بیماری درون مواد غذایی را تشخیص داد. مهم ترین پتانسیل های کاربردی نانو در غذا شامل: ۱- غذاهایی با امکان تغییر رنگ،مزه یا مواد مغذی ۲ - فیلتر هایی برای زدودن سموم ۳- بهبود طعم به وسیله ی عبور از ملکول های خاص برپایه شکل مخصوص مواد به جای اندازه۴- بسته بندی وشناسایی کننده فساد غذایی وهشدار به مشتریان با تغییر حوزه های کاربردی فناوری نانو که در غذا ونوشیدنی تحقق پیدا کرده اند توسط اصلاح رسانش مواد غذایی وبهبود طعم ها ،بهبود حلالیت،رهایش کنترل شده و اصلاح رنگ محصولات ،اصلاح دسترس پذیری زیستی،محافظت از پایداری ریز مغذی ها وترکیبات فعال زیستی طی فرایند که در اصل یکی از مهم ترین فناوری های کلیدی در حوزه ی فناوری نانوذرات ،نانو پوشش ها و نانو کامپوزیت ها هستند[۳] . در ذیل به بررسی کوتاهی در خصوص کاربردهای مختلف این فناوری در حوزه شیمی مواد غذایی میپردازیم.

۱- کاربرد فناوری نانو در امنیت غذا

۱-۱- بسته بندی

یکی از مهم ترین کاربردهای فناوری نانو در زمینه ایمنی غذاکه دانش نانو سبب بهبود کیفیت آن می گردد ، صنعت بســــــته بندی می باشد. بسته بندی های با فناوری نانو دارای نانوذراتی می باشند که می توانند هوشمندانه به شرایط محیطی همچون دما،رطوبت و...پاسخ مثبت دهند [۳] . پلاستیک ها به طور وسیع در صنایع بسته بندی مواد غذایی استفاده می شوند با این وجود استفاده از آن به دلیل عدم توانایی آن در جلوگیری از عبور اکسیژن،آب ،وترکیبات آروماتیک دارمحدودیت هایی دارد. استفاده از نانو ذرات در پلاستیک ها می تواند سبب بهبود خاصیت نفوذ پذیری در بسته بندی گردد.به عنوان مثال نانو ذراتی به نام رس دارای مزایایی از قبیل ویژگی های مکانیکی،حرارتی ،وممانعت کنندگی بهتر می باشند[۳] .

۱-۲- افزایش امنیت شیمی غذا بااستفاده از فناوری نانو

در فناوری نانو برای افزایش امنیت شیمی غذایی از نانو حسگر ها استفاده میکنند این نانو حسگر ها می توانند عوامل بیماری زا وآلودگی های غذایی راتشخیص دهند.فناوری نانو مبتنی بر علوم مختلفی همچون فیزیک، شیمی و زیست شناسی موادواست که می تواند در حفظ و نگهداری مواد غذایی وپوشش ها موثرباشد. یکی از مسائل بسیار مهم درزمینه ایمنی در فناوری نانو بسته بندی مواد غذایی است این بسته بندی های نانویی از نانوذراتی استفاده شده که میتوان به شرایط محیطی پاسخ دهند ومصرف کننده را در زمینه آلودگی یا هرگونه خطرات مواد سمی که سلامت انسان را به خطر می اندازد مطلع سازد[۳و۴] .برخی از این نانو مواد میتواند ویژگی نفوذ پذیری موادبسته بندی را تغییردهند وسبب بهبود ویژگی های مکانیکی ،شیمیایی،حرارتی و میکروبی آن شود.به عنوان مثال: نانوذرات اکسیدمس، منیزیم و نقره بسیار در این زمینه کاربردی اند [۵] .استفاده از این نانوذرات سبب بهبودخاصیت نفوذ پذیری میشود.در میان این نانو ذرات مهم ترین نانو ذره آنتی باکتریال نانو ذرات نقره است که شدیدا خاصیت ضد میکروبی

دارد.توسط این نانو ذرات میتوان از هرگونه آلودگی ناشی از خاک،فلزات سمی ،دی اکسین وآرسنیک ها جلوگیری کرد [۵].

۱-۳- نانو ذراتی که در پلاستیکها استفاده میشوند

به دلیل وجود یکسری آلودگی های مواد غذایی ناشی از ترکیبات شیمیایی که در آب های زیر زمینی یافت میشود و مهم ترین آنها آرسنیک است که امروزه ثابت شده است به عنوان ترکیب سمی سرطان زا به پوست، جگر ، مثانه و کلیه انسان آسیب وارد می کند.به همین دلیل از نانوذراتی استفاده می شود تا بتوان این عامل مخرب را ازبین برد. این نانو ذرات شامل موارد های زیر هستند:

۱- سیلیکات کلسیم: نانو ساختاری که برای بسته بندی مواد فسادپذیراستفاده میشود و باعث عدم تکثیر رشد باکتری واستحکام و فشار مناسب در پلاستک ها می گردد.

۲- کیتوزان ها: پلی ساکارید زیست تخریب پذیر ،غیر سمی وزیست سازگاراست و امروزه شدیدا در پلاستیک ها اهمیت یافته اند[۶].

۲- تشخیص عوامل بیماری زا در مواد غذایی

بیماری های ناشی از مصرف غذا های آلوده یکی از مشکلات رایج در زمینه شیمی صنایع غذایی می باشد. به همین دلیل در فناوری نانو، نانو حسگرها به شدت مورد بحث واقع شده اند تا بتوان میکرو ارگانیسم های عامل و باعث بیماری را به موقع تشخیص داد [۵] .این نانو حسگر ها باید علاوه بر حساسیت بالا و زمان تشخیص بسیار کوتاه قادر به تشخیص میکرو ارگانیسم هایی شامل کامپیلو باکتر،اشرشیا کولی،لیستریا باشند. یک نانو حسگر حتی بایستی قادر به تشخیص ویرس قبل از تکثیر آن باشد و همچنین در تشخیص آلودگی های بیماری زا،سردی وگرمی ،رطوبت ،خشکی وترکیبات حساسیت استفاده می شود .

حوزه های مختلف کاربردی فناوری نانو در غذا وصنایع غذایی را می توان به این دسته ها یعنی :نگهداری غذا، بهبود طعم ورنگ ، بسته بندی ، تولیدغذا و فرایند های غذایی تقسیم کرد [۷].

۱-۲- تشخیص آلودگی های شیمیایی در مواد غذایی

آلودگی های مواد غذایی گاهی ناشی از خاک، هوا، آب، فلزات سنگین، دی اکسین هاوسموم ضدقارچ وهمچنین سموم ه طبیعی مانند مایکوتوکسین ها وسیانوژیک می باشد .به عنوان نمونه از از نانو ذرات اکسید کبالت استفاده شده است که برروی سطح الکترود کربن شیشه ایی رسوب داده میشود این نانوحسگردارای پایداری طولانی و عدم حساسیت به سایر یون ها می باشد. باوجود کارایی بالای نانوحسگرها برای اندازه گیری وشناسایی از ترکیبات مختلف ،کاربرد آن به صورت صنعتی به دلیل استفاده از ترکیبات بیولوژیکی مانند آنتی ژن وآنزیم هاودر نتیجه عدم پایداری با مشکلاتی مواجه است [۸].

۳- کاربرد نانو کامپوزیت ها در بسته بندی موادغذایی

مواد شناخته شده با ابعاد نانو خواص ویژه و منحصربفردی دارندوبه خاطر این خواص امکانات مناسبی برای ساخت موادجدیدایجاد می کنندکه تاثیر زیادی بر فرایند های تولیدمواد غذایی،بسته بندی و انبارداری خواهد گذاشت.به عنوان مثال ،توانایی نانو کامپوزیت ها در ساختار ظروف پلاستیکی ،نوشیدنی ها مورد توجه فراوانی قرارگرفته است.در کشور اروپا به دلیل مشکل اتلاف مواد غذایی ودور ریز زیاد آن از نانو کامپوزیت ها استفاده کرده اند تا بتوان مدت زمان مواد غذایی راطولانی تر نمود و از اتلاف آن جلوگیری کرد. .ماده ایی به نام مونت موریلونیت به عنوان افزودنی به محصولات نانو کامپوزیت استفاده می شود.افزودن ۵یا۳درصد از آن سبب

ایجاد پلاستیکی سبک تر و با استحکام بیشتر و همچنین دارای مقاومت حرارتی بالا تر شود که این مواد بیش تر در کارخانه لبنیات، بسته بندی،نوشیدنی و بطری های نوشیدنی به کار می روند[۳] .

نتیجه گیری

بنا بر مطالعات صوت گرفته این نتیجه حاصل میشود که دانش. نانو یک فناوری نوین است وامکانات بالقوه ای در اختیار دارد که میتواند باعث افزایش امنیت غذایی در مقابل هرگونه عامل آلودگی موادغذایی گردد. بیشترین کاربرد فناوری نانو در این تحقیق ، در زمینه بسته بندی وتشخیص عوامل بیماری زا می باشد که توسط حسگر ها امکان تشخیص هرگونه آلودگی سمی و خطرناک میسر میشود و ازبین میرود .فناوری نانو در بخش های مهم دیگری نیز از جمله کشاورزی ومحصولات سبز به شدن کاربرد دارد که در این میان محصولات سبز توجه مصرف کنندگان را به شدیدا خود جلب کرده است. محصولات سبز عاری از هرگونه مواد شیمیایی است. امروزه فناوری نانو توانسته است محصولات ارگانیک را وارد بازار کنند. مسلما نانو تکنولوژی توانسته است تاثیر بسزایی در تولید مواد غذایی مختلف سالم داشته باشد و بروی سلامتی انسان در طولانی مدت تاثیر بسیار مهمی خواهد داشت .لذا اکثر کشورهای جهان به توانایی فناوری نانودر صنایع غذایی و نقش فناوری نانو در سلامت انسان وموادغذایی پی برده اند و برای حفظ کیفیت محصول و دفع آلودگی های مواد غذایی توسط این فناوری نوین، بشدت تلاش میکنند

منابع

[1] Rashidi, Ladan, and Kianoush Khosravi-Darani. "The applications of nanotechnology in food industry." Critical reviews in food science and nutrition 51.8 (2011): 723-730.

[2] Valdés, Mayra Granda, et al. "Analytical nanotechnology for food analysis." Microchimica Acta 166.1-2 2009): 1-19

[3] Duncan, Timothy V. "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors." Journal of colloid and interface science 363.1 (2011): 1-24.

[4] Siegrist, Michael, et al. "Perceived risks and perceived benefits of different nanotechnology foods and nanotechnology food packaging." Appetite 51.2 (2008): 283-290.

[5]Sozer, Nesli, and Jozef L. Kokini. "Nanotechnology and its applications in the food sector." Trends in biotechnology 27.2 (2009): 82-89.

[6] Yang, Hui, Yan-yu Ren, Tao Wang, and Chuang Wang. "Preparation and antibacterial activities of Ag/Ag+/Ag3+ nanoparticle composites made by pomegranate (Punica granatum) rind extract." Results in physics 6 (2016): 299-304.

[7] Javeri, Indu. "Application of “nano” nutraceuticals in medicine." In Nutraceuticals, pp. 189-192. Academic Press, 2016.

[8] Mishra, Mansi, Kavya Dashora, Ayushi Srivastava, Vinayak D. Fasake, and Ramineni Harsha Nag. "Prospects, challenges and need for regulation of nanotechnology with special reference to India." Ecotoxicology and environmental safety 171 (2019): 677-682.

A Survey on the Application of Nanotechnology In the Food Industry of Chemistry

Parisa Nasr Azadani, Bahareh Kamyab Moghadas*

Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Abstract:

Due to the presence of disease and food insomnia, the use of highly sensitive and accurate methods to detect any contamination in food is highly felt. Therefore, scientists are seeking to use a new method that can control and reduce the risk of any contamination of food. So, to increase the quality of food security and reduce any kind of food corruption, nanotechnology has been heavily taken into account. Nanotechnology is a very practical science in all areas of science, including in agriculture and food industries. In this article, a brief overview of nanoscience and nanoscience applications, including nanosensors, nanoparticles used to make packaging, and other applications of the form have been taken.

Keywords: Nanotechnology, improving chemical quality, food security, packaging

*Corresponding author: kamyab_bahareh@yahoo.com

بررسی کاربرد نانوذرات مختلف در صنایع غذایی،صنعت بسته‌بندی و تصفیه آب

فاطمه فیروزی[۱]، بهاره کامیاب مقدس[۱*]

[*۱] گروه مهندسی شیمی ، واحد شیراز ، دانشگاه آزاد اسلامی ، شیراز ، ایران

[۱] گروه مهندسی شیمی ، واحد شیراز ،دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز ، ایران

چکیده

فناوری نانو یعنی توصیف خصوصیات، ساختن و یا دستکاری موادی که حداقل یکی از ابعاد آنها یک نانومتر تا صد نانومتر باشد. وقتی که ابعاد تا این حدود کاهش یابد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاصی را ازخود نشان می‌دهد که با خصوصیات همان مواد در مقیاس بزرگ متفاوت است. فناوری نانو کاربردهای زیادی در زمینه‌های تولید، فرآوری ، نگهداری، بسته بندی و انتقال تولیدات کشاورزی ، غذایی و مواد شیمیایی دارد. همچنین این فناوری ارزنده می تواند نفوذ پذیری مواد بسته بندی را تغییر دهد، تغییر خصوصیات باعث بهبود مقاومت مکانیکی و حرارتی، ایجاد سطوح ضد میکروبی فعال و مواد بسته بندی نانو قابل تخریب می شود. همچنین در علم صنایع غذایی وشیمیایی با طراحی سیستم های مدرن مواد مغذی به تولید نانو مواد شیمیایی فرموله شده، غنی سازی و بالا بردن ارزش تغذیه ای نسل جدید محصولات از طریق بسته بندی زیست فعال را ارائه می دهد. این تکنولوژی جدید همچنین باعث توسعه بیوسنسورها برای تشخیص پاتوژن ها و آلودگی های شیمیایی شده است. لذا در این تحقیق به کاربرد نانو ذرات مختلف و اهمیت هر کدام در خصوص بسته بندی در صنایع شیمیایی و غذایی و تصفیه آب پرداخته میشود.

کلمات کلیدی: *نانو، نانو کامپوزیت، نانو ذرات مغناطیسی، تصفیه آب، صنایع شیمیایی*

مقدمه

روش‌های تصفیه آب سرعت کمی درمقایسه با رشد نیاز به آب دارد به همین دلیل امروزه روش‌های جدید تصفیه‌ی آب با کارایی بالا و هزینه‌ی کم مثل استفاده از نانو ذرات مختلف جهت استفاده در تصفیه‌ی آب اهمیت زیادی یافته است.[۱] نانو ذرات مغناطیسی به ذراتی با ماهیت مستقل و با ابعاد حداکثر صد نانومتر و دارای عناصر مغناطیسی گفته میشود. این ذرات ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی با حالت بالک ازنوع خودشان دارند و در صنایع غذایی کاربرد دارند. [۲] فرآوری مواد غذایی مثل بهبود بافت یا کیفیت غذا و تولید مواد ژله‌ای و بسته‌بندی مواد غذایی دو بخش پراستفاده از نانو مواد در صنایع غذایی است که نانو مواد در بخش بسته‌بندی کاربرد بیشتری دارند زیرا با خود مواد غذایی ارتباط مستقیم ندارند.[۳] پتانسیل فناوری نانو در علم صنایع غذایی عملکردی، افزایش مواد مغذی مکمل ها و نوشیدنی های حاوی مواد و افزودنی های نانومانند ویتامین ها، انواع موادضد میکروبی، آنتی اکسیدان ها و نگهدارنده ها در حال حاضر در دسترس علم صنایع شیمیایی و غذایی هستند. [۴]

* نویسنده مسئول: kamyab_bahareh@yahoo.com

نانو مواد مورد استفاده در تصفیه آب

در بحث حذف آلودگی از آب ما می‌توانیم از نانوذراتی مثل :نانو ذرات بر پایه‌ی کربن، نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی و نانو ذرات فلزی نجیب استفاده کنیم.

1- نانو ذرات برپایه‌ی کربن: مواد بر پایه گرافن جذب کننده‌های پرطرفدار برای جذب آلودگی‌هایی مانند فلوراید، پرکلراید، اسیدهومیک و رنگ‌های کاتیونی هستند.

2- نانوذرات فلزی واکسید فلزی: دارای جذب سطحی بسیار خوبی از نظر ظرفیت و انتخاب پذیری نسبت به آلودگی‌های فلزی مانند آرسنیک، کادمیوم، کروم و اورانیوم هستند.

3- نانوذرات فلزی نجیب: به علت اندازه اتم کوچک آن‌ها معمولاً انرژی یونیزاسیون زیاد و پتانسیل اکسیداسیون کوچک دارند مثل طلا ونقره.[۴]

مشکلات استفاده از نانو ذرات:

علی رغم تمام محاسن مطرح شده در استفاده از نانو ذرات در علوم مختلف از جمله صنایع شیمیایی و غذایی و دیگر علوم پر اهمیت که با سلامتی بشر سر و کار دارند ولی مشکلاتی نیز در استفاده از نانو ذرات وجود دارد که در زیر به این موارد می پردازیم:

۱. انباشتگی: نانوذرات در سیستم‌های سیال تمایل دارند تا دریک نقطه تجمع کنند که باعث گرفتگی و افت فشار میشود.
۲. مشکلات جداسازی: جدا کردن نانوذراتی که کارایی خود را از دست داده‌اند (بجزمغناطیسی) کار دشوار و هزینه سازی است.
۳. اثرات گاها مخرب احتمالی بر روی اکو سیستم: رفتار و سرنوشت نانو ذرات مصرف شده مشخص نیست. رد یابی این مواد کار ساده ای نیست لذا تاثیر این مواد بر سلامتی انسان میتواند خطر ساز باشد. [۵] لازم به ذکر است که مواد نانوکامپوزیتی که به تازگی تولید شده‌اند بسیاری مشکلات ذکر شده در بالا را ندارند .

انواع نانوکامپوزیت‌های مورد استفاده در صنایع شیمیایی :

انواع نانو کامپوزیت مورد استفاده در صنایع شیمیایی به صورت کلی و جمع بندی شده به صورت زیر است:

۱. نانوکامپوزیت‌های ارگانیک: مثل نانو مواد برپایه‌ی پلیمرها. این پلیمرها دارای تخلخل‌های قابل تنظیم جهت کاربرد در صنایع مختلف شیمیایی ، دارویی ، غذایی و پزشکی هستند.
۲. نانو کامپوزیت‌های غیرارگانیک: مثل نانو مواد برپایه کربن ومواد معدنی مثل زئولیت
۳. غشاهای نانو کامپوزیتی: که به غشاهای نانو کامپوزیتی سنتی، بخش‌های نانو کاپوزیت لایه نازک، غشاهایی با سطح پوشش داده شده تقسیم می‌شوند.
۴. نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی: موادی هستند که پتانسیل زیادی برای تصفیه‌ی آب دارند. [۶]

در بین انواع نانو ذرات، نانو ذرات مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آن‌ها برای استفاده در زمینه‌های گوناگون در صنایع غذایی و شمیایی و در تولید جاذب ها در صنایع پتروشیمی خیلی قابل توجه هستند. نانو ذرات اکسید آهن به ویژه پارامغناطیسی به دلیل ویژگی‌هایی مثل عدم سمیت ، انطباق پذیری زیستی خوب، عدم حفظ مغناطیس باقی مانده بیشترین کاربرد را دارند[۶]

کاربردهای نانو ذرات مغناطیسی در صنایع شیمیایی و غذایی:

نانو ذرات مغناطیسی کاربردهای متعددی در صنایع غذایی و شیمیایی دارند که در ذیل به بررسی مختصری در این زمینه می پردازیم:

۱. تثبیت آنزیم: در روش تثبیت آنزیم از نانو مواد مغناطیسی به دلیل امکان جمع آوری ساده ، سریع و کم هزینه ، ظرفیت بالای بارگذاری آنزیم و نداشتن محدودیت نفوذ در محلول‌ها به عنوان بستر استفاده می‌شود.

۲. خالص سازی پروتئین: برای خالص سازی پروتئین لیگاندهایی که ویژگی اختصاصی، شبه اختصاصی و یا گروه تعویض یونی دارند استفاده می‌شوند.

۳. آنالیز مواد غذایی: برای اطمینان از ایمنی و کیفیت مواد غذایی، آلاینده‌ها و اجزای آن‌ها را باید آنالیز کرد. برای سرعت در آنالیز و تشخیص آلاینده‌ها با حساسیت بالا ،از نانو ذرات مغناطیسی استفاده می‌شود که ویژگی‌هایی مثل سطح ویژه بالا ، ظرفیت بالای انتقال بار ، جداسازی ساده و میدان مغناطیسی دارند.[۷]

کاربرد نانو مواد در بسته بندی:

- نانو کامپوزیت‌های پلیمری، به عنوان مواد غیر قابل نفوذ : از جمله ماده‌ی پر کننده‌ای که در ساخت پلیمرهای کامپوزیتی استفاده می‌شوند مثل نانو صفحات خاک رس، سیلیکات، نانو سیلیکا و ترکیبات غیر آلی دیگر اشاره کرد.
- نانو ذرات نقره و مس به عنوان عوامل ضد میکروبی قوی : مس و نقره از جمله فلزاتی هستند که دارای خواص ضد میکروبی میباشند، به همین دلیل به عنوان یک ماده ضد میکروبی پایدار، در صنایع غذایی و آشامیدنی استفاده می‌شوند.
- نانو سنسورها در تشخیص کیفیت و شناسایی مواردی مانند گازها و عوامل بیماری‌زا : استفاده از نانو سنسورها و بیوسنسورها در بسته‌بندی مواد غذایی به منظور افزایش سرعت و دقت شناسایی آلاینده‌ها و کاهش زمان جداسازی به کار میرود. [۸]

نانو حسگرها :

نانو حسگرها، نانو موادی در مقیاس نانو هستند که حساسیت این نوع از نانو مواد به حد کافی بالا می باشند .همچنین موادی که از نانو حسگرها ساخته میشوند بایستی دوام و استحکام بالا و خواص الکتریکی خوبی داشته باشند. نانوحسگرها استفاده از ویژگی‌های شیمیایی و الکترونوری ذرات درمقیاس نانو در بسته‌بندی‌ها هستند. نانوحسگرها انواع مختلفی دارند که شامل حسگرهای شیمیایی و سنتزی می باشد. [۹]

بیوحسگرها:

بیو حسگرها موادی هستند که به منظور آگاهی دادن از محیط درون بسته‌بندی،تازه بودن مواد، وضعیت و کیفیت مواد، آگاهی از ایمنی و رسیده بودن محصول، آشکار سازی مواد شیمیایی، پاتوژن‌ها و سموم در مواد غذایی وتبادل اطلاعات با پایگاه داده‌های بیرونی برای تصمیم گیری‌ها استفاده می‌شوند.[۱۱]

نانوحسگرهای زیستی

نانوحسگرهای زیستی عمدتا الکترودهای ریزی در مقیاس نانومتری و ابعاد سلولی هستند که از طریق تثبیت آنزیمهای بخصوصی روی سطح این الکترودها نسبت به تشخیص گونه های شیمیایی یا زیستی مورد نظر در سلول ها حساس شده اند . از این حسگرها برای مشخص کردن و تعیین مقدار گونه ها در سیستمهای زیستی استفاده میشود .این متد روش بسیار مفیدی در تشخیص عبور بعضی مولکول ها از دیواره یا غشای سلولی است. [۱۰]

مزایای بیوحسگرها:

اندازه مناسب، مقرون به صرفه بودن ، اختصاصی بودن، پاسخ سریع ، دقت وحساسیت بالا ، قابلیت آشکارسازی ، آنالیز و اندازه‌گیری مولکول‌های بیولوژیکی از مزایای اصلی بیو حسگرها هستند. [۱۰]

کاربردهای بیوحسگرها:

بیوحسگرها درصنایع غذایی و شیمیایی و درساخت حشره‌کش‌ها، بقایای کود ودیوکسین ، بقایای آب و خاکی که وارد زنجیره غذایی شده اند بسیار کاربردی هستند. همچنین جذب فیزیکی، فرآیند غشایی، اکسیداسیون کاتالیتی و عفونت‌زدایی نیز از دیگر کاربردهای بیو حسگرها هستند. [۱۱]

نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

نانوذرات مغناطیسی حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت ، نیکل وترکیبات شیمیایی آنها هستند و در آنالیز مواد غذایی به عنوان اصلاح‌گر الکترود در آشکارسازی استفاده می‌شوند.[۲] نانو مواد به دلیل قیمت پایین، شکل پذیری آسان و تنوع در خواص فیزیکی جایگزین برای مواد مرسوم مثل سرامیک، کاغذ و فلز در بسته‌بندی هستند.

از انواع نانو کامپوزیت‌های پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسی میباشد که به علت ویژگی‌هایی مانند ارزان‌تر بودن و وزن کم، محبوبیت زیادی در بین استفاده کنندگان دارند. همچنین نانوکامپوزیت های رسی، نفوذ ناپذیری زیادی نیز دارند و به ماندگاری طولانی‌تر مواد غذایی کمک می‌کنند.[۳]

در بحث حذف آلودگی از آب می‌توان از نانوذراتی مثل نانو ذرات بر پایه‌ی کربن، نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی و نانو ذرات فلزی نجیب استفاده کرد. زمانیکه از نانو ذرات برای حذف آلودگی در آب استفاده کنیم، با مشکلاتی مثل انباشتگی، مشکلات جداسازی، اثرات مخرب احتمالی بر روی اکو سیستم مواجه خواهیم شد.

نانو مواد به دلیل قیمت پایین، شکل پذیری آسان و تنوع در خواص فیزیکی جایگزین مناسبی برای مواد مرسوم در بسته‌بندی هستند. در بسته بندی مواد غذایی مهاجرت یونی و نفوذ پذیری بسیار اهمیت دارد و روش مفید برای جلوگیری از نفوذپذیری گازها در بسته بندی استفاده از پلیمرهای ترکیبی است.

منابع

[۱] *هادی فکور آیدین، هفدهم مرداد ۱۳۷۹. مقاله مروری بر تصفیه آب و فاضلاب به کمک نانومواد. شماره 5 پیاپی 250*

[۲] *فرجی محمد، فدوی قاسم ، تابستان ۱۳۹۲، مقاله مروری کاربردهای نانو ذرات مغناطیسی در زمینه علوم و صنایع غذایی، مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران صفحه ۲۴۰*

[۳] *.فیاضی سعیده، ۱۳۹۲ ، مقاله‌ی کاربردنانو در بسته‌بندی مواد غذایی ، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه شیراز*

[4] Chen, H. and Yada, R.Y., 2011. International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, NanoAgri 2010, São Pedro, SP, Brazil, June 20 to 25, 2010. Trends in Food Science & Technology, 11(22), pp.583-584.

[5] Verma, P. and Maheshwari, S.K., 2019. Applications of Silver nanoparticles in diverse sectors. International Journal of Nano Dimension, 10(1), pp.18-36.

[6] Rashidi, L. and Khosravi-Darani, K., 2011. The applications of nanotechnology in food industry. Critical reviews in food science and nutrition, 51(8), pp.723-730.

[7] Berekaa, M.M., 2015. Nanotechnology in food industry; advances in food processing, packaging and food safety. Int J Curr Microbiol App Sci, 4(5), pp.345-357.

[8] Wu, T., Jiang, Q., Wu, D., Hu, Y., Chen, S., Ding, T., Ye, X., Liu, D. and Chen, J., 2018. What is new in lysozyme research and its application in food industry?-A review. Food chemistry.

[9] Deshmukh, S.P., Patil, S.M., Mullani, S.B. and Delekar, S.D., 2018. Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. Materials Science and Engineering: C.

[10] Ahmad, T., Aadil, R.M., Ahmed, H., ur Rahman, U., Soares, B.C., Souza, S.L., Pimentel, T.C., Scudino, H., Guimarães, J.T., Esmerino, E.A. and Freitas, M.Q., 2019. Treatment and utilization of dairy industrial waste: A review. Trends in Food Science & Technology.
[11] Sardella, D., Gatt, R. and Valdramidis, V.P., 2018. Metal nanoparticles for controlling fungal proliferation: quantitative analysis and applications. Current Opinion in Food Science.

Investigating The Application of Various Nanoparticles In The Food Industry, Packaging and Water Treatment Industry

Fatemeh Firoozi, Bahareh Kamyab Moghadas*

Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Abstract*:*

Nanotechnology means describing the properties, making or manipulating materials of at least one dimension of one nanometer to 100 nm. When dimensions are reduced to these limits, they exhibit certain physical and chemical properties that vary in size from the same properties to the same material. Nanotechnology has many applications in the fields of production, processing, storage, packaging and transportation of agricultural products, food and chemicals. It can also change the permeability of the packaging materials, changing the properties will improve the mechanical and thermal resistance, the production of active antimicrobials and nano-packaging materials can be destroyed. Also, in the science of the food and chemical industry, with the design of modern nutrient systems, the nanoscale formulations are formulated to enrich and enhance the nutritional value of the new generation of products through bioactive packaging. This new technology has also led to the development of biosensors to detect pathogens and chemical contaminants. Therefore, in this research, different nanoparticles and the importance of packaging in the chemical, food and water treatment industries are used.

Keywords: Nano, Nano Composite, Magnetic Nanoparticles, Water Treatment, Chemical Industry

*Corresponding author: kamyab_bahareh@yahoo.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بررسی آزمایشگاهی تاثیر نانو پوشش ضد رسوب در صفحات مبدل‌های حرارتی واحد احیاء مستقیم مجتمع فولاد مبارکه

سعید بکرانی[*۱]، آرزو خسروی[۲].

۱- اصفهان، مبارکه، مجتمع فولاد مبارکه.

۲- اصفهان، دانشگاه آزاد خمینی شهر.

چکیده

این پژوهش باهدف بررسی آزمایشگاهی تأثیر نانو پوشش ضد رسوب در مبدل حرارتی صفحه‌ای و مطالعه پارامترهای مؤثر بر آن انجام‌شده است. پس از تهیه نانو پوشش کوپلیمر اتیلن وینیل استات و پوشش دهی تعدادی صفحه نمونه به‌منظور مشخصه یابی نانو ماده سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش انرژی پرتوایکس، طیف‌سنجی جذب مادون‌قرمز، آزمون تغییر تر شوندگی سطح و آزمون چسبندگی زیستی استفاده شد. سپس نانو پوشش، بر روی صفحات مبدل حرارتی در صنعت اعمال شد و طی یک دوره چهل روزه، تمام پارامترها ازجمله میزان رسوب صفحات، دما و فشار ورودی و خروجی و همچنین تأثیر توأمان پارامترهای فوق بر ضریب انتقال حرارت تحت شرایط یکسان در دو مبدل صفحه‌ای با نانو پوشش و بدون نانو پوشش ثبت، بررسی و مقایسه شد. برای بررسی مستقیم میزان رسوب صفحات از روش وزن‌کشی استفاده شد و مشخص شد، در صفحات با نانو پوشش رسوب گرفتگی به میزان ۳/۹ درصد کاهش‌یافته است. همچنین نتایج آزمون تغییر تر شوندگی سطح بیانگر آن است که پوشش اعمال‌شده روی صفحات باعث تغییر زاویه تماس سطح مبدل حرارتی از ۳۵/۶۲ درجه به ۹۲/۰۵ درجه شده است که موجب خاصیت آب‌گریزی صفحات گردید. بررسی یافته‌های مربوط به دما و فشار خروجی مبدل‌های حرارتی نشان داد، افزودن نانو پوشش به صفحات موجب کاهش افت فشار در مبدل صفحه‌ای به میزان ۱ تا ۲/۱ درصد به ترتیب در سیال سرد و گرم، افزایش انتقال حرارت کلی به میزان ۴/۵ درصد و نهایتاً افزایش بازده مبدل حرارتی می‌شود.

واژه های کلیدی: *نانو پوشش، مبدل حرارتی، انتقال حرارت، تر شوندگی.*

مقدمه

امروزه تلاش در جهت کاهش مصرف انرژی، کاهش هزینه‌های نگه‌داری، تعمیرات و بازده مبدل‌های حرارتی یکی از موضوعات مهم و کاربردی در صنعت به شمار می‌رود. عمر مفید بسیاری از تجهیزات در صنعت تحت تأثیر رسوب گرفتگی، خوردگی و ساییدگی کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد با استفاده از نانو پوشش‌ها می‌توان خواص منحصربه‌فردی مانند: مقاومت به خوردگی، کاهش رسوب و .. را در مبدل‌های حرارتی ایجاد و با کاهش میزان رسوب گرفتگی در مصرف انرژی و هزینه‌های ناشی از تعمیر و تمیزکاری مبدل‌های حرارتی در صنایع صرفه‌جویی کرد [۱]. اصلی‌ترین عامل عدم کارکرد مناسب مبدل‌های صفحه‌ای، رسوب گرفتگی و همچنین خوردگی و ساییدگی صفحات مبدل حرارتی است [۶]. در رسوب گرفتگی به علت باریک‌تر شدن مسیر جریان، سرعت افزایش‌یافته و درنتیجه افت فشار سیال و مصرف انرژی پمپ

نویسنده مسئول: saeedbakrani33@gmail.com

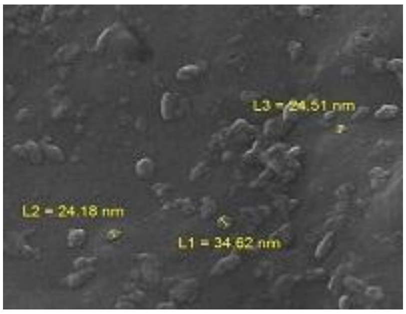
افزایش می‌یابد، اگرچه به علت افزایش سرعت، ضریب انتقال حرارت جابه‌جایی اندکی افزایش می‌یابد اما چون مقاومت صفحات انتقال حرارت افزایش‌یافته است، میزان انتقال حرارت نهایی کاهش می‌یابد [۳]. نانو پوشش‌ها خواص منحصربه‌فردی شامل خواص نوری، مغناطیسی، کاتالیزوری، مکانیکی، الکترونیکی و نوری دارند که با توجه به ماهیت نانوذره و اندازه-ی آن برای نانو مواد مختلف متفاوت است [۹]. امروزه پوشش دهی نه‌تنها به‌عنوان یک روش تکمیلی برای سطوح مختلف مطرح هست، بلکه در بسیاری از موارد عامل اصلی ایجاد خواص منحصربه‌فرد بر روی سطح محسوب می‌شود [۱۲]. از خواص ایجادشده توسط پوشش‌های مختلف می‌توان به خاصیت خود تمیز شوندگی، کاهش خوردگی، کاهش اصطکاک، مقاومت در برابر سایش، خواص اپتیکی مناسب‌تر و بسیاری موارد دیگر اشاره کرد [۱۰]. با توجه به اهمیت زیاد پدیده رسوب گرفتگی در صنایع کشور هدف از این پژوهش، پوشش دهی تعدادی از صفحات یکی از مبدل‌های صفحه‌ای استفاده‌شده در سه پمپ خانه‌ی واحد احیا مستقیم (تبدیل گندله اکسیدی به آهن اسفنجی) مجتمع فولاد مبارکه توسط نانو ذرات پلیمری پلی‌اتیلن وینیل استات به روش پاشش مستقیم با پیستوله و مقایسه آن با مبدل مشابه بدون پوشش در یک بازه زمانی معین در فصل تابستان بود.

بخش تجربی

کوپلیمر(اتیلن وینیل استات)، EVA، (۲۵ ٪ وزنی ونیل استات)، چگالی $grcm^{-3}$ ۰/۹۳۳ در $°C$ ۲۵ به‌عنوان بستر نانو پوشش است که در آن نانو ذرات حاوی SiO_2 با متوسط اندازه ۳۰nm پراکنده‌شده‌اند. ابتدا EVA با غلظت ۲۰٪ وزنی در دمای $°C$ ۵۰ در کلروفرم حل شد. سپس محلول SiO_2 در اتانول با غلظت ۲٪ وزنی به روش پراکنده ساختن ذرات با امواج مافوق صوت، تهیه‌شده و به محلول پلیمری اضافه شد. جهت پراکندگی خوب نانو ذرات در پلیمر، مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت تحت امواج مافوق صوت با فرکانس ۰/۷ مگاهرتز قرار گرفت و پس‌ازآن به مدت ۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد.به-منظور اعمال نانو پوشش بر روی صفحات مبدل حرارتی آن را با اتانول ۹۶٪ رقیق کرده و با استفاده از پیستوله بر روی صفحات موردنظر اعمال گردید. برای مشخصه یابی نمونه و تجزیه‌وتحلیل ساختاری آن از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس، طیف‌سنجی جذب مادون‌قرمز، آزمون تغییر تر شوندگی سطح و آزمون چسبندگی زیستی استفاده شد.

نتایج و بحث

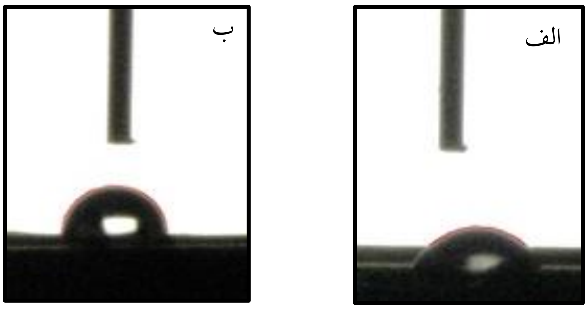
استفاده از این نانو پوشش برای کاربرد موردنظر در کشورمان برای اولین بار انجام می‌شود و درعین‌حال روش مورداستفاده در این مقاله ساده‌ترین روش پوشش دهی است و اولویت اول، صنعتی شدن طرح بوده است. مواد مورداستفاده در مقایسه با کلیه موارد مشابه پوشش دهی کمترین مواد و درعین‌حال مؤثرترین مواد می‌باشد. لذا به نسبت سایر روش‌های مورداستفاده جهت ایجاد پوشش‌های ضد رسوب، کم‌هزینه‌ترین روش است. شکل ۱-۱ نشان می‌دهد که به‌طور تصادفی سه نمونه از نانو ذرات SiO_2 اندازه‌گیری شده، پوشش موردنظر در ابعاد نانو قرار داشته و به‌خوبی نانو ذرات SiO_2 در بستر نانو کامپوزیت



پراکنده‌شده‌اند.

شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو پوشش

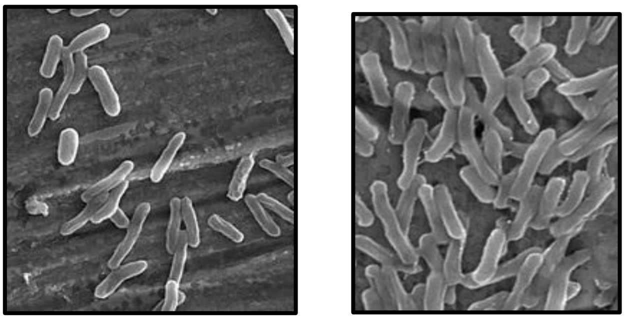
برای بررسی آب‌گریزی سطح پوشش داده‌شده زاویه تماس قطره آب و سطح مبدل حرارتی اندازه‌گیری شد.



همان‌طور که در شکل ۲- (الف) مشخص است، زاویه سطح قطره آب در مبدل حرارتی بدون نانو پوشش ۳۵/۶۲ درجه است و سطح آب‌دوست است. اما در شکل ۲- (ب) زاویه سطح قطره آب در مبدل حرارتی با نانو پوشش به ۹۲/۰۵ درجه رسیده و سطح آب‌گریز شده است. لذا می‌توان گفت ساختار نانو پوشش تولیدشده باعث ۵۶/۴۳ درجه افزایش زاویه تماس و ایجاد خاصیت آب‌گریزی شده است.

شکل۲: (الف) زاویه تماس در سطح مبدل بدون نانوپوشش.
(ب) زاویه تماس در سطح مبدل با نانوپوشش.

به‌منظور بررسی تجمع کلیه میکروارگانیسم‌ها در لجن و ایجاد لایه رسوب روی صفحات مبدل از آزمون چسبندگی زیستی با با باکتری ای کولای استفاده شد[۵۵]. در شکل۳(الف) باکتری-های ای کولای به میزان بسیار زیادی به سطح مبدل حرارتی بدون نانو پوشش، چسبیده‌اند. علت این امر تمایل میکروارگانیسم‌ها به تجمع در سطوح فلزی و آب‌دوست است که باگذشت زمان نشست لایه لجن و رسوب بر سطح مبدل افزایش‌یافته است.لازم به ذکر است این تصاویر با میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه‌شده است. در شکل ۳ (ب) باکتری‌های ای- کولای به میزان کمتری به سطح پوشش داده‌شده با نانو، چسبیده‌اند و علت این کاهش در چسبندگی زیستی باکتری به سطح پوشش‌دار شده را می‌توان به کاهش آب‌دوستی سطح نسبت داد.



شکل۳: (الف) سطح نمونه مبدل حرارتی بدون نانو پوشش.
(ب) سطح نمونه مبدل حرارتی با نانو پوشش.

محاسبه ضریب کلی انتقال حرارت(U) و نرخ انتقال حرارت(Q) در دو مبدل حرارتی A و B در حالت‌های تمیز و رسوب گرفته با استفاده از معادلات حاکم بر مسئله انجام‌شده و نتایج در جدول ۱ نشان داده‌شده است. جدول ۱، بیانگر این نکته است که در ابتدای دوره، ضریب کلی انتقال حرارت در هر دو مبدل حرارتی A و B برابر (W/ m2.K) ۲۹۸۳/۱۵ و نرخ انتقال حرارت برابر (W) ۵۸۲۸۶۸۹/۸ است اما باگذشت زمان و افزایش آهنگ رسوب گرفتگی در هر دو مبدل ضریب کلی انتقال حرارت و نرخ انتقال حرارت کاهش می‌یابد.

جدول ۱: محاسبه ضریب کلی انتقال حرارت و نرخ انتقال حرارت

نوع	U (W/ m^2.K)	Q (W)
مبدل حرارتی A و B در حالت تمیز	۲۹۸۳/۱۵	۵۸۲۸۶۸۹/۸
مبدل حرارتی A نانو پوشش در حالت رسوب	۲۶۶۵/۱۳	۵۵۴۱۴۴۸/۲
مبدل حرارتی B بدون نانو پوشش در حالت رسوب	۲۵۳۰/۲۶	۵۲۳۹۱۲۳/۶

نکته حائز اهمیت این است که در مبدل حرارتی A به دلیل وجود نانو پوشش میزان رسوب گرفتگی کمتر بوده و درنتیجه

ضریب کلی انتقال حرارت و نرخ انتقال حرارت به مقدار کمتری نسبت به مبدل حرارتی B کاهش‌یافته است.

نتیجه‌گیری

یکی از مهم‌ترین مشکلات مبدل‌های حرارتی پدیده تشکیل رسوب بوده که خود منشأ بروز مشکلات زیادی است. مقاله حاضر، به‌منظور بررسی آزمایشگاهی‌تاثیر نانو پوشش ضد رسوب در صفحات مبدل‌های حرارتی انجام شد. در ابتدا نوع و روش سنتز نانو پوشش موردمطالعه و بررسی قرار گرفت و به‌منظور مشخصه‌یابی نانو پوشش، آزمایش‌های FTIR، EDX ،بایوفولینگ و زاویه تماس انجام شد. سپس نحوه اعمال نانو پوشش بر روی صفحات و تأثیر آن بر پارامترهای دما و فشار مبدل حرارتی موردبررسی قرار گرفت. نتایج حاصل‌شده از این تحقیق به شرح ذیل ارائه می‌گردد:

۱. با افزودن نانو پوشش بر صفحات مبدل حرارتی، زاویه تماس افزایش یافته، که خود منجر به افزایش آب‌گریزی صفحات، افزایش خاصیت خود تمیز شوندگی و کاهش میزان چسبندگی زیستی می‌شود. درنتیجه باعث به تعویق افتادن رسوب گرفتگی می‌شود. به‌طوری‌که تأخیر در رسوب گرفتگی و مقدار رسوب گرفتگی به میزان ۱۱۰ گرم و افزایش دوره تمیزکاری به میزان ۲۵ درصد به‌طور تخمینی برآورد می‌شود.

۲. با افزودن نانو پوشش بر صفحات مبدل حرارتی، اختلاف دما بین دمای ورودی و خروجی مبدل حرارتی کمتر می‌شود، و این امر به میزان ۰/۸ تا ۴ درصد، باعث افزایش انتقال حرارت نهایی می‌شود.

۳. با افزودن نانو پوشش بر صفحات مبدل حرارتی، اختلاف فشار بین فشار ورودی و خروجی مبدل حرارتی کمتر می‌شود، این کاهش اختلاف فشار به میزان ۱ تا ۹/۳ درصد، باعث کاهش مصرف انرژی کمتر پمپ می‌شود.

۴. به‌طورکلی می‌توان گفت، با افزودن نانو پوشش بر صفحات مبدل حرارتی، رسوب گرفتگی دیرتر اتفاق می‌افتد و طبیعتاً نیاز به تمیزکاری و تعمیرات کمتر می‌شود و از طرفی در مصرف انرژی صرفه‌جویی شده است و راندمان کلی مبدل افزایش می‌یابد.

تقدیر و تشکر

با کمال تشکر و قدرانی از مسئولین محترم شرکت مجتمع فولاد مبارکه که تحقیق حاضر در واحد احیا مستقیم این شرکت انجام شد.

منابع

[۱] چاکری، فاطمه. تولید پوشش ضد چسبندگی با استفاده از فناوری نانو جهت پره‌های پمپ در صنعت نفت. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، ۱۳۹۱.

[۲] ایزدی، مهدی. شبیه‌سازی عددی شرایط تشکیل رسوب در مبدل حرارتی(گاز سرد/گاز). پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه هرمزگان، ۱۳۹۱.

[3] Trafczynski, M.; Markowski, M.; Urbaniec, K. Monitoring of Important Variables Affecting the Formation of Fouling in Crude Oil Heat Exchangers: Chemical Engineering Transactions. 2018;70:1921-6.

[4] Al Ismaili, R.; Lee, MW.; Wilson, DI.; Vassiliadis,.VS, Heat exchanger network cleaning scheduling: From optimal control to mixed-Integer decision making: Computers & Chemical Engineering. 2018; 11(1):1-15.

[5] Saravanan, P.; Jayamoorthy, K.; Kumar SA, Design and characterization of non-toxic nano-hybrid coatings for corrosion and fouling resistance:

Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2016;1(3):367-78.

[۶] قربانی، رضا؛ ایمانیه،ایمان ا؛ رضوی، امید. بررسی خوردگی صفحات مبدل حرارتی آمین/آمین در واحد تصفیه گاز اتان پالایشگاه پنجم مجتمع گاز پارس جنوبی، نهمین کنفرانس مبدل‌های گرمایی؛ ۱۳۹۶.

[7] Smith, R.; Loyola, F.; Jobson, M. Fouling in heat exchanger networks: Chemical Engineering Transactions. 2017; 61(17):89-94.

[8] Kuchař, J.; Kreibich, V.; Agartanov, V.; Petřík, M. Maintenance and Cleaning of Heat Exchangers: Materials Science Forum; 2018:3(7):24-28.

[9] Zouaghi, S.; Bellayer, S.; Thomy, V.; Dargent, T.; Coffinier, Y.; Andre, C.; et al, Biomimetic surface modifications of stainless steel targeting dairy fouling mitigation and bacterial adhesion: Food and bioproducts processing. 2019;113:32-8.

Experimental Investigation of the effect of anti-fouling nano-coating on heat transfer in heat exchangers plates in direct reclamation unit of Mobarakeh Steel Company

Saeed Bakrani[a], **Arezoo Khosravi**[b]*

[a] *Esfahan, Mobarakeh Steel Company*

[b] *Esfahan, Islamic Azad University Khomeinishahr*

Abstract*:*

The purpose of this thesis is to investigate the effects of nano coating anti-deposition coating on plate heat exchange and study the effective parameters on it. After preparing the nanocomposite of ethylene vinyl acetate and coating samples of the specimen, to determine the structure of nanomaterials, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, wettability and biodegradation tests were used. Nano coating is then applied to the heat exchanger plates in the industry. For a period of forty days, all parameters include plate deposition, temperature and pressure, inlet and outlet, as well as the simultaneous effect of the above parameters on the heat transfer temperature under the same conditions on the two plate plates nano coatings and non-nano coatings were registered, reviewed and compared. For direct examination of the amount of deposition of the plates, the method of harvesting was used and it was found that in the plates with nanopowders the precipitation decreased by 3.9%. Also, the results of the wettability change test indicate that the applied coating on the plates changed the contact angle of the converter from 35.62 to 92.5 degrees, which caused the watercolor plates to be generated. Investigations on the temperature and pressure of the converter output showed that the addition of nanoparticles to the plates reduced the pressure drop in the plate converter by 1 to 1.2 percent in cold and hot water, increasing the total heat transfer to 4.5 percent, and ultimately, the increase in efficiency becomes.

Keywords: Nano-coating, heat exchanger, heat transfer, wettability.

**Corresponding author:* saeedbakrani33@gmail.com

سنتز و مشخصه یابی پلی پیرول محلول در آب برپایه آنیون دوپان سیترات

ترانه کجینه باف، نادر علیزاده مطلق*

گروه شیمی،دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت ، جلال آل احمد، پل نصر تهران،ایران

چکیده

پلیمرهای مزدوج به دلیل خواص فتوفیزیکی خود توجهات زیادی در کاربردهای نوری از جمله حسگری و تصویر برداری به خود معطوف کرده اند. با این حال اکثر روش های سنتزی به کار گرفته شده حلالیت این پلیمرها را در حلال های آبی و آلی محدود کرده است. بنابراین به دست آوردن روش سنتز مناسب برای این پلیمرها که هم خاصیت نوری داشته و هم دارای حلالیت مناسب باشند یکی از رویکردهای مهم در رابطه با استفاده از این پلیمرها می باشد. در این کار سنتز پلی پیرول محلول درآب با استفاده از یک روش ساده و موثر طی پلیمریزاسیون شیمیایی در حضور سیترات به عنوان آنیون دوپانت گزارش شده است. تاثیر عوامل مختلف برای به دست آوردن پلیمر محلول که دارای خاصیت فلئورسانی نیز باشد، از جمله غلظت واکنش دهنده ها، زمان پلیمریزاسیون و سایر عوامل موثر مورد بحث و نتیجه گیری قرار می گیرد.

واژه های کلیدی: پلی پیرول، دوپانت آنیونی، سیترات، پلیمریزاسیون، فلئورسانس.

مقدمه

از سال ۲۰۰۰ که جایزه نوبل شیمی به پلیمرهای هادی اهدا شد تاکنون توجهات زیادی به این دسته از مواد پلیمری معطوف شده است. پلیمرهای مزدوج (CPs) ماکرومولکول های آلی با پیوند های پای مزدوج گسترش یافته در پیکره مولکولی خود می باشند و هدایت الکتریکی بالا، خواص فوتوفیزیکی و زیست سازگاری بالایی نشان می دهند[۱،۲]. خواص اپتو الکترونیکی ویژه این دسته از پلیمرها که ناشی از عدم استقرار الکترون های پای آن ها می باشد با تغییر و اصلاح پیکره این پلیمرها می تواند به راحتی تغییر کند[۳] که باعث شده این نانو ذرات پلیمری مزدوج به دلیل خواص منحصر به فرد بیوفیزیوشیمیایی خود نسبت به سایر نانو موادی مثل نانو ذرات بر پایه رنگدانه های کوچک آلی، کوانتوم دات های نیمه هادی و نانو ذرات معدنی برتری پیدا کنند[۴]. به طور قابل توجهی به دلیل پیشرفت های گسترده ای که در زمینه طراحی و سنتز نانو ذرات پلیمرهای هادی وجود داشته است، در چند سال اخیر کاربردهای نوید بخشی در زمینه های مختلف ابزارهای اپتوالکترونیکی [۵،۶]حسگرهای شیمیایی و زیستی تشخیص های پزشکی و

* نویسنده مسئول: alizaden@modares.ac.ir

درمان بیماری های کشنده ای مثل سرطان از آن ها ارائه شده است[۷].

پلی پیرول یکی از پلیمرهای مزدوج می باشد که به دلیل خواص مختلفی از جمله پتانسیل اکسیداسیون پایین، زیست سازگاری، عملکرد اپتوالکتریکی بالا، اصلاح سطحی آسان، پایداری حرارتی و محیطی بالا در هوا و محلول های آبی مورد توجه می باشد[۸]. علی رغم همه این مزیت ها، عیب اصلی پلی پیرول حلالیت پایین آن در اکثر حلال هاست که کاربرد و مطالعه این پلیمر را محدود می کند. در سال های اخیر تلاش های زیادی از طرف محققان برای برطرف کردن مشکل حلالیت پلی پیرول صورت گرفته است. اولین رویکردی که برای افزایش حلالیت پلی پیرول صورت گرفت، جانشینی هیدروژن آن با مولکولهای دیگر در موقعیت اتم کربن و یا نیتروژن منومر پیرول و در نتیجه سنتز مشتقات جدیدی از پلی پیرول بود[۹،۱۰]. با به کارگیری این روش پلی پیرول های محلول با خواص مختلفی بسته به نوع جانشین قرار گرفته حاصل می شود. تهیه کامپوزیتی از پلی پیرول با مواد کربنی، ترکیبات پلیمری دیگر و یا نانو ذرات معدنی روش دیگری برای بهبود حلالیت پلی پیرول می باشد. این ترکیبات با اثر فضایی که ایجاد میکنند از اگریگیت شدن ذرات پلیمری جلوگیری کرده و باعث افزایش حلالیت آن ها می شوند. قابلیت پیرول برای پلیمریزه شدن با سایر منومر ها و تشکیل کوپلیمرهای جدید از دیگر رویکردهای افزایش حلالیت این پلیمر می باشد[۱۱]. یکی دیگر از روشهای افزایش حلالیت و فرآیند پذیری استفاده از سورفاکتانت ها به عنوان پایدار کننده الکتروستاتیکی می باشد. در این روش پلیمریزاسیون در یک محیط آبی حاوی سورفاکتانت و تحت شرایط هم خوردن شدید انجام می شود. ساختار نهایی پلی پیرول سنتز شده به پارامترهای مختلفی از جمله ماهیت سورفاکتانت و عامل اکسید کننده، غلظت سورفاکتانت و منومر، نسبت اکسیدانت به منومر و سورفاکتانت به منومر، روشی که مواد با یکدگیر ترکیب می شوند و بسیاری از عوامل دیگر بستگی دارد.[۱۲]

به علاوه تا کنون دوپانت های آنیونی مختلفی در پلیمریزاسیون پلیمرهای مزدوج به کار گرفته شده اند که علاوه بر اینکه باعث موازنه بار به عنوان یک یون مخالف می شوند خواص ویژه ای را هم در پلیمرهای مزدوج ایجاد میکنند که عملکرد آن ها را تحت تاثیر قرار می دهد. دوپانت ها ساختار الکترونی پلیمرهای مزدوج و در نتیجه سطوح انرژی الکترونی و باند گپ آن ها را تغییر داده و در نتیجه باعث تغییر خواص الکتریکی و نوری آن ها می شوند.[۱۳] خواص نوری پلیمرهای مزدوج که از نامستقر بودن ساختار الکترونی آن ها نشات می گیرد آن ها را تبدیل به کاندید های مناسبی برای مواد فلئورسنت کرده است. در سال های اخیر طراحی وسنتز مواد فلئورسنت بر پایه پلیمرهای مزدوج مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. این دسته از مواد نشر دهنده نور کاربرد های زیادی در زمینه های حسگری و تصویربرداری پیدا کرده اند. با این وجود همان طور که پیش تر هم گفته شد حلالیت پایین برخی از پلیمرهای مزدوج عیب اصلی آن ها بوده که کاربرد و مطالعه نوری آن ها را محدود کرده است. در این میان کاربرد نوری پلی پیرول و مشتقات آن نیز به دلیل حلالیت پایین آن ها در حلال های آلی و آبی محدودیت پیدا کرده است. در کار حاضر با استفاده از دوپانت آنیونی سیترات پلیمر پیرول به صورت محلول در آب سنتز شده و تاثیر عوامل مختلف بر خواص نوری آن مورد بررسی قرار میگیرد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه ها

منومر پیرول از fluka، سیترات سدیم از sigma-aldrich، آب اکسیژنه از merck خریداری شدند و در همه سنتز ها آب دوبار تقطیر شده مورد استفاده قرار گرفت.

طیف های فلئورسانس با استفاده از اسپکتروفلئوریمتر پرکین المر مدل LS 55B با شکاف تهییج و نشر ۱۰ نانومتر و سرعت اسکن ۸۰۰ نانومتر بر دقیقه ثبت شدند.

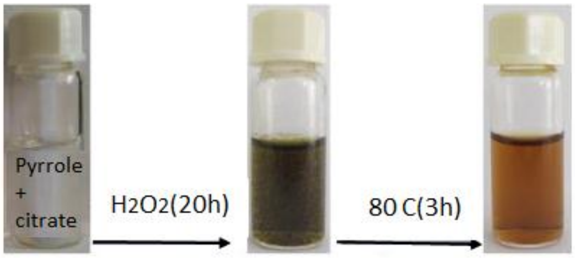
روش کار

سنتز پلی پیرول با استاده از آنیون دوپانت سیترات طی دو مرحله صورت گرفت. در مرحله اول منومر پیرول به مقادیر مختلفی از دوپانت تحت شرایط هم خوردن اضافه شد و سپس مقادیر مختلف از آب اکسیژنه به این مخلوط اضافه شد. واکنش پلیمریزاسیون به مدت ۲۰ ساعت ادامه یافت. محلول حاصل شامل ذرات پراکنده شده در آب بود این محلول به مدت ۳ ساعت تحت دمادهی قرار گرفت و در نهایت یک محلول شفاف حاصل شد. تاثیر پارامترهای مختلف بر سنتز پلی پیرول بهینه شد.

نتایج و بحث

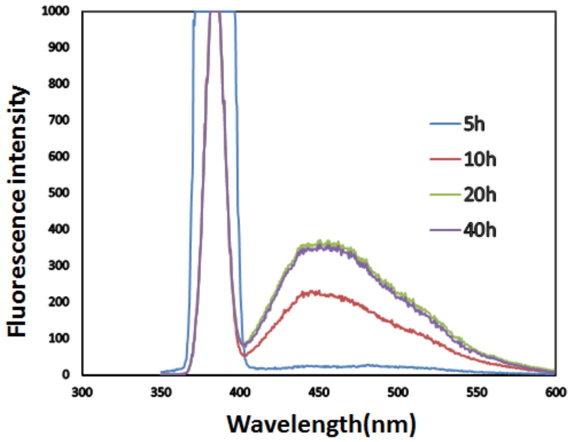
در این کار پلیمر پیرول و با استفاده از دوپانت سیترات و اکسنده آب اکسیژنه مطابق آنچه در روش کار گفته شد سنتز شد شکل ۱.

از عوامل موثر بر سنتز و خواص نوری پلیمر سنتز شده غلظت منومر و نسبت آن به اکسیدانت و دوپانت می باشد. غلظت ها و نسبت های مختلفی از واکنش دهنده ها مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که در نسبت ۱:۱ از واکنش دهنده ها بهترین پلیمر با خواص نوری مناسب حاصل می شود.



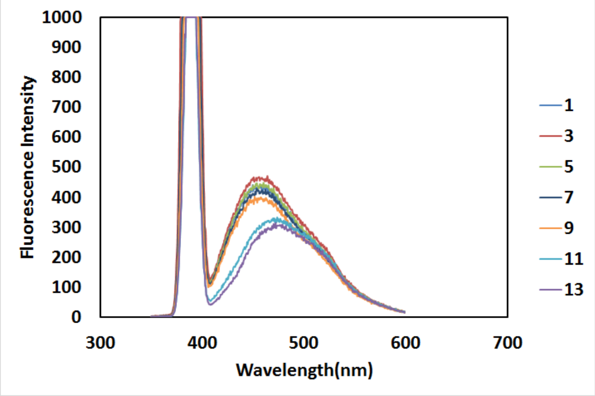
شکل ۱: فرایند سنتز در تهیه پلی پیرول سیترات

عامل موثر و مهم دیگر که به شدت خاصیت نوری پلیمر سنتز شده را تحت تاثیر قرار میدهد مدت زمان پلیمریزاسیون می باشد. بررسی های صورت گرفته نشان داد، پس از گذشت ۲۰ ساعت از پلیمریزاسیون بیشترین شدت نشر در غلظت ثابت از پلیمر(1mg/l) دیده می شود شکل۲. با افزایش زمان پلیمریزاسیون تغییر معناداری در نشر پلیمر مشاهده نمی شود در نتیجه ۲۰ ساعت به عنوان بهینه زمان پلیمریزاسیون انتخاب شد. پس از پایان پلیمریزاسیون به دلیل وجود ذرات پراکنده در محلول و به منظور جدا کردن اگریگیت های ایجاد شده و تهیه پلیمری کاملا محلول و یکنواخت، محلول تحت حرات با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. بررسی ها نشان داد که پس از گذشت ۳ ساعت شدت نشر فلئورسانس بیشترین مقدار خواهد بود. زمانهای بیشتر از ۳ ساعت شدت نشر به طور معناداری افت می کند.



شکل۲: تاثیر زمان پلیمریزاسیون بر شدت نشر پلی پیرول سنتز شده با استفاده از دوپانت سیترات

هم چنین تاثیر pH محیط بر روی شدت نشر فلئورسانس بررسی گردید شکل۳؛ مشخص شد که در pH های شدیدا اسیدی شدت نشر نسبت به pH خنثی بیشتر بوده ودر pH های بسیار بازی شدت نشر کاهش یافته و هم چنین به سمت طول موج های بلندتر شیفت می کند. دلیل این امر دافعه بین دو گروه کربوکسیل و هیدروکسی بوده که باعث دور شدن ذرات از یکدیگر شده و در نتیجه کاهش سایز ذرات منجر به افزایش طول موج نشری می شود.



شکل۳: تاثیر pH بر شدت نشر پلی پیرول-سیترات

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پلیمر محلول پیرول با استفاده از دوپانت سیترات سنتز گردید. پلیمر سنتز شده خاصیت فلئورسانی از خود نشان داده که این خاصیت بسیار وابسته به شرایط سنتز می باشد. بررسی های بعدی نشان داد که در نسبت های یکسان از منومر، اکسیدان و دوپانت و مدت زمان ۲۰ ساعت پلیمریزاسیون و حرارت دهی ۳ ساعت پس از آن، پلیمر محلول با خاصیت نوری مناسب حاصل می شود.

تقدیر و تشکر

این پژوهش توسط معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس پشتیبانی گردیده که نهایت تشکر و قدر دانی را داریم .همچنین از دانشکده فناوری های بین رشته ای که پیشنهاد انجام پژوهش را داده اند کمال تشکر را داریم.

منابع

[1] Pei, Q., Yu, G., Zhang, C., Yang, Y., & Heeger, A. J. (1995). Polymer light-emitting electrochemical cells. Science, 269(5227), 1086-1088.

[2] Burroughes, J. H., Bradley, D. D., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., ... & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. nature, 347(6293), 539.

[3] Alizadeh, N., & Akbarinejad, A. (2015). Soluble fluorescent polymeric nanoparticles based on pyrrole derivatives: synthesis, characterization and their structure dependent sensing properties. Journal of Materials Chemistry C, 3(38), 9910-9920.

[4] Jahangiri, A., & Barghi, L. (2018). Polymeric nanoparticles: review of synthesis methods and applications in drug delivery. Journal of Advanced Chemical and Pharmaceutical Materials, 1(2), 38-47.

[5] Liu, B., & Bazan, G. C. (2004). Homogeneous fluorescence-based DNA detection with water-soluble conjugated polymers. Chemistry of materials, 16(23), 4467-4476.

[6] Feng, L., Zhu, C., Yuan, H., Liu, L., Lv, F., & Wang, S. (2013). Conjugated polymer nanoparticles: preparation, properties, functionalization and biological applications. Chemical Society Reviews, 42(16), 6620-6633.

[7] Zhu, C., Liu, L., Yang, Q., Lv, F., & Wang, S. (2012). Water-soluble conjugated polymers for imaging, diagnosis, and therapy. Chemical Reviews, 112(8), 4687-4735.

[8] 2 J. R. Terje A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, CRC Press, 2007.

[9] W. Wang, D. Yu and F. Tian, Journal of Luminescence, 2010,130, 494- 497.

[10] S. Zhang, G. Wang, G. Lv, D. Yu and Y. Ding, Synthetic Metals,2014, 195, 185- 192.

[11] W. J. Bae, K. H. Kim, W. H. Jo and Y. H. Park, Macromolecules, 2005, 38, 1044- 1047.

[12] J. Pecher and S. Mecking, Chemical reviews, 2010, 110, 6260- 6279.

[13] W.J. Sung, Y.H. Bae, A glucose oxidase electrode based on electropolymerized conducting polymer with Polyanion Enzyme conjugated dopant, Anal. Chem. 72 (2000) 2177e2181.

Synthesis and characterization of Water-Soluble Polypyrrole doped with citrate anion

Taraneh Kajinehbaf, Naader Alizadeh Motlagh*

Address: Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract:

Conjugated polymers for sensing and imaging application have received much attention owing to their outstanding photophysical properties. However, most employed synthetic strategies result limited solubility in most common organic and aqueous solvents. Therefore, advancement in synthetic pathways is required to tune the optical and solubility properties of the resulting conjugated polymers. Herein, a simple and effective approach for the synthesis of water-soluble polypyrrole (PPy) is reported based on the chemical polymerization in the presence citrate as anion dopant. The effect of different factors on obtaining polymer with both solubility and fluorescent properties including: concentration of reactants, time of polymerization and other effective factors is discussed and concluded.

Keywords: Polypyrrole, Anion dopant, citrate, polymerization, fluorescence

*Corresponding author: alizaden@modares.ac

محاسبه انرژی پتانسیل بین مولکولی کمپلکس واندروالسی Ar-HCl

سالار صادقی، ابراهیم نعمتی کنده*، یاسر محسنی بدل آبادی

ایران، ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک

چکیده

در این کار پژوهشی انرژی پتانسیل بین مولکولی برای کمپلکس واندروالسی Ar-HCl با استفاده از روش CCSD(T) و مجموعه پایه aug-cc-pvXz-BF (X=D,T and Q) با در نظر گرفتن تصحیح BSSE به دست آمد. اثر تغییر مجموعه‌های پایه و قرار دادن توابع پایه مجازی میانی روی پتانسیل بین مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که پتانسیل حاصل از روش CCSD(T)/ aug-cc-pvXz-BF تطابق بسیار خوبی با داده های تجربی دارد. در پتانسیل حاصل دو کمینه انرژی برای دو پیکربندی خطی Ar…HCl و Ar…ClH مشهود است که نشان میدهد دو مونومر کمپلکس به کمترین فاصله ممکن در این دو آرایش می‌رسند.

واژه های کلیدی: *Ar، HCl، پتانسیل بین مولکولی، وان در والس*

مقدمه

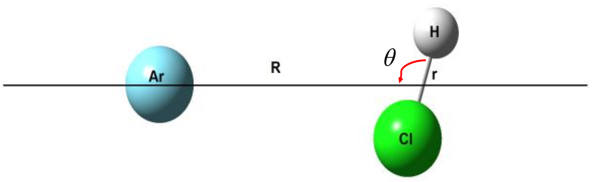
در سالهای اخیر توجهات برای محاسبه ی انرژی پتانسیل بین مولکولی ساختارهای کوچک افزایش یافته و در این بین کمپلکسهای واندروالسی اتم-دو اتم بسیار مورد توجه هستند.[1] در حالت کلی کمپلکس یا ترکیب وان‌دروالسی به ترکیباتی گفته میشود که در آن ها اتم ها به کمک نیروی ضعیف بین مولکولی وان‌دروالسی کنار یکدیگر قرار گرفته اند. یکی از اصلی ترین دسته های مورد مطالعه، بررسی انرژی پتانسیل بین یک گاز بی اثر و مولکول های کوچک است. معروفترین ترکیبی که برای بررسی انرژی پتانسیل بین مولکولی به کار می-رود کمپلکس واندروالسی Ar-HCl است. برای محاسبه انرژی پتانسیل این کمپلکس محاسبات تجربی مختلفی انجام شده است، اولین محاسبه انرژی دقیق برای این کمپلکس توسط S. L. Holmgren [2] و همکارانش انجام گرفت. او یک پتانسیل آنیزوتریپیک با استفاده از فیتینگ کمترین مربعات از پرتوهای میکروویو مولکولی و طیف رادیو فرکانسی کمپلکس Ar-HCl برای حالت چرخشی پایه آن مشخص کرد. ولی در حال حاضر

* نویسنده مسوول: e.nemati@urmia.ac.ir

روش‌های محاسبات کوانتومی توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند، دلیل اصلی این توجهات زمان مناسب و دقت محاسباتی بسیار بالای این روش‌ها است. در این کار پژوهشی پتانسیل بین مولکولی سیستم Ar-HCl به روش CCSD(T) و با استفاده از توابع پایه دانینگ از نوع aug-*cc*-pvXz-BF (X=D,T and Q) محاسبه گردید. روش به کار گرفته شد در این کار(Coupled Cluster) که برای توصیف سیستم‌های چند ذره-ای به کار گرفته می‌شود، یکی از معروف ترین و مهمترین روش‌های فرا HF است که هم در محاسبات کوانتومی و هم در فیزیک هسته‌ای کاربرد دارد. این روش براساس تئوری تغییر بنا نهاده شده است.

بخش محاسباتی

محاسبات روش‌های اغازین با استفاده از نرم افزار Gaussian 016 تحت سیستم عامل لینوکس انجام گرفت. دستگاه مختصات مورد استفاده برای توصیف پتانسیل بین مولکولی کمپلکس Ar-HCl به شکل زیر است:



شکل ۱: پیکربندی مولکولی مورد استفاده در این کار برای کمپلکس Ar-HCl

به عبارتی پتانسیل حاصل تابعی از فاصله بین مولکولی پیوند HCl (r)، فاصله بین مرکز بردار پیوند با اتم Ar (R)، و زاویه بین این دو بردار(θ) است. (قابل ذکر است که در این کار زاویه θ=0° برای پیکربندی خطی Ar...H-Cl و θ=180° برای پیکربندی خطی Ar...Cl-H استفاده خواهد شد) یعنی: $U=U(r,R,\theta)$.

با این حال با درنظر گرفتن تقریب چرخنده صلب دو ذره‌ای (ثابت نگه داشتن طول پیوند HCl) میتوان نوشت: $U=U(R,\theta)$. به این ترتیب یکی از درجات آزادی کم شده و در نتیجه تعداد محاسبات کاهش خواهد یافت. محاسبات پتانسیل با استفاده از روش سوپرمولکولی انجام گرفت. همچنین در محاسبه پتانسیل بین مولکولی تصحیح BSSE[1] به روش بوید و برناردی هم اعمال شد. در این روش اگر $E_{Ar\text{-}HCl}$ نشان دهنده انرژی کمپلکس Ar…HCl و E_{Ar} و E_{HCl} به ترتیب نشان دهنده انرژی اجزاء Ar و HCl مجزا باشد، با استفاده از معادله زیر می-توان انرژی پتانسیل بین مولکولی U(Ar…HCl) را به دست آورد:

$$U(Ar\ldots HCl) = E_{Ar\text{-}HCl} - (E_{Ar} + E_{HCl}) \qquad (۱)$$

محاسبات پتانسیل بین مولکولی در سطح نظری CCSD(T) با استفاده از مجموعه‌های پایه‌ی دانینگ شامل aug-*cc*-*pv*Xz (X=2,3,4) انجام گرفت، که از این به بعد به صورت اختصاری با aXz نشان داده خواهد شد. برای انتخاب روشی که از دقت و هزینه محاسباتی مناسبی برخوردار باشد، ابتدا مولکول HCl در سطح نظری دلخواه بهینه سازی شد. نتایج حاصل از بهینه سازی ساختار HCl در جدول (۱) گزارش شده است. برای انجام محاسبات پتانسیل بین مولکولی با استفاده از تقریب چرخنده صلب دو ذره‌ای مولکول HCl با طول پیوند مشخص شده در جدول (۱) برای ادامه محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. با دقت در این جدول مشخص است که نتایج محاسبات aQz و بخصوص a5z قرابت بیشتری با داده‌های تجربی دارند و همچنین با بزرگتر شدن توابع پایه نتایج محاسبات به مقادیر تجربی نزدیک تر می‌شود. ازآنجایی که استفاده از مجموعه پایه a5z دارای هزینه محاسباتی بسیار بالایی است مجموعه پایه aQz برای انجام محاسبات انتخاب شد. محاسبات پتانسیل بین مولکولی برای کمپلکس Ar-HCl برای ۱۰۴۵

[1] Basis Set Superposition Error

پیکربندی متفاوت شامل 19 زاویه θ = 0°-180° با طول گام 10° و 55 فاصله متفاوت از R= 2-15 Å انجام گرفت.

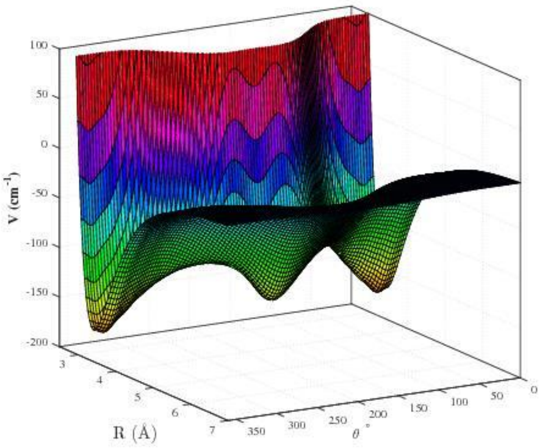
جدول ۱ – برخی خصوصیات مولکول H-Cl بهینه شده در سطح نظری RCCSD(T) با استفاده از توابع پایه مختلف

Basis set	*E* (a.u.)	*r* (Å)	*μ* (Debye)	*q* (a.u.)		*B* (cm^{-1})
				Cl	H	
aDz	-460.0924786	1.291934	1.2603	-0.141518	0.141518	10.31029
aTz	-460.1075461	1.278900	1.2042	-0.197916	0.197916	10.52150
aQz	-460.3641667	1.277689	1.1925	-0.239843	0.239843	10.54146
a5z	-460.3712928	1.276378	1.1838	-0.360711	0.360711	10.56312
Experimental	-	1.275000[a]	1.0800[b]	-	-	10.59341[c]

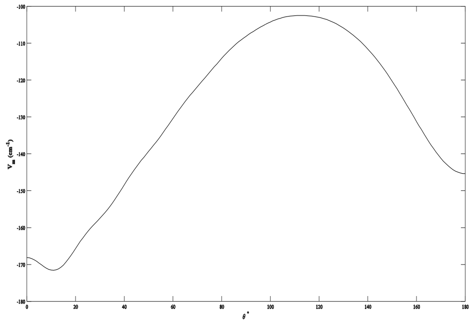
[a] ref [3]
[b] ref [4]
[c] ref [5]

نتایج و بحث

سطح انرژی پتانسیل حاصل در سطح نظری CCSD(T) و مجموعه پایه aQz در شکل (۲) نشان داده شده است. همچنین نقاط کمینه پتانسیل (چاه پتانسیل) به صورت تابعی از زاویه در شکل (۳) نمایش داده شده است.



شکل۲- سطح انرژی پتانسیل محاسبه شده به صورت تابعی از فاصله و زاویه.



شکل ۳- عمق چاه پتانسیل به صورت تابعی از زاویه.

با دقت در این شکل‌ها مشخص می‌شود که ۲ حالت کمینه انرژی و در نتیجه حداقل یک نقطه زینی برای کمپلکس Ar-HCl به شرح زیر حاصل شده است: کمینه انرژی اول برای پیکربندی خطی Ar…HCl (θ=10°) و با پتانسیل U= -171 cm^{-1} در R= 3.4 Å و کمینه دوم برای پیکربندی خطی Ar…ClH (θ=180°) با پتانسیل U= -145 cm^{-1} در R= 4.3 Å. وجود دو حالت کمینه نشان می‌دهد که اتم Ar در حالت خطی در فاصله کمتری نسبت به اتم H (در آرایش خطی Ar…HCl) و یا اتم Cl (در آرایش خطی Ar…ClH) در مقایسه با آرایش T شکل (زاویه θ=90°) قرار میگیرد که منجر به انرژی پتانسیل کمتری

خواهد شد. به صورتیکه مقدار U= -107.82 cm^{-1} برای زاویه θ=90° (آرایش T شکل) در R= 3.9 Å به دست آمده است. همچنین نقطه زینی پتانسیل در θ=110° و برابر با U= -102.53 cm^{-1} برای R= 4.1 Å حاصل شده است، که موید استدلال فوق است. این شکل نسبتا پیچیده انرژی پتانسیل نشان از وابستگی عمیق به پیگربندی و به عبارتی ناهمسان‌گردی پتانسیل برای کمپلکس Ar-HCl است. به عبارتی می‌توان انتظار داشت محاسبه خواص ترمودینامیکی تعادلی یا غیر تعادلی برای چنین سیستمی بر مبنای پتانسیل‌های مرکزی (تنها وابسته به فاصله و مستقل از زاویه) داری خطای نسبتا بیشتری نسبت به سیستم‌های با درجه ناهمسان‌گردی کمتر باشد. در عمل نتایج حاصل از محاسبات خواص ترمودینامیکی غیر تعادلی همانند ضریب گرانروی جفتی و ضریب نفوذ جفتی با استفاده از این مدل پتانسیل نشان می‌دهد که تقریب پتانسیل مرکزی نوعا دارای خطایی بیشتر از ۱۰٪ در مقایسه با روش‌هایی است که در آن از پتانسیل بین مولکولی ناهمسانگرد استفاده می‌شود.

نتیجه‌گیری

پتانسیل بین مولکولی برای کمپلکس وان‌دروالس Ar-HCl در سطح نظری CCSD(T)/aXzBF (X=D, T, Q) محاسبه گردید. نتایج بدست آمده اولا نشان می‌دهد که پتانسیل حاصل بسیار ناهمسان گرد است. ثانیا وجود کمینه انرژی نسبتاً عمیق برابر با – ۱۷۱ cm^{-1} که برای کمپلکس‌های واندروالس قابل توجه به نظر میرسد نشان دهنده برهم‌کنش نسبتا قوی بین Ar و مولکول قطبی HCl می‌باشد. به نظر میرسد اثرات القای الکتریکی مولکول HCl روی اتم گاز نجیب Ar توانسته است باعث افزایش تمایل گاز نجیب برای ایجاد برهمکنش گردد. بنابراین انتظار می‌رود این سیستم در مقایسه با همتاهای دیگر خود متشکل از گازهای نجیب دیگر همانند He و Ne دارای ضرایب نفوذ و گرانروی بیشتری بوده و همچنین ضرایب ویریال نیز از مقادیر بیشتری برخوردار باشد.

منابع

[1] Jouypazadeh, H.; Solimannejad, M.; Farrokhpour, H., New potential energy surface and rovibrational spectra of Ar··· HCl complex: An ab initio study. *Comput. Theor. Chem.*, **2016**, 1083: 64-71.

[2] Holmgren, S.L.; Waldman, M.; Klemperer, W., Internal dynamics of van der Waals complexes. II. Determination of a potential energy surface for ArHCl. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69: 1661-1669.

[3] NIST Diatomic Spectral Database (www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html)

[4] Hutson, J.M., The intermolecular potential of Ar–HCl: Determination from high-resolution spectroscopy. **1988**, 89: 4550-4557.

[5] Huber, K.P., Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules. **2013**, Springer.

Calculation of the intermolecular potential energy surface of Ar-HCl van der Waals complex

Salar Sadeghi, Ebrahim Nemati-Kandeh*, Yaser Mohseni Badalabadi

Physical Chemistry department, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract*:*

In this project, the potential energy surface of the Ar-HCl complex was obtained using CCSD(T) method and aug-cc-pvXz-BF (X=D, T and Q) basis sets with the consideration of the BSSE correction. The effect of different basis sets and the inclusion of the dummy mid bond functions were also studied. The obtained results show that the obtained potential at CCSD(T)/ aug-cc-pvQz-BF level of theory is in acceptable consistency with experimental data. Also, there exist two minima for linear Ar-HCl and Ar-ClH configurations in the obtained potential, which shows that, two monomers are in the least possible separation in these two configurations.

Keywords: Ar, HCl, Intermolecular potential, van der Waals

*Corresponding author: e.nemati@urmia.ac.ir

بررسی نظری جذب فرمالدهید برروی نانوصفحه‌های آلومینیوم نیترید برمبنای روش‌های DFT ومطالعه اثردوپه‌کردن عناصر B وGa

مریم جلالی، ابراهیم نعمتی کنده*، یاسر محسنی بدل آبادی
گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

بسیاری از داروهای صنعتی و طبیعی و همچنین دسته وسیعی از مواد آلی دارای گروه‌های آلدهیدی هستند. به همین خاطر طراحی سنسورهای حساس به این گروه‌های آلدهیدی می‌تواند کمک شایانی برای اندازه‌گیری کمی و کیفی این مواد ارائه دهد. به همین دلیل در این کار پژوهشی خاصیت سنسوری صفحه‌های نانومتری آلومینیوم نیترید برای جذب گروه عاملی آلدهیدی مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور محاسبات مکانیک کوانتومی بر مبنای روش‌های چگالی تابعی برای بررسی نحوه جذب آلدهید روی نانوصفحه-های آلومینیوم نیترید انجام گرفت. برای انجام این محاسبات از نرم افزار Gaussian 16 استفاده شد. همچنین محاسبات AIM و NBOبرای درک عمیق تر یافته‌ها انجام گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد که برهم‌کنش اسید- بازلوییس بین اتم O از مولکول CH_2O و Al از نانوصفحه انجام گرفته وباعث ایجاد پیوند شیمیایی نسبتا قوی بین AlN وCH_2O می‌گردد. به عبارتی جذب شیمیایی CH_2O روی AlN می‌تواند به عنوان یک عامل مؤثر در طراحی سنسورهای جدید و با دقت بالا در اندازه‌گیری کمی وکیفی مواد شیمیایی دارای گروه عاملی آلدهیدی یا عوامل موثر در فرایندهای نوین دارورسانی به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: *آلومینیوم نیترید، فرمالدهید، تابعی چگالی، AIM، NBO*

مقدمه

پس از کشف نانولوله‌های کربنی ، تحقیقات بسیاری بر روی نانولوله‌های غیرکربنی انجام شده است که خواص الکترونی درونی این ترکیبات را مشخص کرده است. در این میان نانولوله‌های آلومینیوم نیترید (AlNNT) که یک ترکیب دوتایی ساخته شده از عناصر گروه ۳و۵ همسایه کربن در جدول تناوبی هستند ، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲،۱]. نانولوله‌های آلومینیوم نیترید نخستین بار در سال ۲۰۰۲ به صورت نظری پیش‌بینی [۳] و سپس در سال ۲۰۰۳ سنتز شدند [۴]. آلومینیوم نیترید یک نیمه‌هادی با شکاف انرژی پهن در حدود 6.2 eV می‌باشد [۵]. این نوع نانولوله‌ها خواص فیزیکی بهتری نسبت به نانولوله‌های کربنی دارند که این خواص ویژه موجب افزایش روزافزون مطالعه بر روی این مواد شده است. از جمله خواص فیزیکی آنها می‌توان به مقاومت در مقابل اکسایش، دمای ذوب بالا، سختی ومقاومت در مقابل خوردگی و مقاومت مکانیکی

* نویسنده مسئول: e.nemati@urmia.ac.ir

بالا اشاره کرد. همچنین پایداری گرمایی بالای آنها و خنثی بودن از لحاظ شیمیایی ، دو خاصیت برجسته این نانولوله‌ها است که آنها را از نانولوله‌های کربنی متمایز کرده است [۷،۶].

همچنین فرمالدهید، گازی بی رنگ با بوی تند است. این ترکیب ساده‌ترین عضو گروه آلدهیدها بوده، فرمول شیمیایی آن CH_2O است. فرمالدهید اولین بار توسط دانشمند روسی به نام "الکساندر باتلر " در سال ۱۸۵۹ کشف شد. این گاز به‌آسانی از احتراق ناقص ترکیبات حاوی کربن ایجاد می‌شود [۸]. در دود حاصل از آتش‌سوزی جنگلها ، حجم زیادی از فرمالدهید وارد جو می‌شود. به غیر از این، دود حاصل از اگزوز اتومبیلها و دود سیگار هم دارای مقادیری فرمالدهید هستند. همچنین بسیاری از ترکیبات شیمیایی و داروهای طبی همانند گلوتارآلدهید[۱]، سینامالدهید[۲]، استرپتومایسین[۳] و ... حاوی گروه عاملی آلدهیدی یا کتونی هستند. بنابراین امکان اندازه‌گیری یا جذب این مواد شیمیایی بر روی نانوجاذب‌هایی همانند نانوصفحات آلومینیوم نیترید میتواند راهگشای مناسبی در اندازه‌گیری کمی و کیفی یا فرایندهای نوین دارورسانی فراهم آورد. به همین دلیل در این کار پژوهشی محاسبات مکانیک کوانتومی بر مبنای روش‌های چگالی تابعی برای بررسی نحوه جذب آلدهید روی نانوصفحه‌-های آلومینیوم نیترید انجام گرفت همچنین محاسبات AIM و NBO برای درک عمیق تر یافته‌ها به کار گرفته شد

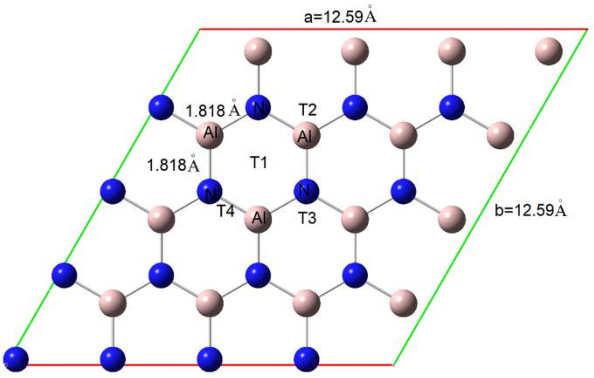
روش‌های محاسباتی

نانوصفحه آلومینیوم نیتریدخالص (AlN)، آلومینیوم نیترید دوپه‌شده با B (AlN-B)، آلومینیوم نیترید دوپه‌شده با Ga (AlN-Ga) و کمپلکس‌های این نانوصفحه‌ها با فرمالدهید (CH_2O) با به کارگیری شرایط مرزی دوره‌ای (PBC[۴]) و به روش DFT با استفاده از تابعی PBE-PBE با مجموعه پایه 6-31g (d) و با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 16 بهینه‌سازی

شده است. سپس آنالیز NBO و AIM روی پایدارترین ساختارها از نظر انرژی انجام گرفته است. آنالیز NBO با استفاده نرم‌افزار NBO6 و آنالیز AIM با استفاده از نرم‌افزار Multiwfn3.4 صورت گرفته است. برای انجام این دو آنالیز ساختارهای بهینه شده با اعمال PBC در دو جهت فضایی به اندازه دو واحد گسترش یافته و با برداشتن شرایط PBC اتم‌های انتهایی با هیدروژن پر شده و برای انجام آنالیز NBO و AIM محاسبات انرژی روی چنین ساختارهای گسترده‌ای انجام گرفت.

نتایج و بحث

شکل (۱) نشان دهنده نانوصفحه AlN بهینه شده در سطح نظری PBE-PBE/6-31g* و موقعیت‌های متفاوت جذب فرمادهید بر روی نانوصفحه است. در این شکل دیده میشود که پس از بینه سازی طول پیوند Al-N به اندازه 1.818 Å بدست آمد که کاملا در توافق با مقدار تجربی 1.2 Å گزارش شده در منابع است. همچنین طول و عرض نانوصفحه دوبعدی بعد از بینه سازی برای $Al_{16}N_{16}$ برابر 12.59 Å بدست آمده است.



شکل ۱- موقعیت‌های متفاوت جذب فرمالدهید برروی نانوصفحه آلومینیوم نیترید

همچنین دیده می‌شود که نانوصفحه آلومینیوم نیترید از تعدادی شش‌ضلعی متقارن تشکیل شده است. روی این شش-ضلعی‌ها چهار موقعیت جذب متفاوت برای جذب فرمالدهید وجود دارد که به صورت زیر هستند:-

T1: موقعیت جذب در مرکز شش‌ضلعی

[1] Glutaraldehyde
[2] Cinnamaldehyde
[3] Streptomycin
[4] Periodic Boundary Condition

T2: موقعیت جذب روی اتم Al

T3: موقعیت جذب روی اتم N

T4: موقعیت جذب روی پیوند Al-N

در ادامه به تفکیک نتایج حاصل برای هر کدام از چهار موقعیت جذب ارائه می گردد.

کمپلکس‌های نانوصفحه‌های AlN، AlN-B و AlN-Ga با CH_2O نیز از موقعیت‌های مختلف T1-T4 بهینه‌سازی شد. به این منظور CH_2O در فاصله عمودی ~2.5 Å از سطح نانوصفحه در هریک از موقعیت‌های T1-T4 بهینه‌سازی شد.

انرژی جذب (E_{ads}) گاز بر روی سطح بیرونی نانوصفحه‌ها می تواند به صورت زیر محاسبه شود:

(۱)

$$E_{ads} = E_{sheet/gas} - (E_{sheet} + E_{gas})$$

که در آن ، $E_{sheet/gas}$ انرژی کل نانوصفحه‌های دوپه‌شده با گاز CH_2O، E_{sheet} و E_{gas} به ترتیب نشان‌دهنده‌ی انرژی کل نانوصفحه‌های خالص و مولکول گاز خالص است . قابل ذکراست که انرژی جذب متشکل از دو بخش انرژی برهم‌کنش (E_{int})وانرژی تغییر شکل (E_{def}) است که درفرآیند جذب اتفاق می‌افتد. بنابراین برای محاسبه این سهم‌ها معادلات زیر استفاده می شود:

(۲)

$$E_{ads} = E_{int} + E_{def}$$

(۳)

$$E_{int} = E_{sheet/gas} - (E_{sheet\ in\ complex} + E_{gas\ in\ complex})$$

(۴)

$$E_{def} = E_{def}^{sheet} + E_{def}^{gas} = (E_{sheet\ in\ complex} - E_{pristine\ sheet}) + (E_{gas\ in\ complex} - E_{isolated\ gas})$$

که در آن $E_{sheet\ in\ complex} / E_{gas\ in\ complex}$ انرژی نانوصفحه‌ها و گاز در کمپلکس است.

نتایج حاصل از جذب فرمالدهید بر روی نانوصفحه های مورد اشاره در جدول (۱) گزارش شده است.

از بررسی جدول (۱) نتایج زیر قابل استنباط است:

با جذب شدن مولکول CH_2O روی نانوصفحه AlN دیده می‌شود که فاصله ترازهای HOMO و LUMO (HLG) کاهش یافته است. بیشترین کاهش مربوط به جذب مولکول CH_2O از موقعیت T2 است. البته تفاوت بسیار کمی بین چهار موقعیت T1-T4 دیده می‌شود.

بررسی تفاوت مشاهده شده بین سطح انرژی ترازهای HOMO وLUMO در سل خالی با حالتی که CH_2O روی سطح نانوصفحه AlN جذب می‌شود نشان می‌دهد که سطح تراز HOMO از مقدار5.265- در سل خالی به مقدار5.148- در حالت کمپلکس AlN-CH2O افزایش می‌یابد. در حالیکه تراز LUMO در سل خالی با مقدار انرژی 2.216- ، به میزان 3.821- در سه حالت T1,T3,T4 و3.863- در حالت T2 کاهش یافته است. به عبارتی دیده می‌شود که پایدار شدن تراز LUMO باعث کمتر شدن فاصله HLG ودر نتیجه افزایش میزان خاصیت فلزی جاذب و مولکول در مقایسه با جاذب خالص است.

کاهش HLG متناسب با کاهش پتانسیل شیمیایی (μ) و کاهش سختی شیمیایی (η) است ودر نتیجه موجب افزایش الکترون-خواهی (ω) می گردد. چنانچه دیده می‌شود تفاوت بسیار اندکی بین این مقادیر در مورد موقعیت‌های جذب T1-T4 دیده می‌شود. و بر همین مبنا می‌توان گفت که ارجحیت خاصی برای جذب CH_2O روی نانوصفحه AlN برای هیچ کدام از موقعیت‌های جذب T1-T4 برقرار نیست.

همچنین بر اساس اصل بیشینه سختی (MHP[5]) واصل کمینه الکترون‌خواهی(MEP[6]) سیستم‌هایی که دارای سختی شیمیایی (ω) بیشتر و الکترون‌خواهی (ω) کمتر باشند پایدارتر هستند. بنابراین به دلیل کاهش سختی شیمیایی ودر نتیجه افزایش الکترون‌خواهی در این مورد می‌توان گفت که در اثر جذب CH_2O روی نانوصفحه AlN واکنش‌پذیری AlN افزایش یافته و از میزان پایداری آن کاسته شده است.

[5] Maximum hardness principle
[6] Minimum electrophilicity principle

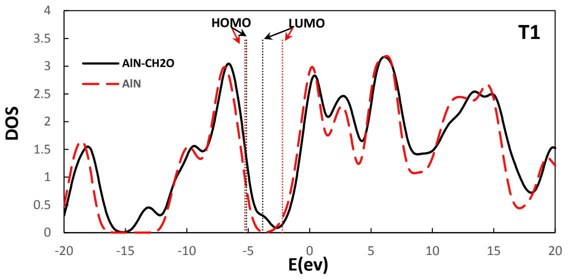
جدول (۱): مقادیر سطح انرژی اوربیتال HOMO (ε_H) ، انرژی اوربیتال LUMO (ε_L) ، فاصله باندگپ (HLG) ، انرژی جذب (E_b) ، انرژی برهم-کنش(E_d) ، انرژی تغییرشکل(E_{int}) ، پتانسیل شیمیایی (μ) ، سختی شیمیایی (η) و الکترون‌خواهی (ω) بر اساس eV.

system	cite	ε_H	ε_L	HLG	E_b	E_d	E_{int}	μ	μ	ω
	Cell	-5.265	-2.216	3.049	-	-	-	-3.740	1.525	4.588
	T1	-5.148	-3.821	1.326	-0.623	0.142	-0.765	-4.484	0.663	15.163
AlN	T2	-5.146	-3.863	1.283	-0.624	0.142	-0.765	-4.505	0.642	15.816
	T3	-5.148	-3.821	1.327	-0.623	0.142	-0.765	-4.484	0.663	15.159
	T4	-5.148	-3.821	1.326	-0.624	0.142	-0.766	-4.484	0.663	15.163
AlN-B	Cell	-5.236	-2.189	3.047	-	-	-	-3.712	1.523	4.524
	ab	-5.143	-3.896	1.248	-0.731	0.103	-0.834	-4.520	0.624	16.373
AlN-Ga	Cell	-5.277	-2.256	3.021	-	-	-	-3.766	1.510	4.696
	ab	-5.172	-3.481	1.692	-0.566	0.080	-0.646	-4.326	0.846	11.065

از مقایسه جذب CH_2O روی نانوصفحه AlN خالص ودوپه شده با B و Ga (باتوجه به نتایج جدول(۱)) می‌توان نتیجه گرفت که میزان واکنش‌پذیری AlN-B بیشتر از AlN خالص و آن هم بیشتر از AlN-Ga می‌باشد. زیرا اولاً فاصله HLG درAlN-B (1.248) در مقایسه باAlN خالص (1.32~) و AlN-Ga (1.692) کمتر از همه و در نتیجه میزان خاصیت فلزی جاذب و مولکول درAlN-B بیشتر از موارد دیگر است. ثانیاً E_b برای (-0.731) AlN-B در مقایسه باAlN خالص (-0.624) و AlN-Ga (-0.566) بیشتر از همه می‌باشد. پس جذب شیمیایی قوی‌تری بین CH_2O و نانو صفحه AlN-B وجود دارد.

با توجه به مقادیر بدست آمده برای E_b چون همگی از 0.5 eV- بیشتر است می‌توان نتیجه گرفت که پیوند ایجاد شده بین CH_2Oو نانوصفحه AlN عمدتاً دارای ماهیت پیوند شیمیایی هستند.

طیف‌های DOS محاسبه شده برای موقعیت‌های T1-T4 ساختار کاملا یکسانی دارند، و به همین دلیل تنها یک نمونه از این طیف‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲- طیف DOS برای موقعیت T1.

ساختار یکسان DOS برای هر چهار موقعیت T1-T4 کاملاً در توافق با نتایج آنالیز انرژی می‌باشد. به عبارتی می‌توان گفت که هیچ ارجحیتی برای جذب شدن CH_2O روی نانوصفحه AlN برای هیچ کدام از موقعیت‌های T1-T4 وجود ندارد.

نتیجه‌گیری

در طراحی یک سنسور عواملی همچون گزینش‌پذیری، حساسیتو زمان پاسخ‌دهی از اهمیت خاصی برخوردار هستند. به صورتیکه یک سنسور مناسب باید دارای گزینش‌پذیری بالا ، حساسیت مناسب و زمان پاسخ‌دهی معقول باشد.

حساسایت یک سنسور رامی‌توان از معادله زیر لرزیلبی کرد:

$$S = (\frac{R_a}{R_g}) = \exp(\frac{E_{g0} - E_{g1}}{K_B T}) \qquad (۵)$$

که در آن E_{g1} نشان‌دهنده باندگپ سنسور در حضور گاز و E_{g0} نشان‌دهنده باندگپ سنسور خالی می‌باشد. به عبارتی

می‌توان دید که هر چه تفاوت باندگپ‌ها در این دو حالت بیشتر باشد، مقدار حساسیت به صورت نهایی در یک دمای مشخص افزایش خواهد یافت.

مقادیر حساسیت با استفاده از معادله ۵-۵ برای سنسورهای مورد بحث در این پایان نامه محاسبه شد. مقادیر 2.6×10^{30} , 2×10^{29} و 2.9×10^{22} به ترتیب برای AlN , AlNB و AlNGa در دمای اتاق بدست آمد که نشان می‌دهد حساسیت سنسور AlNB تقریبا 13 برابر سنسور AlN و 9×10^{7} ~ برابر سنسور AlNGa می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که AlNB وAlN سنسورهای مناسبی از دیدگاه حساسیت نسبی به CH_2O هستند. دلیل حساسیت‌های بالای بدست آمده به دلیل وجود پیوندهای قوی بین نانوسطح‌های مورد مطالعه و CH_2O است. که موجب تغییرات زیادی در E_g و در نتیجه خواص الکترونیکی سطوح می‌گردد. از طرفی انرژی بالای جذب می‌تواند باعث گردد تا واجذب مولکول به سختی انجام پذیرد و در نتیجه زمان بازیافت به صورت نامناسبی افزایش یابد.

عامل دیگری که می‌تواند جهت بهبود فرآیند اندازه‌گیری CH_2O با استفاده از این سنسورها پیشنهاد شود عامل دماست. با افزایش دما طبیعتاً میزان حساسیت کاهش یافته و زمان بازیافت نیز کاهش خواهد یافت، ولی با توجه به حساسیت بالای سنسورها به نظر می‌رسد که در عمل افزایش دما تأثیر چندانی روی عملکرد این سنسورها نداشته باشد و در عین حال زمان بازیافت را به صورت معقولی کاهش داد. بنابراین به صورت کلی می‌توان گفت که انتظار می‌رود هر سه مورد نانوصفحه‌های AlN, AlNB و AlNGa از شرایط قوی برای ایفای نقش سنسوری نسبت به CH_2O برخوردار باشند و با کنترل شرایط دمایی می‌توان به حساسیت و زمان بازیافت مؤثر دست یافت.

منابع

[1] Mirzaei, M.; Seif, A.; Hadipour, N. L.; The C-doped zigzag AlN nanotube: A computational NMR study, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 461: 246-248.

[2] Bhai, M.; Computational studies on aluminum nitride and aluminum phosphide nanotubes: density functional calculations of ^{27}Al electric field gradient tensors, *Monatsh. Chem.* 2012, 143: 545–549.

[3] Loiseau, A.; Willaime, F.; Demoncy, N.; Hug, G.; Pascard, H.; Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Phys. Rev. let.* 1996, 76: 4737.

[4] Zhang, D; Zhang, RQ.; Theoretical prediction on aluminum nitride nanotubes. Chem. Phys. lett. **2003**, 371:426-32.

[5] Bellucci, S.; Balasubramanian, C.; Ivanov, A.; Popov, A.; Schober, H. Neutron characterization of aluminium nitride nanotubes. *J. Neutron Res.* **2006**, *14*: 287-291.

[6] Streicher, E.; Chartier, T.; Boch, P.; Denanot, M.F.; Rabier, J. Densification and thermal conductivity of low-sintering-temperature AlN materials. *J. Europ. Ceram. Soc.* **1990** 6: 23-29.

[7] Mohammadi, R.; Hosseinian, A.; Khosroshahi, E.S.; Edjlali, L.; Vessally, E. DFT study on the adsorption behavior and electronic response of AlN nanotube and nanocage toward toxic halothane gas. *Physica E*, **2018**, 98: 53-59.

[8] Kawamura, K.; Kerman, K.; Fujihara, M.; Nagatani, N.; Hashiba, T.; Tamiya, E. Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome. *Sens. Actuat. B*, **2005**, 105: 495-501.

Theoretical investigation of the absorption of Formaldehyde on Aluminium-Nitride nano-sheets based on DFT methods and the study of the effect of the doping of B and Ga elements.

Maryam Jalali, Ebrahim Nemati-Kande*, Yaser Bohseni Badalabadi
Physical Chemistry department, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract:

Most of the industrial and natural drugs along with a broad range of organic chemicals contain Aldehyde groups. Therefore, designing the sensitive aldehyde sensors can help considerably in qualitative and quantitative analysis of such chemicals. Hence, in this study the sensor property of AlN nano-sheets in adsorption of aldehyde groups will be studied. In this respect, quantum mechanical culculations will be done based on density functional theory methods to investigate the absorption of aldehyde on AlN nano-sheets. Gaussian 16 program package will be used to do such calculations. Furthermore, NBO and AIM calculation will be done to understand more deeper the results. Obtianed results shows that, Luise acid–base interactions between O atom of CH_2O molecule and Al atoms of the nano-sheets results in a strong chemical bond between AlN and CH_2O. In other words, chemical absorbtion of CH_2O on AlN nano-sheets can be used as an effective parameter in designing a new and high-quality branch of nano-sensors for quantitative and qualitative analysis of chemicals containing aldehyde group or as an effective factor in desighning new drug delivery processes.

Keywords: Aluminium Nitride, Formaldehyde, Density Functional, NBO, AIM

*Corresponding author: e.nemati@urmia.ac.ir

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

تهیه نانوکامپوزیت فریت روی/کربن فعال تهیه شده از پوست گردو و کاربردآن به عنوان جاذب در حذف رنگ کریستال ویوله

ژولیت اردوخانیان، شهلا مظفری، رحیم گلمرادی*،[۱]

دانشگاه پیام نور، مرکز تهران شرق، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده

در این تحقیق نانوذرات $ZnFe_2O_4$ به روش هم‌رسوبی به وسیله NaOH به عنوان عامل رسوب‌دهنده از محلول نمک‌های Fe^{3+} و Zn^{2+} تهیه شد. برای تهیه نانوکامپوزیت فریت روی/کربن از کربن تهیه شده از پوست گردو به نسبت‌های معین در محلول نمک‌ها استفاده شد. ذرات به‌دست آمده به وسیله آنالیزهای پراش پرتو ایکس(XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد مطالعه قرار گرفتند. کاربرد نانوکامپوزیت حاصل در حذف رنگ کریستال ویوله از محلول های آبی ارزیابی شد. اثر متغیرهای موثر در حذف رنگ، مانند pH محلول، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت رنگ مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ و با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان دادند نانوکامپوزیت در pH ۷-۶، در مدت زمان ۹۰ دقیقه و با مقدار $3 mg.mL^{-1}$ جاذب برای حذف رنگ کریستال ویوله با غلظت‌های کمتر از ۸ ppm از پساب‌های صنعتی به عنوان یک جاذب موثر و دوست‌دار محیط زیست مناسب می‌باشد. مکانیسم حذف با ایزوترم فرندلیچ و با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت بیشتری دارند که جذب چندلا یه و شیمیایی رنگ بر روی جاذب را نشان می‌دهد .

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، فریت روی،کربن فعال، کریستال ویوله*

مقدمه

وجود منابع آب سالم و قابل اعتماد بدون آلاینده های سمی و خطرناک، نیاز اولیه انسان برای داشتن جامعه‌ای سالم و پایدار است. از جمله آلاینده‌های آب رنگ‌های مورد استفاده در صنایع مختلف است. تخلیه فاضلاب‌های رنگی صنایع به آب های پذیرنده به کاهش اکسیژن محلول در آب‌های سطحی و رودخانه‌ها منجر می‌شود. علاوه بر این رنگ‌ها دارای خاصیت سرطان زدایی و جهش زایی می‌باشند[۱].

جذب سطحی رنگ‌ها توسط نانو ذرات مغناطیسی یک فناوری سازگار با محیط زیست می‌باشد که طی سالیان اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. مواد نانو معمولا واکنش-پذیری و توانایی جذب بالاتری نسبت به اندازه معمولی ماده نشان می‌دهند. نسبت سطح به جرم بالای نانو ذرات به شدت ظرفیت جذب مواد جاذب را افزایش می‌دهد[۲]. از میان روش-های ساخت نانو ذرات، هم‌رسوبی به علت ارزان بودن و وقت-گیر نبودن رایج‌تر است. نانوذرات اکسید روی علاوه بر این که خاصیت میکروب‌زدایی دارند، برای سلامتی انسان وگیاهان هم مضر نمی‌باشند. کریستال ویوله یکی از رنگ‌های کاتیونی متعلق به گروه تری فنیل متان به شمار می‌رود که باعث ایجاد رنگ بنفش در محلول‌های آبی شده و به آسانی وارد غشای سلولی دارای بار منفی می‌شود. در صنایع نساجی، جوهر سازی و همچنین به عنوان رنگ بیولوژیکی در رنگ آمیزی باکتری‌ها

* نویسنده مسئول: rahimg1367@gmail.com

مورد استفاده قرار می‌گیرد. این رنگ غیر قابل تجزیه بیولوژیکی و پایدار در محیط می‌باشد و باعث سرطان، افزایش تپش قلب، سوزش شدید چشم و زردی در انسان می‌شود[۳]. در حال حاضر روش‌های مختلفی برای حذف رنگ از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از بین تمام روش‌های موثر در حذف رنگ، جذب سطحی و استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و سازگار با محیط زیست مثل کربن حاصل از کاه، پوست گردو و پوست موز به عنوان روش‌های متداول مورد استفاده قرار می‌گیرند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این تحقیق از ترکیبات سدیم هیدروکسید، روی کلرید، آهن (III) کلرید ۶ آبه و کریستال ویوله استفاده شد. مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. پوست گردو محصول باغات طالقان بود.

از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱mg ساخت شرکت سارتریوس (آلمان)،کوره ساخت شرکت گداز (ایران)، pH متر مدل 827 ساخت شرکت متراهم (سوئیس)، همزن افقی مدل HS-260 ساخت شرکت ایکیا (آلمان)،اسپکتروفوتومتر مدل 6310 ساخت شرکت جن وی (انگلستان)، دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل 6100 ساخت شرکت شیمادزو (ژاپن)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Vega-3 ساخت شرکت تسکن (جمهوری چک)، دستگاه مغناطیس سنج با نمونه مرتعش (VSM) ساخت شرکت مغناطیس کویر (ایران) استفاده شد.

سنتز نانو ذرات فریت روی

برای تهیه نانو ذرات فریت روی به روش هم‌رسوبی، ابتدا ۰/۰۴ مول آهن(III) کلرید ۶ آبه با ۰/۰۲ مول روی کلرید مخلوط و به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. به محلول تهیه‌شده در حال هم زدن با همزن مغناطیسی محلول سود ۵ نرمال به‌آرامی و به‌صورت قطره- قطره اضافه شد تا زمانی که محلول به‌صورت سوسپانسیون در آمد و pH آن نزدیک به ۱۰ شد. رسوب حاصل به کمک کاغذ صافی صاف و با آب مقطر شستشو داده شد تا pH زیرصافی به ۷ برسد. نانوذرات تهیه‌شده در دمای اتاق خشک شد و سپس در کوره در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت[۴]

تهیه کربن از پوست خشک گردو

برای تهیه کربن از پوست گردو مقداری از آن را در هاون خرد شده و داخل بوته در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. نمونه به دست آمده به کمک هاون به صورت پودر ریز در آمد.

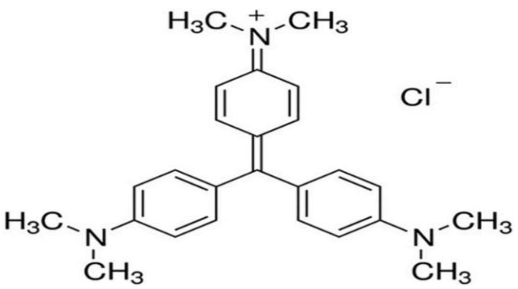
سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی فریت روی/ کربن تهیه‌شده از پوست گردو

برای سنتز نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن به محلول نمک-های آهن (III) کلرید ۶ آبه و روی کلرید ذکر شده در سنتز فریت روی، ۳/۵ گرم کربن تهیه‌شده از پوست گردو افزوده و به کمک همزن مغناطیسی مواد به‌طور کامل مخلوط شدند، سپس سود ۵ مولار به‌آرامی به محلول اضافه شد تا زمانی که سوسپانسیون با pH حدود ۱۰ به‌دست‌آمد. رسوب حاصل به کمک آب مقطر روی کاغذ صافی شستشو و در دمای اتاق خشک شد. نانوکامپوزیت حاصل در کوره در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. نمونه به‌دست‌آمده به کمک هاون به صورت پودر ریز درآمد[۵].

بررسی کارآیی نانوکامپوزیت در حذف رنگ

کارآیی نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن به عنوان نانوجاذب در حذف رنگ کریستال ویوله یا بنفش کریستال با فرمول شیمیایی $C_{25}N_3H_{30}Cl$ که ساختار آن در شکل (۱) نشان داده شده است، از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. اثر

متغیرهای موثر مانند pH محلول مقدار جاذب، غلظت رنگ و زمان تماس بررسی و بهینه شدند[۶].

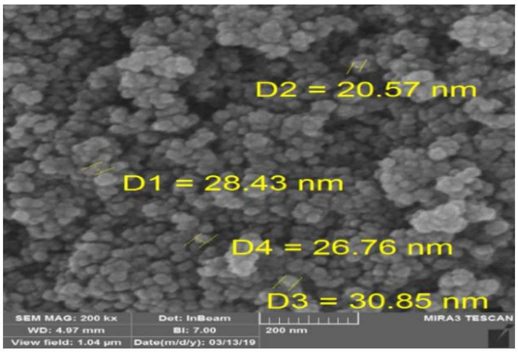


شکل ۱- ساختار کریستال ویوله

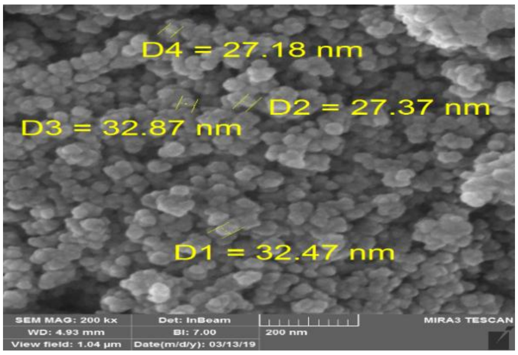
به این منظور به حجم های ۳۰ میلی لیتری از محلول‌های رنگی کریستال ویوله با غلظت‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ $mg.L^{-1}$ با pH های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ با افزودن مقادیر ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ میلی گرم نانوجاذب به هر کدام از محلول ها، در زمان‌های تماس ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه، مورد آزمایش قرار گرفت و شرایط بهینه در کارآیی نانوجاذب بررسی و تعیین شدند.

نتایج و بحث

در شکل (۲) تصاویر SEM، (الف) نانوذرات فریت روی تهیه شده با میانگین اندازه ذرات حدود ۲۷ nm و (ب) نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن با میانگین اندازه ذرات حدود ۳۰ nm نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نانوذرات فریت روی دارای شکل کروی بوده و در میان ذرات کربن به طور یکنواخت پخش شده اند و حضور کربن تاثیر ناچیزی در حد افزایش ۳ nm در اندازه متوسط نانوذرات داشته است. در شکل (۳) نتایج به‌دست آمده از آزمایش EDX نانوکامپوزیت وجود عناصر روی، آهن ،اکسیژن و کربن را تایید می‌کند.آزمایش VSM برای نانوذرات فریت روی و نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن با اعمال میدان ۱۰۰۰۰ Oe تا ۱۰۰۰۰- انجام شد مغناطیسته اشباع برای نانوذرات فریت روی $4/26\ emu.g^{-1}$ و برای نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن $3/988\ emu.g^{-1}$ به‌دست آمد. وجود کربن در نانوکامپوزیت، از مغناطیسته اشباع نانوذرات کاسته است.

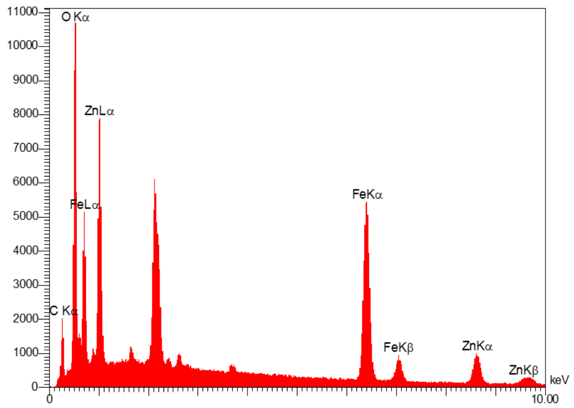


(الف)



(ب)

شکل (۲) تصاویر SEM، (الف) نانوذرات فریت روی و (ب) نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن.



شکل ۳-نمودار EDX نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن

نتایج آزمایشات بررسی کارآیی و تعیین شرایط بهینه در حذف رنگ کریستال ویوله توسط نانوکامپوزیت فریت روی/

کربن نشان دادند، بهترین جذب رنگ در شرایط pH ۷-۶ با مقدار ۳ $mg.mL^{-1}$ جاذب در زمان تماس ۹۰دقیقه در غلظت‌های کمتر از ۸ $mg.L^{-1}$ کریستال ویوله می باشد.

ایزوترم جذب با مدل های لانگمویر مطابق رابطه (۱) و فرندلیچ مطابق رابطه (۲) بررسی شدند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (۱)$$

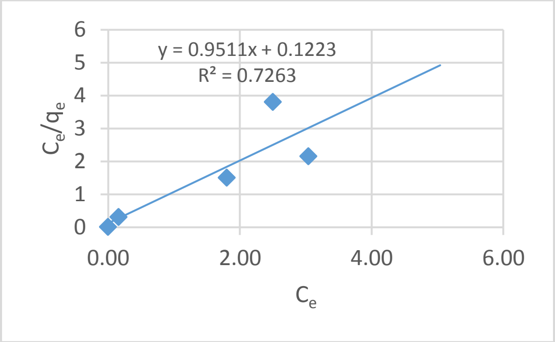
$$Ln\, q_e = Ln\, K_F + \frac{1}{n} Ln\, Ce \qquad (۲)$$

معادلات سینتیکی به کمک روابط شبه درجه اول مطابق رابطه (۳) و شبه درجه دوم مطابق رابطه (۴) محاسبه گردید[۷].

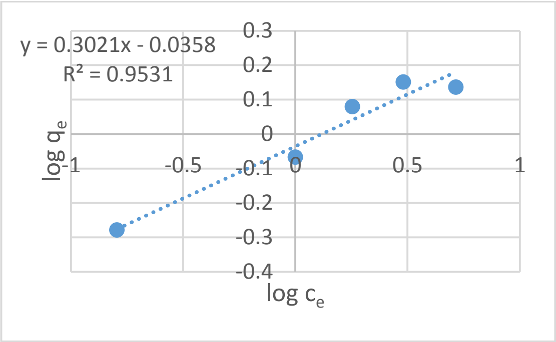
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}\, t \qquad (۱)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (۲)$$

نمودارهای ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ به ترتیب در شکل‌های (۴) و (۵) و نتایج در جدول (۱) نشان می‌دهند جذب رنگ کریستال ویوله بر روی نانوجاذب با مدل فرندلیچ سازگاری بیشتری دارد.



شکل ٤- نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب رنگ کریستال ویوله



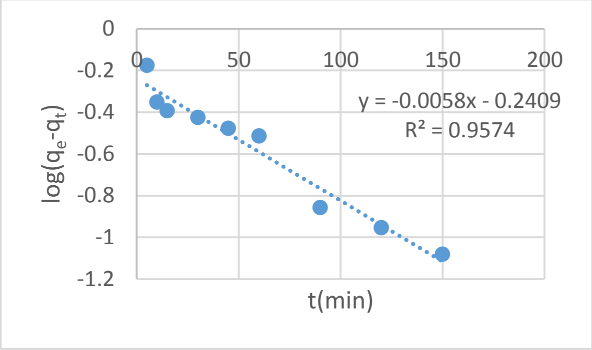
شکل ۵- نمودار ایزوترم فرندلیچ برای جذب رنگ کریستال ویوله

بررسی سینتیک جذب به منظور اندازه‌گیری مدت زمان لازم جهت جذب رنگ کریستال ویوله روی جاذب در دمای ثابت انجام گرفت. در این بررسی ۹۰ *mg* جاذب برای ۲۵ میلی لیتر محلول رنگ با غلظت ۵ *mg.L*$^{-1}$ در pH بهینه ۶ در نظر گرفته شد.

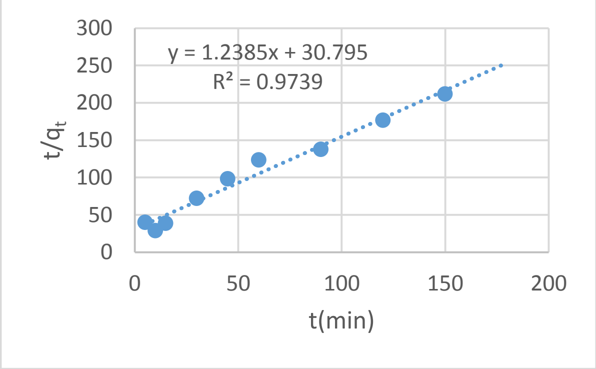
جدول ۱- ثابت‌های ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ

ایزوترم‌های جذب	
لانگمویر	فرندلیچ
R^2 = 0.7263 q_m =0.9511 K_L = 0.1223	R^2 =0.9531 n= 3.31 K_f = -0.0358

نمودارهای شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب در شکل-های (۶)و (۷) نشان داده و داده‌های بدست آمده در جدول (۲) قید شده اند. بررسی داده‌ها نشان می‌دهد که جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند.



شکل ٦- نمودار سینتیک شبه درجه اول



شکل ۷- نمودار سینتیک شبه درجه دوم

جدول ۲- ثابت‌های مدل‌های سینتیکی

مدل‌های سینتیکی	
شبه درجه اول	شبه درجه دوم
$q_{e(cal)} = 0.574$ $q_{e\ (exp)} = 0.7916$ $k_1 = 0.1335$ $R^2 = 0.9574$	$q_{e(cal)} = 0.8074$ $q_{e\ (exp)} = 0.7916$ $k_2 = 0.0498$ $R^2 = 0.9739$

نمونه حقیقی

بعد از تعیین شرایط بهینه برای حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن، امکان استفاده از آن به عنوان نانوجاذب در حذف رنگ از نمونه پساب‌های شهری بررسی شد. هم چنین مقایسه تأثیر اجزای سازنده نانوکامپوزیت یعنی نانوذرات فریت روی و پودر کربن حاصل از پوست گردو به طور جداگانه نسبت به نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن در حذف رنگ کریستال ویوله، در شرایط یکسان بررسی شد. به این منظور به سه ارلن حاوی ۲۵ ml از پساب حاوی کریستال ویوله با غلظت ۴ ppm و در pH ۷-۶ مقدار ۹۰ mg از هر کدام از نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن و نانوذرات فریت روی و پودر کربن حاصل از پو ست گردو اضافه و به مدت ۹۰ دقیقه هم زده و درصد حذف محاسبه شد. نتایج در جدول (۳) نشان می دهند، در حالی که درصد حذف رنگ از پساب توسط نانوذرات فریت روی و پودر کربن حاصل از پوست گردو به طور جداگانه پایین است، جذب بر روی نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن مقدار ۷۶٪را نشان می دهد.

جدول (۳) مقایسه میزان جذب اجزای نانوجاذب با نانو-کامپوزیت فریت روی/ کربن در حذف کریستال ویوله از پساب

جاذب	درصد حذف رنگ
فریت روی	٪ ۵/۰
کربن پوست گردو	٪ ۶/۵
نانوکامپوزیت فریت روی/ کربن	٪ ۷۶

نتیجه‌گیری

تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی فریت روی/ کربن از پوست گردو با روش همرسوبی به سادگی و بدون صرف هزینه بالا انجام پذیر است. نانوکامپوزیت تهیه شده قابلیت حذف رنگ کریستال ویوله از پساب رنگی را دارد. جداسازی نانوجاذب بدون نیاز به صاف کردن یا سانتریفوز، تنها به کمک یک آهن-ربا از بیرون ظرف انجام می‌گیرد.

منابع

[1] دارینی، فاطمه؛ امینی، سیده اعظم؛ زارعی، حمیدرضا؛ ساقی، محمد حسین. حذف رنگ اسید بلاک ۱ از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر، مجله دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ۱۳۹۲،(۵) ۲۰: ۷۸۲ تا ۷۹۰.

[۲]محمودی، نیاز محمد. حذف رنگزاهای بازی از محیط آبی با نانو ذرات مغناطیسی فریت-نیکل، مجله علوم و فناوری نساجی، ۱۳۹۲، (۱)۳: ۲۹ تا۳۶.

[۳] عمویی، عبدالایمان؛ اصغرنیا، حسینعلی؛ کریمیان، کمال الدین؛ مهدوی، یوسف؛ بلارک، داود؛ قاسمی، سید مهدی. کارایی روش پاسخ سطح در بهینه سازی حذف کریستال ویوله از محیط‌های آبی به‌وسیله کاه جو اصلاح‌شده، مجله مهندسی بهداشت محیط،۱۳۹۳،(۱)۲: ۶۵ تا ۷۵.

[۴] Deepa M. A.; Synthesis of $MnFe_2O_4$ by co-precipitation method, its characterization and photocatalytic study, Res. J. Chem. Sci,**2017,7:7**-10

[۵] Hamidzadeh, S.; Torabbeigi, M. Shahtaheri, S. J. Removal of Crystal Violet from water by magnetically modified activated carbon and nanomagnetic iron oxide, J. Environ. Health Sci. Eng.,**2015,** 13**: 8-20**

[۶] Kulkarni, M.R.; Revant, T.; Acharya A.; Bhat. P. Removal of Crystal Violet dye from aqueous solution using water hyacinth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, Resource-Efficient Technologies, **2018,** 3**: 71-77**

[۷] نجاتی، کاملیا؛ رضوانی، ذوالفقار؛ جارالمسجد، نعیمه؛ ساعتی، مرضیه. مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ بوسیله نانوکامپوزیت (NiO/Al2O3/CeO2)، فصلنامه شیمی کاربردی، ۱۳۹۳،(۳۱)۹: ۸۷ تا ۱۰۰.

Preparation of $ZnFe_2O_4$/ ctivated carbon nanocomposite made from walnut shell and its use as adsorbent in the removal of crystal violet

Juliet Ordoukhanian, Shahla Mozaffari, Rahim Golmoradi*

Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box **19395-3697** *Tehran, Iran*

Abstract*:*

In this study, Zinc ferrite magnetic nanoparticles ($ZnFe_2O_4$) were prepared successfully using a chemical precipitation method. The efficiency of the prepared magnetic $ZnFe_2O_4$/ activated carbon nanoomposite as an adsorbent were examined for the removal of Crystal violet, the most used dye in various industries including textile, plastic, paper, and cosmetic industries. The presence of dyes in the wastewater is hazardous, since they threat the ecosystem, and create problems for human health. Therefore removal of dyes from the industrial waste water is important for the safety of the environment. However, a few of papers have appeared in the literature focused on preparing by a simple one step method, which basically includes coprecipitation in a solution containing Zn^{+2} and Fe^{+3} ions and the activated carbon prepared from walnut shell. The $ZnFe_2O_4$/activated carbon nanocamposite was characterized by EDX, XRD, SEM, and VSM techniques. Then the affecting parameters on the efficiency of adsorbent on the removal of Crystal violet, such as solution pH, adsorbent dosage, contact time and concentration of dye were investigated. The results showed the nanocomposite was an effective adsorbent for the removal of Crystal violet from aqueous solutions. The Freundlich isotherm has been investigated to fit the adsorption data and the adsorption kinetic was in good agreement with the pseudo-second-order equation. Based on the data of the present investigation, the $ZnFe_2O_4$/ activated carbon nanocomposite being a biocompatible, environment-friendly and low-cost adsorbent is expected to find potential applications in various fields, particularly in environmental applications.

Keywords: Zinc ferrite; activated carbon; nanocomposite; crystal violet

*Corresponding author: rahimg***1367**@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

استفاده از طراحی ترکیب مرکزی برای بهینه سازی قطر آلومینای آندی نانومتخلخل سنتز شده در الکترولیتهای مختلف

الهام جنت‌دوست [۱،*]، اکرم توکلی [۲]، رضا امامعلی سبزی [۳و۴]، فرشاد خیری [۱]

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

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

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۴- پژوهشکده زیست فناوری دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

برای رسیدن به یک مدل برای سنتز آلومینای آندی نانومتخلخل با اندازه قطر حفرات دلخواه سه الکترولیت اسیدسولفوریک، اسیداگزالیک و اسیدفسفریک برای سنتز با روش آندی کردن استفاده شده و سه پارامتر غلظت الکترولیت، ولتاژ (یا جریان) و مدت زمان آندی کردن به عنوان متغیرهای موثر بر اندازه قطر حفرات انتخاب گردید. برای طراحی آزمایشات از نرم‌افزار EREGRESS و از روش طراحی ترکیب مرکزی استفاده شد. نمونه‌های آلومینیومی در شرایط طراحی شده تحت فرآیند آندی کردن قرار گرفتند. پس از استخراج اندازه قطر حفرات هر نمونه از تصاویر FE-SEM به عنوان پاسخ مدل تاثیر متغیرهای انتخاب شده بر قطر حفرات بررسی شده و یک روش ساده برای پیش‌بینی شرایط الکتروشیمیایی لازم برای سنتز آلومینای آندی نانومتخلخل با اندازه قطر حفرات دلخواه معرفی گردید. مدل کاهش‌یافته حاصل به عنوان رابطه بین اندازه قطر حفرات آلومینا و شرایط سنتز برای هر سه الکترولیت اسید اگزالیک، اسید سولفوریک و اسیدفسفریک بدست آمد و نتایج حاصل نشان دهنده قدرت پیش‌بینی منطقی مدلها بود.

واژه های کلیدی: *آلومینای آندی نانومتخلخل، آندی کردن، طراحی ترکیب مرکزی ، قطر حفرات*

مقدمه

اکسید آلومینیوم متخلخل از جمله مواد متداول بسیار مفید است که بخاطر ساختار منحصر به فرد (حفرات استوانه‌ای با اندازه قطر و طول یکنواخت)، به عنوان قالب در سنتز نانومواد مورد استفاده قرار می‌گیرد[۱-۳]. امروزه در تولید نانو ساختارهای متنوع و مواد جدید، تمرکز اصلی بر روی روشهایی با تولید بیشتر و هزینه کمتر است. در بین روشهای موجود برای ساخت قالبهای نانومتری آلومینا، فرآیند آندی کردن به عنوان یک روش الکتروشیمیایی است که هم ارزانتر بوده و هم از دقت بالایی برخوردار می‌باشد که امکان رشد لایه اکسیدی با قطر، طول، دانسیته و تخلخل قابل کنترل را فراهم می‌سازد [۴ و ۵].

در فرآیند آندی کردن آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی، آلومینیوم به عنوان آند با اکسیژن ترکیب شده و اکسید آلومینیوم ایجاد می‌شود. این ترکیب به صورت یک لایه چسبنده بر روی آلومینیوم تشکیل می‌شود [۶]. شدت اسیدی بودن یا قلیایی بودن الکترولیت مورد استفاده تاثیر مهمی در تشکیل لایه اکسیدی دارد. در الکترولیت‌های به شدت اسیدی ساختار اکسیدی ایجاد شده شامل یک لایه اکسیدی غیر متخلخل با ضخامت ثابت و

* نویسنده مسئول: e.jannatdoust@uut.ac.ir

یک لایه متخلخل با حفرات منظم است. نوع و غلظت الکترولیت، ولتاژ یا جریان اعمالی، طول زمان فرآیند، دمای محلول، روش و تعداد مراحل آندی کردن برای رسیدن به اندازه مطلوب حفرات و توزیع مناسب دارای اهمیت هستند [۷-۱۰].

در کار حاضر، با بررسی پارامترهای موثر بر اندازه قطر حفرات آلومینای آندی متخلخل و بررسی اثرات متقابل بین پارامترها با استفاده از روش طراحی ترکیب مرکزی مدلی برای استخراج شرایط بهینه لازم برای رسیدن به آلومینای آندی متخلخل با قطر حفرات دلخواه بدست خواهد آمد. پیشنهاد این مدل یک روش مناسب برای انتخاب شرایط سنتز آلومینای آندی با اندازه قطر مورد نظر برای کاربردهای مختلف در هر زمینه در اختیار محققان قرار خواهد داد.

بخش تجربی

به منظور بررسی اثر پارامترهای موثر در فرآیند آندی کردن بر اندازه قطر حفرات سه پارامتر نوع و غلظت الکترولیت، ولتاژ (جریان) و زمان آندی کردن انتخاب شد. از سه الکترولیت سولفوریک اسید، اگزالیک اسید و فسفریک اسید در غلظتهای مختلف و ولتاژ و زمان آندی کردن متفاوت استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده از مقالات بازه شرایط اعمالی مطابق جدول ۱ تعیین گردید. برای طراحی آزمایشات از روش طراحی ترکیب مرکزی (CCD) و نرم‌افزار EREGRESS در محیط نرم‌افزار Excel استفاده شد[۱۱و ۱۲]. سه پارامتر مستقل ولتاژ (یا جریان) (F1)، غلظت الکترولیت (F2) و زمان (F3) در پنج سطح و سه تکرار در ترکیب مرکزی بکار برده شد. برای هر سه متغیر مورد مطالعه نقطه تنظیم بالا (مقدار کد: ۱/۶۸۲+) و پایین (مقدار کد: ۱/۶۸۲-) انتخاب گردید و ۱۷ آزمایش برای هر الکترولیت مطابق جدول ۲ طراحی شد. برای سنتز آلومینای آندی مطابق آزمایشات طراحی شده، فویل آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹ به عنوان ماده اولیه ساخت آلومینا مورد استفاده قرار گرفت. آندی کردن آلومینیوم در الکترولیت اسید سولفوریک و اگزالیک تحت ولتاژ ثابت و در الکترولیت اسید فسفریک به دلیل پدیده سوختن اکسیدی در شرایط جریان ثابت انجام شد.

جدول ۱- محدوده شرایط غلظت، ولتاژ و زمان تعیین شده برای آندی کردن Al

الکترولیت	غلظت (مولار)	ولتاژ (ولت)	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتی گراد)
اسید اگزالیک	۰٫۵– ۰٫۲	۷۰– ۱۰	۳۶– ۲	R.T
اسید سولفوریک	۲٫۵– ۰٫۲	۳۰–۱۰	۳۶– ۲	۰
اسید فسفریک	۱٫۱– ۰٫۱	جریان (آمپر) ۰٫۱–۰٫۰۱	۳۶– ۲	۰

Design points	Factor levels		
	F_1	F_2	F_3
1	0	0	-1.682
2	-1	1	1
3	0	-1.682	0
4	0	1.682	0
5	0	0	1.682
6	1	1	-1
7	-1.682	0	0
8(cp)	0	0	0
9	1	1	1
10	-1	-1	-1
11	1	-1	1
12	-1	-1	1
13	1	-1	-1
14(cp)	0	0	0
15(cp)	0	0	0
16	1.682	0	0
17	-1	1	-1

جدول ۲- طراحی ترکیب مرکزی با سه متغیر مستقل.

ابتدا نمونه‌های آلومینیوم جهت همگن‌سازی کریستالها در کوره حرارت‌دهی (آنیل) شده و سپس با استفاده از محلول ۶۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم چربی‌زدایی می‌شوند. سپس به منظور ایجاد یک سطح کاملا صیقلی در محلول ۷۰٪ حجمی پرکلریک اسید و اتانول در ولتاژ ثابت ۸ ولت الکتروپولیش می-شوند. آندی کردن آلومینیوم‌های آماده‌سازی شده در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول آندی کردن آلومینیوم با در هر سه الکترولیت با شرایط مطابق طراحی آزمایش اما در مدت زمان

یک ساعت انجام می‌شود. سپس لایه اکسیدی ایجاد شده در مرحله اول آندی کردن با استفاده از مخلوط اسیدکرومیک و اسید فسفریک حذف شده و نمونه‌ها در شرایط اولتراسونیک با استفاده از آب دیونیزه شسته می‌شود. مرحله دوم آندی کردن با شرایط آزمایش مطابق مرحله اول و با مدت زمان تعیین شده برای آن شرایط طبق طراحی آزمایشات انجام می‌شود. به منظور حذف آلومینیوم واکنش نداده از محلول ۰/۱ مولار کلرید مس و ۱۰٪ وزنی اسیدهیدروکلریک استفاده می‌شود.

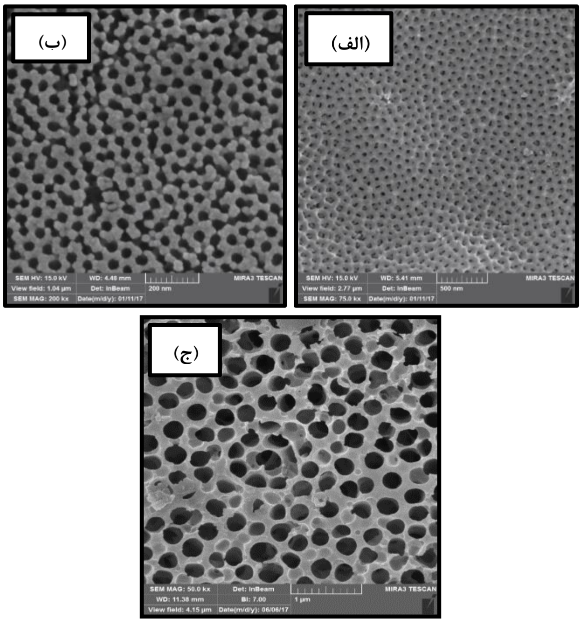
نتایج و بحث

به منظور تعیین اندازه قطر حفرات آلومینای آندی و بررسی تغییرات اندازه حفرات آلومینای سنتز شده بصورت تابعی از ولتاژ (جریان)، زمان آندی کردن و غلظت محلول الکترولیت، تصویربرداری FE-SEM از سطح هر نمونه انجام شد و با استفاده از تصاویر اندازه حفرات اندازه‌گیری شد و میانگین قطر حداقل ۲۰ حفره به عنوان اندازه قطر متوسط حفرات در نظر گرفته شد. در جدول ۳ محدوده اندازه قطر حفرات بدست آمده در سه الکترولیت مختلف گزارش شده است. سپس با استفاده از روش CCD اثر متغیرها بر روی اندازه قطر حفرات مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا برای یافتن پارامترهای مهم، یک معادله درجه دوم کامل برای بیان اندازه قطر حفرات آلومینا بصورت تابعی از متغیرهای مستقل در نظر گرفته شد و سپس به منظور رسیدن به یک مدل واقعی‌تر عبارات غیر مهم با روش حذف پسرو ، از مدل حذف شده و یک مدل پیش‌بینی منطقی ارائه شد.

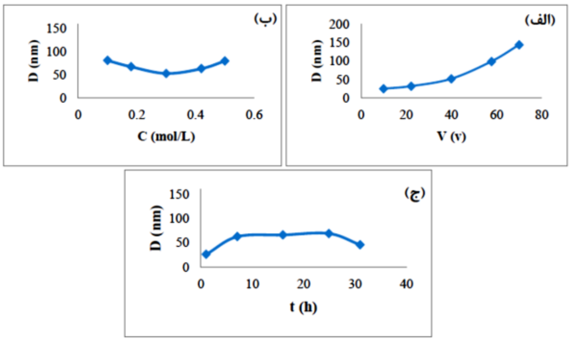
جدول ۳- محدوده اندازه قطر حفرات آلومینای آندی سنتز شده در الکترولیتهای اسید سولفوریک، اگزالیک و فسفریک.

نوع اسید	اندازه قطر حفرات (nm)
اسید سولفوریک	۳۰- ۱۱
اسید اگزالیک	۲۵-۱۴۳
اسید فسفریک	۲۹۶- ۱۹۱

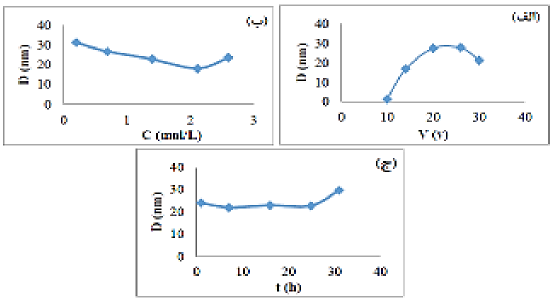
شکل ۱ تصاویر FE-SEM سطح نمونه‌های آلومینای متخلخل آندی سنتز شده در اگزالیک اسید، فسفوریک اسید و سولفوریک اسید را در یکی از شرایط طراحی شده برای هر الکترولیت نشان می‌دهد. شکلهای ۲، ۳ و۴ اثرات اصلی هر یک از متغیرهای سنتز را بر روی قطر حفرات آلومینای آندی سنتز شده را نشان می‌دهند. در هر دو الکترولیت اسیدسولفوریک و اسید اگزالیک افزایش ولتاژ آندی کردن به دلیل افزایش میدان الکتریکی در سطح و درنتیجه افزایش نرخ اکسیداسیون باعث افزایش اندازه قطر حفرات می‌شود (شکل ۲-الف و۳-الف). اما در الکترولیت اسید فسفریک افزایش جریان باعث تولید آلومینا با قطر حفرات کوچکتر می‌شود (شکل ۴-الف). افزایش جریان به منزله سهولت حرکت آنیونهای اسیدی و کاهش جریان اکسیدی در سطح لایه آلومینا است. در هر سه الکترولیت افزایش غلظت محلول باعث کاهش اندازه قطر حفرات می‌شود. در الکترولیت اسید اگزالیک (شکل ۲- ب)، افزایش غلظت محلول الکترولیت تا ۰/۳ مولار با کاهش قطر حفرات در آلومینای سنتز شده همراه است. اما با افزایش بیشتر غلظت محلول الکترولیت به دلیل تمایل اسیداگزالیک به برقراری کمپلکس با سطح آلومینا، مقدار آنیونهای در دسترس کاهش یافته و در نتیجه رسانایی محلول الکترولیت کاهش می-یابد. به منظور جبران این کاهش رسانایی و برقراری مجدد جریان، سیستم تمایل به افزایش قطر حفرات دارد.



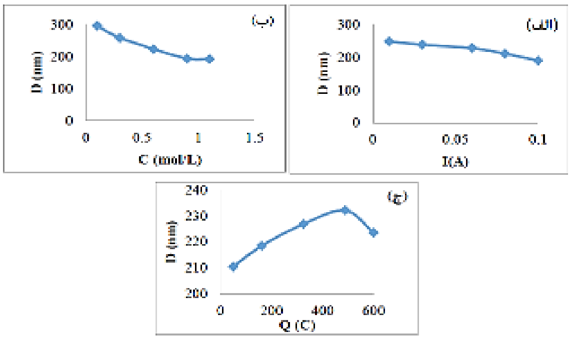
شکل ۱- تصاویر FE-SEM سطح آلومینای آندی متخلخل سنتز شده در الف) اگزالیک اسید ۰/۳ مولار، ولتاژ ۴۰ ولت و مدت زمان ۱ ساعت. ب) سولفوریک اسید۰/۲ مولار، ولتاژ ۲۰ ولت و مدت زمان ۷ ساعت و ج) فسفریک اسید ۰/٦ مولار، جریان ثابت ۰/۰٦ آمپر و مدت زمان ۰/۲۵ ساعت.



شکل ۲- نمودار اثرات اصلی متغیرهای سنتز، الف) ولتاژ، ب) غلظت و ج) مدت زمان آندی کردن بر روی اندازه قطر حفرات آلومینای آندی سنتز شده در الکترولیت اسید اگزالیک.



شکل ۳- نمودار اثرات اصلی متغیرهای سنتز، الف) ولتاژ، ب) غلظت و ج) مدت زمان آندی کردن بر روی اندازه قطر حفرات آلومینای آندی سنتز شده در الکترولیت اسید سولفوریک.



شکل ٤- نمودار اثرات اصلی متغیرهای سنتز، الف) جریان، ب) غلظت و ج) میزان بار عبوری بر روی اندازه قطر حفرات آلومینای آندی سنتز شده در الکترولیت اسید فسفریک.

بررسی نمودارهای اثرات اصلی متغیرها نشان می‌دهد که افزایش زمان آندی کردن با فراهم کردن فرصت لازم برای انحلال شیمیایی در داخل حفرات تا حدی باعث افزایش اندازه قطر حفرات می‌شود که این تاثیر در الکترولیت اسیدفسفریک که حلالیت بسیار بالایی در مقابل آلومینا دارد بیشتر مشهود است.

در جدول ۴ مدل کاهش‌یافته نهایی برای هر سه الکترولیت مورد استفاده ، ارائه شده‌است. مدل ها قدرت پیش‌بینی منطقی را نشان دادند.

جدول ٤- مدل کاهش‌یافته نهایی برای هر سه الکترولیت مورد استفاده

	Regression equation	Coefficient
	Oxalic acid	
	$D (nm) = b_0 + b_1 \times V + b_2 \times C + b_3 \times t + b_4 \times V \times V + b_5 \times C \times C + b_6 \times t \times t$	b_0
		b_1
		b_2
760.18	PRESS[a]	b_3
0.960	R^2 for Prediction	b_4
		b_5
		b_6
	Sulfuric acid	
	$D (nm) = b_0 + b_1 \times V + b_2 \times t + b_3 \times V \times V + b_4 \times C \times t$	b_0
		b_1
		b_2
95.21	PRESS	b_3
0.911	R^2 for Prediction	b_4
	Phosphoric acid	b0
	$D (nm) = D(nm) = b_0 + b_1 \times C + b_2 \times I \times I + b_3 \times I \times t + b_4 \times C \times C$	b1
		b2
17		
1058.0	PRESS	b3
0.943	R2 for Prediction	
		b4

بررسی مدلها نشان می‌دهد که در زمان طولانی‌تر آندی کردن، قطر حفرات با افزایش غلظت اسید سولفوریک کاهش می‌یابد. در زمان طولانی‌تر آندی کردن، افزایش غلظت اسید وارد شدن آنیونهای اسیدی به داخل آلومینا را تسهیل می‌کند و موجب کاهش میدان الکتریکی در سطح آلومینا، کاهش انحلال شیمیایی و درنتیجه کاهش قطر حفرات می‌شود. درحالیکه بخاطر ضعیف بودن قدرت یونی آنیون اگزالات در مقایسه با سولفات رفتار متفاوتی مشاهده می‌شود. قطر حفرات با افزایش زمان آندی کردن و افزایش غلظت اسیداگزالیک افزایش می-یابد. در هر دو الکترولیت اسیدسولفوریک و اسیداگزالیک ولتاژ بطور قابل توجهی بر اندازه قطر حفرات موثر است. قطر حفرات با افزایش ولتاژ اعمالی افزایش می‌یابد. در الکترولیت اسیدفسفریک با کاهش غلظت اندازه حفرات افزایش می‌یابد که بخاطر نفوذ آنیونهای اسیدی کمتر در لایه آلومینا و افزایش میدان الکتریکی در سطح و در نتیجه افزایش انحلال شیمیایی است. با افزایش شدت جریان در الکترولیت اسیدفسفریک اندازه قطر حفرات حاصل کوچکتر خواهد بود. در شدت جریان بالاتر با افزایش زمان واکنش بخاطر ایجاد فرصت کافی برای انحلال شیمیایی و اکسیداسیون بیشتر در فصل مشترک فلز- اکسید اندازه قطر حفرات افزایش می‌یابد. افزایش بار عبوری از سطح (حاصل ضرب زمان در جریان) باعث افزایش اندازه قطر حفرات می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق سنتز قالبهای نانومتری آلومینا با قطر حفرات مختلف با روش آندی کردن در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت. متغیرهای شدت جریان آندی کردن، غلظت الکترولیت و مدت زمان آندی کردن به عنوان پارامترهای موثر بر اندازه قطر حفرات انتخاب شد و با استفاده از CCD مدل آماری برای ارزیابی تاثیر متغیرهای تعیین شده بر اندازه قطر حفرات ارائه شد.

تقدیر و تشکر

از زحمات پروفسور مرتضی بهرام که در انجام این تحقیق ما را یاری نمودند کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1] L. Sola, J. Álvarez, M. Cretich, M. J. Swann, M. Chiari, D. Hill, Characterization of porous alumina membranes for efficient, real-time, flow through biosensing , *J. Membr. Sci.*, 476 (2014) 128.

[2] L. Zaraska, M. Jaskuła, G. D. Sulka, Porous anodic alumina layers with modulated pore diameters formed by sequential anodizing in different electrolytes, *Mater. Lett.*, 171 (2016) 315.

[3] A. Mozalev, H. Baccar, A. Abdelghani, Preparation and Biosensing Performance of Porous-alumina-Assisted Gold Nanostructures on Substrates, *Procedia Eng.*, 168 (2016) 1188.

[4] L. Zaraska, W. J. Stępniowski, M. Jaskuła, G. D. Sulka, Analysis of nanopore arrangement of porous

alumina layers formed by anodizing in oxalic acid at relatively high temperatures, *Applied Surface Science,* 305 (2014) 650.

[5] M.P. Proenca, C.T. Sousa, D.C. Leitao, J. Ventura, J.B. Sousa, J.P. Araujo, Nanopore formation and growth in phosphoric acid Al anodization, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 5238.

[6] G. E. Jai Poinern, N. Ali and D. Fawcett, *Materials,* Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development, 4 (2011) 487.

[7] Sh. Akiya, T. Kikuchi, Sh. Natsui, and R. O. Suzuki, Optimum Exploration for the Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Formed via Selenic Acid Anodizing, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) E244.

[8] H. Wang, M. Wei, Zh. Zhong, Y. Wang, Atomic-layer-deposition-enabled thin-film composite membranes of polyimide supported on nanoporous anodized alumina, *J. Membr. Sci.*, 535 (2017) 56.

[9] D. Mankotia, Y.C. Sharma, S.K.Sharma, Review of Highly Ordered Anodic Porous Alumina Membrane Development, *International Journal of Recent Research Aspects*, 1(2014) 171.

[10] A. M. Abd-Elnaiem, A. Gaber, Parametric study on the Anodization of Pure Aluminum Thin Film Used in Fabricating Nano-pores Template, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 9741.

[11] J. Zhang, J. E. Kielbasa, D. L. Carroll., Controllable fabrication of porous alumina templates for nanostructures synthesis, *Mater Chem Phys*, 122 (2010) 295.

[12] D.D. Stephan, J. Werner, R.P. Yeater, Essential regression and experimental design for chemists and engineers, MS Excel Add in Software Package (1998–2001).

[13] N. Mohseni, M. Bahram, Kh. Farhadi, P. Naja-Moghaddam and F. Keshvari, Spectrophotometric determination of paracetamol using hydrogel based semi solid-liquid dispersive microextraction, *Scientia Iranica C*, 21, 693, (2014).

Application of Central Composite Design for Optimization of Pore Diameter of Anodic Alumina Synthesized in Different Electrolytes

Elham Jannatdoust [a*], Akram Tavakoli [b], Reza Emamali Sabzi [c, d], Farshad Kheiri [a]

[a] *Department of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran*

[b] *Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran*

[c] *Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran*

[d] *Institute of Biotechnology, Urmia University, Urmia, Iran*

Abstract*:*

To achieve a model for the synthesis of nanoporous anodic aluminum oxide with the desired pore diameter, three common electrolytes were used for synthesis by anodizing method, and three parameters of the electrolyte concentration, voltage (or current density) and the duration of the anodizing as variables effective on the pores size. We carried out a central composite design methodology to evaluate the significance of our explanatory parameters and deduce a model for generating the desired nanoporous anodic aluminum oxide pore diameter.

Keywords: Nanoporous anodic aluminum oxide; Anodizing; Central composite design; Pore diameter

*Corresponding author: e.jannatdoust@uut.ac.ir

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

بررسی پارامترهای مؤثر در ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات TiO_2 به روش پوشش-دهی الکتروفورتیک به روش رویه پاسخ

مسعود عبرت‌خواهان[۱]، حبیب مهری‌زاده[۲*]

۱- ایران ،تبریز ،دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی ،گروه شیمی کاربردی
۲- ایران ،ارومیه ،دانشگاه اومیه، دانشکده شیمی ،گروه شیمی کاربردی

چکیده

در این تحقیق نانوذرات TiO_2 تجاری به روش ترسیب الکتروشیمیایی بر روی بستر آلومنیومی تثبیت گردید. عوامل موثر بر تثبیت الکتروشیمیایی نانوذرات TiO_2 بر روی بستر به روش الکتروفورتیک با استفاده از نرم افزار مینی تب و با روش رویه پاسخ مورد مطالعه و مدل گردید. پارامترهای زمان، ولتاژ ، غلظت کاتالیست و غلظت سورفکتانت هر کدام در پنج سطح پیشنهادی توسط نرم افزار در ۳۱ آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند. مدل پیشنهادی توسط نرم افزار با در نظر گرفتن آنالیز واریانس تعیین گردید که مدل پیشنهادی با ضریب همبستگی ٪۹۶/۶۴ مطابقت خوبی با نتایج داشتند. اثر عوامل موثر در میزان تثبیت و برهمکنش های مربوطه توسط نمودارهای سه بعدی مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم افزار برای این مطالعه زمان ۱۲/۵ دقیقه، ولتاژ ۵ ولت، غلظت کاتالیست ۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سورفکتانت ۰/۵ میلی‌لیتر می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه گیری کرد که مدل حاصل توانسته است با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدل‌سازی کند.

واژه های کلیدی: *نانوکاتالیست TiO_2، ترسیب الکتروفورتیک، بهینه سازی، طراحی مرکب مرکزی، روش پاسخ رویه*

مقدمه

رسوب‌دهی الکتروفورتیک[1] یکی از روش‌های پوشش‌دهی مهم بر پایه‌ی رسوب‌دهی الکتریکی است. تکنیک رسوب‌دهی الکتروفورتیک با گستره‌ی وسیعی از کاربردهای جدید در فرایندهای تولید مواد سرامیکی پیشرفته و تولید پوشش‌ها، اخیراً در دو بخش صنعتی و دانشگاهی موردتوجه قرار گرفته است [1]. رسوب‌دهی الکتروفورتیک دارای مزیت‌هایی از جمله زمان تشکیل کوتاه، ادوات ساده، محدودیت کم نسبت به شکل زیرلایه و عدم نیاز به بایندر (که باعث می‌شود مقدار مواد آلی موجود در پوشش خام بسیار کم و یا حتی صفر باشد)، می‌باشد [2]. در مقایسه با سایر تکنیک های شکل‌دهی پیشرفته، فرآیند رسوب‌دهی الکتروفورتیک بسیار تطبیق‌پذیر است؛ از این رو می‌توان با اصلاح آن، این روش را به آسانی برای یک کاربرد خاص استفاده کرد. برای مثال رسوب‌دهی می‌تواند بر روی سطح صاف، استوانه‌ای، یا هر شکل دیگر زیرلایه انجام شود(تنها کافی است اندکی جای الکترودها و طراحی آن‌ها را تغییر دهیم). به‌طور خاص، با وجود اینکه این روش یک روش تر است، می‌توان به آسانی ضخامت و مورفولوژی فیلم رسوب داده

[1] Electrophoretic depositio

نویسنده مسئول : h_mehrizade@yahoo.com

شده را از طریق تنظیم زمان رسوب‌دهی و پتانسیل اعمالی، تنظیم کنیم. در رسوب‌دهی الکتروفورتیک ، ذرات پودری باردار که در یک محیط مایع پخش شده و یا به صورت سوسپانسیون در می‌آیند، جذب شده و بر روی زیرلایه‌ی رسانا که دارای بار مخالف است، رسوب می‌کنند (این رویه در میدان الکتریکی DC انجام می‌شود)[3]. با توجه به اهمیت تثبیت نانوکاتالیست‌ها بر روی بسترهای ثابت در کاربردهای صنعتی، لزوم بررسی عوامل موثر بر روی میزان تثبیت الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها حائز اهمیت می باشد. لذا در کار پژوهشی حاضر عوامل موثر برروی تثبیت الکتروفورتیک نانوذرات TiO_2 بر روی بستر آلومنیومی به روش رویه پاسخ در چهار سطح و در ۳۱ آزمایش مورد مطالعه قرار گرفته و مدلی برای اثر پارامترها در میزان تثبیت و شرایط بهینه برای تثبیت تعیین خواهد شد.

بخش تجربی

در این آزمایش‌ها ابتدا فویل‌های آلومینیومی با ابعاد cm^2 ۵×۸ تهیه و پرداخت سطحی شد. سپس در هر مورد به همراه نانوذرات اکسید روی مقادیر مشخص شده‌ای از سورفکتانت استیل استون (بسته به شرایط طراحی آزمایش) اضافه شد. همچنین قبل آزمایش هر یک از نمونه‌های تهیه شده را به مدت نیم ساعت در حمام اولتراسونیک قرار می‌دهیم تا ذرات یکنواخت شوند.

برای اینکه بتوان تابع هدف را تخمین زد، باید مقدار آن در چندین نقطه (توسط یک طرح آزمایشی) ارزیابی شود. در واقع بحث طراحی آزمایش که یکی از قدیمی‌ترین ابزارهای آماری است، در اینجا مورد استفاده قرار می‌گیرد. طرح‌های کسری یا عاملی کامل و طرح‌های دو یا چند سطحی بسیار زیادی وجود دارند که می‌توانند برای این کار مورداستفاده قرار بگیرند. یکی از بهترین طرح‌های آزمایشی مرتبه دوم، CCD[۲] است که در سال ۱۹۹۵ توسط مونتگمری[۳] معرفی شد. CCD از سه مجموعه نقطه تشکیل شده است:

۱) نقاطی که از طرح عاملی کامل 2^K به دست می‌آیند (K تعداد متغیرها یا فاکتورها را نشان می‌دهد). برای هر فاکتور ۲ سطح (مقادیر بالا و پایین) در نظر گرفته شده و کدهای ۱+ و ۱- به آن‌ها نسبت داده می‌شود.

۲) نقاط محوری به تعداد n=2k که به فاصله α از مبدا قرار گرفته‌اند و کدهای α+ و α− به آن‌ها نسبت داده می‌شود. مقادیر α از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\alpha = 2^{\frac{n}{4}} \qquad \text{(۱) معادله}$$

۳) نقاط مرکزی به تعداد n که میانگین مقادیر بالا و پایین فاکتورها هستند. با اضافه شدن نقاط مرکزی، برای هر فاکتور ۵ سطح به دست می‌آید[4].

برای انجام آزمایش در شرایط مختلف از نرم‌افزار مینی تب ۱۶ و روش رویه پاسخ استفاده شد. روش رویه پاسخ ترکیبی از تکنیک‌های ریاضی و آمار است که برای مدل بندی و تحلیل مسائلی که پاسخ موردنظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد مفید است و هدف آن بهینه‌سازی این پاسخ می‌باشد . در صورتی که نتیجه یک فرایند (y) تحت تأثیر چندین متغیر (x) باشد تابع هدف موردنظر به صورت زیر تعریف می‌شود که در آن ε خطای مشاهده در پاسخ y است.

معادله (۲)

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

نتایج و بحث

۲ Central Composite Design

3 Doughlas C. Montgomery

با استفاده از طراحی آزمایش برای ۴ فاکتور، ۳۱ آزمایش توسط این نرم‌افزار پیشنهاد گردیده است که در جدول ۱ آزمایش‌های طراحی شده نشان داده شده است.

بر اساس نتایج حاصل، ضرایبی که به‌وسیله نرم‌افزار به دست آمده است (با استفاده از روش رگرسیون) و رابطه درجه دوم زیر بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل حاصل گردید.

رابطه (۱)

$$y = -4.38519 + 0.57810x_1 + 0.19905x_2 + 1.56481x_3 - 0.51296x_4 - 0.01150x_1x_2 - 0.03833x_1x_3 - 0.06167x_1x_4 - 0.03083x_2x_3 + 0.06417x_2x_4 - 0.14167x_3x_4 - 0.00626x_1^2 - 0.00757x_2^2 - 0.01739x_3^2 + 0.06038x_4^2$$

y متغیر پاسخ مقدار ماده‌ی نشانده شده بر روی سطح و x_i ها سطوح آزمایشی متغیرها به شکل کدنشده[4] هستند.

داده‌های تجربی مورد بررسی در جدول ۱ آورده و توسط نرم‌افزار مینی تب ۱۶ طراحی و مدل‌سازی شد.

جدول ۲ نتایج آنالیز واریانس را برای طراحی مذکور نشان می دهد. با بررسی مقادیر آزمون معنی‌داری t-value و p-value برای تاثیر هر یک از عوامل موثر و مستقل و برهمکنش‌ها در فرآیند پوشش‌دهی مشاهده می‌شود که متغیرهای X_1، X_2، X_3، X_4، X_2^2، X_4^2، X_1X_2، X_1X_3، X_1X_4، X_2X_3، X_2X_4 و X_3X_4 تاثیر سیستماتیک بر روی متغیر پاسخ دارند و تاثیر عوامل موثر دیگر بصورت غیرسیستماتیک و نامعین می‌باشد. بطوریکه مقدار p-value برای تعیین میزان اهمیت و معنی‌دار بودن ضرایب عمل می‌کند و با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪، مقدار p-value باید کمتر از ۰/۰۵ باشد تا متغیر مربوط به آن ضریب در پاسخ موثر باشد.

بر اساس نتایج حاصل از آزمون معنی‌داری، رابطه (مدل) درجه دوم بین عوامل موثر مستقل بررسی شده و متغیر وابسته (پاسخ) حاصل گردید.

$$y = -4.38519 + 0.57810x_1 + 0.19905x_2 + 1.56481x_3 - 0.51296x_4 - 0.01150x_1x_2 - 0.03833x_1x_3 - 0.06167x_1x_4 - 0.03083x_2x_3 + 0.06417x_2x_4 - 0.14167x_3x_4 - 0.00757x_2^2 + 0.06038x_4^2$$

تأثیر هر کدام از پارامترها بر فرآیند پوشش‌دهی در شکل ۱ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌کنید بیشترین میزان تأثیر را ابتدا میزان کاتالیست، سپس مدت زمان، سپس سورفکتانت و در انتها ولتاژ بر روی فرآیند می‌گذارند.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده می‌شود بین داده‌های تجربی لایه‌نشانی و نتایج به دست آمده از طریق نرم‌افزار رویه پاسخ مقایسه انجام شد و بر طبق شکل، داده‌های تجربی مطابقت خوبی را با نتایج مدل‌سازی دارند و ضریب همبستگی خط ۹۶/۶۴٪ می‌باشد.

شکل ۳ نمودارهای سه بعدی میزان پوشش‌دهی را به‌صورت تابعی از متغیرهای مستقل نشان می‌دهند. در این نمودارها دو تا از متغیرهای ما در نقطه مرکزی‌اش ثابت نگه داشته شده و دو متغیر دیگر در محدوده آزمایشی تغییر می‌کنند. درواقع با استفاده از این نمودارها می‌توان تأثیر برهمکنش بین متغیرهای مستقل و میزان پوشش‌دهی را به دست آورد. در این جا نمودارهای سه بعدی تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان پوشش‌دهی آورده شده است.

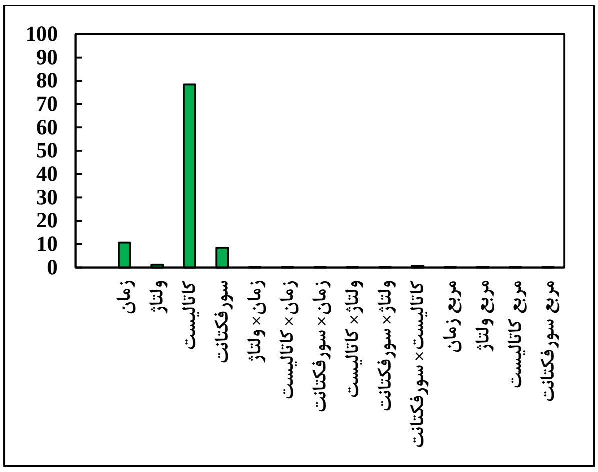
[4] Uncoded

جدول ۲ – نتایج آنالیز واریانس آزمایش

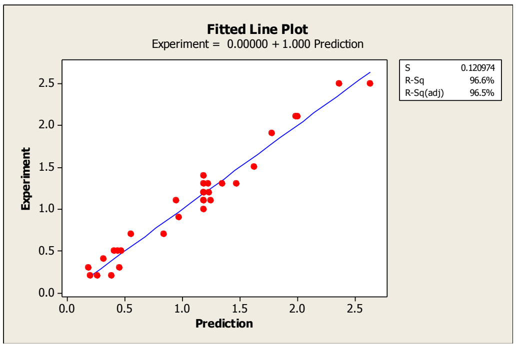
منشأ تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F-value	P-Value

جدول ۱ – آزمایش‌های طراحی شده، نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ به روش مرکب مرکزی

ترتیب آزمایش‌ها	فاکتورها یا متغیرهای ورودی: سورفکتانت (mL)	میزان کاتالیست (mg/L)	ولتاژ (V)	زمان (min)	میزان کاتالیست تثبیت شده (mg)	مقادیر پیش‌بینی شده (mg)
۱	۵	۵	۱۰	۵	۰/۹	۰/۹۶
۲	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱	۱/۱۸
۳	۲	۲	۱۰	۱۰	۱/۲	۱/۲۲
۴	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱/۳	۱/۴۷
۵	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱/۱	۱/۱۸
۶	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱/۳	۱/۱۸
۷	۳/۵	۰/۵	۱۵	۷/۵	۰/۵	۰/۴۳
۸	۵	۲	۲۰	۵	۲/۱	۲
۹	۳/۵	۳/۵	۱۵	۱۲/۵	۰/۷	۰/۸۳
۱۰	۲	۵	۱۰	۵	۲/۵	۲/۳۶
۱۱	۲	۲	۲۰	۵	۰/۲	۰/۱۹
۱۲	۵	۵	۲۰	۱۰	۰/۷	۰/۵۵
۱۳	۲	۲	۲۰	۱۰	۰/۵	۰/۴۶
۱۴	۲	۵	۲۰	۱۰	۱/۱	۰/۹۴
۱۵	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱/۱	۱/۱۸
۱۶	۵	۲	۲۰	۱۰	۱/۳	۱/۳۴
۱۷	۵	۲	۱۰	۵	۰/۲	۰/۲۶
۱۸	۵	۵	۲۰	۵	۱/۹	۱/۷۷
۱۹	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱/۴	۱/۱۸
۲۰	۲	۲	۱۰	۵	۰/۲	۰/۳۸
۲۱	۲	۵	۱۰	۱۰	۲/۵	۲/۶۳
۲۲	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱/۲	۱/۱۸
۲۳	۳/۵	۶/۵	۱۵	۷/۵	۱/۵	۱/۶۲
۲۴	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۱/۲	۱/۱۸
۲۵	۵	۵	۱۰	۱۰	۰/۴	۰/۳۱
۲۶	۰/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۲/۱	۱/۹۸
۲۷	۲	۵	۲۰	۵	۱/۱	۱/۲۵
۲۸	۳/۵	۳/۵	۱۵	۱۲/۵	۱/۳	۱/۲۲
۲۹	۵	۲	۱۰	۱۰	۰/۳	۰/۱۸
۳۰	۳/۵	۳/۵	۲۵	۷/۵	۰/۳	۰/۴۵
۳۱	۳/۵	۳/۵	۵	۷/۵	۰/۵	۰/۴۰

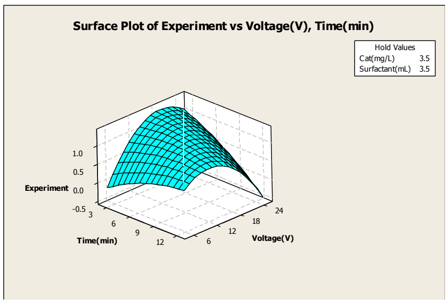


شکل ۱- نمودار بررسی درصد تأثیر هر کدام از پارامترها بر فرآیند پوشش‌دهی

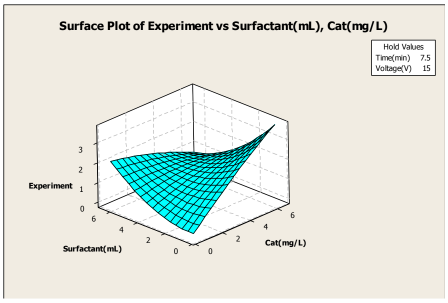


شکل ۲- مقایسه نتایج تجربی لایه‌نشانی با نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ سطح

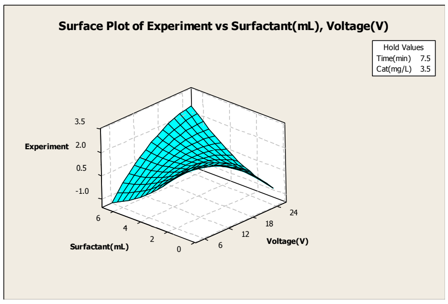
(الف



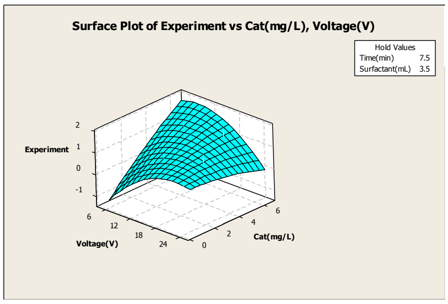
(ب



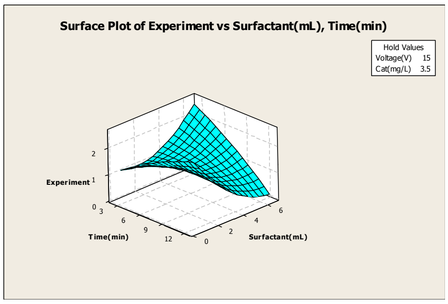
(ج



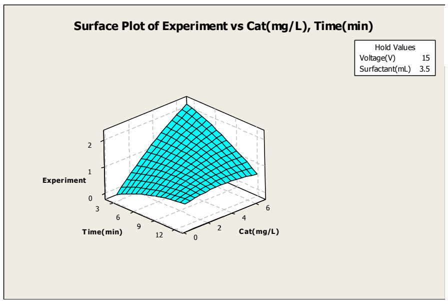
(د



(ه



(و



شکل ۳- نمودارهای سه بعدی تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان پوشش‌دهی

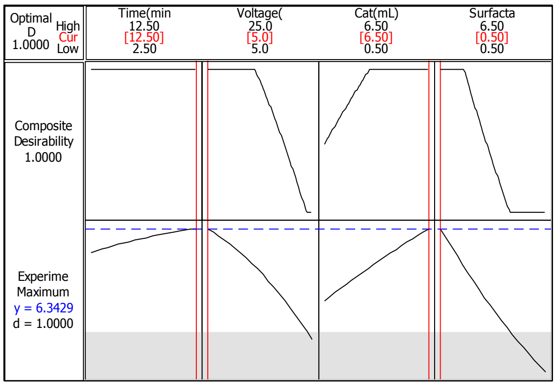
در این نمودارها معمولا نقاط با ارتفاع بالاتر نشانگر مقادیر بیشتری از لایه نشانی می‌باشد و در نتیجه نقاط مطلوب ما این نقاط هستند.

به عنوان مثال در نمودار تأثیر ولتاژ و زمان بر میزان پوشش‌دهی (نمودار اول این سری) با افزایش ولتاژ در محدوده‌ی ۱۵ تا ۲۳ ولت و بازه زمانی ۳ تا ۷ دقیقه با میزان ثابت کاتالیست و سورفکتانت بیشترین میزان لایه نشانی را خواهیم داشت. این امر به این دلیل است که در فرآیند لایه نشانی الکتروفورتیک بعد گذر از مدت‌زمان بهینه میزان لایه‌نشانی معمولاً کاهش می‌یابد.

به طور طبیعی، مقدار رسوب با افزایش پتانسیل اعمال شده، افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه تشکیل لایه‌ی متشکل از ذرات ریز بر روی الکترود یک پدیده‌ی سینتیکی است، نرخ تجمع ذرات بر روی رفتار تراکم پذیری پوشش اثر می‌گذارد. برای یک میدان بزرگ‌تر، که ممکن است باعث ایجاد جریان توربولانت در سوسپانسیون می‌شود، پوشش‌دهی ممکن است بوسیله‌ی جریان‌های بوجود آمده در اطراف محیط، تخریب شود(این تخریب حتی در طی رسوب‌دهی نیز رخ می دهد)[5]. علاوه بر این، ذرات می‌توانند بسیار سریع‌تر از آن چیزی حرکت کنند که زمان مناسب برای قرارگیری در موقعیت‌های مورد نظر را داشته باشند. در نهایت در وضعیت‌هایی که میدان اعمالی بزرگ است، حرکت جانبی ذرات در زمان رسوب‌دهی، همچنین به سطحی که هم اکنون لایه بر آن رسوب کرده است، محدود می‌شود زیرا پتانسیل اعمال شده‌ی بالاتر فشار بیشتری را بر شار و حرکت ذره‌ی موردنظر اعمال می‌کند. این میدان اعمال شده بر روی نرخ رسوب‌دهی و ساختار رسوب اثر می‌گذارد.

شکل ۴ مقادیر بهینه لازم برای تثبیت نانوذرات TiO_2 را بر روی بستر آلومنیومی نشان می دهد. برای رسیدن به بهترین شرایط و بالاترین میزان پوشش‌دهی نمودار زیر با استفاده از رویه پاسخ سطح طراحی و مدل‌سازی شد.

مطابق شکل ۴ شرایط بهینه برای تثبیت الکتروشیمیایی نانوذرات TiO_2 بر روی بستر آلومنیومی تعیین گردید. هدف اصلی از طراحی آزمایش به دست آوردن شرایط بهینه‌ی آزمایش جهت رسیدن به ماکزیمم میزان پوشش‌دهی می‌باشد که شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم‌افزار برای این آزمایش زمان بهینه ۱۲/۵دقیقه، ولتاژ ۵ ولت، غلظت کاتالیست ۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سورفکتانت ۰/۵ میلی‌لیتر می‌باشد.



شکل ٤- نمودار مقادیر بهینه هر یک از پارامترهای مورد آزمایش

نتیجه‌گیری

در این مطالعه برای تعیین عوامل موثر در تثبیت نانو کاتالیست TiO_2 بر روی بستر آلومنیومی برای کاربردهای صنعتی، طبق روش رویه پاسخ و طراحی مرکب مرکزی، عواملی موثر در تثبیت توسط نرم‌افزار مینی مورد بررسی قرار گرفته و براساس نتایج حاصل میزان تثبیت کاتالیست بر روی بستر بر حسب پارامترهای مورد مطالعه مدل شد. تاثیر همزمان پارامتر ها و برهمکنش آنها بر اساس نمودارهای سه بعدی بررسی گردید که نتایج نشان داد. همچنین شرایط بهینه پیشنهادی برای تثبیت نانوذرات توسط روش رویه پاسخ برای زمان ۱۲/۵ دقیقه، ولتاژ ۵ ولت، غلظت کاتالیست ۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سورفکتانت ۰/۵ میلی‌لیتر تعیین شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این تحقیق از حمایت دانشگاه تبریز و دانشگاه ارومیه نهایت تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

[1] Mohammadi, M. M., Vossoughi, M., Feilizadeh, M., Rashtchian, D., Moradi, S., & Alemzadeh, I. Effects of electrophoretic deposition parameters on the photocatalytic activity of TiO_2 films: optimization by response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, *452*, 1-8.

[2] Farnoush, H., Aldıç, G., & Çimenoğlu, H. Functionally graded HA–TiO_2 nanostructured composite coating on Ti–6Al–4V substrate via electrophoretic deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2015, *265*, 7-15.

[3] ChandraKishore, S., & Pandurangan, A. Electrophoretic deposition of cobalt catalyst layer over stainless steel for the high yield synthesis of carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 2012, *258*(20), 7936-7942.

[4] Panahi, P. N., Salari, D., Niaei, A., & Mousavi, S. M. NO reduction over nanostructure M-Cu/ZSM-5 (M: Cr, Mn, Co and Fe) bimetallic catalysts and optimization of catalyst preparation by RSM. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, *19*(6), 1793-1799.

[5] Chang, H., Su, H. T., Chen, W. A., Huang, K. D., Chien, S. H., Chen, S. L., & Chen, C. C. Fabrication of multilayer TiO2 thin films for dye-sensitized solar cells with high conversion efficiency by electrophoresis deposition. *Solar Energy*, 2010, *84*(1), 130-136.

Investigation of the effective parameters on the electrochemical deposition of TiO_2 nanoparticles by electrophoretic coating method using response surface methodology

Masoud Ebratkhahan[a], Habib Mehrizadeh[b]*

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

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

Abstract

In this study, commercial TiO_2 nanoparticles were immobilized on the aluminium substrate by electrochemical deposition. The effective factors on the electrochemical stabilization of TiO_2 nanoparticles on the substrate by electrophoretic method were studied using Minitab software by response surface methodology. The parameters of time, voltage, catalyst concentration and surfactant concentrations were investigated in each of the five proposed levels by software in 31 experiments. The proposed model was determined by software based on analysis of variance. The proposed model with a correlation coefficient of 96.64% was in good agreement with the results. The effects of effective factors on the amount of deposition and related interactions were studied by three-dimensional graphs. The optimum conditions determined by the software for this study were 12.5 minutes, 5 volts, 6.5 mg/L catalyst concentration and 0.5 mL surfactant concentration. According to the results, it can be concluded that the resulting model has been able to model the experimental results with acceptable accuracy.

Keywords: TiO_2 nanocatalyst, Electrophoretic deposition, Optimization, Central composite design, Response surface methodology

*Corresponding author: h_mehrizade@yahoo.com

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

بهینه سازی ترسیب الکتروشیمیایی نانوذرات ZnO بر روی بستر آلومنیومی به روش الکتروفورتیک

حبیب مهری‌زاده [*۱]، مسعود عبرت‌خواهان [۲]

۱- ایران، ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی
۲- ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی

چکیده

در این کار پژوهشی میزان بهینه‌ی پوشش‌دهی الکتروفورتیک نانوذرات اکسید روی بر روی بستر آلومنیومی با استفاده از نرم افزار مینی تب و با روش رویه پاسخ بررسی شد. ابتدا صفحات و محلول‌های موردنظر آماده شده و سپس پارامترهای زمان، ولتاژ، غلظت کاتالیست و غلظت سورفکتانت در این آزمایش مورد بررسی قرار گرفتند. برای ۴ فاکتور مذکور ۳۱ آزمایش توسط نرم افزار بر اساس طراحی مرکب مرکزی(CCD) پیشنهاد گردید. بر اساس نتایج و آنالیز واریانس، مدل اثر پارامتر ها بر روی میزان تثبیت کاتالیست بر روی سطح تعیین گردید که داده های مدل با ضریب همبستگی ۹۸/۹۲٪ مطابقت خوبی با نتایج داشت. اثر همزمان پارامتر های بر روی میزان تثبیت توسط نمودارهای دو بعدی مورد مطالعه و تفسیر قرار گرفت. شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم افزار برای این آزمایش زمان بهینه ۲/۵ دقیقه، ولتاژ ۲۵ ولت، غلظت کاتالیست ۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سورفکتانت ۰/۵ میلی‌لیتر می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل میتوان نتیجه‌گیری کرد که مدل حاصل توانسته است با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدل‌سازی کند.

واژه های کلیدی: *پوشش‌دهی الکتروشیمیایی، تثبیت کاتالیست، بهینه‌سازی، RSM، نانوذرات ZnO*

مقدمه

رسوب‌دهی الکتروفورتیک[۱] یک فرایند دو مرحله‌ای است که در طی آن ذرات باردار معلق در یک سوسپانسون تحت تاثیر یک میدان الکتریکی به سمت الکترود با بار مخالف خود حرکت می‌کنند و سپس بصورت یک فیلم متراکم روی الکترود ترسیب می‌شوند [1]. رسوب‌دهی الکتروفورتیک یک تکنیک چند منظوره است که می‌تواند برای هر جامد پودری که بتواند یک سوسپانسیون پایدار تشکیل دهد مورد استفاده قرار بگیرد.

در تکنیک رسوب‌دهی الکتروفورتیک در صورت تشکیل یک سوسپانسیون پایدار محدودیت سایز ذرات چندان اهمیتی ندارد و ذرات میکرو تا ذرات با سایز نانو در این روش قابل استفاده می‌باشند [2]. علاوه بر این، از رسوب‌دهی الکتروفورتیک برای مولکول‌های پلیمری، نانوتیوب‌ها، نانو لوله‌ها، نانو صفحه‌ها و نانو میله‌ها نیز می‌توان استفاده کرد. به‌عبارتی هر ذره‌ای با هر مورفولوژی از ذره مسطح گرفته یا استوانه‌ای تا ذرات متخلخل، الیاف‌ها، ذرات سه بعدی و رنج وسیعی از مواد (رسانا) در این تکنیک قابل استفاده می‌باشند. علاوه بر این، رسوب‌دهی الکتروفورتیک تکنیکی است با زمان فرآیند نسبتا کوتاه، ساده،

[1] Electrophoretic deposition

نویسنده مسئول: h_mehrizade@yahoo.com

به لحاظ تجهیزات نسبتا کم هزینه و قابلیت ایجاد پوشش با یک نواختی بسیار خوب و کنترل دقیق بر روی ضخامت پوشش می-باشد [3]. از طرفی از این تکنیک برای ایجاد پوشش در سطوح بسیار کوچک تا سطوح بزرگ می‌توان استفاده نمود. این روش در حوزه‌ی نانو، صنعت پلاستیک، سلول‌های خورشیدی و در تهیه‌ی مواد لمینت شده کاربرد دارد [4]. با توجه به اینکه در اغلب فرآیندهای همراه با کاتالیست، تثبیت کاتالیست بر روی بستری جهت استفاده مجدد و نیز عدم ایجاد افت فشاردر فرآیند از اهمیت ویژه ای برخوردار هست لذا در این کار پژوهشی شرایط عملیاتی لازم برای تثبیت نانوذرات ZnO تجاری بر روی بستر آلومینیومی مورد مطالعه قرار گرفته است و شرایط بهینه پوشش‌دهی با استفاده از روش طراحی آزمایش رویه پاسخ[۲] مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

در این آزمایش‌ها ابتدا فویل‌های آلومینیومی با ابعاد cm^2 ۸×۵ تهیه و پرداخت سطحی شد. سپس در هر مورد بهمراه نانوذرات اکسید روی مقادیر مشخص شده‌ای از سورفکتانت استیل استون (بسته به شرایط طراحی آزمایش) اضافه شد. همچنین قبل آزمایش هر یک از نمونه‌های تهیه شده را به مدت نیم ساعت در حمام اولتراسونیک قرار می‌دهیم تا ذرات یکنواخت شوند.

بدین منظور از طراحی آزمایش کمک گرفتیم. طراحی آزمایش به مطالعه‌ای گفته می‌شود که به منظور بررسی تأثیر متغیرهای مستقل (فاکتورها) یک فرایند بر روی متغیرهای وابسته (پاسخ‌ها) آن انجام می‌گیرد. این مطالعه به وسیله یک سری از آزمایشات هدفمند انجام می‌گیرند و باعث می‌شوند که با کمترین صرف وقت و هزینه دستیابی به بیشترین بازدهی فراهم شود. بسته به نوع هدف روش‌های طراحی آزمایش مختلفی به کار گرفته می‌شود. مهم‌ترین اهداف طراحی آزمایش عبارتند از:

- تعیین مؤثرترین فاکتورها بر روی پاسخ
- یافتن بهینه مقدار فاکتور جهت دستیابی به پاسخ بهینه
- تعیین میزان تأثیر هر فاکتور بر روی پاسخ

اولین مرحله در به کار گرفتن طراحی آزمایش، مشخص کردن پاسخ و فاکتورهای مؤثر بر آن و تعیین سطوح آنهاست. بعد از این مرحله روش طراحی آزمایش انتخاب شده و جدول آزمایش‌ها به دست می‌آید. سپس داده‌ها به وسیله آنالیز واریانس تحلیل می‌شود و می‌توان اطلاعاتی مانند وجود اثرات متقابل بین فاکتورها و میزان تأثیر گذاری فاکتورها بر روی پاسخ را به دست آورد.

برای انجام آزمایش در شرایط مختلف از نرم‌افزار مینی تب ۱۶ و روش رویه پاسخ سطح استفاده شد. روش رویه پاسخ سطح ترکیبی از تکنیک‌های ریاضی و آمار است که برای مدل‌بندی و تحلیل مسائلی که پاسخ موردنظر تحت تأثیر چندین متغیر قرار می‌گیرد مفید است و هدف آن بهینه‌سازی این پاسخ می‌باشد. در روش رویه پاسخ با استفاده از یکسری تکنیک های آماری ارتباط بین چندین فاکتور ورودی با یک یا چند پاسخ کمی سازی می‌شود و همچنین ترکیبی از فاکتورهای ورودی و سطح مربوطه که به ازاء آن‌ها پاسخ سیستم بهینه (حداقل و یا حداکثر) می‌باشد را ارائه می‌کند. در این طراحی حداقل چند تا از فاکتورها باید کمی و پیوسته باشند. این روش یک مدل ریاضی برای پیش بینی پاسخ ها ارائه می‌کند.

در صورتی که نتیجه یک فرآیند (y) تحت تأثیر چندین متغیر (x) باشد تابع هدف موردنظر به صورت زیر تعریف می-شود که در آن ε خطای مشاهده در پاسخ y است[5].

معادله (۱)

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

---
[2] Response surface methodology

برای اینکه بتوان تابع هدف را تخمین زد، باید مقدار آن در چندین نقطه (توسط یک طرح آزمایشی) ارزیابی شود. در واقع بحث طراحی آزمایش که یکی از قدیمی‌ترین ابزارهای آماری است، در اینجا مورد استفاده قرار می‌گیرد. طرح‌های کسری یا عاملی کامل و طرح‌های دو یا چند سطحی بسیار زیادی وجود دارند که می‌توانند برای این کار مورد استفاده قرار بگیرند. یکی از بهترین طرح‌های آزمایشی مرتبه دوم، CCD[3] است.

نتایج و بحث

با استفاده از طراحی آزمایش برای ۴ فاکتور، ۳۱ آزمایش توسط این نرم‌افزار پیشنهاد گردیده است که در جدول ۱ آزمایش‌های طراحی شده نشان داده شده است.

بر اساس نتایج حاصل، ضرایبی که به‌وسیله نرم‌افزار به دست آمده است (با استفاده از روش رگرسیون) و رابطه درجه دوم زیر بین متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل حاصل گردید.

رابطه (۱)

$$y = 38.2051 - 6.97405x_1 + 2.28798x_2 + 1.09537x_3 - 13.5546x_4 - 0.179000x_1x_2 + 0.486667x_1x_3 + 0.670000x_1x_4 + 0.115000x_2x_3 - 0.543333x_2x_4 - 2.95000x_3x_4 + 0.357381x_1^2 + 0.03088452x_2^2 + 1.21495x_3^2 + 2.82606x_4^2$$

y متغیر پاسخ مقدار ماده‌ی نشانده شده بر روی سطح و x_i ها سطوح آزمایشی متغیرها به شکل کد هستند.

داده‌های تجربی مورد بررسی در جدول ۱ آورده و توسط نرم‌افزار مینی تب ۱۶ طراحی و مدل‌سازی شد.

جدول ۲ نتایج آنالیز واریانس را برای طراحی مذکور نشان می دهد. با بررسی مقادیر آزمون معنی‌داری t-value و p-value برای تاثیر هر یک از عوامل موثر و مستقل و برهمکنش‌ها در فرآیند پوشش‌دهی مشاهده می‌شود که متغیرهای X_2، X_3، X_4، X_1^2، X_3^2، X_4^2، X_1X_2، X_1X_3، X_1X_4، X_2X_4 و X_3X_4 تاثیر سیستماتیک بر روی متغیر پاسخ دارند و تاثیر عوامل موثر دیگر بصورت غیرسیستماتیک و نامعین می‌باشد. بطوریکه مقدار p-value برای تعیین میزان اهمیت و معنی‌دار بودن ضرایب عمل می‌کند و با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۹۵٪، مقدار p-value باید کمتر از ۰/۰۵ باشد تا متغیر مربوط به آن ضریب در پاسخ موثر باشد.

بر اساس نتایج حاصل از آزمون معنی‌داری، رابطه (مدل) درجه دوم مطابق با فرمول بین عوامل موثر مستقل بررسی شده و متغیر وابسته (پاسخ) حاصل گردید.

$$y = 38.2051 + 2.28798x_2 + 1.09537x_3 - 13.5546x_4 - 0.179000x_1x_2 + 0.486667x_1x_3 - 0.543333x_2x_4 - 2.95000x_3x_4 + 0.357381x_1^2 + 1.21495x_3^2 + 2.82606x_4^2$$

[3] Central Composite Design

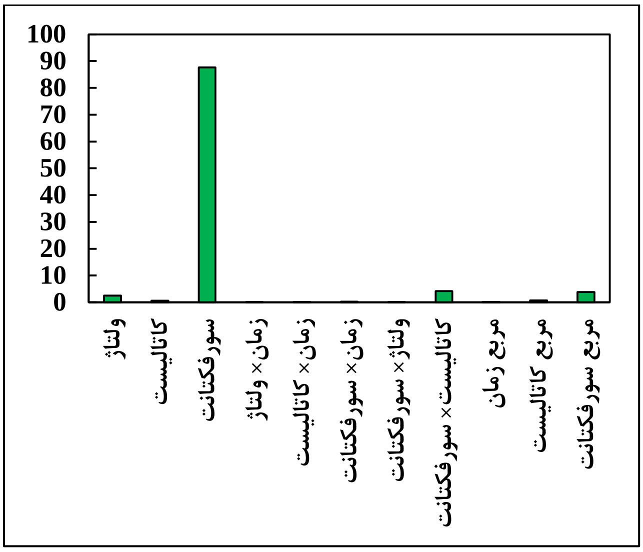
جدول ۱ – آزمایش‌های طراحی شده، نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ به روش مرکب مرکزی

ترتیب آزمایش‌ها	فاکتورها یا متغیرهای ورودی: سورفکتانت (mL)	میزان کاتالیست (mg/L)	ولتاژ (V)	زمان (min)	میزان کاتالیست تثبیت شده (mg)	مقادیر پیش‌بینی شده (mg)
۱	۵	۲	۲۰	۵	۴/۴	۴/۹۰
۲	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۵/۴	۴/۷۶
۳	۳/۵	۳/۵	۱۵	۱۲/۵	۱۲/۷	۱۲/۰۷
۴	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۶	۴/۷۶
۵	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۵/۵	۴/۷۶
۶	۶/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۹/۸	۸/۶۵
۷	۲	۵	۲۰	۵	۵۳/۹	۵۱/۲۷
۸	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۳/۷	۴/۷۶
۹	۵	۵	۱۰	۱۰	۱۳/۸	۱۳/۹۱
۱۰	۲	۵	۱۰	۱۰	۳۵/۸	۳۵/۰۵
۱۱	۲	۲	۱۰	۵	۱۳/۸	۱۱/۸۵
۱۲	۲	۵	۱۰	۵	۳۲/۴	۳۳/۸۳
۱۳	۲	۲	۱۰	۱۰	۷/۹	۶/۵۳
۱۴	۲	۲	۲۰	۵	۲۷/۷	۲۶/۶۰
۱۵	۳/۵	۳/۵	۱۵	۲/۵	۱۳/۲	۱۵/۰۷
۱۶	۲	۵	۲۰	۱۰	۴۴/۸	۴۲/۸۰
۱۷	۵	۲	۱۰	۵	۴/۷	۵/۷۱
۱۸	۵	۵	۲۰	۵	۳/۴	۳/۷۸
۱۹	۰/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۴۹/۱	۵۱/۴۸
۲۰	۳/۵	۰/۵	۱۵	۷/۵	۲/۲	۱/۸۷
۲۱	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۵/۵	۴/۷۶
۲۲	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۳/۹	۴/۷۶
۲۳	۵	۵	۲۰	۱۰	۴/۴	۶/۱۰
۲۴	۳/۵	۳/۵	۱۵	۷/۵	۳/۳	۴/۷۶
۲۵	۵	۵	۱۰	۵	۴/۵	۱/۸۹
۲۶	۳/۵	۳/۵	۵	۷/۵	۴	۴/۲۵
۲۷	۵	۲	۱۰	۱۰	۸/۸	۱۱/۱۹
۲۸	۳/۵	۶/۵	۱۵	۷/۵	۲۷/۷	۲۹/۲۷
۲۹	۲	۲	۲۰	۱۰	۹/۲	۱۱/۵۷
۳۰	۳/۵	۳/۵	۲۵	۷/۵	۱۰/۲	۱۱/۱۸
۳۱	۵	۲	۲۰	۱۰	۳/۱	۰/۶۸

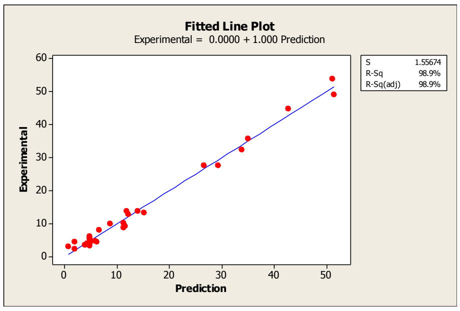
جدول ۲ – نتایج آنالیز واریانس آزمایش

منشأ تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F-value	P-Value
رگرسیون	۱۴	۶۴۴۹/۸۴	۴۶۰/۷۰	۱۰۴/۸۸	۰/۰۰۰
خطی	۴	۳۹۶۳/۷۹	۹۹۰/۹۵	۲۲۵/۶۰	۰/۰۰۰
زمان	۱	۱۳/۵۰	۱۳/۵۰	۳/۰۷	۰/۰۹۹
ولتاژ	۱	۷۲/۱۱	۷۲/۱۱	۱۶/۴۲	۰/۰۰۱
کاتالیست	۱	۱۱۲۶/۱۴	۱۱۲۶/۱۴	۲۵۶/۳۸	۰/۰۰۰
سورفکتانت	۱	۲۷۵۲/۰۴	۲۷۵۲/۰۴	۶۲۶/۵۴	۰/۰۰۰
مربع	۴	۱۳۱۷/۶۹	۳۲۹/۴۲	۷۵/۰۰	۰/۰۰۰
مربع زمان	۱	۱۳۸/۷۰	۱۳۸/۷۰	۳۱/۵۸	۰/۰۰۰
مربع ولتاژ	۱	۱۵/۶۵	۱۵/۶۵	۳/۵۶	۰/۰۷۷
مربع کاتالیست	۱	۲۰۸/۸۳	۲۰۸/۸۳	۴۷/۵۴	۰/۰۰۰
مربع سورفکتانت	۱	۱۱۴۴/۸۵	۱۱۴۴/۸۵	۲۶۰/۶۴	۰/۰۰۰
برهمکنش	۶	۱۱۶۸/۳۷	۱۹۴/۷۳	۴۴/۳۳	۰/۰۰۰
زمان× ولتاژ	۱	۹۴/۰۹	۹۴/۰۹	۲۱/۴۲	۰/۰۰۰
زمان× کاتالیست	۱	۴۲/۹۰	۴۲/۹۰	۹/۷۷	۰/۰۰۷
زمان× سورفکتانت	۱	۱۱۶/۶۴	۱۱۶/۶۴	۲۶/۵۵	۰/۰۰۰
ولتاژ× کاتالیست	۱	۷/۲۹	۷/۲۹	۱/۶۶	۰/۲۱۶
ولتاژ× سورفکتانت	۱	۲۴۱/۸۰	۲۴۱/۸۰	۵۵/۰۵	۰/۰۰۰
کاتالیست× سورفکتانت	۱	۶۶۵/۶۴	۶۶۵/۶۴	۱۵۱/۵۴	۰/۰۰۰
خطای باقی‌مانده	۱۶	۷۰/۲۸	۴/۳۹		
عدم تطابق	۱۰	۶۳/۲۴	۶/۳۲	۵/۳۹	۰/۰۲۶
خطای خالص	۶	۷/۰۴	۱/۱۷		
کل	۳۰				

تأثیر هر کدام از پارامترها بر فرآیند پوشش‌دهی در شکل ۱ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌کنید بیشترین میزان تأثیر را ابتدا سورفکتانت ، سپس مدت زمان، سپس کاتالیست×سورفکتانت، سپس مربع سورفکتانت و در انتها ولتاژ بر روی فرآیند می‌گذارند.



شکل ۱- نمودار بررسی درصد تأثیر هر کدام از پارامترها بر فرآیند پوشش‌دهی

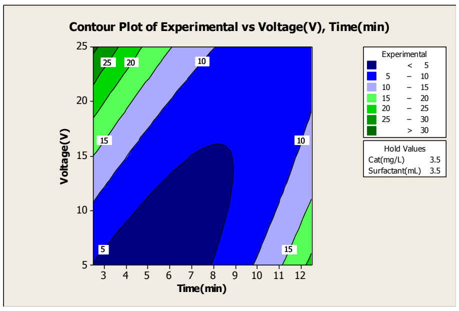


شکل ۲- مقایسه نتایج تجربی لایه‌نشانی با نتایج حاصل از مدل رویه پاسخ سطح

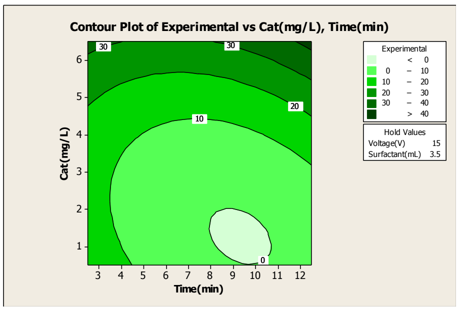
همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده می‌شود بین داده‌های تجربی لایه‌نشانی و نتایج به دست آمده از طریق نرم‌افزار رویه پاسخ مقایسه انجام شد و بر طبق شکل، داده‌های تجربی مطابقت خوبی را با نتایج مدل‌سازی دارند و ضریب همبستگی خط ۹۸/۹۲٪ می‌باشد.

در شکل ۳ نمودارهای دو بعدی میزان پوشش‌دهی را به-صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شده است. در این نمودارها دو تا از متغیرهای در نقطه مرکزی‌اش ثابت نگه داشته شده و دو متغیر دیگر در محدوده آزمایشی تغییر می‌کنند. با استفاده از این نمودارها می‌توان برهمکنش متغیرهای مستقل و مقدار مطلوب پاسخ را به دست آورد. اگر نمودار دو بعدی به حالت دایره‌ای باشد بیانگر آن است که برهمکنش بین متغیرها قابل چشم‌پوشی است، اما اگر نمودار دو بعدی به شکل بیضوی و یا زین اسبی می‌باشد این برهمکنش قابل توجه است. همچنین در نمودارهای دو بعدی نواحی سبز پررنگ و در نمودارهای سه بعدی نواحی با رنگ روشن، نشان دهنده‌ی مقادیر بالای پاسخ می‌باشند.درواقع با استفاده از این نمودارها می‌توان تأثیر برهمکنش بین متغیرهای مستقل و میزان پوشش‌دهی را به دست آورد. در این جا نمودارهای دو بعدی تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان پوشش‌دهی آورده شده است.

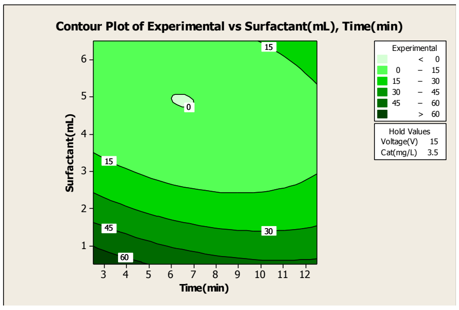
الف)

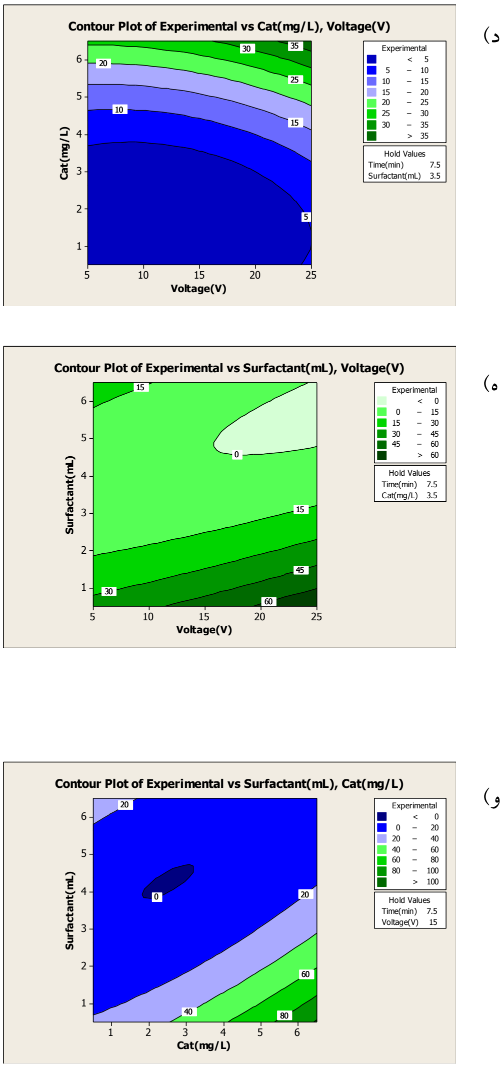


ب)



ج)



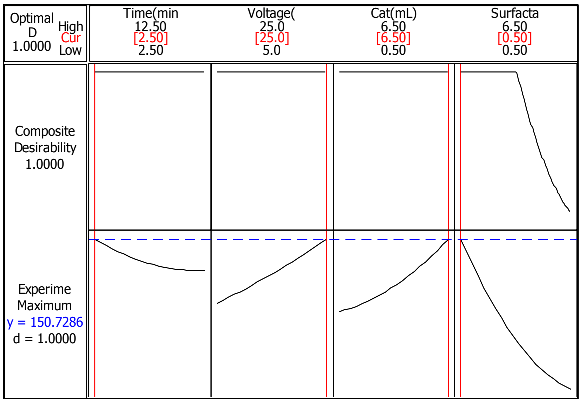


شکل ۳- نمودار دو بعدی تأثیر پارامترها بر میزان پوشش‌دهی

به عنوان مثال در محدوده‌ی غلظت سورفکتانت ۱ میلی لیتر و بازه زمانی ۲/۵ تا ۵ دقیقه (نمودار سوم این سری) با میزان ثابت کاتالیست و ولتاژ بیشترین میزان لایه نشانی را داریم. در رابطه با زمان این امر به این دلیل است که در فرآیند لایه نشانی الکتروفورتیک بعد گذر از مدت‌زمان بهینه میزان لایه‌نشانی معمولاً کاهش می‌یابد[6].

لازم به ذکر است که کسر حجمی جامد در سوسپانسیون نقش مهمی در پوشش دهی الکتروشیمیایی ایفا می‌کند، مخصوصا برای EPD چند جزئی. در برخی موارد، اگرچه هر گونه‌ی ذره‌ای دارای علامت یکسانی از بار سطحی است، آنها با سرعت‌های مختلفی رسوب می‌کنند که این سرعت به کسر حجمی جامدهای موجود در سوسپانسیون وابسته است. اگر کسر حجمی جامدها بالا باشد، پودرها با نرخ برابر رسوب می‌کنند. به هر حال اگر کسر حجمی جامدها پایین باشد، ذرات می‌توانند با سرعت‌هایی رسوب کنند که این سرعت‌ها با موبیلیته‌ی الکتروفورتیک تک تک آنها در ارتباط است[6].

شکل ۴ نمودار شرایط بهینه برای هر یک از پارامترها را نشان می دهد. برای رسیدن به بهترین شرایط و بالاترین میزان پوشش‌دهی نمودار زیر با استفاده از رویه پاسخ سطح طراحی و مدل‌سازی شد.



شکل ۵- نمودار مقادیر بهینه هر یک از پارامترهای مورد آزمایش

هدف اصلی از طراحی آزمایش به دست آوردن شرایط بهینه‌ی آزمایش جهت رسیدن به ماکزیمم میزان پوشش‌دهی بود. شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم‌افزار برای این آزمایش زمان بهینه ۲/۵ دقیقه، ولتاژ ۲۵ ولت، غلظت کاتالیست ۶/۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت سورفکتانت ۰/۵ میلی‌لیتر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی عوامل موثر بر تثبیت الکتروشیمیایی نانوذرات ZnO بر روی بستر آلومینیومی توسط نرم‌افزار مینی تب به روش رویه پاسخ مورد مطالعه قرار گرفته و براساس نتایج

حاصل میزان تثبیت کاتالیست بر روی بستر بر حسب پارامترهای مورد مطالعه مدل شد. تاثیر همزمان پارامتر ها و برهمکنش آنها بر اساس نمودارهای دو بعدی بررسی گردید که نتایج نشان داد. همچنین مطابق با داده های نرم افزار بیشترین میزان پوشش دهی برای زمان ۲/۵ دقیقه، ولتاژ ۲۵ ولت، غلظت کاتالیست ۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت سورفکتانت ۰/۵ میلی‌لیتر حاصل شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این تحقیق از حمایت دانشگاه ارومیه و دانشگاه تبریز نهایت تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

[1] Mohammadi, M. M., Vossoughi, M., Feilizadeh, M., Rashtchian, D., Moradi, S., & Alemzadeh, I. Effects of electrophoretic deposition parameters on the photocatalytic activity of TiO_2 films: optimization by response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, *452*, 1-8.

[2] Kishida, S., Dong-Ying, J. U., Hong, H. E., & Yi, L. I. Coating of γ-Al_2O_3 on the stainless steel substrate by electrophoretic deposition method. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, *21*, 112-115.

[3] Chamoun, R., Demirci, U. B., Cornu, D., Zaatar, Y., Khoury, A., Khoury, R., & Miele, P. Cobalt-supported alumina as catalytic film prepared by electrophoretic deposition for hydrogen release applications. *Applied Surface Science*, 2010, *256*(24), 7684-7691.

[4] Guo, X., Li, X., Li, H., Zhang, D., Lai, C., & Li, W. A comprehensive investigation on the electrophoretic deposition (EPD) of nano-Al/Ni energetic composite coatings for the combustion application. *Surface and Coatings Technology*, 2015, *265*, 83-91.

[5] Hendershot, R. J., Vijay, R., Snively, C. M., & Lauterbach, J. Response surface study of the performance of lean NOx storage catalysts as a function of reaction conditions and catalyst composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, *70*(1-4), 160-171

[6] Chen, F., & Liu, M. Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSM) and LSM–YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, *21*(2), 127-134.

Optimization of Electrochemical Deposition of ZnO Nanoparticles on the Aluminium Substrate by Electrophoretic method

Habib Mehrizadeh[a]*, Masoud Ebratkhahan[b]

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

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

Abstract:

In this research, optimum electrophoretic deposition of zinc oxide nanoparticles on the aluminium substrate was investigated using Minitab software using response surface methodology. First, the plates and solutions were prepared and then the parameters of time, voltage, catalyst concentration and surfactant concentration were investigated. For the four factors mentioned, 31 tests were proposed by the software based on the central composite design (CCD). Based on the results of analysis of variance, the model of the effect of parameters on the amount of catalyst deposition on the surface was determined that the model with a correlation coefficient of 98.92% was in good accordance with the results. The simultaneous effect of parameters on the degree of deposition by two-dimensional diagrams was studied and interpreted. The optimal conditions proposed by the software for these experiments were 2.5 minutes, 25 volts, the catalyst concentration was 6.5 mg/L, and 0.5 mL surfactant concentration. According to the results, it can be concluded that the proposed model has been able to model the experimental results with acceptable accuracy.

Keywords: Electrochemical deposition, Catalyst stabilization, Optimization, RSM, ZnO nanoparticles

*Corresponding author E-mail: h_mehrizade@yahoo.com

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

تغییرات اسانس گیاه دارویی رازیانه تحت تنش خشکی

سید مهدی رضوی[۱*]، الهام قربانیان[۱]، اصغر عبادی[۲]،علیرضا قاسمیان[۱]

۱- ایران، اردبیل ،دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم ، گروه زیست شناسی
۲- ایران ،اردبیل ،دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده کشاورزی مغان

چکیده

گیاه رازیانه گیاه دارویی مهمی است که در ایران به دلیل خواص بسیار مهم طبی مورد کشت قرار می گیرد. با این حال به دلیل نوع اقلیم کشور و حساسیت این گیاه به تنش خشکی این گیاه تغییرات قابل توجهی از جنبه فیزیولوژیکی و فیتوشیمیایی در این شرایط متحمل می شود. در این تحققیق تغییرات اسانس جمعیت تربت جام از گیاه مذکور در شرایط تنش کم آبی مورد بررسی قرار گرفت. بداین منظور بعد از اعمال تنش خشکی ، اسانس بذر با استفاده ار دستگاه کلونجر تقطیر شده و با دستگاه GC-MS مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که در شرایط تنش خشکی بازده اسانس از ۰/۶ درصد حجمی وزنی به ۰/۷ افزایش یافت. از طرف دیگر میزان دو ترکیب آنتول و استراگول که به عنوان ترکیبات شاخص اسانس مذکور مطرح هستند به طور قابل توجهی در شرایط تنش خشکی افزایش یافت.

واژه های کلیدی: *رازیانه، تنش خشکی، اسانس، گیاه دارویی*

مقدمه

امروزه اهمیت و نقش گیاهان دارویی رو به افزایش است و با توجه به اثرات جانبی داروهای شیمیایی، مصرف گیاهان دارویی از گسترش روزافزونی برخوردار شده است. گیاهان دارویی همیشه بهعنوان منبعی غنی و بسیار باارزش و در دسترس تلقی شده و می‌شوند. در این میان، رازیانه (*Foeniculum vulgare* Mill.) از مهمترین و پرمصرفترین گیاهان دارویی خانواده چتریان (*Apiaceae*) است که عمدتاً به منظور استفاده از اسانس حاصل از آن در صنایع مختلف دارویی، غذایی، آرایشی و بهداشتی مورد کشت قرار می‌گیرد. تمام اندام‌های گیاه حاوی اسانس است ولی بیشترین مقدار اسانس در میوه آن است که در حدود ۲ تا ۶ درصد تولید می‌شود. اسانس رازیانه از بیش از سی نوع ترکیب ترپنی یا ترپنوئیدی تشکیل شده است که مهم‌ترین این ترکیب‌ها عبارتاند از آنتول، فنکون، لیمونن و متیل کاویکول [۱].

گیاهان در شرایط زراعی بطور معمول در معرض تنش‌های مختلف قرار می‌گیرند. خشکی شایع ترین تنش غیرزنده است که گیاهان عمدتاً در مناطق خشک و نیمه خشک با آن مواجه

* نویسنده مسئول: razavi64@gmail.com

می‌شوند. افزایش روزافزون روزهای خشک در سال در بسیاری از نقاط جهان، اهمیت این مشکل را بیشتر می کند [۲]. تنش خشکی با تاثیر بر فرایندهای فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی مانند فتوسنتز، تنفس، انتقال مواد مغذی و تعادل هورمون، باعث کاهش میزان رشد گیاه می شود که منجر به کاهش تولید ماده خشک می‌گردد .از طرف دیگر تنش خشکی می تواند هم از جنبه کیفی و هم از جنبه کمی بر اسانس و ترکیبات فرار این گیاه تاثیر گزارد. هر چند این فرایند یک پدیده فیزیولوژیک جهت مقابله با تنش می باشد ولی بر روی قابلیت دارویی گیاه قطعا تاثیر گزار می باشد. در این تحقیق اثرات تنش خشکی بر کمیت و کیفیت اسانس میوه زیره بررسی می گردد.

بخش تجربی

بذر رازیانه واریته تربت جام در محیط مزرعه کشت و در دو گروه کنترل و تیمار خشکی تقسیم شدند. بعد از حدود ۱۲ هفته از کشت در زمان بذر دهی نمونه های بذر برداشت شد. اسانس بذور توسط دستگاه کلونجر به مدت دو ساعت تقطیر شده و بعد از آبگیری با سولفات سدیم به منظور بررسی ترکیبات،به دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنج جرمی (GC-MS)با مدل Thermoquest-Finniganتزریق گردید. ستون مورد استفاده در دستگاه HP-5S به ابعاد ۳۰متر در ۰/۲۵ میلیمتر با قطر اجزای ۰/۲۵ میکرون بوده است. برنامه ریزی حرارتی دستگاه از ۵۰ درجه سانتیگراد تا ۳۲۰ درجه با سرعت ۴ درجه در دقیقه انجام گردیده است. گاز هلیم با شدت جریان ۰/۸ میلی لیتر در دقیقه به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفت. شناسایی ترکیبات اسانس با مقایسه زمان بازداری و شاخص بازداری این ترکیبات با نمونه های استاندارد و نیز با استفاده از بانک اطلاعاتی Wiley 7 موجود در دستگاه انجام شد. جهت ارزیابی کمی این ترکیبات کاپزیک اسید با غلظت مشخص به همراه اسانس و به عنوان استاندارد داخلی به دستگاه GC-MS تزریق شد. میزان ترکیبات با واحد میلی گرم بر گرم وزن خشک بذر محاسبه گردید.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به تقطیر اسانس با دستگاه کلونجر حاکی از استحصال اسانس به رنگ زدد کمرنگ با بازده حجمی وزنی ۰/۶ و ۰/۷ درصد برای نمونه های به ترتیب شاهد و تیمار شده با خشکی بود. آنالیز اسانس با دستگاه GC-MS نشان داد که دو ترکیب آنتول و استراگول به عنوان ترکیبات اصلی و شاخص اسانس بذر ژنوتیپ تربت جام رازیانه بوده است. با این حال میزان کمی این ترکیبات در نمونه اسانس مربوط به گروه تنش از گروه کنترل بیشتر می باشد. میزان آنتول از ۲۶/۰۱ میلی گرم بر گرم وزن خشک در گروه کنترل به ۸۹/۳۸ میلی گرم بر گرم وزن خشک در گروه تنش افزایش یافت. میزان استرگول نیز از ۲/۸۴ میلی گرم بر گرم وزن خشک در گروه شاهد به ۸/۶۹ میلی گرم بر گرم وزن خشک بافزایش یافت (جدول۹). بررسی منابع نشان داد که اسانس بذر و اندام هوایی گیاه رازیانه به طور عمده از آنتول و همچنین استراگول به عنوان ترکیبات شاخص آن تشکیل شده است که با نتایج تحقیق اخیر کاملا همخوانی دارد[۳]. این پژوهش نشان داد که در شرایط کم آبی بازده و میزان ترکیبات شاخص باسانس در رازیانه به شکل معنی دار افزایش نشان می دهد[۴].

نتیجه‌گیری

به عنوان نتیجه گیری کلی می توان گفت تنشهای محیطی از جمله خشکی میتواند باعث تغییر کمی و کیفی اسانس گیاه رازیانه گردد. اگرچه این فرایند سازوکاری برای مقابله با شرایط تنش می باشد ولی می تواند بر روی بهبود و ارتقای خواص دارویی این گیاه موثر باشد.

تقدیر و تشکر

از زحمات جناب آقای کمالی کارشناس آزمایشگاه مرکزی دانشگاه به دلیل انجام آنالیز GC-MS کمال تشکر را دارد.

جدول ۱ – ترکیبات شیمیایی شناسایی شده در ساختار اسانس رازیانه در شرایط تیمار خشکی و شرایط کنترل

Raw	Compound name	Retention time range (Minute)	Retention index	Compound quantity (mg/grDW)	
				Control	Drought
1	Alpha-Pinene	5.27	938	0.1290	0.1193
2	Camphene	5.55	954	0	0
3	Sabinene	6.00	974	0.0466	0.0759
4	Beta-Pinene	6.08	977	0	0
5	Beta-Myrecene	6.31	990	0.0666	0.1302
6	Phellandrene	6.58-6.59	1002	0.0696	0
7	Para- Cymene	6.98	1024	0.0366	0.0759
8	Limonene	7.09-7.10	1028	1.9240	5.6094
9	1,8- cineole	7.13-7.14	1030	0.0599	0.1410
10	Beta-ocimene	7.20-7.21	1036	0.1530	0.5425
11	Gamma-terpinene	7.63-7.64	1060	0.1490	0.2600
12	Alpha-thujone	8.31	1102	0.0199	0
13	L-fenchone	8.33	1119	1.1850	2.5280
14	Neo-allo-ocimene	9.17-9.18	1142	0	0
15	Camphor	9.64	1146	0.0299	0
16	Estragole	11.20-11.22	1200	2.8400	8.6900
17	Cappric acid	11.38-11.61	1210	-----	-----
18	Ortho-anisaldehyde	13.13-13.15	1241	0.0666	0.1302
19	Anethole	14.69-14.74	1284	26.017	89.382
20	Germacrene D	21.08	1485	0.0266	0.1085

منابع

[1].Hornok, L. Cultivation and Processing of Medicinal Plants. Academic Publ. Budapest, **1992**, pp. 338.

[2].Pouryousef, M. Effects of terminal drought stress and harvesting time on seed yield andessential oil content of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.). *Iran J. Med. Arom. Plants*. **2015**, 30: 897-889.

[3].Miguel, M.G.·, Cruz, C., Faleiro, L. Simões, M.T., Figueiredo, A.C., Barroso, J.G., Pedro, L.G.. Foeniculum vulgare essential oils: chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities**.** Nat. Prod. Commun. **2010**, 5:319-28.

[4] Manivannan, P., Jaleel, C.A. Somasundaram, R., Panneerselvam, R. Osmoregu-lation and antioxidant metabolism in drought-stressed *Helianthus annuus* undertriadimefon drenching. *Comp. Rend. Biol*.**.** **2008**. 331: 418-425.

Differences of essential oil of fennel, a medicinal plant, under drought stress

Seyed Mehdi Razavi [a]*, Elham Ghorbanian[b], Asghar Ebadi[b], Alireza Ghasemian[a]

[a] *Department of Biology, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili*

[b], *Moghan Faculty of Agriculture, University of Mohaghegh Ardabili*

Abstract:

Foenicuolum vulgare Mill, fennel, is regarded as a important medicinal plants cultivating in Iran for its valuable medical properties. However, due to the plant susceptible to drought stress and our country climate, considerable physiological and phytochemical changes may be underwent at this condition. In the recent investigation, essential oil variation of Torbetjam population of the plant at water deficient condition was studied. In this regard, after drought treatment the seed essential oils were distillated using a Clevenger type apparatus and were analysed by GC-MS. The results revealed that at drought condition the essential oil yield was increased from 0.6 % to 0.7%. On the other hand, the contents of anethole and estragole, majour compounds of the oil, considerably raised at drought condition.

Keywords: *Foenicuolum vulgare*; fennel; Drought stress; Essential oil, Medicinal plant.

*Corresponding author: razavi694@gmail.com

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران(IACC4)

۱-۳مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

اثر روش سنتز بر کاتالیزورهای پایه کبالت در سنتز فیشر- تروپش

علیرضا رضوانی[1*]، سانیا ساحلی[1]

۱- دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده

در این تحقیق کمپلکس $[Co_{0.613}Ni_{1.387}(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5].2H_2O$ تهیه و ساختار این کمپلکس به وسیله پراش تابش تک پرتویی X مشخص گردید.پیش‌ساز معدنی با استفاده از کمپلکس مربوطه آن و ساپورت سیلیکا حاصل گردید. به منظور تهیه نانوکاتالیست سنتزی، پیش‌ساز معدنی آن کلسینه شد. نانوکاتالیست $Co\text{-}Ni/SiO_2$ از پیش‌ساز $[Co_{0.613}Ni_{1.387}(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5].2H_2O/SiO_2$ حاصل شد. از طرف دیگر نانوکاتالیست تجاری توسط روش تلقیح سنتز شد. 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.

واژه های کلیدی: کاتالیست‌های فلزی مختلط، سنتز فیشر–تروپش، پیش‌ساز معدنی و عملکرد کاتالیزوری.

واژه های کلیدی: نانوکاتالیست، سنتز فیشر–تروپش، پیش‌ساز معدنی و تلقیح.

مقدمه

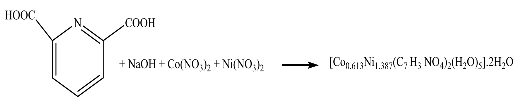
تاریخچه سنتز فیشر- تروپش به حدود ۸۴ سال قبل برمی‌گردد. اولین بار در سال ۱۹۰۲ ساباتیر و همکارانش توانستند با هیدروژناسیون کربن مونوکسید و با استفاده از کاتالیزور نیکل، متان را تهیه نمایند و بدین ترتیب راه برای تهیه سایرهیدروکربن-ها گشوده شد [۱-۳]. فرآیند سنتز هیدروکربن‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار از کربن مونوکسید به کمک کاتالیزورهای اکسید فلزی در سال ۱۹۱۳ به ثبت رسید. در سال ۱۹۲۱ کالورت با استفاده از گاز سنتز متانول را با راندمان حدود ۸۰ درصد تهیه نمود. نخستین پژوهش‌ها بر روی سنتز هیدروکربن‌ها نظیر پارافین‌ها و اولفین‌ها از گاز سنتز در سال ۱۹۲۳ توسط فیشر و تروپش در آلمان صورت گرفت. آنان از کاتالیزورهای نیکل و آهن و کبالت در دمای حدود ۲۰۰-۱۵۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر استفاده نمودند [۴و۵]. در سال ۱۹۳۶ شرکت رار کیم اولین واحد صنعتی با روش سنتز فیشر- تروپش راه‌اندازی کردند. در سال ۱۹۴۴در خلال جنگ جهانی دوم در آلمان تولید محصولات هیدروکربنی بخصوص سوخت خودروها افزایش یافت. در این سال‌ها گاز سنتز در دمای بالا با گازی کردن زغال سنگ با اکسیژن و بخار تولید می‌شد و کاتالیست‌ها به صورت بسترثابت استفاده می‌شدند [۶]. در آلمان این فرآیند در سال ۱۹۵۰ به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفت [۷-۱۱]. در جریان جنگ جهانی دوم این فرآیند به دلیل محدودیت‌های

نویسنده مسئول: Ali@hamoon.usb.ac.ir

دریافت سوخت توسط ژاپن و آلمان به کار گرفته شد و توسعه یافت. از آن هنگام به بعد حجم تحقیقات و فعالیتهای علمی که در زمینه هیدروژناسیون کربن مونوکسید انجام شد، بیش از آنچه بود که در تاریخ علم شیمی تا آن زمان انجام گردیده بود. امروزه عملاً تمام پارافین‌ها و اولفین‌ها در محدوده محصولات پتروشیمی و پالایشی با این فرآیند قابل تولید هستند.

بخش تجربی

مقدار ۱۶۷میلی‌گرم (۱میلی‌مول) پیریدین ۲،۶- دی کربوکسیلیک اسید در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۸۰ میلی‌گرم (۲میلی‌مول) سود به محلول فوق افزوده شد. محلول فوق به مدت نیم ساعت در دمای محیط به هم خورد. پس از آن، مقدار ۱۴۵/۳۵میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) نیکل (II) نیترات شش آبه و ۱۴۵/۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) کبالت (II) نیترات شش آبه در ۳میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به محلول ذکر شده اضافه گردید. محلول واکنش به مدت نیم ساعت در دمای محیط همزده شد. محلول حاصل به مدت ۲ روز رفلاکس شد. بعد از مدت زمان واکنش،به منظور بلورگیری در دمای محیط قرار گرفت. بعد از گذشت چند روز، بلورهای مناسبی برای پراش پرتو ایکس به دست آمد. طرح (۱) سنتز کمپلکس (۱) را نشان می‌دهد.



طرح (۱). سنتز کمپلکس (۱)

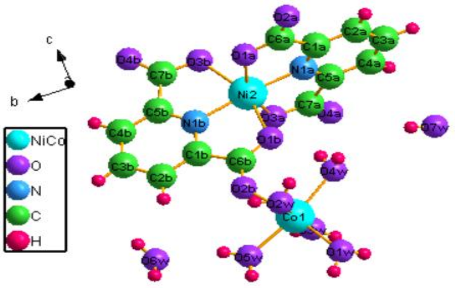
به منظور تهیه $[Co_{0.613}Ni_{1.387}(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5].2H_2O/SiO_2$، ۰/۱گرم سیلیکا به محلول آبی کمپلکس $[Co_{0.613}Ni_{1.387}(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5].2H_2O$ (۵/۳۵)، اضافه شد. این مخلوط دمای ۶۰°C به مدت ۴ ساعت در دستگاه روتاری به هم زده شد.پس از آن مخلوط واکنش صاف شد و رسوب به دست آمده در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک گردید.

جهت تهیه نانوکاتالیست $Co\text{-}Ni/SiO_2$، پیش‌ساز $Co_{0.613}Ni_{1.387}(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5].2H_2O/SiO_2$ به مدت ۵ساعت در دمای ۵۰۰°C در کوره الکتریکی کلسینه شد. نانوکاتالیست به دست آمده توسط روش XRD مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت. برای تهیه کاتالیست تجاری بر پایه سیلیکا، ۰/۱ گرم سیلیکا به محلول آبی شامل ۳/۰۹ گرم نیکل(II) نیترات شش آبه، ۱/۳۵ گرم کبالت(II) نیترات شش آبه افزوده 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 ۶۰۰°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد.

نتایج و بحث

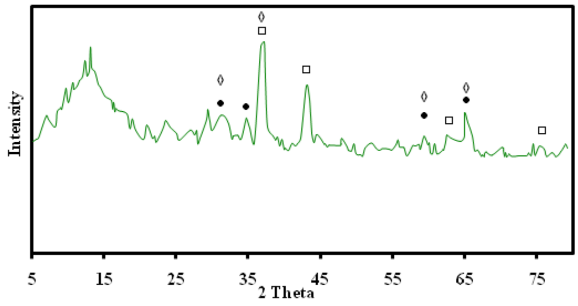
این کمپلکس داری سیستم بلوری مونوکلینیک و گروه فضایی $P2_1/c$ است. شکل ۳-۲ ساختار بلوری این ترکیب را نشان می‌دهد. هر مرکز فلزی شش کوئوردینه است، یکی از مراکز فلزی به پنج لیگاند آب و یک اتم اکسیژن پل از گروه کربوکسیلات داپیکولینات متصل به مرکز فلزی دیگر کوئوردینه شده است که دارای ساختار هشت وجهی واپیچیده می‌باشد. مرکز فلزی دیگر دو لیگاند دی پروتونه dipic که هر کدام به صورت سه دندانه عمل می‌کنند، شش موقعیت اطرف فلز را اشغال کرده و ساختار هشت وجهی انحراف یافته را ایجاد

کرده‌اند. شکل ۱ ساختار سه بعدی کمپلکس (۱) را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختار بلوری کمپلکس
(۱)$[Co_{0.613}Ni_{1.387}(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5].2H_2O$

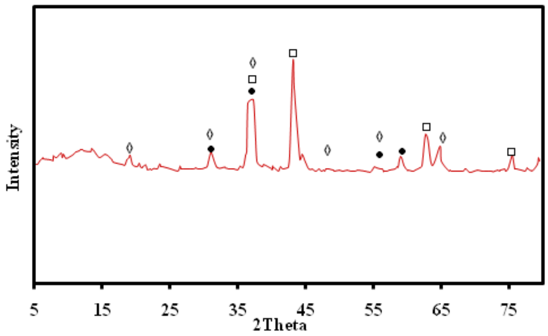
شناسایی نانوکاتالیست تهیه شده بوسیله تجزیه حرارتی پیش‌ساز معدنی، با استفاده از تکنیک XRD صورت گرفت. دیفراکتوگرام کاتالیست‌کبالت بر پایه سیلیکا در شکل (۲) مشاهده می‌شود. . الگوی XRD نانوکاتالیست‌های Co-Ni /SiO_2 و Co-Ni/Al_2O_3 کلسینه شده شامل پیک‌های پراش در ۶۴/۹° و 2Θ = ۳۱/۱، ۳۶/۷، ۵۹/۱ می‌باشد، که می‌توان به فاز Co_2O_4Ni (۰۱-۰۷۳-۱۷۰۲) نسبت داد. پیک‌های مشخصه NiO (۰۱-۰۷۵-۰۲۶۹) در ۷۵/۴° و 2Θ = ۳۷/۲، ۴۳/۲، ۶۲/۸ ظاهر شده است. همچنین، پیک‌های مشاهده شده در ۶۵/۲° و 2Θ = ۳۱/۲، ۳۶/۸، ۵۹/۳ مربوط به فاز Co_3O_4 (۰۱-۰۷۳-۱۷۰۱) می‌باشد.



شکل ۲- الگو XRDکاتالیست های تهیه شده از تجزیه حرارتی پیش ساز معدنی. (□: NiO , ● :$NiCo_2O_4$, ◊:

(Co_3O_4

در الگوی XRD نانوکاتالیست تجاری (شکل ۳)، پیک‌های مشخصه فاز Co_2O_4Ni (۰۰-۰۰۲-۱۰۷۴) در ۵۸/۹° و 2Θ = ۳۱، ۳۶/۶، ۴۴/۵، ۵۵/۱ واقع شده است. پیک‌های مشخصه NiO (۰۱-۰۷۳-۱۵۲۳) در ۷۵/۳° و 2Θ = ۳۷/۲، ۴۳/۲، ۶۲/۸ ظاهر شده است. پیک‌های ظاهر شده در ۶۴/۵° و 2Θ = ۳۱/۳، ۳۶/۵، ۴۴/۵، ۵۵/۱، ۵۹ مربوط به فاز $CoCo_2O_4$ (۰۱-۰۸۰-۱۵۴۳) می‌باشند.

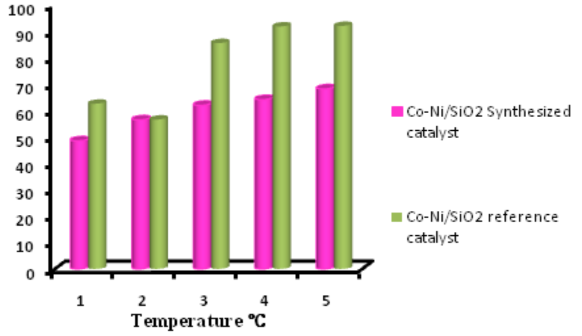


شکل ۳- الگو **XRD** کاتالیست تجاری **Co-Ni/SiO_2**

(◊: $CoCo_2O_4$,● :$NiCo_2O_4$, □ : NiO)

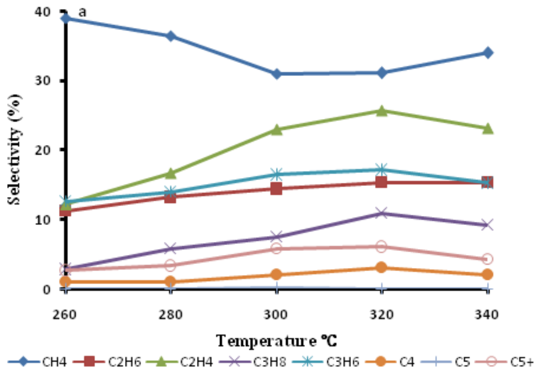
هیدروژناسیون کربن مونواکسید بر سطح نانوکاتالیست Co-Ni/SiO_2، در فشار ۵ بار، محدوده‌ی دمایی ۴۰۰-۲۸۰ °C و نسبت H_2/CO =۲:۱ از گاز خوراک انجام شد.

همان طور که در شکل۴ مشاهده می‌شود درصد تبدیل CO نانوکاتالیست تهیه شده از پیش‌ساز معدنی و نانوکاتالیست تجاری با افزایش دما از ۲۸۰ تا ۴۰۰ 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.

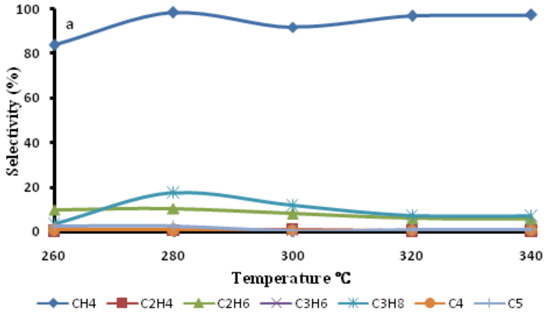


شکل٤-اثر دمای واکنش بر میزان درصد تبدیل CO در کاتالیست های سنتزی و تجاری.

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 ۳۲۰°C میزان گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌ها بیشترین مقدار و میزان گزینش‌پذیری به متان کم می‌باشد. لذا این دما به عنوان دمای بهینه واکنش انتخاب گردید. با ادامه افزایش دما (بالاتر از °C ۳۲۰) 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 ۵- 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. Overett, M. J., Hill, R. O., Moss, J. R., Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer–Tropsch synthesis, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 206, pp. 581-605, 2000.

2. Kiviaho, J., Fischer-Tropsch synthesis catalysed by cobalt-rhodium and cobalt-ruthenium carbonyl clusters on silica. *Technical Research Centre of Finland*, 1996.

3. Cornils, B., Herrmann, W. A., Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds. *Weinheim etc: VCH*, Vol. 2, 1996.

۴- مهروي ، بيتا ، " فرايند تبديل گ از به مايع و سنتز فيشر تروپش " انتشارات شركت ملي صنايع پتروشيمي، تهران، چاپ اول آبان ماه.

5. P. Samuel, GTL Technology – challenges and and Opportunities in Catalysis, *Samuel Bulletin of the Catalysis society of India* 2 (2003) 8299.

6. Vis, wanathan, C. N. Recent development in Catalysis, Editions Technip, 1992.

7. H. H. Storch, N. Golumbic and R. B. Anderson, the Fischer- Tropsch and related Synthesis, *Wiley: New York*, 1951.

8. Anderson, R. B.,The thermodynamics of the hydrogenation of carbon monoxide and related reactions, In Catalysis; *Emmett, P. H., Ed. Reinhold: New York*, Vol. IV, Chapter I, PP 1-28, 1956.

9. Hofer, L. J. E., Crystalline Phases and their relation to Fischer- Tropsch Catalysts. *In Catalysis; P. H. Emmett, Ed. Reinhold*: New York, Vol. IV, pp 373-441, 1956.

10. Anderson, R. B., the Fischer- Tropsch synthesis, Academic: Orlando, FL, pp 301, 1984.

11. Storch, H. H. The Fischer-Tropsch and Related Processes for Synthesis of Hydrocarbons by Hydrogenation of Carbon Monoxide, Adv. Catal, volume 1, pp115-156,1948.

Effect of synthesis route on cobalt based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis

Alireza Rezvani[a]*,Sania Saheli[a]

[a] *Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, P. O. Box 98135-674, Zahedan, Iran*

Abstract*:*

A novel coordination polymer $[Co_{0.613}Ni_{1.387}(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5].2H_2O$ (**1**). The complex (**1**) was characterized by single crystal X-ray diffraction. Silica -supported Co-Ni catalyst was prepared through thermal decomposition of respective inorganic precursor and also by the impregnation method as reference catalyst. The catalytic activity of these catalysts was evaluated for Fischer–Tropsch synthesis (FTS) at a fixed bed reactor. The catalytic performance of the synthesized catalysts was superior to the catalysts produced by the impregnation procedure. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis; Mixed metal catalyst; Inorganic precursor; Catalytic performance.

*Corresponding author: Ali@hamoon.usb.ac.ir

سنتز نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/CoFe_2O_4/ZnS$ از طریق رویکرد هم‌رسوبی و رفلاکس به عنوان جاذب امواج الکترومغناطیس

علیرضا عبدی قرجه قیه[1]، فاطمه داور[1*]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

در این مقاله طراحی و ساخت جاذب موج الکترومغناطیس بوسیله بارگذاری نانوساختارهای ورقه‌ای اسپینل فریت کبالت و نانومیله‌های روی سولفید ، که به صورت کره‌های یکنواخت مجتمع شده‌اند، بر روی نانوورقه‌های کربن نیترید گرافیتی گزارش می‌شود. کاهش اندازه به محدوده نانومتری باعث دستیابی به یک جاذب موج الکترومغناطیس با عملکرد بالا خواهد شد. ساخت نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4 / CoFe_2O_4 / ZnS$ در این پژوهش،از طریق یک فرایند تسهیل شده درجا،طی دو مرحله ; هم‌رسوبی همراه با رویکرد رفلاکس،با موفقیت صورت گرفت. نتایج سنتز نانوکامپوزیت از طریق رویکرد ذکرشده در بالا با فرایند هم‌رسوبی ساده نانوساختارها و همچنین اثرات مدت زمان رفلاکس و نسبت پیش ماده‌های روی سولفید بر روی حدود دی الکتریک و کوانتومی این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت تهیه شده بوسیله آنالیزهای طیف سنجی مأدون قرمز(FT-IR)،میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی(FESEM)،طیف سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس(EDS)و پراش اشعه ایکس(XRD)شناسایی شده‌اند. نانومیله‌های روی سولفید با اندازه ۳۰-۲۰ نانومتر با شکاف انرژی مطلوب و نانوصفحات اسپینل فریت کبالت با ویژگی‌های مغناطیسی بالا از طریق آنالیزهای صورت گرفته مشخص شد. در نتیجه نانوکامپوزیت سنتزشده می‌تواند نویدبخش کاهش آلودگی‌های ناشی از امواج الکترومغناطیس زیان‌آور و همچنین کاربردهای نظامی باشد.

واژه های کلیدی: *جاذب الکترومغناطیس، نانوکامپوزیت، کربن نیترید گرافیتی، اسپینل فریت کبالت، روی سولفید ، هم‌رسوبی*

مقدمه

اگرچه امروزه استفاده از دستگاه‌های الکترونیکی و بی‌سیم رشد سریعی داشته است، ولی مشکل تداخل امواج الکترومغناطیس و آلودگی محیط زیست نقش منفی در دستگاه‌های الکترومغناطیس محسوب می‌شود[1]. در حال حاظر، تابش امواج الکترومغناطیس بعد از آلودگی هوا ، آب و صوتی به چهارمین منشأ آلودگی محیط زیست تبدیل شده است. این امواج بر روی عملکرد سیستم‌ها و دستگاه‌ها و نیز موجودات زنده زیان‌آور و مضر است[2]. به منظور حذف این آلودگی، جاذب‌های الکترومغناطیس در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. هم‌اکنون جاذب‌هایی ایده‌آل و مورد نیاز هستند که ، وزن کم، ضخامت نازک، پهنای باند جذب گسترده و ویژگی‌های جذب قوی داشته باشند[3]. ما در این پژوهش یک جاذب الکترومغناطیس جدیدی را که از نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ به عنوان بستر، نانومیله‌های ZnS و نانوذرات $CoFe_2O_4$ بارگذاری شده روی نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ را گزارش می کنیم.

* نویسنده مسئول : alirezachem72@gmail.com

کربن نیترید گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$) به عنوان یک پلیمر نیمه‌رسانا، دارای خصوصیات چشمگیر زیادی مثل: ویژگی‌های الکتریکی، نوری و ساختاری منحصربه‌فردی است که مواد بر پایه آن به عنوان طبقه‌بندی جدیدی از نانومواد برای کاربردهای الکتریکی، کاتالیستی و انرژی شناخته می‌شوند[۴].

همان طور که می‌دانیم با کاهش اندازه مواد به مقیاس نانومتری، نانومواد خصوصیات متفاوت چشمگیری نسبت به حالت توده از خود نشان می‌دهند. از این رو نانو میله‌های ZnS با کاهش اندازه ، شکاف انرژی در حدود 3.72 eV برای فاز بلاند روی و3.77 eV برای فاز ورتزیت پیدا می‌کنند[۵]. به دلیل همین ویژگی الکتریکی منحصربه‌فرد، از آن برای تهیه جاذب الکترومغناطیس استفاده شد.

نانوذرات $CoFe_2O_4$ نیز با کاهش اندازه به مقیاس نانومتری، ویژگی مغناطیسی منحصربه‌فردی را از خود نشان می‌دهند[۶].

در این گزارش از یک رویکرد ساده، طی دو مرحله هم‌رسوبی و رفلاکس برای سنتز نانوکامپوزیت استفاده شد.

بخش تجربی

۱. سنتز نانوذرات $CoFe_2O_4$

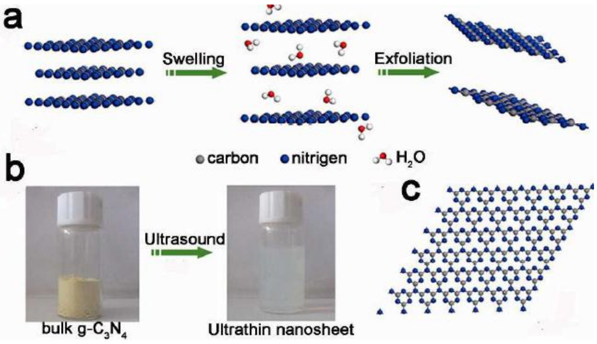
نانوذرات $CoFe_2O_4$ مطابق با روش گزارش‌شده قبلی سنتز شد. طبق این روش مقادیر مشخصی از آهن نیترات نه‌آبه ($Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$) و کبالت نیترات شش‌آبه($Co(NO_3)_2 . 6H_2O$) در اتیلن گلیکول به نسبت ۲:۱ حل شد. سپس با استفاده از روش سل-ژل نانوذرات بدست آمدند و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد آنیل شد. نانوذرات بدست آمده خاصیت مغناطیسی بالایی از خود نشان دادند[۷].

۲. سنتز نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$

نانوصفحات کربن نیترید گرافیتی طبق مقاله قبلی تهیه شد. مقدار مشخصی از اوره در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس طبق برنامه زمانی مشخص تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ۴ ساعت حرارت داده شد و محصول بدست آمده با نیتریک اسید و آب دوبار تقطیر شست و شو داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد[۸].

۳.سنتز نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/CoFe_2O_4/ZnS$

روی نیترات شش آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) و تیواستامید (C_2H_5 NS) در آب دوبار تقطیر حل شدند. نانوصفحات $g\text{-}C_3N_4$ و نانوذرات $CoFe_2O_4$ به طور جداگانه اولتراسونیک شدند. سپس محلول ها به یک بالن انتقال داده شدند و به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد طی هم‌زدن ، تحت فرآیند رفلاکس قرار گرفت. نانوکامپوزیت بدست آمده برای آنالیزهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱ – نمایش شماتیک فرایند ورقه ورقه شدن $g\text{-}C_3N_4$ [۹]

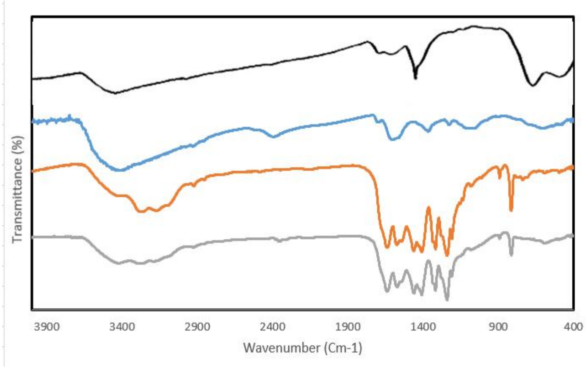
۴. ابزارهای مشخصه‌یابی

طیف‌های مأدون قرمز (FT-IR) با قرص تهیه شده از KBr با استفاده از دستگاه طیف نگار مدل 680-PLUS از شرکت JASCO در محدوده‌ی $4000 - 400\ Cm^{-1}$ ثبت شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و طیف سنجی تفرق انرژی اشعه ایکس (EDS) بوسیله دستگاه مدل TESCAN از شرکت CZECH صورت گرفت. به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده آزمون پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X-Pert-MPD ساخت شرکت Philips انجام شد. این آزمون با استفاده از پرتو تک فام Cu k_α با طول موج 1.6405آنگستروم در ولتاژ 40 kV و جریان 30 mA انجام گرفت.

نتایج و بحث

۱. طیف‌های FT-IR

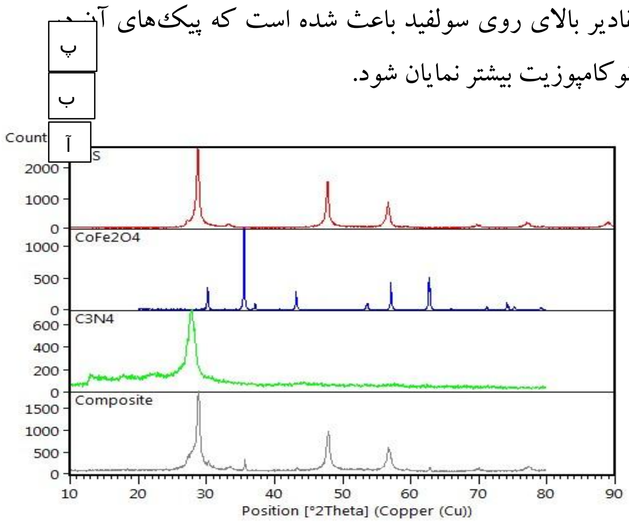
شکل۲ (آ) طیف FT-IR مربوط به کربن نیترید گرافیتی را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود پیک‌های موجود در ناحیهCm^{-1} ۳۱۶۴ و ۳۲۶۵ به ترتیب به ارتعاش کششی NH و NH_2 مربوط می‌شود. پیک‌های موجود از ناحیه Cm^{-1} ۱۲۱۳ تا ۱۶۳۶ نیز مربوط به ارتعاشات کششی کربن- نیتروژن آروماتیکی می‌باشد، همچنین پیک تیز در Cm^{-1} ۸۰۸ به ارتعاش خمشی خارج از صفحه حلقه تری‌آزین مربوط می‌شود[۱۰]. شکل ۲ (ب) نیز طیف FT-IR روی سولفید را نشان می‌دهد که دو طیف مربوط به نواحی Cm^{-1} ۱۶۱۶ و ۳۴۲۵ بدلیل وجود گروه‌های OH سطحی می‌باشد. پیک‌های موجود در ۵۸۰ و ۱۰۷۰ تشکیل روی سولفید را تایید می‌کند[۱۱]. شکل ۲ (پ) مربوط به ارتعاشات اسپینل فریت کبالت می‌باشد، پیک مشاهده شده در ناحیه Cm^{-1} ۳۵۰۰-۳۴۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل جذب شده بر روی سطح نانوذرات می‌باشد. پیک‌های موجود در Cm^{-1} ۴۱۰ و ۵۹۰ به ارتعاش کششی پیوندهای Fe-O و Co-O مربوط است[۱۲].

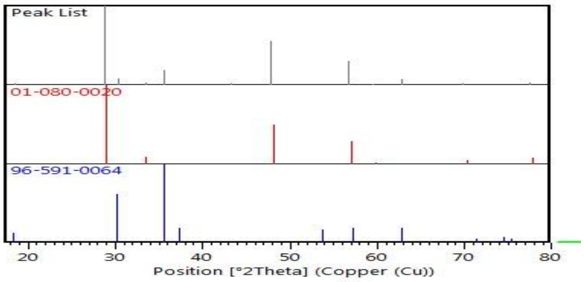


شکل ۲- طیف FT-IR نانوساختارها و نانوکامپوزیت

۲. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

این الگو در 2θ از ۱۰ تا۸۰ درجه ثبت شده است. در شکل زیر الگوهای پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت به همراه نانوساختارها مشاهده می‌شود. کربن نیترید گرافیتی خالص دارای دو طیف پراش می‌باشد که پیک‌های واقع در 2θ برابر 27.8 و 13 ، به ترتیب مربوط به انعکاس صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۰) می‌باشد[۸].انعکاس (۰۰۲) مربوط به انباشتگی بین صفحه-ای سیستم‌های آروماتیک و انعکاس (۱۰۰) تکرار شبکه‌های تری‌آزین متوالی درون صفحه‌ای است. پیک های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس روی سولفید در 2θ برابر با 28.75 ، 33.29 ، 47.77 ، 56.68 ، 69.78 ، 77.15 به ترتیب به انعکاس صفحه‌های (۱۱۱) ، (۲۰۰) ، (۲۲۰) ، (۳۱۱) ، (۴۰۰) ، (۳۳۱) مربوط است [۸]. این الگو نشان می‌دهد که روی سولفید در فاز اسفالریت ایجاد شده است. پیک‌های مشاهده شده در الگوی پراش پرتو ایکس اسپینل فریت کبالت نیز در 2θ برابر با 30.17 ، 35.53 ، 37.15 ، 43.16 ، 53.55 ، 57.05 ، 62.64 ، 65.97 به‌ترتیب به انعکاس صفحات (۱۱۱) ، (۲۲۰) ، (۳۱۱) ، (۲۲۲) ، (۴۰۰) ، (۴۲۲) ، (۵۱۱) ، (۴۴۰) مربوط می-باشند[۱۳]،که تشکیل ساختار مکعبی اسپینل را تایید می‌کند. با بررسی الگوی پراش پرتو ایکس C_3N_4 ZnS, $CoFe_2O_4$مشاهده می‌شود که نمونه‌های سنتز شده کاملا تک فاز هستند. شدت الگوی پراش اشعه ایکس $CoFe_2O_4$ در نانوکامپوزیت کاهش یافته که این می‌تواند بدلیل پوشیده شدن الگوی پراش $CoFe_2O_4$ توسط g-C_3N_4 و ZnS باشد و نیز مقادیر بالای روی سولفید باعث شده است که پیک‌های آن در نانوکامپوزیت بیشتر نمایان شود.

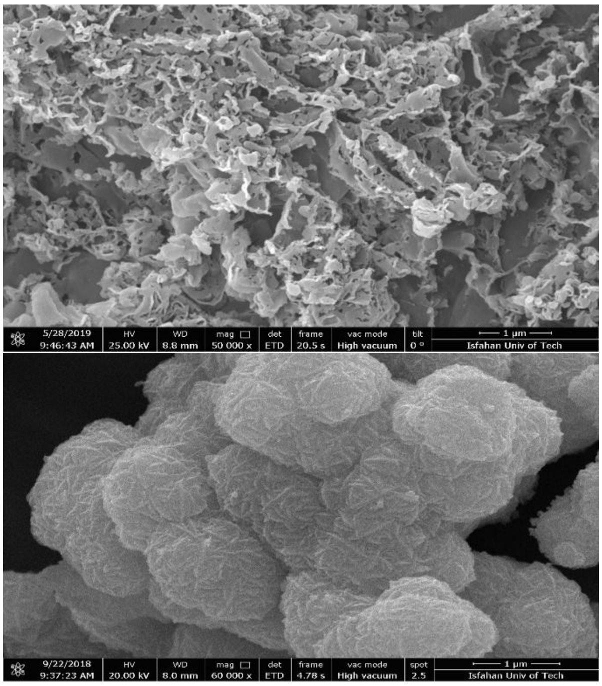




شکل ۳- الگوی XRD نانوساختارها و نانوکامپوزیت

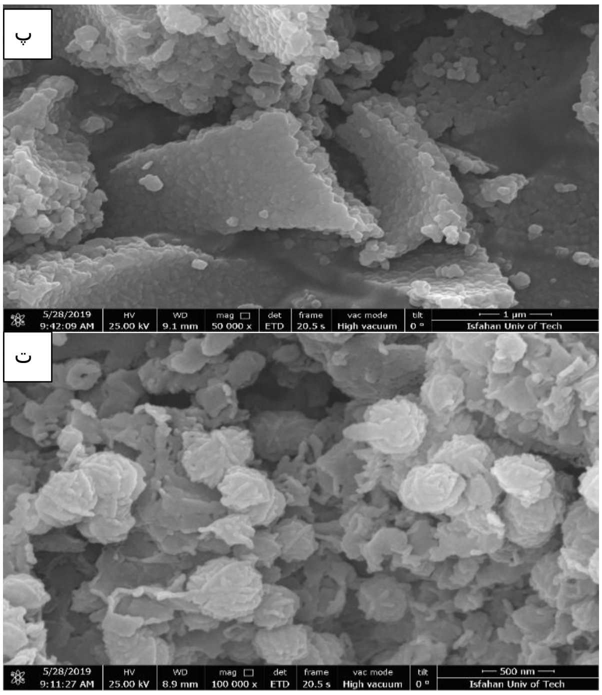
۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای تعیین مورفولوژی و اندازه نانوذرات تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل‌های ۴ مربوط به تصاویر نانو ساختارها به همراه نانوکامپوزیت سنتز شده می-باشد.



پ

ت



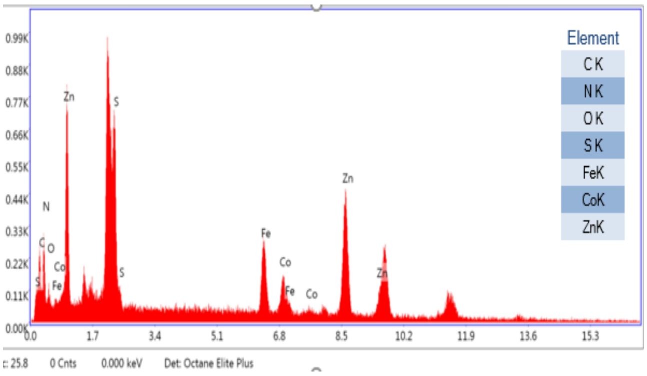
آ

شکل ٤- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (آ)C_3N_4،(ب)ZnS،(پ)$CoFe_2O_4$ و(ت)نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/CoFe_2O_4/ZnS$

۴. بررسی آنالیز عنصری

آنالیز EDS حضور عناصر Co , Fe , O , Zn , S , C , N در نانوکامپوزیت را تأیید می‌کند.

ب



شکل ۵ – آنالیز عنصری نانوکامپوزیت سنتزشده

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/CoFe_2O_4/ZnS$ از طریق فرایند هم‌رسوبی و رفلاکس سنتز شد. بوسیله آنالیزهای انجام شده مشخص شد که نانوساختارهای سنتزشده به خوبی برای تشکیل نانوکامپوزیت درکنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. نانومیله‌های روی سولفید با شکاف انرژی مناسب، نانوذرات اسپینل فریت کبالت با خاصیت مغناطیسی منحصربه‌فرد و کربن نیترید گرافیتی با هدایت الکتریکی مناسب و وزن کم و درنتیجه تشکیل یک جاذب موج الکترومغناطیس نشان می‌دهد که این نانوکامپوزیت می‌تواند نویدبخش کاهش آلودگی ناشی از امواج الکترومغناطیس و نیز کاربردهای متنوع در زمینه دفاعی و نظامی باشد.

منابع

[1] Lv, H., Guo, Y., Zhao, Y., Zhang, H., Zhang, B., Ji, G., and Xu, Z.J., "Achieving tunable electromagnetic absorber via graphene/carbon sphere composites",. *Carbon*, Vol. 110, pp. 130–137, 2016.

[2] Tirkey, M.M., and Gupta, N., "The quest for perfect electromagnetic absorber: a review",. *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, Vol. 11, pp. 151–167, 2019.

[3] Zhang, N., Huang, Y., Zong, M., Ding, X., Li, S., and Wang, M., "Synthesis of ZnS quantum dots and CoFe2O4 nanoparticles co-loaded with graphene nanosheets as an efficient broad band EM wave absorber",. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 308, pp. 214–221, 2017.

[4] Wen, J., Xie, J., Chen, X., and Li, X., "A review on g-C 3 N 4 -based photocatalysts",. *Applied Surface Science*, Vol. 391, pp. 72–123, 2017.

[5] Fang, X., Zhai, T., Gautam, U.K., Li, L., Wu, L., Bando, Y., and Golberg, D., "ZnS nanostructures: From synthesis to applications",. *Progress in Materials Science*, Vol. 56, pp. 175–287, 2011.

[6] Rondinone, A.J., Samia, A.C.S., and Zhang, Z.J., "Superparamagnetic relaxation and magnetic anisotropy energy distribution in CoFe2O4 spinel ferrite nanocrystallites",. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, pp. 6876–6880, 1999.

[7] George, M., Nair, S.S., Malini, K.A., Joy, P.A., and Anantharaman, M.R., "Finite size effects on the electrical properties of sol-gel synthesized CoFe2O4 powders: Deviation from Maxwell-Wagner theory and evidence of surface polarization effects",. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 40, pp. 1593–1602, 2007.

[8] Shao, L., Jiang, D., Xiao, P., Zhu, L., Meng, S., and Chen, M., "Enhancement of g-C 3 N 4 nanosheets photocatalysis by synergistic interaction of ZnS microsphere and RGO inducing multistep charge transfer",. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 198, pp. 200–210, 2016.

[9] Dong, X., and Cheng, F., "Recent development in exfoliated two-dimensional g-C3N4 nanosheets for photocatalytic applications",. *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, pp. 23642–23652, 2015.

[10] Hu, R., Wang, X., Dai, S., Shao, D., Hayat, T., and Alsaedi, A., "Application of graphitic carbon nitride for the removal of Pb (II) and aniline from aqueous solutions",. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 260, pp. 469–477, 2015.

[11] Sabaghi, V., Davar, F., and Fereshteh, Z., "ZnS nanoparticles prepared via simple reflux and hydrothermal method: Optical and photocatalytic properties",. *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 7545–7556, 2018.

[12] Sathiya, S., Parasuraman, K., Anbarasu, M., and Balamurugan, K., "FT-IR, XRD, and SEM Study of CoFe2O4 Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method",. *Nano Vision*, Vol. 5, pp. 133–138, 2015.

[13] Chen, L., Ding, D., Liu, C., Cai, H., Qu, Y., Yang, S., Gao, Y., and Cai, T., "Degradation of norfloxacin by CoFe2O4-GO composite coupled with peroxymonosulfate: a comparative study and mechanistic consideration",. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 334, pp. 273–284, 2018.

Synthesis of g-C3N4 / CoFe2O4 / ZnS nanocomposite via co-precipitation and reflux as an electromagnetic wave absorber

Alireza Abdi [a], Fatemeh Davar [a,*]
[a] *Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran*

Abstract*:*

In this article, is reported the design and synthesis of electromagnetic wave absorber by the loading nanoparticles of spinel cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) and zinc sulfide (ZnS), which are integrated into uniform spheres, on graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) nanosheets. Reducing the size to the nanoscale range will result in a high performance electromagnetic wave absorber. The synthesis of g-C_3N_4 / $CoFe_2O_4$ / ZnS nanocomposite in this study was successfully carried out through a facilitated process in situ, in two stages co-precipitation and reflux methods. The results were studied of synthesized nanocomposite through the above mentioned approach as well as the effects of the reflux time and the ratio of zinc sulfide precursors on the dielectric and quantum confinement of these nanoparticles. As-prepared nanocomposite were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis. ZnS Nanorods with 20-30 nm size and desirable band gap as well as $CoFe_2O_4$ nanoparticles with high magnetic properties were determined through analyzes. As a result, the synthesized nanocomposite can be promising to reduce pollutions arising from harmful electromagnetic waves as well as military applications.

Keywords: Electromagnetic wave absorber; Nanocomposite; Graphitic carbon nitride; Spinel cobalt ferrite; Zinc sulfide; Co-precipitation

*Corresponding author: alirezachem72@gmail.com

تولید زیستی نانوذرات سوپر پارامغناطیس توسط باکتری‌های تجزیه کننده اوره

مجید دانشور[*۱]، سید محمد رئوف حسینی[۲]، آزاده دانشور[۳]

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، گروه متالورژی استخراجی.
۲- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی معدن، گروه فراوری مواد معدنی.
۳- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک.

چکیده

کاربرد نانوذرات مغناطیسی در صنایع مختلف مانند سیالات مغناطیسی، ذخیره‌ی اطلاعات، سنسورها و همچنین مصارف پزشکی مانند حمل دارو، رهاسازی دارو، شناسایی تومورهای سرطانی، تصویر برداری مغناطیسی (MRI) و... باعث شده تا مطالعات وسیعی بر روی تولید و کنترل ابعاد، ساختار و خواص ویژه‌ی این نوع مواد صورت گیرد. اما تجمع ذرات، توزیع ابعادی وسیع و عدم پایداری شیمیایی نانوذرات مغناطیسی تولیدی به روش های شیمیایی متداول باعث شده تا مطالعات به سمت تولید زیستی این دسته از نانوذرات سوق پیدا کند در این مقاله با استفاده از روش همرسوبی شیمیایی و متابولیسم باکتری‌های تجزیه کننده اوره، فرآیندی با بازدهی بالا نسبت به روش‌های زیستی متداول جهت تولید نانوذرات مغناطیسی معرفی می‌شود. در این فرآیند از محلول آهن حاوی یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} و باکتری‌های Bacillus subtilis، Bacillus pasteurii و Bacillus licheniformis استفاده شده است. آنالیزهای DLS، VSM و TEM جهت اثبات محدوده‌ی ابعاد و مغناطیس پذیری نانوذرات تولیدی، به کارگیری شده‌اند. نتایج نشان داد که سرعت تولید نانوذرات مغناطیسی در این پژوهش در مقایسه با روشهای زیستی متداول بیشتر بوده و کارایی بالاتری را نشان می‌دهند. نتایج حاصل از آنالیز DLS نشان داد که نانوذرات تولید شده توسط باکتری Bacillus subtilis اندازه کوچکتری در مقایسه با نانوذرات تولیدی توسط روش شیمیایی دارند. آزمایشات VSM نشان داد که مغناطیس پذیری نانوذرات تولیدی توسط باکتری Bacillus licheniformis بیشتر از نمونه تولید شده به روش شیمیایی است. نتایج تصویربرداری TEM وجود ساختارهای کریستالی سیدریت نانوذرات تولیدی توسط باکتری‌های Bacillus pasteurii و Bacillus subtilis را نشان داد. این پژوهش پتانسیل صنعتی شدن سنتز نانوذرات مغناطیسی به روش ارائه شده را نشان می‌دهد. چرا که این روش از نقطه نظر اقتصادی در مقایسه با روشهای شیمیایی صرفه بیشتری دارند. همچنین این روش توانایی تولید نانوذرات با ابعاد و میزان مغناطیس پذیری متناسب با نوع کاربرد در صنعت مورد نظر را نیز در اختیار قرار می‌دهد.

واژه های کلیدی: *نانوذرات مغناطیسی، Bacillus subtilis، Bacillus pasteurii، Bacillus licheniformis، DLS، VSM*

* نویسنده مسئول : majid.daneshvar.iut@gmail.com

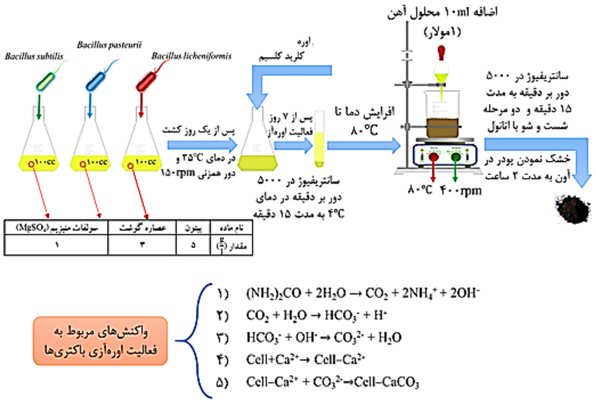
مقدمه

نانوذرات مغناطیسی، به‌ویژه مگنتیت ، هم از لحاظ علمی و هم از لحاظ تکنولوژیکی از اهمیت اساسی برخوردار هستند. کاربرد وسیع این دسته از نانوذرات در صنایع مختلف الکترونیکی، رنگ سازی، تصفیه آب و پساب، ساخت حافظه‌های ذخیره‌سازی اطلاعات، کاتالیست‌ها و مخصوصا در علم پزشکی محرکی قوی برای تحقیق بر روی سنتز و آشنایی با خواص آن‌ها می‌باشد. دو روش مهم ساخت نانوذرات مغناطیسی، روش مایسل معکوس و روش همرسوبی است. در روش مایسل معکوس نانوذرات درون حوضچه‌هایی با ابعاد چند نانومتر رسوب‌دهی می‌شوند و بنابراین می‌توان کنترل خوبی روی ابعاد نانوذرات داشت و توزیع اندازه ذرات نیزآسان‌تر است. اما معایب آن پرهزینه و وقتگیر بودن آن است. همچنین ذرات سنتز شده از نظر مغناطش اشباع ضعیف هستند. روش همرسوبی یکی از قدیمی‌ترین روش‌های ساخت نانوذرات است. مزیت این روش ارزان و سریع بودن آن است و همچنین می‌توان در حجم کم واکنش مقدار زیادی نانوذره تولید نمود. در این روش یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} در حضور OH^- رسوب داده می‌شوند. برای بدست آوردن محصولی خالص می‌بایست نسبت یون های Fe^{2+} به Fe^{3+} بهینه شود. مهمترین عاملی که نسبت ایده آل ذکر شده را بهم می‌زند وجود اکسیژن است که Fe^{2+} را اکسید کرده و به Fe^{3+} تبدیل می‌کند و ناخالصی‌هایی مثل مگهمایت (α-Fe_2O_3) و گوتیت (FeOOH) به وجود می‌آورد. مگهمایت از نظر خواص مغناطیسی به مگنتیت نزدیک است و بنابراین خواص مغناطیسی محصول را زیاد تغییر نمی‌دهد اما گوتیت یک ماده غیر مغناطیسی است و باعث تضعیف خواص مغناطیسی محصول نهایی می‌شود، بنابراین برای بدست آوردن محصولی نسبتا خالص، باید در تمام مراحل سنتز عامل اکسیژن را حذف کرد، که این امر یکی از ضعف‌های این روش به شمار می‌رود. نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده در زمینه پزشکی، به علت حساسیت موضوع، باید به روش‌های بیولوژیکی تولید شده تا حداقل میزان سمیت را برای انسان داشته باشد، چرا که نانوذرات تولیدی به روش بیولوژیکی دارای پوششی سازگار با سلول‌های زنده بوده و از تخریب ناخواسته‌ی سلول‌ها توسط ذرات جلوگیری می‌کند. عدم وجود روشی سریع و اقتصادی جهت تولید زیستی نانوذرات به روش‌های بیولوژیکی، تولید این دسته از نانو ذرات را برای مصارف پزشکی با مشکل مواجه کرده است [۱]. چرا که تا کنون تنها روش تولید زیستی نانوذرات مغناطیسی استفاده از باکتری‌های مگنتوتاکتیک و گونه‌های نادر دیگر از این رسته همچنین استفاده از پلیمرهای زیست سازگار بوده که در سنتز نانوذرات مغناطیسی بسیار کند و ضعیف عمل می‌کنند. تاکنون در روش‌های فیزیکی و شیمیایی معرفی شده جهت تولید نانوذرات مغناطیسی، مشکلات اکسایش سطحی و همچنین تجمع نانوذرات همواره مطرح بوده و نانوذرات تولیدی به روش‌های متداول می‌بایست در هنگام تولید و یا پس از آن توسط پوشش‌های مختلف در برابر اکسایش و تجمع محافظت شوند. در روش‌های فیزیکی و شیمیایی، کنترل شرایط برای دستیابی به نانوذراتی با ابعاد یکسان بسیار دشوار بوده و با وجود مطالعات و تحقیقات فراوان، همچنان جهت تولید نانورذات با ابعاد تقریبا مشابه، نیاز به بهینه سازی پارامترهای موثر می‌باشد. از طرفی روش‌های زیستی معرفی شده جهت تولید نانوذرات مغناطیسی، به شدت کند بوده و نیازمند فراهم نمودن شرایط پیچیده و تجهیزات و مواد گران قیمت است. همچنین به علت ابعاد بسیار ریز ذرات تولیدی، مغناطیس پذیری مناسبی جهت استفاده در صنایع مختلف را از خود نشان نمی‌دهد (حدود ۱ تا ۱۰ emu/g)، لذا تولید زیستی نانوذرات در مقیاس صنعتی با روش‌های زیستی موجود امکان‌پذیر نمی‌باشد. در این پژوهش، به منظور تولید نانوذرات مغناطیسی با پوشش زیستی روش نوینی معرفی شده است تا مشکلات تجمع و اکسایش سطح ذرات را حین سنتز برطرف کند و پس از تولید، نیازی به آماده سازی ثانویه نباشد. محیط سنتز نیازی به حذف اکسیژن نداشته و این امر خود باعث کاهش هزینه‌های تولید نانوذرات مغناطیسی می‌گردد. از طرفی مواد اولیه‌ی به کار رفته در این روش نسبت

به روش‌های شیمیایی متداول بسیار ارزان قیمت بوده و مستلزم به‌کارگیری تجهیزات ویژه‌ای نمی‌باشد. رفع مشکلات روش‌های زیستی رایج مانند سرعت بسیار پایین تولید، شرایط پیچیده و هزینه زیاد آن و همچنین مغناطیس‌پذیری ضعیف، به منظور تولید نانوذرات مغناطیسی قابل استفاده در صنایع پزشکی در مقیاس صنعتی، از دیگر اهداف روش مذکور می‌باشد.

مواد و روشها

ابتدا محلول ۱ مولار $FeCl_2$ توسط انحلال براده‌ی آهن با ناخالصی ۴ درصد کربن در هیدروکلریدریک اسید (۶٪ وزنی) بدست آمده و کربن محلول با استفاده از فرایند فیلتراسیون از آن جدا می¬شود. پس از آن، محلول ۱ مولار $FeCl_3$ با اکسید نمودن آهن (II) به آهن (III) با استفاده از آب اکسیژنه تهیه می‌شود. سپس باکتری های مورد آزمایش آماده سازی می¬شوند. میکروارگانیسم‌های مورد استفاده در این روش عبارت‌اند از Bacillus subtilis، Bacillus pasteurii و Bacillus licheniformis که محیط کشت هرسه یکسان بوده و شامل پپتون ، عصاره گوشت و سولفات منیزیم ($MgSO_4$) به ترتیب با مقادیر ۵، ۳ و ۱ گرم بر لیتر می¬باشد. محیط کشت هر باکتری در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر ساخته شده و قبل از کشت، در اتوکلاو به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۰ بار استریل شده است. سپس به مدت ۱۰ دقیقه تحت نور UV زیر هود میکروبی قرار گرفته و پس از خنک شدن محیط کشت مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون مایع باکتری نام برده به محیط کشت تلقیح شد و به مدت ۱ روز در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و همزنی ۱۵۰ دور بر دقیقه در شیکر انکوباتور رشد و تکثیر داده شد. پس از این که باکتری‌ها به ماکزیمم رشد و تکثیر خود رسیدند، جهت دستیابی به غلظت ۱ مولار اوره، مقدار معینی از اوره و کلرید کلسیم به هر ۱۰۰ میلی‌لیتر از محیط کشت حاوی باکتری اضافه شد و مجددا به مدت هفت روز جهت انجام فعالیت اوره‌آزی در همان شرایط قبلی در انکوباتور قرار گرفت. در مرحله بعد جهت جداسازی باکتری و کلسیت تولید شده به مدت ۱۰ دقیقه تحت سانتریفوژ با ۵۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت و محلول حاصل جهت سنتز نانوذرات مگنتیت جدا شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از محلول حاصل، توسط هات پلیت تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم و سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول آهن به صورت قطره قطره به محیط کشت اضافه گردید. سپس تا تبخیر ۸۰٪ از حجم کل، محلول حاوی نانوذرات مگنتیت حرارت داده و پس از آن نانوذرات توسط سانتریفیوژ جدا شده و با اتانول شست و شو داده شدند، پس از آن، جهت حذف اتانول، ذرات توسط آب مقطر شست و شو و جهت انجام آنالیزهای مشخصه‌یابی در آون در خلا در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک شدند. شکل (۱) فرایند تولید زیستی و واکنش‌های شیمیایی مربوط به فعالیت اوره‌آزی باکتری‌های مورد استفاده در این روش را نشان می دهد.



شکل ۱- مراحل تولید زیستی نانوذرات مغناطیسی به روش نوین

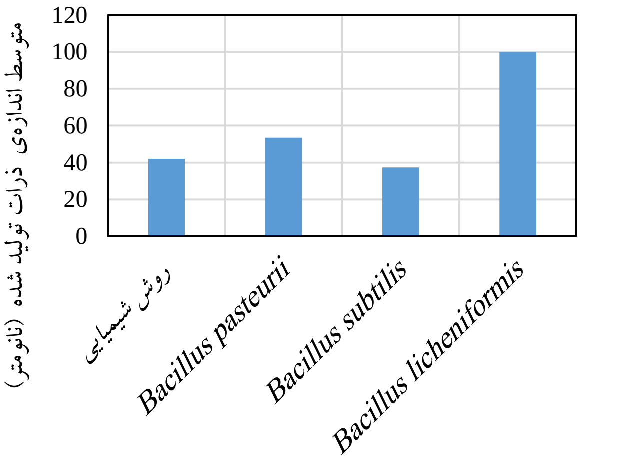
به منظور مقایسه مشخصات نانوذرات تولیدی به روش شیمیایی و روش معرفی شده، نانوذرات مگنتیت به روش هم‌رسوبی شیمیایی نیز تولید و مشخصه‌یابی شدند. بدین منظور ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آهن، محلول‌های آهن (II)و آهن (III)تهیه شده ترکیب و مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر اولئیک اسید به عنوان سورفکتانت به آن اضافه شد، سپس تحت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، محلول آمونیاک به صورت قطره قطره به آن اضافه شد. به محض اضافه شدن محلول آمونیاک رنگ محلول سیاه شده که

نشانه‌ی تشکیل نانوذرات مگنتیت می‌باشد. سوسپانسیون حاصل تا زمانی که ۸۰٪ از حجم کل تبخیر شود (جهت کامل شدن واکنش) حرارت داده شد. سپس نانوذرات مگنتیت توسط سانتریفوژ محلول به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۵۰۰۰ دور بر دقیقه، جدا شدند. نانوذرات تولید شده جهت حذف اولئیک اسید باقی‌مانده بر روی سطح، سه مرتبه توسط اتانول شسته شده و سپس اتانول اضافی توسط آب مقطر از سطح نانوذرات شسته و سوسپانسیون حاصل در آون خلا در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک شد.

نتایج و بحث

نتایج آنالیز پراکندگی نور دینامیکی (DLS)

در آنالیز DLS با برخورد پرتوی نور لیزر با طول موج ۶۷۵ نانومتر تعداد ذرات در هر ابعاد به درست می‌آید که با استفاده از داده‌های حاصل از این آنالیز می‌توان نمودار توزیع ابعاد ذرات را ترسیم نمود. شکل ۲، نمودار توزیع ابعادی حاصل از آنالیز DLS نانوذرات تولیدی به روش شیمیایی و زیستی را نشان می‌دهد. طبق گزارش آزمون، متوسط اندازه‌ی ذرات حاصل از روش شیمیایی ۴۲ نانومتر بوده و طبق نمودار ۱۰۰٪ ذرات ابعادی کمتر از ۸۰ نانومتر دارند. نانوذرات تولیدی توسط باکتری *Bacillus pasteurii*، *Bacillus subtilis* و *Bacillus licheniformis* به ترتیب دارای متوسط ابعاد ۵۳/۵، ۳۷/۴ و ۹۸/۱۷ نانومتر هستند.



شکل ۲- مقایسه‌ی ابعاد نانوذرات تولیدی به روش بیولوژیک و شیمیایی

افزایش ابعاد ذرات در شرایط یکسان، می‌تواند به علت کمبود بیوسرفکتانت‌های تولیدی باشد که موید فعالیت بسیار کند باکتری در زمان مذکور است. اما این افزایش ابعاد سبب افزایش مغناطیس‌پذیری آنها می‌شود، به نحوی که نانوذرات تولیدی توسط باکتری *Bacillus licheniformis* نسبت به سه روش دیگر از مغناطیس‌پذیری بالاتری برخوردار هستند.

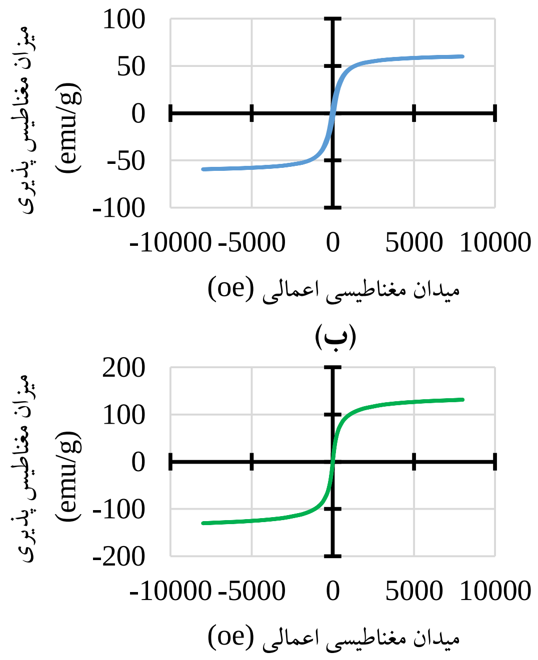
به طور کلی نانوذرات تولید شده دارای بازه‌ی ابعادی کوچکی بوده و همانطور که در شکل ۲ مشخص است کوچکترین ذرات توسط باکتری *Bacillus subtilis* تولید شده‌اند. این امر نشان دهنده‌ی تولید بیوسرفکتانت بسیار زیاد در اثر رشد بالای این باکتری می‌باشد.

نتایج آنالیز مغناطیس سنج نمونه مرتعش[1] (VSM)

تکنیک‌های زیادی برای اندازه‌گیری خاصیت مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی دردسترس می‌باشد. مگنتومتری SQUID [۲] و مگنتومتری ارتعاشی نمونه (VSM) [۳]، تکنیک‌های قدرتمندی به‌منظور اندازه‌گیری مغناطیس‌شدگی خالص نمونه می‌باشند. در این قسمت، نتایج مربوط به سنجش میزان مغناطیس پذیری نانوذرات تولید شده به روش‌های شیمیایی و بیولوژیک در معرض میدان مغناطیسی خارجی از ۰/۸- تا ۰/۸ تسلا با استفاده از روش VSM را بررسی می‌نماییم. شکل ۳، نمودار مربوط به مغناطیس پذیری نانوذرات تولید شده به روش شیمیایی و روش زیستی با استفاده از باکتری Bacillus licheniformis را به عنوان نمونه نشان می‌دهد. نتایج نشان می دهد که مغناطیس پذیری نانوذرات تولیدی توسط باکتری Bacillus licheniformis با نانوذرات تولیدی به روش شیمیایی تقریبا برابری می‌کند، میزان مغناطیس پذیری نانوذرات تولیدی توسط این باکتری به شدت بالا بوده (۱۳۱/۴۶(emu/g)) و طبق مطالعات انجام شده، در روش‌های شیمیایی، در بهترین حالت میزان مغناطیس‌پذیری ۸۵(emu/g) گزارش شده است. لازم به ذکر است که روش‌های معمول و زمان بر بیولوژیکی تولید

[1] Vibrating sample magnetometry

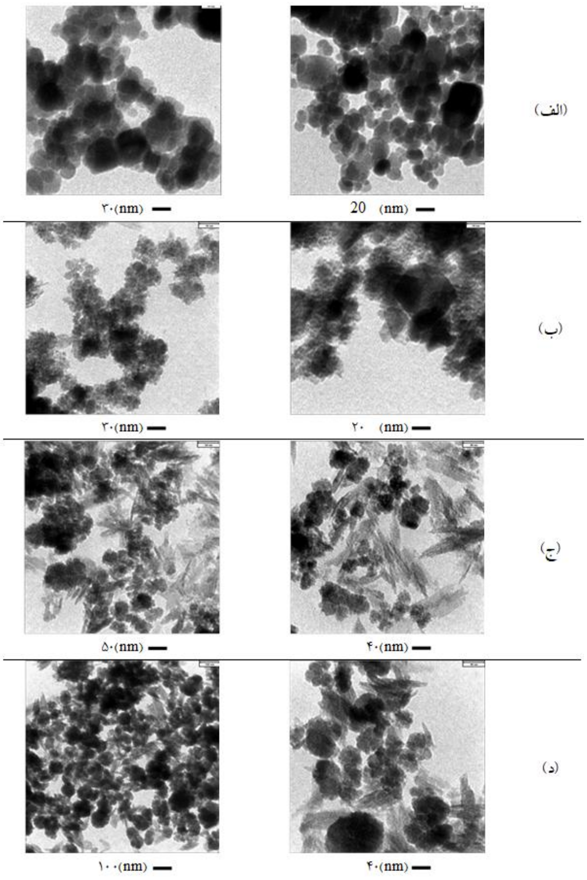
نانوذرات مگنتیت به علت ابعاد بسیار کوچک (حدود ۱۰ تا ۲۰ نانومتر) مغناطیس پذیری بسیار پایینی دارند (حدود (emu/g) ۰/۵). اما نانوذرات تولید شده به روش بیولوژیکی معرفی شده در این پژوهش از نظر (الف)مغناطیس‌پذیری اشباع، در مقایسه با نانوذرات تولیدی به روش‌های شیمیایی بسیار خوب عملکرده و از مغناطیس پذیری بالایی برخوردارند.



شکل ۳- نمودار میزان مغناطیس پذیری نانوذرات تولید شده توسط (الف) روش شیمیایی و (ب) باکتری Bacillus licheniformis

نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترون عبوری[2] (TEM)

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) معمولاً برای تعیین اندازه‌ی هسته‌ی ذرات دارای ساختار هسته-پوسته به‌کار می‌رود. این تکنیک اندازه‌ی کل هسته، شامل بخش‌های آمورف و کریستالی، را به‌دست می‌دهد. این روش امکان دسترسی به جزئیات توزیع اندازه و شکل نانوذرات را فراهم می‌کند. شکل ۴، نتایج مربوط به آنالیز TEM مربوط به نمونه های سنتزی این پژوهش را نشان می‌دهد. در تصاویر مربوط به نانوذرات تولید شده توسط باکتری Bacillus pasteurii و باکتری Bacillus subtilis بلورهای تیغه‌ای شکل سیدریت که در سیستم تبلور رمبوهدرال تشکیل شده‌اند قابل مشاهده است که در تصاویر مربوط به نانوذرات تولیدی توسط باکتری Bacillus licheniformis و نانوذرات تولیدی به روش شیمیایی این کریستال‌ها مشاهده نمی‌شود.



شکل ٤- تصاویر مربوط به آنالیز TEM نانوذرات تولیدشده توسط (الف) روش شیمیایی، (ب) باکتری *Bacillus licheniformis*، (ج) باکتری *Bacillus pasteurii*، (د) باکتری *Bacillus subtilis*

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که روش تولید نانوذرات مغناطیسی با استفاده از باکتری‌های Bacillus subtilis، Bacillus pasteurii و Bacillus licheniformis از سرعت و کارایی بسیار بالاتری نسبت به روش‌های متداول زیستی برخوردار است. به علاوه از آنجایی که در روش پیشنهادی آمونیاک و بایوسرفکتانت به روش زیستی تولید می¬شوند، از

---

[2] Transmission electron microscopy

نظر هزینه نسبت به روش همرسوبی شیمیایی کم هزینه تر است. *نتایج حاصل از آنالیز DLS نشان داد که نانوذرات تولید شده توسط باکتری Bacillus subtilis اندازه کوچکتری در مقایسه با نانوذرات تولیدی توسط روش شیمیایی دارند. آزمایشات VSM نشان داد که مغناطیس پذیری نانوذرات تولیدی توسط باکتری Bacillus licheniformis بیشتر از نمونه تولید شده به روش شیمیایی است. نتایج تصویربرداری TEM وجود ساختارهای کریستالی سیدریت نانوذرات تولیدی توسط باکتری‌های Bacillus pasteurii و Bacillus subtilis را نشان داد. به طور کلی*، نانوذرات تولید شده توسط این باکتری ها ابعاد کوچکی داشته و خواص سوپرپارامغناطیسی بالا و مغناطیس پذیری مناسب در میدان مغناطیسی خارجی از خود نشان دادند. با توجه به موارد ذکر شده و باتوجه به مقاومت بالا و حساسیت پایین باکتری‌های مطالعه شده، امکان تولید نانوذرات مغناطیسی توسط این روش در مقیاس صنعتی وجود داشته و از نقطه نظر اقتصادی در مقایسه با روشهای شیمیایی و زیستی متداول صرفه بیشتری خواهد داشت.

منابع

[1] Lefèvre, C. T.; Bazylinski, D. A., Ecology, diversity, and evolution of magnetotactic bacteria, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2013,** *77*, 497-526.

[2] Ney, A.; Poulopoulos, P.; Farle, M.; Baberschke, K., Absolute determination of Co magnetic moments: Ultrahigh-vacuum high-T c SQUID magnetometry. *Phys. Rev. B* **2000,** *62*, 11336.

[3] Foner, S., Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.* **1959,** *30*, 548-557.

Synthesis of bio-nano-super paramagnetic using urease-positiveng bacteria

Majid Daneshvar [a] *, **Mohammad Raouf Hosseini**[a], **Azadeh Daneshvar**[b]

[a] *Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, Iran*

[b] *Department of Mining Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, Iran*

[c] *Department of Chemistry, Isfahan University (UI), Isfahan, Iran*

Abstract:

A straightforward, highly efficient, and low-cost biological route was introduced for the synthesis of super para magnetic nanoparticles. Three urease-positive bacteria namely, Bacillus subtilis, B. pasteurii, and B. licheniformis were used to biosynthesize ammonia and biosurfactants required for the nanoparticle production. Also, the features of the applied biological approach was compared with a chemical co-precipitation method. Dynamic light scattering (DLS), vibrating-sample magnetometer (VSM), and transmission electron microscopy (TEM) were applied to characterize the synthesized nanoparticles. From DLS results, it is found that the mean particle size was in the range of 37 to 97 nm. The VSM analysis shows that the magnetization of nanoparticles synthesized by Bacillus licheniformis is more than the particles which were synthesized by chemical method. The results of TEM analysis show that the nanoparticle which were synthesized by Bacillus pasteurii and Bacillus subtilis bacteria have crystalline structures. This research shows that synthesize of super para magnetic nanoparticles using the studied urease-positive bacteria can be a good alternative method in industrial applications. This method produces low cast, high efficient, and task specific magnetic nanoparticles compared with commonly chemical and biological methods.

Keywords: Nano magnetic particles, *Bacillus subtilis* ،*Bacillus pasteurii*،*Bacillus licheniformis* ،*DLS* ، *VSM*

*Corresponding author: majid.daneshvar.iut@gmail.com

بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از پساب های صنعتی توسط کامپوزیت نانوبیومغناطیسی

مجید دانشور*[۱]، سید محمد رئوف حسینی[۲]، آزاده دانشور[۳]

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، گروه متالورژی استخراجی.
۲- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی معدن، گروه فراوری مواد معدنی.
۳- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک.

چکیده

در این پژوهش کامپوزیت بیو-نانومغناطیسی با تثبیت نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به روش شیمیایی بر روی قارچ Aspergillus niger (جداسازی و خالص سازی شده از پوسته‌ی پسته) تولید شد. هدف از استفاده‌ی مگنتیت در ابعاد نانو، جدایش مغناطیسی بیوکامپوزیت تولید شده پس از جذب با اعمال حداقل میدان مغناطیسی خارجی، بوده است. این امر صرفه‌ی اقتصادی استفاده از جاذب تولیدی در تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی را افزایش می‌دهد. به منظور تعیین مقدار بهینه‌ی پارامترهای تاثیر گذار بر فرایند جذب کروم توسط کامپوزیت تولید شده، از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده جهت مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، دور همزنی، زمان، غلظت اولیه یون کروم و میزان جاذب بر درصد بازیابی کروم(VI) از محلول نشان داد که افزایش pH و دور همزنی سبب افزایش درصد بازیابی این یون می شود. همچنین افزایش میزان جاذب به سبب افزایش تعداد جایگاه های برهمکنش میزان بازیابی یون کروم را افزایش می دهد. نتایج نشان داد که مقادیر زیاد جاذب به زمان کمتری برای فرایند جذب نیاز دارند. به علاوه مقادیر اولیه بسیار کم یون کروم نیز با افزایش دور همزنی به مقدار بسیار زیادی قابل بازیابی است. آزمایش‌های تعیین سینتیک فرایند نشان جذب یون کروم از محلول توسط بیوکامپوزیت تولید شده (در شرایط بهینه) از مدل سینتیکی نفوذ درون ذره پیروی می‌کند که نشان دهنده‌ی جذب چند لایه و درون سلول همراه با یکدیگر می‌باشد. نتایج حاصل از وابستگی دمایی فرایند جذب نشان داد که حداکثر بازیابی در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی گراد اتفاق می‌افتد که مقدار آن برابر ۹۹/۸۱ درصد است. با توجه به این می‌توان گفت جاذب تولید شده در این پژوهش توانایی بالا یی در حذف عناصر سنگینی همچون کروم شش ظرفیتی، از پساب‌های آلوده را دارا است. استفاده از منابع ارزان قیمت و قابل دسترس و همچنین توانایی جدایش مغناطیسی جاذب در حداقل میدان مغناطیسی خارجی از مزایای کامپوزیت بیو-نانومغناطیس تولید شده بوده و سبب می‌شود که آن را یک جاذب مناسب در فرایندهای تصفیه پسابهای صنعتی به شمار آورد. این جاذب علاوه بر بازدهی بالای جذب از نظر هزینه های تولید و جداسازی قابل رقابت با جاذبهای متداول بوده و پتانسیل بالا یی برای صنعتی شدن دارد.

واژه های کلیدی: *جذب، قارچ، Cr(VI) ، سینتیک، نانوذرات مغناطیسی، بهینه سازی*

نویسنده مسئول: majid.daneshvar.iut@gmail.com

مقدمه

امروزه فعالیت‌هایی مانند بهره‌برداری از معادن، صنعتی شدن شهرها و افزایش جمعیت و شهرنشینی باعث آلودگی محیط زیست و منابع آبی به عناصر سنگین شده است [۱]. پساب‌های ناشی از صنایعی مانند باتری‌سازی، تولید رنگ، چرم‌سازی، سرامیک سازی، آبکاری و کارخانه‌های فراوری مواد معدنی حاوی مقدار قابل توجهی از یون‌های فلزات سنگین می‌باشد. تاکنون روش‌های متعددی مانند رسوب‌دهی شیمیایی، اسمز معکوس، جذب، ته نشینی و تکنیک‌های الکترولیتی جهت حذف عناصر سنگین از محیط آبی استفاده شده است. در بین روش‌های متداول جهت حذف عناصر سنگین از محیط آبی، روش جذب با توجه با انعطاف‌پذیر بودن، هزینه کم و کنترل راحت‌تر در اکثر گزارشات روش مناسب معرفی شده است. اما روش‌های متداول در تصفیه‌ی پساب‌های عناصر سنگین با غلظت پایین، اغلب بازدهی پایین و هزینه‌ی بالایی دارند، از طرفی در برخی روش‌ها پسماند حاصل سمی بوده و خود باعث آلودگی محیط زیست می‌شود. پیشرفت‌های اخیر در بیوتکنولوژی و به کارگیری آن در تصفیه‌ی پساب‌های حاوی عناصر سنگین نشان داده که استفاده از جاذب‌های بیولوژیکی نسبت به روش‌های متداول بسیار کم هزینه‌تر بوده، در غلظت‌های پایین کارایی بالایی دارد و اثرات مخرب زیست محیطی به دنبال نخواهد داشت. تا کنون مطالعات زیادی بر روی جذب عناصر سنگین توسط جاذب‌های زیستی گزارش شده است که به طور کلی جداسازی جاذب از پساب، پس از تصفیه پساب یکی از مهمترین مشکلات در تمامی این روش‌ها به حساب می‌آید. اخیرا نانوذرات مغناطیسی به علت نسبت سطح به حجم بالا و قابلیت پاسخ به میدان مغناطیسی ضعیف خارجی در جذب عناصر سنگین مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند [۲]. عدم پایداری شیمیایی و تجمع این دسته از نانوذرات در اثر نیروهای واندروالس و برهمکنش دوقطبی-دوقطبی از معایب آن‌ها جهت استفاده به عنوان جاذب عناصر سنگین از محیط آبی می‌باشد. برای برطرف نمودن این مشکلات پوشش‌های سطحی با مواد پلیمری، زیست توده‌ها و... استفاده شده تا مانع از تجمع و تجزیه‌ی این ذرات در شرایط متفاوت محیطی شوند. تولید کامپوزیت با استفاده از نانوذرات مغناطیسی و زیست توده‌ها با وجود توانایی بهینه سازی سطحی در جهت افزایش بازدهی جذب می‌توانند از نانوذرات در برابر تجمع و تجزیه محافظت کنند. باکتری‌های مگنتوتاکتیک به علت تولید زیستی و درون سلولی نانوذرات مغناطیسی جهت جذب عناصر سنگین به عنوان یک کامپوزیت طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است. اما با توجه به زیست توده‌ی اندک، رشد بسیار کند و عدم امکان کشت در مقیاس وسیع به علت شرایط ویژه‌ی تکثیر، کارایی بسیار پایینی در زمینه تصفیه‌ی پساب‌های حاوی عناصر سنگین دارند. زیست توده‌های قارچی به علت ارزان و دردسترس بودن و همچنین رشد سریع و تولید بیومس زیاد به عنوان بهترین گزینه جهت استفاده در حذف عناصر سنگین از پساب‌ها می‌باشد. با توجه به مطالب بیان شده استفاده از زیست توده قارچی در تولید کامپوزیت‌های مغناطیسی می‌تواند منجر به تولید جاذبی با کارایی بالا در حذف عناصر سنگین، بدون مشکلات جدایش از پساب شود. در این مطالعه ابتدا با استفاده از نانوذرات مغناطیسی تولید شده به روش هم‌رسوبی شیمیایی و زیست توده قارچی Aspergillus niger خالص سازی شده از پوسته‌ی پسته، کامپوزیت بیونانومغناطیسی تولید می‌شود. سپس مقدار بهینه‌ی پارامترهای موثر بر جذب Cr(VI) (pH، دور همزنی، غلظت اولیه، میزان جاذب و زمان) توسط روش CCD تعیین می‌گردد. تاثیر دما بر میزان جذب Cr(VI) در مقدار بهینه‌ی دیگر پارامترها بررسی شده و مدل سینتیک حاکم بر جذب کروم توسط کامپوزیت تولیدی در شرایط بهینه به دست آمده است.

مواد و روشها

کشت و تکثیر زیست توده قارچی: جهت کشت و تکثیر زیست توده‌ی قارچ Aspergillus niger از سویه‌ی جداسازی و خالص شده از پوسته‌ی پسته استفاده شد که ابتدا بر روی محیط کشت جامد PDA به مدت ۷ روز رشد و سپس به محیط کشت

مایع منتقل شد. قبل از استفاده از محیط کشت مایع که حاوی گلوکز، پپتون، NaCl، $CaCl_2$، KCl، KH_2PO_4، $MgSO_4$ و $FeSO_4$ است را در اتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۰ بار به مدت ۱۵ دقیقه استریل کرده و در زمان خنک شدن به مدت ۱۰ دقیقه تحت نور UV قرار دادیم. سویه جداشده Aspergillus niger از پوست پسته توسط لوپ کشت میکروبی، (در زیر هود میکروبی) بر روی محیط کشت جامد کشت داده شده و چند روز در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد تکثیر گردید. پس از اتمام دوره‌ی کشت ۱۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون حاوی اسپورهای قارچ به ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت مایع تلقیح شد. کشت زیست توده در محیط مایع چند روز در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و همزنی ۱۵۰ دور بر دقیقه در انکوباتور انجام شد.

تولید بیوکامپوزیت نانومغناطیسی: تولید کامپوزیت بیو-نانومغناطیسی در ۱۰ مرحله انجام شد. در مرحله‌ی اول قارچ Aspergillus niger پس از اتمام دوره‌ی رشد در محیط کشت مایع فیلتر شده و جهت حذف کامل محیط کشت از سطح سلول‌ها یک‌بار شست‌و شو داده می‌شوند. در مرحله‌ی دوم محلول ۰/۵ مولار NaOH تهیه و تا رسیدن به دمای جوش حرارت داده می‌شود. مرحله‌ی سوم اضافه نمودن مقدار معینی از قارچ خیس به هر لیتر از محلول ۰/۵ مولار NaOH و جوشاندن به مدت ۱۵ دقیقه جهت فعال سازی قلیایی قارچ می‌باشد. در مرحله‌ی بعد قارچ فعال شده فیلتر و شست و شو داده می شود. در مرحله‌ی شش محلول۰/۰۱٪ حاوی پلیمر PDADMAC تهیه شده، سپس قارچ به محلول پلیمر اضافه و به مدت ۱ ساعت با ۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده می‌شود. در مرحله‌ی هشتم مقدار معینی از نانو ذرات تولید شده به روش شیمیایی به ازای هرگرم قارچ خیس به محلول اضافه شده و با ۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱ ساعت همزده می‌شود. بیوکامپوزیت حاصل شده فیلتر و جهت حذف نانوذرات تثبیت نشده بر روی سطح قارچ دو مرتبه شست و شوی داده می‌شود. مرحله‌ی آخر خشک نمودن ۱ گرم از کامپوزیت بیو-نانو مغناطیسی جهت تعیین درصد جامد خشک در هر گرم می‌باشد. شکل ۱ نشان دهنده‌ی رفتار کامپوزیت بیو-نانومغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی خارجی (میدان مغناطیسی یک آهن‌ربای ساده تقریباً برابر ۰/۰۱ تسلا می‌باشد) است.

شکل ۱- واکنش کامپوزیت بیو-نانومغناطیسی به میدان مغناطیسی خارجی

طراحی آزمایش‌های جذب: جهت تعیین مقدار بهینه‌ی پارامترهای تاثیر گذار بر فرایند جذب کروم از محیط آبی، از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ CCD با نرم افزار Design Expert نسخه ۷ استفاده شد. طراحی آزمایش با پارامترهای میزان جاذب، دور همزنی، غلظت اولیه‌کروم، زمان و pH اولیه در ۵ سطح و ۸ تکرار در نقطه مرکزی انجام شد. سطوح پارامترها برای ۵ پارامتر مورد مطالعه به صورت جدول ۱ به دست می‌آید.

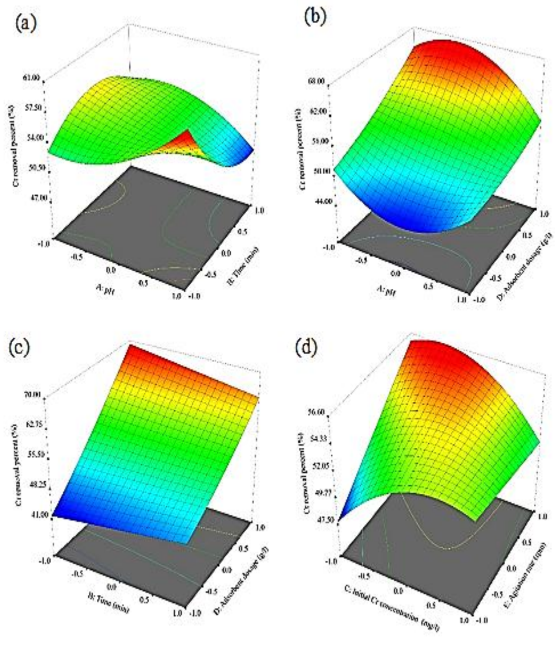
جدول ۱- سطوح پارامترهای تاثیر گذار بر فرایند جذب کروم

سطح	/۳۷۸۴۱ ۲	۱	۰	-۱	۳۷۸۴ -۲/۱
pH	۸	٦	٤/٥	۳	۱
زمان(min)	٦۰	/٥ ٤٥	۳٥	/٥ ۲٤	٥
غلظت اولیه‌ی کروم (mg/l)	٦۰	٤٤	/٥ ۳۲	۲۱	٥
میزان جاذب (g/l)	٥	/۸٤ ۳	۳	/۱٦ ۲	۱
دور همزنی (rpm)	٥۰۰	۳۸٤	۳۰۰	۲۱٦	۱۰۰

با قرار دادن قسمت فاکتوریل طرح بر مبنای Full Factorial تعداد ۵۰ تست، توسط نرم افزار ارائه می‌شود. پاسخ تعریف شده برای هر تست میزان غلظت یون کروم باقی‌مانده در محلول پس از جذب می‌باشد. تمامی تست‌ها در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده و pH اولیه توسط pH متر شرکت AZ/TAIWAN مدل ۸۶۸۶ اندازه‌گیری شده است. جهت تهیه محلول با غلظت‌های مختلف کروم ابتدا ۲۵ میلی‌گرم از پتاسیم دی کرومات ۹۹٪ را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نموده تا محلولی با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از کروم(VI) به دست آید، سپس جهت رقیق‌سازی برای تهیه‌ی غلظت‌های پیشنهادی نرم افزار از پیپت ۱۰ و بالن ۵۰ میلی‌لیتری استفاده شد.

نتایج و بحث

پس از انجام ۵۰ تست مربوط به طراحی آزمایش، جهت تعیین شرایط بهینه‌ی جذب توسط کامپوزیت بیو-نانومغناطیسی نتایج حاصل مدلسازی شده و مورد تحلیل قرار گرفتند. جهت دستیابی به بهترین مدل توصیف کننده‌ی فرایند، متغییرهایی که بر مدل تاثیرگذار نبوده‌اند (مانند زمان جذب) حذف شدند. نتایج حاصل به صورت نمودارهای سه بعدی در شکل زیر آورده شده است.



شکل ۲- نمودارهای سه بعدی تاثیر پارامترهای (a) pH و زمان (min)، (b) pH و میزان جاذب (g/l)، (c) زمان و میزان جاذب و (d) غلظت اولیه کروم (mg/l) و دور همزنی (rpm) بر درصد بازیابی کروم(VI)

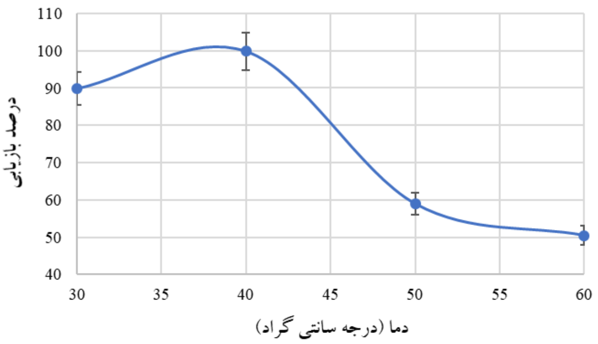
شکل ۲ (a) نشان می‌دهد که در زمان های کوتاه جذب، با افزایش pH میزان بازیابی یون کروم نیز زیاد می‌شود. در حالیکه در زمانهای بیشتر افزایش pH به دلیل رقابت جذب یون سبب کاهش بازیابی یون کروم از محلول می‌شود. شکل ۲ (b) نشان می‌دهد که صرف نظر از pH، افزایش میزان جاذب بدلیل افزایش جایگاههای جذب سبب افزایش میزان بازیابی یون کروم می‌شود. با استفاده از شکل ۲ (c) می‌توان متوجه شد که برای مقادیر کم جاذب باید زمان بیشتری برای جذب یون کروم صرف شود، درحالیکه زمان جذب برای مقادیر زیاد جاذب کوتاه خواهد بود. شکل ۲ (d) نشان می‌دهد که افزایش دور همزنی سبب افزایش میزان جذب یون کروم توسط جاذب می‌شود. به نحوی که در غلظت های اولیه بسیار کم از یون کروم افزایش دورهمزنی بیشترین میزان بازیابی را به همراه دارد. علت این پدیده در سال ۱۹۸۹ توسط آلن[۱] و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۳]. آنها بیان کردند که افزایش دور همزنی سبب افزایش سرعت خارجی سیال شده و نتیجه آن کاهش مقاومت لایه سطحی روی جاذب خواهد بود.

تعیین سینتیک فرایند جذب در شرایط بهینه: نتایج مربوط به تاثیر دما بر فرایند جذب در شرایط بهینه (حداکثر بازیابی) نشان داد که ماکزیمم بازیابی جذب کروم در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قابل دستیابی است که تقریبا تمامی کروم محلول جذب شده و کروم باقی مانده با استاندارد جهانی WHO[۲] که مقدار کمتر ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است، مطابقت دارد. در شکل ۳ نمودار مربوط به تاثیر دما بر میزان بازیابی ارائه شده است. همان طور که در این شکل مشخص است، افزایش دما بعد از ۴۰ درجه سانتی گراد باعث افزایش شدید نرخ وا جذب شده و

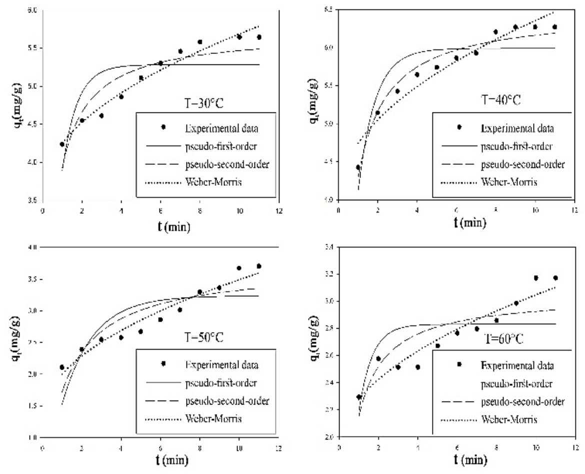
---
۱ Allen
۲ World Health Organization

بازیابی را کاهش داده، که این پدیده می‌تواند دلیلی بر جذب فیزیکی یون کروم بر روی جاذب باشد.

جهت تعیین مدل سینتیک فرایند، سه مدل سینتیکی درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره بر داده‌های مربوط به آزمایشات هر چهار دما برازش داده شدند. شکل۴ نمودارهای مربوط به برازش سه مدل سینتیکی را نشان می‌دهد.



شکل ۳- نمودار وابستگی درصد بازیابی یون کروم به دما



شکل ۴- نمودارهای مربوط به برازش سه مدل سینتیکی بر داده‌های فرایند جذب در دماهای مختلف

نتایج نشان می‌دهد بهترین مدل سینتیکی جهت توصیف سینتیک فرایند مدل نفوذ درون ذره می‌باشد که اشاره به جذب درون سلولی علاوه بر جذب سطحی دارد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که اضافه نمودن پلیمر PDADMAC به قارچ Aspergillus niger جهت تولید کامپوزیت بیو-نانومغناطیسی، برای تثبیت نانوذرات مگنتیت بر روی سطح زیست توده نتیجه بخش بوده و نانوذرات به خوبی بر روی زیست توده تثبیت شدند. بیوکامپوزیت تولیدی در شرایط بهینه‌ی تعیین شده توسط نرم افزار و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، دارای ۹۹/۸۱ درصد بازیابی یون کروم (VI) از محیط آبی بود. مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، دور همزنی، زمان، غلظت اولیه یون کروم و میزان جاذب بر درصد بازیابی کروم (VI) از محلول نشان داد که افزایش pH و دور همزنی سبب افزایش درصد بازیابی این یون می‌شود. همچنین افزایش میزان جاذب به سبب افزایش تعداد جایگاه‌های برهمکنش میزان بازیابی یون کروم را افزایش می‌دهد. نتایج نشان داد که مقادیر زیاد جاذب به زمان کمتری برای فرایند جذب نیاز دارند. به علاوه مقادیر اولیه بسیار کم یون کروم نیز با افزایش دور همزنی به مقدار بسیار زیادی قابل بازیابی است. مطالعات سینتیکی فرایند جذب یون کروم نشن داد که فرایند جذب این یون از محلول توسط بیوکامپوزیت تولید شده (در شرایط بهینه) از مدل سینتیکی نفوذ درون ذره پیروی می‌کند که نشان دهنده‌ی جذب چند لایه و درون سلول همراه با یکدیگر می‌باشد. در نهایت به علت استفاده از منابع ارزان قیمت، استفاده از بیومس جداسازی و خالص‌سازی شده از پوسته‌ی پسته، ظرفیت جذب و قدرت سوپرپارامغناطیسی بالای کامپوزیت تولیدی و همچنین زمان کوتاه فرایند جذب با بازدهی بالا، می‌توان گفت که روش معرفی شده جهت تولید جاذب زیستی و شرایط بهینه‌ی تعیین شده در این پژوهش از صرفه‌ی اقتصادی نسبتا بالایی برخوردار بوده و توانایی پیاده‌سازی در مقیاس‌های صنعتی و نیمه صنعتی را دارد.

منابع

[1] Kushwaha, S.; Sreedhar, B.; Bhatt, R.; Sudhakar, P. P., Spectroscopic characterization for remediation of copper, cadmium and mercury using modified palm shell powder. *J Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015,** *46*, 191-199.

[2] Li, J.; Cai, F.; Lv, H.; Sun, J., Selective competitive biosorption of Au (III) and Cu (II) in binary systems by

Magnetospirillum gryphiswaldense, *Sep. Sci. Technol.* **2013,** *48*, 960-967.

[3] Allen, S.; Mckay, G.; Khader, K., Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, Environ. Pollut. **1989**, *56*, 39-50.

A study on the hexavalent chromium removal from wastewater by a novel magnetic nanobiocomposite

Majid Daneshvar [a *], Mohammad Raouf Hosseini[a], Azadeh Daneshvar[b]

[a] *Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, Iran*

[a] *Department of Mining Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, Iran*

[b] *Department of Chemistry, Isfahan University (UI), Isfahan, Iran*

Abstract*:*

Sorption is the most effective approach to the wastewater treatment, but the removal of the adsorbents from water has always been a challenging problem which may be resolved by using magnetic separation. In this work, a magnetic bio-adsorbent was prepared using low cost and high-performance sources such as Aspergillus niger and applied in Cr (VI) removal from a synthetic solution. Central composite design (CCD) was applied to determine the optimal condition of Cr (VI) adsorption on the produced magnetic nano-bio-composite. The results showed that in the short adsorption time, augmentation of pH enhances the Cr removal while in higher adsorption duration the chromium removal percent declines due to the ion adsorption competition. Also, independent of the pH value, increasing the adsorbent dosage improves the chromium removal due to the increase of active sites. It is noticeable that although the adsorption time has a negligible effect on the chromium removal, its influence at low and high levels of adsorbent dosage is inverse. It means that, if a small amount of sorbent is used, longer time is needed for chromium removal. Investigation of the effects of Cr (VI) initial concentration and agitation rate on the chromium removal shows that, rising the agitation rate increases the external velocity of the fluid which brings about a reduction in the resistance of the external surface film on the sorbent which subsequently causes the highest Cr (VI) adsorption at low initial concentration. Kinetic studies showed that regardless of temperature, the process followed intraparticle diffusion model at 40ºC. Accordingly, the magnetic nano-bio-composite has a perfect ability to be used as the chromium adsorbent, and can be collected by a low external magnetic field. Also, the features of the applied low cost and high efficient biological approach was compared with a chemical co-precipitation method in industrial applications.

Keywords: Adsorption, Fungus, Hexavalent chromium, Kinetics, Magnetite nanoparticles, Optimization.

*Corresponding author: majid.daneshvar.iut@gmail.com

تهیه پوشش‌های سبز پلی‌اورتانی با استفاده از پلی‌اُل تهیه شده از روغن سویا با قابلیت جذب امواج رادار

میرسعید سید دراجی[*،۱]، محمدحسین رسولی‌فرد[۱]، محمود بیکدلی[۱]، اسماعیل حاجیمیری[۱]، علیرضا امانی قدیم[۲]

۱- ایران ،زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی
۲- ایران ، تبریز- دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده

در پژوهش حاضر پوشش نانوکامپوزیتی جاذب امواج رادار بر پایه پلی‌اورتان تهیه شدند. با توجه به رویکرد شیمی سبز، استفاده از منابع گیاهی نظیر روغن سویا اپوکسی برای تهیه پلی‌ال گیاهی در سنتز رزین پلی‌اورتانی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بهبود اتلاف دی‌الکتریکی و مغناطیسی پوشش و همچنین تطبیق امپدانس، نانوذرات اکسید نیکل، $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ و پلی‌آنیلین سنتز شده و در بستر رزین پلی‌اورتانی پخش گردیدند. پلی‌آنیلین بدلیل ارزانی، پایداری و افزایش هدایت الکتریکی و در نتیجه بهبود خصوصیت جذبی امواج توسط پوشش در تهیه نانوکامپوزیت پلی‌اورتانی اضافه شد. از آنالیز XRD برای تایید صحت سنتز و از آنالیز SEM برای بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده و پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده، استفاده شد. آنالیز VNA نیز برای مطالعه خواص جذب امواج رادار پوشش‌های نانوکامپوزیتی انجام گرفت. در این پژوهش تأثیر پارامترهایی نظیر تاثیر درصد وزنی پرکننده‌های اکسید نیکل،$Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ و پلی‌آنیلین در نمونه نانو کامپوزیت تهیه شده بر میزان اتلاف بازتابی و خواص جذب امواج رادار آن‌ها مورد بررسی قرارگرفته و نانو کامپوزیت بهینه انتخاب شد. نمونه بهینه اتلاف بازتابی زیر۳۰- دسی‌بل برابر با ۹۹/۹ درصد جذب را در سراسر باند فرکانسی X نشان داد.

واژه های کلیدی: *مواد جاذب امواج رادار، نانو کامپوزیت، پلی آنیلین، اکسید نیکل، مگنتیت دوپه شده با منگنز.*

مقدمه

امروزه صنعت شیمیایی قادر است مواد متنوعی را در مقیاس های بزرگ تولید نماید که سبب شده صنعت شیمیایی به یک بخش جدایی ناپذیر جامعه مدرن تبدیل شود [۱،۲]. نیاز روز افزون برای برخی از مواد شیمیایی سبب شده است که تولید کنندگان مجبور به استفاده از روش‌های کارآمد و توسعه یافته شوند. هر چند در سال‌های اخیر صنایع به سرعت رشد کرده‌اند، اما به مشکلات زیست محیطی که از روش‌های تولید صنایع شیمیایی ناشی می‌شوند، توجه کمی شده است [۳]. در دو دهه اخیر با توجه به میزان بالای ضایعات روش‌های تولید قدیمی، صنایع شیمیایی مشکلات قابل توجهی را برای محیط‌زیست ایجاد کرده‌است [۲،۳]. بنابراین امروزه تقاضا برای توسعه فرایند-های سازگار با محیط زیست افزایش یافته است و آگاهی از مواردی همچون مقدار ضایعات، سمیت شوینده‌ها و حلال‌ها سبب شده است که صنایع نظر خود را به سمت شیمی سبز تغییر

* نویسنده مسئول: dorraji@znu.ac.ir

دهند [۳]. همچنین افزایش استفاده از امواج الکترومغناطیس در سطحی وسیع برای مقاصد نظامی و تجاری نیز خود به یک مشکل آلودگی زیست محیطی تبدیل شده است و تقاضا را برای تولید مواد جاذب امواج الکترومغناطیس به‌منظور جلوگیری از شناسایی توسط این امواج و نیز حذف تداخلات الکترومغناطیس افزایش داده‌است. با توسعه تکنولوژی‌های مربوط به امواج مایکروویو، اثرات زیان‌بار این امواج بر روی سلامتی انسان بیشتر آشکار می‌شود. این اثرات خود را به‌صورت بیماری‌هایی نظیر سرطان یا آسیب به بافت‌های مغزی نشان می‌دهد. ازاین‌رو تلاش برای آشکارسازی و حذف این امواج مضر از محیط نیز این پوشش‌ها را به‌عنوان پوشش‌هایی سبز مطرح می‌کند. این پوشش‌ها نیز به نوبه خود باید از مواد زیست تخریب‌پذیری نظیر منابع گیاهی تهیه شوند که علاوه بر حذف آلودگی‌های الکترومغناطیس، خود به مشکل زیست محیطی دیگری تبدیل نشوند. آشکارسازی و استفاده از مواد جاذب برای حذف امواج الکترومغناطیس از ناحیه امواج گاما ناشی از هسته‌های پرتوزای اورانیوم تا امواج مایکروویو تولیدی از دستگاه‌های الکتریکی و الکترونیکی یکی از نیازهای بشر کنونی برای مصون ماندن از صدمات جبران‌ناپذیر این امواج می‌باشد [۴]. نیاز به این مواد جاذب در باند X (امواج رادار با فرکانس ۸ الی ۱۲ گیگاهرتز) نسبت به سایر محدوده‌های فرکانسی مایکروویو به دلیل کاربردهای نظامی و غیرنظامی بیشتر این محدوده، مورد توجه است. این جاذب‌های پیشرفته انرژی امواج الکترومغناطیس را جذب کرده و سپس آن را از طریق هر دو مکانیسم اتلاف مغناطیسی و دی‌الکتریکی تبدیل به انرژی گرمایی می‌کنند [۵،۶]. مواد جاذب امواج رادار از موادی با خاصیت مغناطیسی و یا دی الکتریکی ساخته می‌شوند [۷]. اخیراً هیبرید مواد کامپوزیتی با خاصیت دی الکتریکی و مغناطیسی به خاطر تطبیق‌پذیری و انعطاف‌پذیری خواص آن‌ها برای تنظیم و جفت شدن با میدان‌های مغناطیسی و الکتریکی در کاربردهای مایکرویو استفاده می‌شوند. بدین منظور، مواد مغناطیسی متداول به دلیل مشکل خوردگی آن‌ها تنها به سه نوع هگزافریت‌ها، فریت‌های اسپینل و گارنت‌ها محدود می‌شوند، ولی مواد دی‌الکتریکی در طیف وسیعی استفاده می‌شوند. از میان مواد مغناطیسی، فریت‌های اسپینل نظیر $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ به‌عنوان مواد مغناطیسی نرم می‌توانند جاذب‌هایی باند پهن در محدوده فرکانسی وسیعی (۱-۱۰۰ گیگاهرتز) تولید کنند [۸]. اکسید نیکل نیز به‌عنوان ماده دی‌الکتریک دارای خواص مطلوبی می‌باشد. همینطور پلی‌آنیلین به دلیل پایداری محیطی و هدایت الکتریکی قابل‌کنترل موردتوجه بسیاری قرارگرفته است [۹]. روغن‌ها و چربی‌ها شامل تری‌گلیسیریدهایی مانند استرهای گلیسیرین و اسیدهای چرب مختلف هستند. تری‌گلیسیریدها مواد اولیه بسیار مناسبی برای تولید برخی مواد پلیمری می‌باشند، پلیمرهای پایه روغنی به دلیل ویژگی‌هایی همچون ساختار ویژه، قیمت مناسب و عدم ایجاد مشکلات زیست محیطی بسیار مورد توجه می‌باشند [۱۰]. سویا یکی از فراوانترین محصولات گیاهی دانه‌ای است که جز اولین منابع پروتئین و روغن گیاهی است. سویا به دلیل اینکه بهترین تامین کننده‌ی پروتئین و روغن است به عنوان محصول معجزه‌آسا شناخته شده‌است. ترکیب سویا شامل مواردی همچون روغن، پروتئین و برخی آمینواسیدهاست. روغن اپوکسیدایز شده سویا می‌تواند برای ساخت پلی‌استر و یا پلی‌اُل برای تولید پلی‌اورتان‌ها مورداستفاده قرار گیرد اما بیشترین استفاده آن مربوط به مورد دوم یعنی پلی‌اورتان‌ها می‌باشد [۱۱]. از پلی‌اُل به دست آمده می‌توان برای تهیه‌ی چسب‌ها، روکش‌ها و فوم‌های پلی‌اورتانی استفاده نمود. بنابراین برای استفاده از روغن سویا ابتدا باید آن را به حالت اپوکسیدایز شده تبدیل کرد و سپس از طریق باز کردن حلقه اپوکسی بوسیله‌ی الکل، آب و اسیدهای آلی تبدیل به پلی‌اُل نمود [۱۲]. پلی‌اُل در واکنش با ایزوسیانات‌ها تولید پلی‌اورتان می‌کند. ایزوسیانات‌های رایج مصرفی در بسیاری از صنایع امروزی متیلن دی فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI)، متیلن دی فنیل دی‌ایزوسیانات پلیمری (PMDI)، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) و ۴،۴'- دی سیکلو هگزیل متان دی‌ایزوسیانات (HMDI) می‌باشند. ایزوسیانات‌های آروماتیک سریع‌تر از ایزوسیانات‌های آلیفاتیک وارد واکنش

شده و تولید پلی‌اورتان‌های سخت می‌کنند. در این پژوهش اکسید نیکل، $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ و پلی‌آنیلین به‌عنوان پرکننده برای تهیه فوم پلی‌اورتانی سنتز و تأثیر پارامترهایی نظیر درصد وزنی آن‌ها در نمونه نانوکامپوزیتی بر میزان اتلاف بازتابی و خواص جذب امواج رادار آن‌ها مورد بررسی قرار خواهدگرفت.

بخش تجربی

مواد، دستگاه‌ها و روش‌ها

نیکل نیترات، اتانول، اگزالیک اسید، کلرید آهن (III)، کلرید آهن(II)، کلرید منگنز (II)، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، آمونیوم پرسولفات و آنیلین از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. متانول و روغن سویا اپوکسی به ترتیب از شرکت رومیل و پاک پیشرو شیمی خریداری شد. متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI) و کاسموس در گرید صنعتی تهیه شدند. همه مواد بدون هیچگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی ساختار کریستالی نانومواد سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مواد سنتز شده استفاده شد. برای بررسی خواص جذب امواج رادار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از دستگاه تحلیلگر برداری شبکه (VNA) استفاده گردید.

برای سنتز نانوذرات اکسید نیکل، مقدار معینی نیکل نیترات توزین و در داخل اتانول حل شد. به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا به صورت کامل حل شود. محلول ۰/۰۸ مولار اگزالیک اسید تهیه و به صورت آهسته به محلول نیکل نیترات اضافه شد. عمل همزدن و دما به مدت ۱۵دقیقه ادامه یافت. عمل هم زدن را متوقف کرده و حرارت را ادامه می‌دهیم تا ژل سبز رنگ تشکیل شود. سپس ژل سبز رنگ در مجاورت هوا قرار گرفت تا خشک شود و در مرحله بعد نمونه خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت در داخل کوره قرار گرفت.

مقدار۰/۰۸ مول آنیلین تقطیر شده را در ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (۱مولار) حل کرده و در داخل حمام یخ و نمک در دمای ۵- درجه سانتیگراد قرار می‌دهیم. سپس مقداری از آمونیوم پرسولفات را در ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (۱مولار) حل کرده و به عنوان آغازگر بصورت قطره قطره به محلول قبلی اضافه می‌کنیم. بعد از اتمام آغازگر محلول برای ۳ ساعت دیگر در دمای ۵- درجه سانتیگراد همزده شد تا پلیمریزاسیون به صورت کامل پیش رود. رسوب تشکیل شده توسط کاغذ صافی صاف و چندین بار با آب مقطر و متانول شست و شو داده شد. بعد از شست و شو رسوب را به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در داخل آون قرار داده شد تا به صورت کامل خشک شود.

برای سنتز ماده مغناطیسی $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ابتدا مقادیر مشخصی از کلرید آهن سه ظرفیتی و کلرید منگنز دوظرفیتی را توزین و به داخل بشر اضافه شد. سپس به آن مقدار۱۶۰میلی‌لیتر آب دیونیزه افزوده شد تا کامل حل شود. بعد با استفاده از محلول سود یک مولار pH تا عدد ۱۳ بالا برده شد. سپس به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی همزده و رسوب حاصل پس از صاف شدن چندین بار با اتانول و آب مقطر شست و شو و در دمای اتاق به صورت کامل خشک شد.

برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پایه پلی‌اورتان جاذب امواج مایکروویو، ابتدا پلی‌اُل سویااپوکسی با استفاده از هیدرولیز روغن سویا اپوکسی در حضور کاتالیزگر اسیدی تحت رفلاکس به‌دست آمد. برای تهیه نانو کامپوزیت‌ها طبق جدول ۱ پرکننده‌ها توزین شده و سپس همه آن‌ها در داخل هاون مخلوط گردیده

جدول ۱ – نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصدهای مختلف پرکننده

	درصد وزنی اکسید نیکل	درصد وزنی $Mn_xFe_{3-x}O_4$	درصد وزنی پلی‌آنیلین
نمونه ۱	۰/۵	۰/۵	۰/۵
نمونه ۲	۱	۱	۱/۵
نمونه ۳	۱/۵	۱/۵	۱

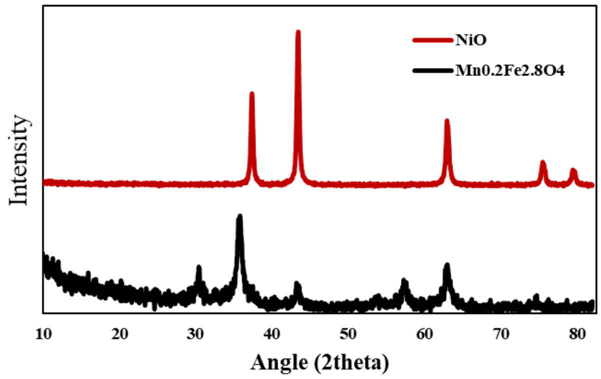
و به‌خوبی سابیده شدند تا پودر یکنواختی به‌دست آید. در مرحله بعدی این پودر به پلی‌اُل سنتز شده از روغن سویا اپوکسی همراه با مقدار ۰/۰۴ درصد وزنی کاتالیزور کاسموس اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد بروی همزن مغناطیسی قرار داده شده تا مخلوط یکنواختی بدست آید. سپس به آن مقدار ۳۰ درصد وزنی ایزوسیانات (MDI) افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه در دمای محیط رو همزن مغناطیسی قرار داده شد تا واکنش تکمیل شود و آن را در درون قالب پلی کربناتی با ضخامت ۴ میلی‌متر ریخته تا پوشش مورد نظر به‌دست آید.

با استفاده از رابطه (۱) می‌توان مقادیر اتلاف بازتابی به‌دست‌آمده از دستگاه VNA را به‌صورت درصد جذب امواج الکترومغناطیس تبدیل کرد که در این رابطه RL مقدار اتلاف بازتابی برحسب واحد دسی‌بل (dB) می‌باشد [۱۳].

$$\%Abs = 1 - 10^{(\frac{-RL}{10})} \quad (۱)$$

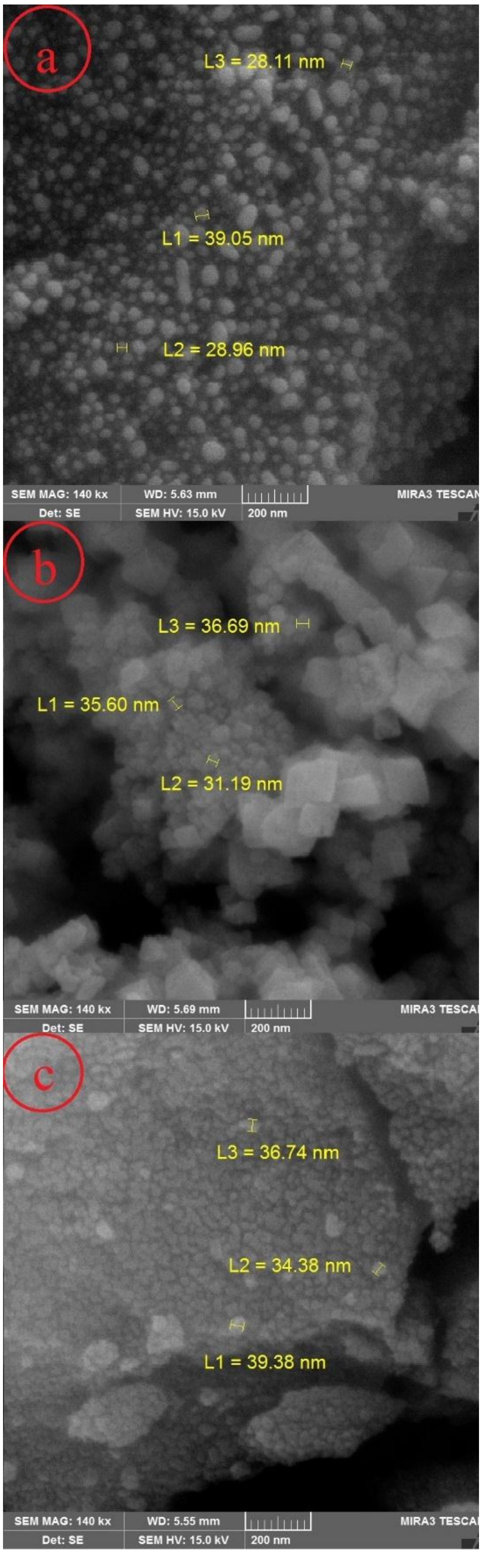
نتایج و بحث

به منظور بررسی و تعیین ساختار بلوری نانوذرات اکسید نیکل و مگنتیت دوپه شده با منگنز، الگوی پراش پرتو ایکس آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش نانو ذرات اکسید نیکل با الگوی کارت شماره ۱۲۶۰-۰۱ مطابقت کامل داشت و تائید کننده ساختار مکعبی نانوذرات می‌باشد.



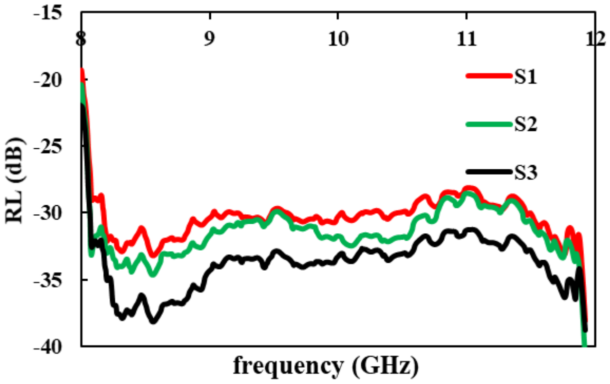
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اکسید نیکل و مگنتیت دوپه شده با منگنز ($Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$)

همچنین براساس الگوی XRD تمام پیک‌های موجود (به‌ترتیب از چپ به راست الگو) در (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) تشکیل ساختار اسپینل را تایید می‌کند که با شماره کارت مربوطه (PDF card 10-0319) مطابقت کامل دارد و تاییدی بر سنتز ماده مغناطیسی نشان می‌باشد. همچنین پیک‌های شارپ با شدت بالا نشان‌دهنده بلورینگی بالا در نانو ذرات سنتزشده می‌باشد. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. . در تصویر ۲a مربوط به نانوذرات $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ نشان‌دهنده آگلومریزاسیون شدید نانو ذرات به دلیل خاصیت مغناطیسی آن‌ها می‌باشد. نانو ذرات مانند آهنرباهای کوچکی به همدیگر وصل شده و توده‌های آگلومره را تشکیل می‌دهند. نانو ذرات تقریباً کروی با قطری در حدود ۵۳ نانومتر می‌باشند. مواد مغناطیسی در ابعاد نانو دارای خواص مغناطیسی مطلوب‌تری هستند که کاربرد این نانو مواد را برای اهداف جذب امواج الکترومغناطیس و کاهش بازتاب از سطح افزایش می‌دهد. نانوذرات اکسید نیکل براساس الگوی نیز طبق تصویر ۲b مکعبی می‌باشد و در ابعاد نانو سنتز شده‌اند. تصویر میکروسکوپ الکترونی ۲c نانو الیاف و نانو ذرات پلی‌آنیلین سنتز شده با استفاده از دوپه‌کننده اسیدکلریدریک را نشان می‌دهد. این نانوذرات قطری در حدود ۲۵ الی ۵۰ نانومتر دارند همچنین شکل ۳ نمودار اتلاف بازتابی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اورتانی تهیه شده که نشان‌دهنده میزان کاهش انعکاس امواج الکترومغناطیس از سطح نمونه و جذب آن‌ها می‌باشد، را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان مشاهده کرد که نانو کامپوزیت‌های شماره ۳ دارای بیشترین میزان اتلاف بازتابی در سراسر باند X می‌باشد. این مقادیر اتلاف بازتابی حاکی از کاهش شدت تابش انعکاسی از سطح نمونه بین مقادیر ۳۰dB- الی ۴۰dB- برابر با جذبی بین ۹۹/۹٪ الی ۹۹/۹۹٪ می‌باشد. همچنین همه نانو کامپوزیت‌های تهیه شده دارای اتلاف بازتابی کمتر از ۳۰dB- که طبق فرمول (۱) معادل با جذب امواج برابر ۹۹/۹٪ می‌باشد، را دارا هستند.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (به ترتیب از بالا به پایین) مربوط به $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ، اکسید نیکل و پلی آنیلین

علاوه براین، پوشش داده شدن کل پهنای باند X توسط نانو کامپوزیت‌ها در اتلاف بازتابی کمتر از ۳۰dB- نمایانگر باند پهن بودن جاذب‌ها در این مقدار اتلافی هست که یکی از اهداف اصلی پروژه حاضر بود.



شکل ۳- نمودار مقادیر اتلاف بازتابی نانوکامپوزیت‌های پلی-اورتانی تهیه شده در این پژوهش

نتیجه‌گیری

ماده دی‌الکتریک اکسید نیکل، ماده مغناطیسی $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ و پلیمر هادی پلی‌آنیلین باموفقیت سنتز شدند. این مواد به‌طور کاملاً یکنواخت درون ماتریس پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌اورتانی پخش‌شده و خواص جذب امواج رادار آن موردبررسی قرار گرفت. با توجه به مقادیر اتلاف بازتابی، نانوکامپوزیت شماره ۳ دارای بیشترین مقادیر جذب و بیشترین پهنای باند کمتر از ۳۰- دسی‌بل در سراسر محدوده فرکانسی باند X و همچنین دارای کمترین میزان بازتاب از سطح بود. این نمونه با مقادیر پرکننده اکسید نیکل و ماده مغناطیسی $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ هرکدام برابر با ۱/۵ درصد وزنی و پلی آنیلین ۱ درصد وزنی نسبت به کل نمونه بهترین خواص جذبی و کاهش بازتاب را در سراسر باند فرکانسی مورد مطالعه نشان داد که این ویژگی‌ها نمایانگر کاربردی بودن این مواد کامپوزیتی برای مقاصد نظامی و غیرنظامی و همچنین سازگار بودن آن با محیط-

زیست می‌باشند. این مواد با حذف آلودگی‌های الکترومغناطیسی محیط خود خطری برای محیط‌زیست ایجاد نمی‌کنند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از مجموعه دانشگاه زنجان برای تامین مالی و تجهیزاتی پروژه کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

[1] Ali, M. F.; Ali, B. M.; Speight, J. G. Handbook of Industrial Chemistry - Organic Chemicals; McGraw-Hill, New York, **2005**

[2] EPA Office of Compliance, Sector Notebook Project, Profile of the Organic Chemical Industry, **2002**, EPA/310-R-02-001

[3] Wenda, S.; Illner, S.; Mell, A.; et al. Industrial biotechnology—the future of green chemistry. *Green Chemistry*. **2011**, 13, 3007-3047

[4] Hao, Y.H.; Zhao, L.; Peng, R.Y. Effects of Microwave Radiation on Brain Energy Metabolism and Related Mechanisms, Mil. Med. Res. **2015**, 2, 4: 1-8

[5] Bhattacharya, P.; Das, Ch. K. In Situ Synthesis and Characterization of $CuFe_{10}Al_2O_{19}$/MWCNT Nanocomposites for Supercapacitor and Microwave Absorbing Applications, Ind. Eng. Chem. Res. **2013**, 52, 28: 954–9606

[6] Sun, G.; Dong, B.X.; Cao, M.; Wei, B.; Hu, Ch. Hierarchical Dendrite-Like Magnetic Materials of Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3, and Fe with High Performance of Microwave Absorption: Chem. Mater. **2011**, 23: 1587–1593

[7] Saville, P. Review of Radar Absorbing Materials, Defence R&D Canada – Atlantic. January **2005**, Approved for public release; distribution unlimited, Defence R&D Canada -Atlantic, PO Box 012, Dartmouth, NS, CA, B2Y, 3Z7

[8] Joshi, RS; Kumar, P.S.A. Magnetic Solid-State Materials, Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore, India, **2013** Elsevier Ltd

[9] Seyed Dorraji, M.S; Rasoulifard, M.H; Khodabandeloo, M.H; Rastgouy-Houjaghan, M.; KarimiZarajabad, H. Microwave Absorption Properties of Polyaniline-Fe_3O_4/ZnO-Polyester Nanocomposite: Preparation and Optimization, App. Sur. Sci. **2016**, 366: 210–218

[10] Šebenik, U.; Krajnc, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers, International journal of adhesion and adhesives, **2007**, 27: 527-535

[11] Tallman, J.; Zhang, J.; Lu, G.; et al. Soybean. Compendium of Transgenic Crop Plants, **2009**

[12] Wenda, S.; Illner, S.; Mell, A.; et al. Industrial biotechnology-the future of green chemistry, *Green Chemistry*. **2011**, 13: 3007-3047

[13] Madah, B.; Davoudi, A.; Khakbaz, M. R. Investigation of X Frequency Microwave Absorbanceof Ferrite Nano-Composite in Polyurethane Matrix, Adv. Defence Sci. & Technol., **2016**, 6: 1-8

Preparation of polyurethane green coatings using polyols prepared from soybean oil with capability of radar absorption

M.S. Seyed Dorraji[a*], M.H. Rasoulifard[a], M. Bikdeli[a], I. Hajimiri[a], A.R. Amani-Ghadim[b]
[a] *Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.*

[b] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University*

Abstract:

In the current study, polyurethane radar absorbing nanocomposite coatings were prepared. Regarding the green chemistry approach, the use of plant sources such as epoxy soybean oil was used to prepare the plant polyol in the synthesis of polyurethane resins. In order to improve the dielectric and magnetic dissipation of the coating, as well as impedance matching, nickel oxide, $Mn_{O.2}Fe_{2.8}O_4$ and poly-aniline nanoparticles were synthesized and dispersed in a polyurethane resin substrate. Due to the cheapness, stability and increased electrical conductivity, polyaniline was added into the polyurethane nanocomposites to improve the radar absorption properties of coatings. XRD analysis was used to confirm the synthesis accuracy and SEM analysis was used to study the morphology of synthesized nanoparticles and nanocomposite coatings. VNA analysis was also performed to study the properties of radar absorbing nanocomposite coatings. In this study, the effect of parameters such as the weight ratio of nickel oxide, $Mn_{O.2}Fe_{2.8}O_4$ and poly-aniline fillers on the reflection loss values and their radar absorbing properties were investigated and optimum nanocomposites were selected. The optimal sample showed reflection loss values below -30 dB equal to 99.9% absorption over the X-band.

Keywords: Radar absorbing materials; Nanocomposite; Polyaniline; Nickel oxide; Manganese doped magnetite;

*Corresponding author: dorraji@znu.ac.ir

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

سنتز و بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سیلیکات نقره/کربن نیترید گرافیتی

زهرا آقامرادی، هدا دانشور، میر سعید سید دراجی*، محمدحسین رسولی‌فرد
دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی

چکیده

در پروژه حاضر کربن نیترید گرافیتی و نانوکامپوزیت سیلیکات نقره/کربن نیترید گرافیتی (ASO/CNN)، تهیه و سپس به منظور شناسایی و بررسی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، آنالیزهای XRD، FESEM و DRS مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه، عملکرد فوتوکاتالیزوری این نانوکامپوزیت در حذف آلاینده رنگی آبی اسیدی ۲۵ تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. فاکتورهای مؤثر بر بازده حذف رنگ توسط نانوکامپوزیت‌ها شامل درصد ترکیب نانوورقه، pH و مقدار کاتالیست مطالعه و بهینه شدند. پس از بهینه‌سازی شرایط انجام آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری، نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت ASO/CNN (0/5%wt) در pH=5، با مقدار ۸۰ ppm کاتالیست و غلظت اولیه ۲۰ ppm از رنگ در مدت زمان ۹۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی، قابلیت حذف ٪۸۸/۳ از رنگ AB25 را دارد.

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، سیلیکات نقره، کربن نیترید گرافیتی، فوتوکاتالیزور*

۱– مقدمه

پیشرفت فناوری نانو و کشف ویژگی‌های جدید و منحصر به‌فرد نانومواد، افق جدیدی برای تصفیه‌ی آب ترسیم نموده است. امروزه به کارگیری نانومواد به عنوان فوتوکاتالیست‌ها در فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOP) یکی از موثرترین روش‌های تصفیه آب محسوب می‌شود [۱]. در میان فتوکاتالیست‌های مختلف یافت شده، فتوکاتالیست‌های مبتنی بر نقره دارای کارایی فتوکاتالیزوری بالایی بوده و یکی از مورد توجه‌ترین گزینه‌هایی است، که تحت تابش نور مرئی قابل استفاده است. در میان ترکیبات مبتنی بر Ag-O، سیلیکات نقره ($Ag_xSi_yO_z$)، اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ترکیبات مبتنی بر Ag-O به دلیل آرایش الکترونی منحصر به‌فردی که دارند، از فعالیت فتوکاتالیستی بالایی در نور مرئی برخوردار می‌باشند [۲]. با این حال ساختار الکترونی پراکنده، نوترکیبی الکترون و حفره‌ها را تسهیل کرده و متعاقباً، فعالیت فتوکاتالیستی این ترکیبات را محدود می‌کند. یکی از روش‌های بهبود خواص فوتوکاتالیستی، دوپه کردن با ترکیبات کربنی می‌باشد که غالباً باعث کاهش برخورد مجدد الکترون–حفره می‌گردد که این عدم برخورد و عدم خنثی شدن باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. همچنین دوپ کردن می‌تواند دامنه طول موج فعالسازی را تغییر دهد [۳].

* نویسنده مسئول: dorraji@znu.ac.ir

کربن نیترید گرافیتی با علامت اختصاری $g\text{-}C_3N_4$ که به‌عنوان یکی از جدیدترین نیمه‌هادی‌ها شناخته می‌شود که در سال‌های اخیر به علت خواص ویژه‌اش همچون: انرژی شکاف نوار کم (باندگپ ۲/۷ eV)، واکنش قوی به نور مرئی، پایداری حرارتی بالا تا دمای □۵۰۰ در اتمسفر، پایداری شیمیایی بالا در برابر عوامل اکسنده، غیرسمی بودن، قابلیت بارگذاری سایر عناصر یا نانوذرات دیگر بر روی قسمت سطحی خود، و زیست سازگاری (به علت عدم وجود فلز در ساختار) توجه زیادی را به خود جلب کرده است و گزینه مناسبی برای بهبود خواص فوتوکاتالیستی محسوب می‌شود [۴].

در پژوهش حاضر، با هدف بهبود خواص فوتوکاتالیستی سیلیکات نقره، نانوکامپوزیت سیلیکات‌نقره/کربن نیترید گرافیتی ($Ag_{10}Si_4O_{13}$/CNN) سنتز و کارایی نانوساختارهای لایه‌ای کربن نیترید گرافیتی (CNN) دوپ شده بر افزایش خواص فتوکاتالیستی سیلیکات نقره در حذف ماده آلی رنگ‌زا در حضور نور مرئی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل $AgNO_3$، $Na_2SiO_3.9H_2O$، ملامین، اتانول بوده و از شرکت مرک تهیه شدند. در تمامی مراحل سنتز و آماده‌سازی نمونه از آب دیونیزه استفاده شد.

به منظور سنتز فوتوکاتالیست $Ag_{10}Si_4O_{13}$، $AgNO_3$ و $Na_2SiO_3.9H_2O$ در یک هاون به نسبت مولی ۱:۲ مخلوط و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد گرما داده شدند. پس از آن محصول ۳ بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. در نهایت نمونه به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد. به منظور سنتز کربن نیترید گرافیتی، مقدار مشخص از پودر ملامین در یک شیشه ساعت توزین شد، سپس در آون دیجیتالی به مدت ۳ ساعت و □۸۰ حرارت داده شد. محصول خشک شده درون کروزه سرامیکی سربسته ریخته شد و با استفاده از گاز آرگون اکسیژن‌زدایی صورت گرفت. کروزه به درون کوره با جو اشباع از گاز آرگون انتقال داده شد و حرارت ۵۲۰^{o}C برای دو ساعت به نمونه اعمال گردید. سپس، محصول کامل سابیده شد و با مخلوط ۲:۱ اتانول-آب دیونیزه شست و شو داده و نهایتا در آون ^{o}C ۸۰ به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. برای تهیه CNN، مقدار مشخصی از محصول توده شکل $g\text{-}C_3N_4$ تهیه شده به صورت لایه‌ی نازکی بر روی شیشه ساعت پخش شد. نمونه در درون کوره با اتمسفر هوا و در دمای ^{o}C ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت تحت حرارت قرار گرفت.

برای تهیه نانوکامپوزیت ASO/CNN، تمامی مراحل مطابق با روش ارائه شده بوده، با این تفاوت که در سنتز این نانوکامپوزیت‌ها، در مرحله افزودن نمک‌های نقره و سیلیکات، مقادیر مختلف از CNN، به آن اضافه شده و کار ادامه داده شد.

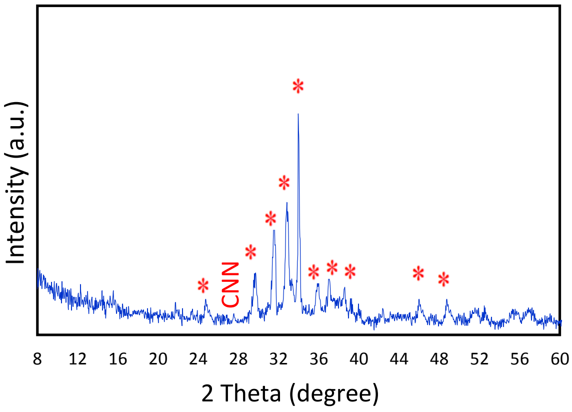
آزمایش‌های مربوط به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده و همچنین تاثیر عوامل موثر از قبیل درصد وزنی CNN، pH و میزان کاتالیست مورد استفاده، در سیستم ناپیوسته حاوی ۲۰ mg/L ماده آبی رنگزای اسیدی ۲۵ (AB25) انجام گرفت. به منظور دستیابی به تعادل جذب و واجذب مابین کاتالیست و آلاینده، نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با کاتالیست در تاریکی قرار داده شده و پس از آن در معرض تابش نور قرار گرفت. نمونه‌برداری هر ۱۵ دقیقه یکبار انجام گرفته و جذب آن توسط دستگاه اسپکتوفوتومتر در طول موج ۶۰۰ nm قرائت گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

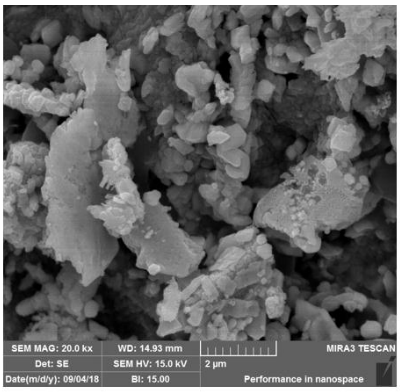
الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوکامپوزیت تهیه شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل، وجود تمامی پیک‌های پراش مربوط به ASO (مشخص شده با *)، در الگوهای مربوط به نانوکامپوزیت، بیان کننده‌ی این است که

هیچ تغییر آشکاری در خواص شیمیایی و بلوری ASO رخ نداده است [۵]. از طرفی وجود پیک مربوط به CNN، در الگوی XRD نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%) ، نشان دهندهی حضور این ماده در نانوکامپوزیت سنتز شده میباشد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%)

همچنین، تصویر مربوط به مورفولوژی نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%) در شکل ۲ نشان داده شده است.



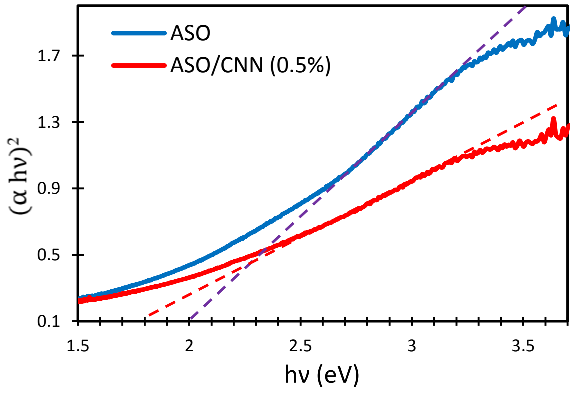
شکل ۲- تصویر FESEM مربوط به نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%)

همانطور که در این شکل مشاهده میشود، ذرات نامنظم با اندازه میکرو مربوط به حضور ASO و ساختارهای با ظاهر لایهای مربوط به حضور نانوورقهی $g\text{-}C_3N_4$ در کامپوزیت میباشد.

مقدار انرژی شکاف نوار برای فتوکاتالیست ASO و نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%) طبق معادله ۱ محاسبه گردید:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad (1)$$

که در این معادله α ضریب جذب، h ثابت پلانک، v فرکانس نور و E_g انرژی شکاف نوار میباشد. با رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ در برابر hν و برونیابی قسمت خطی $(\alpha h\nu)^2$ تا صفر، انرژی شکاف نوار به دست میآید. شکل ۳، نشان دهنده انرژی باند گپ برای ASO و نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%) میباشد.



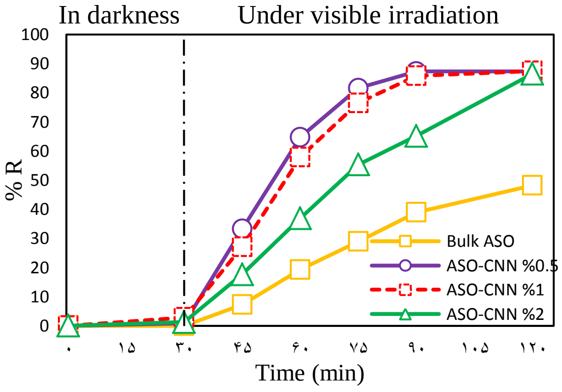
شکل ۳- انرژی باند گپ ASO و نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%)

مطابق شکل ۳، انرژی شکاف نوار برای فتوکاتالیست سیلیکات نقره و نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%) ، به ترتیب ۲، ۱/۸ ev به دست آمد.

۳-۲- بررسی کارایی نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%) در حذف رنگزای AB25

به منظور بررسی عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شدهی $Ag_{10}Si_4O_{13}$/CNN، درصد حذف رنگ AB25 با کامپوزیتهایی با ترکیب درصدهای متفاوت از CNN (۰٪، ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪) ، در pH طبیعی محیط آزمایش و ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای مؤثر، مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آن

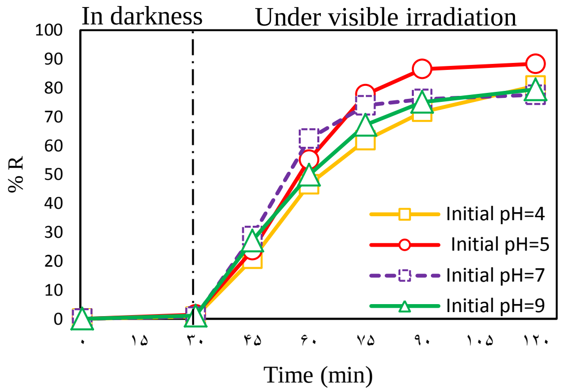
در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴، مقادیر درصد حذف برای چهار فوتوکاتالیست سنتز شده‌ی ASO، ASO/CNN (0.5%)، ASO/CNN (1%) و ASO/CNN (2%)، به ترتیب برابر ۴۸/۱۹، ۸۷/۳۰، ۸۷/۴۵ و ۸۶/۴۸ درصد می‌باشد. افزایش کارایی فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده می‌تواند به کاهش انرژی باند گپ و همچنین کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون و حفره به دلیل حضور کربن نیترید گرافیتی نسبت داده شود.



شکل ٤- تأثیر درصد ترکیب CNN برای حذف رنگزای آلی AB25

نانوکامپوزیت ASO/CNN (1%) با میزان حذف ٪ ۸۷/۳۰ در مدت زمان ۹۰ دقیقه تحت تابش نور مرئی، به‌عنوان درصد ترکیب بهینه برای حذف AB25 انتخاب شد. همچنین کارایی بهتر نانوکامپوزیت ASO/CNN در مقایسه با فوتوکاتالیست ASO مشخص گردید.

اساساً، مقدار pH محلول نقش مهمی در رابطه با بار سطحی فوتوکاتالیست و مولکول‌های رنگ دارد، که مجموع سایت‌های فعال در دسترس روی سطح کاتالیزور را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۶]. تأثیر pH محلول بر عملکرد تخریب نوری AB25 توسط ASO/CNN (0.5%) در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- بررسی اثر pH در حذف رنگزای آلی AB25

نتایج نشان می‌دهد که درصد حذف رنگ در محلول اسیدی (pH=5)، نسبت به محیط خنثی و قلیایی بیشتر است. افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی می‌تواند به وجود بار مثبت بر روی سطح کاتالیست به دلیل جذب H^+ با کاهش pH، نسبت داده شود. از این رو، جذب مولکول‌های رنگ با بار منفی افزایش می‌یابد، که منجر به درصد رنگ زدایی بیشتر AB25 می‌شود. با این حال، با این وجود کاهش بیشتر در مقدار pH (pH=4)، موجب کاهش راندمان رنگ زدایی می‌شود. این می‌تواند ناشی از انجام واکنش زیر در غلظت‌های بالایی از H^+، باشد:

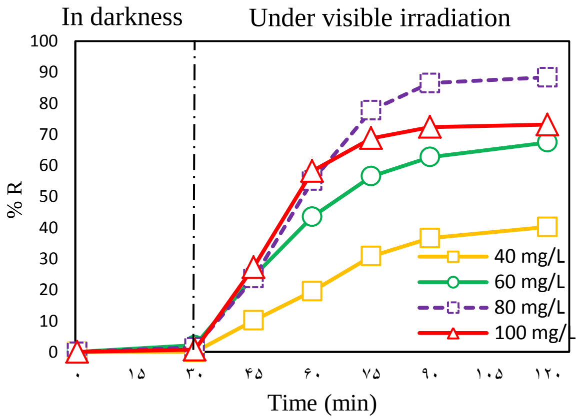
$$^{\bullet}O^{2-} + e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (2)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (3)$$

این واکنش‌ها منجر به کاهش غلظت $^{\bullet}O_2^-$؛ به‌عنوان یکی از مهمترین گونه‌های فعال در تخریب و تولید $^{\bullet}OH$ و OH^- که نقش جزئی در تخریب رنگ دارند، می‌شود [۷]. بنابراین، در مقادیر بسیار پایین pH درصد تخریب رنگ کاهش می‌یابد. در نتیجه، ASO/CNN (0.5%) با راندمان درصد حذف ٪ ۸۸/۳۲ در pH=5، به‌عنوان مقدار pH بهینه انتخاب شد.

برای بررسی اثر مقدار کاتالیست، مقادیر مختلف از نانوکامپوزیت ASO/CNN (0.5%) در تماس با ۵۰ میلی‌لیتر رنگ با غلظت mg/l ۲۰، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد و سپس محلول تحت تابش نور مرئی در تماس با

نانوکامپوزیت قرار گرفت. نتایج درصد حذف رنگ مورد بررسی، در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ٦- بررسی اثر مقدار کاتالیست در حذف رنگزای آلی AB25

همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، راندمان حذف با افزایش مقدار کاتالیزور تا mg/l ۸۰ افزایش یافته است. در حالی که، افزایش بیش از این مقدار کاتالیست منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود. افزایش کارایی حذف فتوکاتالیستی AB25 از طریق افزایش در مقدار کاتالیزور، می-تواند به دلیل در دسترس بودن سایت‌های فعال بیشتر بر سطح کاتالیزور باشد. با این حال، افزایش بیشتر در مقدار کاتالیزور منجر به کاهش کارایی تخریب شده است، که می‌تواند به دلیل محدودیت نفوذ نور به واسطه تعداد بالای ذرات فتوکاتالیزور توصیف شود [۸]. بنابراین، مقدار کاتالیست بهینه برای این مرحله از آزمایش، mg/l ۸۰ یعنی، نسبت ۱:۴ از نانوکامپوزیت به آلاینده انتخاب شد.

نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، به منظور افزایش کارایی فوتوکاتالیستی سیلیکات نقره، نانوکامپوزیت ASO/CNN، با درصدهای وزنی متفاوت CNN تهیه و مورد شناسایی قرار گرفتند. پارامترهای مؤثر بر بازده حذف رنگ AB25، شامل درصد ترکیب نانوورقه، pH و مقدار کاتالیست برای نانوکامپوزیت تهیه شده بهینه شد. ترکیب نانوساختار لایه‌ای کربن نیترید گرافیتی با مقادیر بهینه، منجر به بهبود راندمان فتوکاتالیزوری سیلیکات نقره شد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه زنجان در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

[1] Liu, X.;Wang, D.; Li, Y. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. Nano Today, 2012, 7, 448-466.

[2] Zhu, X.; Wang, P.; Huang, B.; Ma, X.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y. Synthesis of novel visible light response Ag10Si4O13 photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199, 315-22.

[3] Mozia, S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. Separation and Purification Technology, 2010, 73, 71-91.

[4] Zhang, Y.; Pan, Q.; Chai, G.; Liang, M.; Dong, G.; Zhang, Q.; Qiu, J. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C3N4 nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine. Scientific reports, 2013, 3, 1943-1950.

[5] Zhang, S.; Gao, H.; Liu, X.; Huang, Y.; Xu, X.; Alharbi, N.S.; Hayat, T.; Li, J. Hybrid 0D–2D nanoheterostructures: in situ growth of amorphous silver silicates dots on g-C3N4 nanosheets for full-spectrum photocatalysis. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8, 35138-49.

[6] Y, Hong.; C, Li.; G, Zhang.; Y, Meng.; B, Yin.; Y, Zhao. Efficient and stable Nb2O5 modified g-C3N4 photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. Chem. Eng. J. 299 2016, 74–84.

[7] Lu, M. Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications. John Wiley & Sons, 2013 Mar 26.

[8] M.H, Rasoulifard.; M.S, Dorraji.; S, Taherkhani. Photocatalytic activity of zinc stannate: preparation and modeling. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, Jan 1;58:324-32.

Synthesis and Investigation of Performance Properties of Silver Silicate/Graphitic Carbon Nitride

Zahra Aghamoradi, Hoda Daneshvar, Mir Saeed Seyed Dorraji*, Mohammad Hossein Rasoulifard

Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract:

In the present project, graphitic carbon nitride and silver silicate/ graphitic carbon nitride (ASO/ CNN) nanocomposites were synthesized. XRD, FESEM, DRS analysis have been used to investigate the characteristic of the nanocomposites. In the next step, the photocatalytic performance of these nanocomposites was investigated in the removal of Acid Blue 25 pollutant under visible light radiation. The effect of operational parameters on dyes removal by the nanocomposites such as nanosheets loading percentage, sample pH, and catalyst dose were investigated and optimized. After optimizing the conditions for photocatalytic experiments, the results showed that ASO/CNN (0.5% wt) nanocomposite at pH = 5, with 80 mg/L of catalyst and a initial concentration of 20 ppm of pollutant within 90 minutes under visible light exposure, can eliminate the color of AB25 by 88.3%.

Keywords: nanocomposite; silver silicate; graphitic carbon nitride; photocatalyst

*Corresponding author: dorraji@znu.ac.ir

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

بررسی کارایی نانوالیاف پلی‌اورتانی حاوی نانوذرات پلی‌اکسومتالات $H_3[PW_{12}O_{40}]$ در حذف آلاینده از آب

ساویز شفیعی کامل، هدا دانشور، میرسعید سید دراجی*، محمدحسین رسولی‌فرد
دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی

چکیده

در این پروژه نانوالیاف پلی اورتانی حاوی نانو ذرات پلی‌اکسومتالات (POM) $H_3[PW_{12}O_{40}]$ تهیه شده و کارایی آن‌ها در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده متیلن بلو مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات و غشاهای تهیه شده از آنالیزهای XRD، SEM و DRS استفاده شد. تصاویر SEM نانوالیاف دارای POM نشان داد که در حضور نانوذرات، قطر الیاف به صورت چشمگیری کاهش یافته است. همچنین توزیع قطر نانوالیاف برای نمونه‌های PU و PU+ POM 2% به ترتیب برابر با nm ۲۹۷/۶۵ و nm ۱۹۷/۱۵ به دست آمد. نتایج به دست آمده از آزمایشات حذف رنگ، نشانگر کارایی بالای نانوالیاف حاوی POM در حذف آلاینده تحت تابش نور فرابنفش بوده، و درصد حذف ۷۳/۵۴ ٪ متیلن بلو از محیط آبی در مدت زمان ۱۳۵ حاصل شد.

واژه های کلیدی: *ریسندگی الکتریکی، پلی‌اکسومتالات، نانوالیاف ، فوتوکاتالیست.*

مقدمه

افزایش جمعیت و شیوه‌های نامناسب صنعتی شدن منجر به آلودگی سطحی و آلودگی زیرزمینی آب شده است. یک نوع از این آلودگی‌ها، آلودگی رنگی آب‌ها می باشد. بسیاری از صنایع مانند رنگرزی، پارچه، کاغذ و پلاستیک، مقدار قابل توجهی فاضلاب رنگی تولید می‌کنند. بدیهی است که تصفیه این نوع آب‌ها می‌تواند شرایط بهتری را در این صنایع به وجود آورد. در این بین استفاده از فرایندهای تصفیه غشایی به دلایل زیادی از جمله قابل استفاده بودن در اکثر صنایع، اشغال فضای کم، هزینه انرژی پایین و نگهداری آسان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از دیگر مزایای استفاده از تکنولوژی غشایی خاصیت ادغام پذیری آن با سایر تکنیک‌های تصفیه‌ای می‌باشد، به عنوان مثال می‌توان از آن به عنوان بستری برای فرایندهای فتوکاتالیزوری استفاده نمود.

غشا یک فاز نیمه تراوا است که در برابر عبور بعضی از ذرات به صورت انتخابی ممانعت ایجاد کرده و یا به عبارتی دیگر به طور انتخابی اجازه عبور ذرات را می‌دهد. فرآیندهای غشایی، فرآیندهایی هستند که در آن‌ها با استفاده از یک غشا،

نویسنده مسئول: dorraji@znu.ac.ir

خوراکی که مخلوطی از دو یا چند جزء می‌باشد به اجزای متفاوتی تقسیم می‌شود[1]. برای ساخت غشاها روش‌های بسیاری ابداع شده است که می‌توان از پرکاربردترین روش‌ها به ریخته‌گری محلول، فیلم پرس داغ، غشاهای حک اثر و ریسندگی الکتریکی اشاره نمود. در این بین استفاده از روش الکتروریسی به علت داشن مزایایی از جمله سادگی فنی و سازگاری آسان آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

ریسندگی الکتریکی یا الکتروریسی یک روش مدرن و کارآمد است که با استفاده از میدان الکتریکی الیاف ظریف که قطر آن‌ها می‌تواند تا ابعاد نانومتر کاهش یابد تولید کرد. این الیاف در صنایع از جمله فیلتراسیون ، مواد کامپوزیتی ، پزشکی ، غشاء و غیره استفاده گسترده دارند. [2].

پژوهش‌هایی که در موضوع حذف رنگ انجام شده است روش‌های متعددی را برای این کار معرفی کرده است، از جمله می‌توان به انعقاد، لخته، تجزیه زیستی، جذب در کربن فعال، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، مبادله یون و جداسازی غشایی اشاره نمود. در این بین استفاده از غشاها به همراه نانوذراتی که خواصیت فتوکاتیستی دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در بین انبوهی از نانوذرات که می‌توانند در فرآیندهای اکسایش پیشرفته مورد استفاده قرار گیرند، پلی‌اکسومتالات‌ها (POM) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی مثل خاصیت الکتریکی، مغناطیسی و نوری، توانایی انتقال الکترون، خواص اکسایش کاهشی، اسیدی بودن و توانایی تشکیل ساختارهای پویا، می‌توانند به عنوان مجموعه‌ای از واحدهای ساختمانی تغییرپذیر عمل کنند و در شکل‌گیری مواد جدید مورد استفاده قرار گیرند.

پلی‌اکسومتالات‌ها دسته وسیعی از کلاسترهای حاوی پیوند فلز- اکسیژن هستند که دارای ساختمان‌های متنوع و خواص جالب توجه در زمینه‌های گوناگون می‌باشند. برخی از کاربرد-های این ترکیبات می‌توان به استفاده در فرایندهای جداسازی، کاربردهای تجزیه‌ای، کاربردهای بیوشیمیایی و فوتوشیمیایی، ترکیبات دارویی، الکترونیک و استفاده به‌عنوان فوتوکاتالیست‌ها اشاره نمود[3].

هدف از این پروژه تهیه و مطالعه نانوالیاف پلیمری حاوی پلی‌اکسومتالات و بررسی کارایی آن در حذف ماده آلی رنگزا می‌باشد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده دراین کار پژوهشی شامل پلی-اورتان (بایر)، تتراهیدروفوران (THF) و دی‌متیل‌فرمامید (DMF) هردو از شرکت مرک، سدیم‌تنگستات شرکت مرک، فسفریک‌اسید و هیدروکلرید اسید (مرک) و رنگ متیلن‌بلو است.

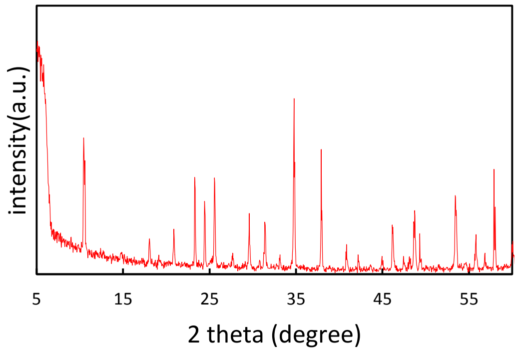
سنتز $H_3(PW_{12}O_{40})$ با اضافه کردن ۱۰ mg تنگستات سدیم به آب و حل کردن آن در ۱ ml H_3PO_4 صورت گرفت. این محلول به نقطه جوش رسانده شد و سپس با اضافه کردن HCl حرارت داده شد. پس از اضافه کردن اتر یک لایه روشن در ته ظرف تشکیل شد که به یک بشر انتقال پیدا کرد و خشک شد.

به منظور تهیه غشاهای نانوالیافی پلی‌اورتانی مقدار ۰/۷۸۲ گرم گرانول پلی‌یورتان وزن شده و به ۱۲ میلی‌لیتر حلال THF/DMF (نسبت ۱ به ۱) اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت هم‌زده شد. شرایط ریسندگی الکتریکی برای ساخت غشاها برای همه محلول‌ها یکسان بود و شامل: ولتاژ اعمال شده kV ۲۰، سرعت تزریق ml/h ۱/۸، فاصله نوک نازل تا جمع‌کننده ۱۷ cm، دمای محیط ریسندگی الکتریکی C° ۲۶-۲۹، سرعت چرخش جمع‌کننده ۳۳۰ (دور بر دقیقه) بود. به منظور تهیه غشاهای حاوی POM، مقادیر معین از نانوذرات وزن شده و به محلول پلیمری اضافه شد.

در انجام آزمایشات مربوط به حذف رنگ، غلظت رنگ مقدار ثابت ppm ۱۵ درنظر گرفته شده و در همه آن‌ها از مقدار وزنی نانوالیاف ppm ۷۵۰ استفاده شد. زمان تست ۱۳۵ دقیقه بوده که از محلول هر ۱۵ دقیقه نمونه تهیه می‌شده است. در انجام این تست‌ها از غشای PU+2%POM استفاده شده است.

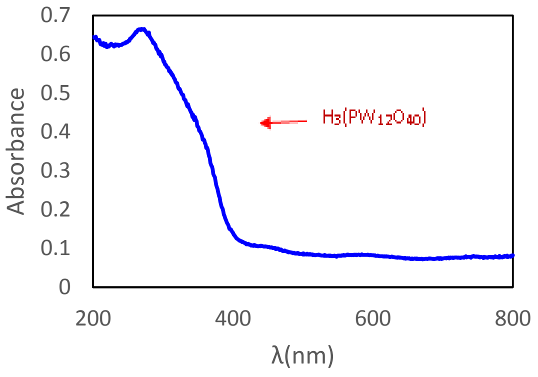
نتایج و بحث

برای بررسی ساختار بلوری پلی‌اکسومتالات کگینی $H_3(PW_{12}O_{40})$ از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در این آنالیز مشخص شد که الگوی پراش اشعه ایکس پلی‌اکسومتالات سنتز شده با شماره کارت (JCPDS 50-0657) مشابه بوده و پیک‌های موجود در ناحیه ۱۰/۳۶ ، ۲۱/۳۵، ۲۵/۴۴ ، ۲۹/۴۶ و ۳۴/۸ که در منابع XRD این پلی‌اکسومتالات کگینی نیز آمده است به خوبی قابل مشاهده است [4].



شکل ۱- الگوی XRD پلی‌اکسومتالات $H_3(PW_{12}O_{40})$

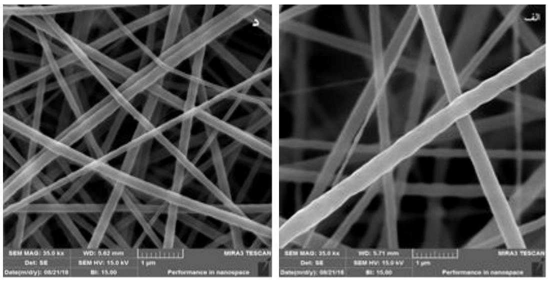
آنالیز DRS به منظور مطالعه برهم‌کنش نوری نانوذرات سنتز شده مورد استفاده قرار گرفته و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به نمودار مشخص شد که حداکثر جذب این نانوذره در طول موج‌های بین ۲۵۰ تا ۳۰۰ می‌باشد که در نمودار نیز این پیک با فلش مشخص شده است. از آنجایی که این بازه نوری تابش در محدودی فرابنفش بوده، می‌توان نتیجه را به این صورت بیان نمود که این ماده در بازه نوری UV دارای برهمکنش است و در این طول موج برانگیخته می‌شود و به بیان دیگر خاصیت فوتوکاتالیزوری این ماده در این محدوده طیفی قرار دارد.



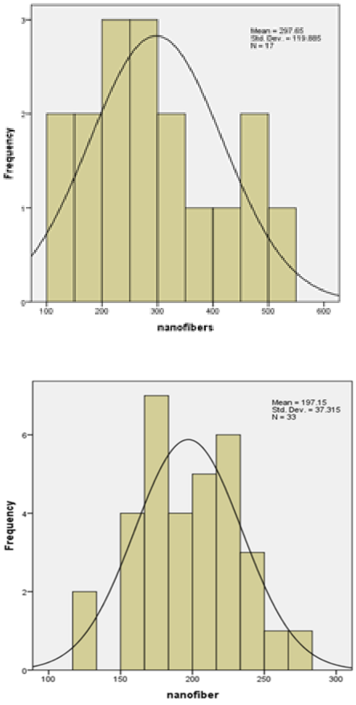
شکل۲- طیف DRS پلی‌اکسومتالات $H_3(PW_{12}O_{40})$

شکل ۳ (الف و ب) به ترتیب تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف PU و PU+POM 2% را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص است تمامی نانوالیاف‌ها دارای سطح صاف و بدون گره بوده و دارای توزیع یکنواخت می‌باشند.

همچنین مشاهده می‌گردد که حضور نانوذرات در الیاف منجر به کاهش قطر نانوالیاف شده که می‌تواند به دلیل افزایش هدایت الکتریکی محلول پلیمری در حضور POM باشد [5].



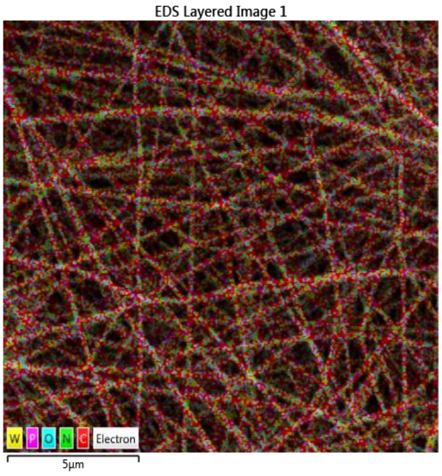
شکل۳- تصاویر SEM (الف PU و ب) PU+ POM 2%



شکل٤- هیستوگرام توزیع قطر نانوالیاف الف) PU و ب) PU+ POM 2%

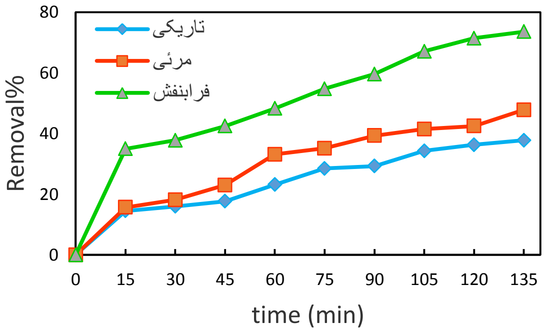
به منظور محاسبه میانگین و توزیع قطری نانوالیاف از نرم افزارهای Image-J و SPSS استفاده شد. شکل ۴ (الف و ب) به ترتیب نشان دهنده توزیع قطر نانوالیاف PU و PU + POM 2% می‌باشد. همانطور که در خصوص تصاویر SEM توضیح داده شده، تحت شرایط یکسان الکتروریسندگی، قطر الیاف از nm ۲۹۷/۶۵ به nm ۱۹۷/۱۵ کاهش یافته است.

شکل ۵، مربوط به آنالیز mapping از سطح نانوالیاف PU + POM 2% بوده و پراکندگی یکنواخت نانوذرات پلی-اکسومتالات را در نانوالیاف تهیه شده از روش الکتروریسی را به وضوح نمایش می‌دهد.



شکل۵- تصویر SEM مپینگ از سطح نانوالیاف PU + POM 2%

برای بررسی مقدار حذف رنگ متیلن‌بلو توسط غشاهای ساخته شده، آزمایشاتی در انواع شرایط تابشی صورت گرفت. این شرایط شامل تاریکی، نور مرئی و فرابنفش بوده که نتایج آن به صورت نمودار در شکل ۶ آورده شده است.



شکل ٦- درصد حذف غشای PU+2%POM در شرایط نوری مختلف

قابلیت جذب سطحی الیاف با انجام آزمایشی در تاریکی مورد بررسی قرار گرفت. در نمودار بالا مشاهده می‌شود که این آزمایش دارای کمترین میزان حذف می‌باشد و این میزان بعد از ۱۳۵ دقیقه ۳۷/۷۷ ٪ می‌باشد. خاصیت فتوکاتالیزوری غشاهای دارای POM تحت تابش نور مرئی و فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش نور مرئی نسبت به محیط تاریک مقدار

حذف بالاتری اتفاق افتاده و درصد حذف به ۴۷/۷۵ ٪ رسیده است. همچنین مشاهده می‌گردد که بالاترین میزان حذف (۷۳/۵۴ ٪) در آزمایش تحت تابش نور فرابنفش حاصل شده است.

با توجه به آنالیز DRS که بیانگر فعالیت نوری پلی-اکسومتالات نوع کگینی در ناحیه فرابنفش است می‌توان نتیجه گرفت که افزایش میزان حذف رنگ در حضور پلی-اکسومتالات در غشا به دلیل خاصیت فوتوکاتالیزوری پلی-اکسومتالات تحت تابش نور فرابفش بوده که باعث برانگیخته شدن الکتروهای لایه ظرفیت این ماده و انتقال آن‌ها به لایه هدایت و ایجاد جفت‌های الکترون و حفره شده که نهایتا موجب تخریب آلاینده‌های موجود در محیط می‌شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به استفاده از پلی‌اکسومتالات نوع کگینی در تولید غشا این نتیجه حاصل شد که غشاهای ساخته شده در این پژوهش دارای خاصیت فتوکاتالیزوری بوده و می‌توان از این نوع غشاها به عنوان غشاهای فتوکاتالیزور برای حذف رنگ استفاده نمود. نتایج آنالیزها نشان داد که غشای نانوالیافی PU+ POM 2% قادر به حذف ۷۳/۵۴٪ متیلن بلو از محیط آبی در مدت زمان ۱۳۵ دقیقه می‌باشد.

منابع

[1] Pendergast, M.M.; Hoek, E.; A review of water treatment membrane nanotechnologies. Energy Environ. 2011,4, 1946-1971.

[2] Bhardwaj, N.; Kundu, S, C.; Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology Advances, 2010, 28, 325-347

[3] Berzelius, J. J.; The preparation of the phosphomolybdate ion. Pogg. Ann. Physical Chemistry, 1826, 6, 369.

[4] Marchena, C.; Gomez, S.; Saux, C.; Pierella, L.; Pizzio, L.; Tungstophosphoric acid heterogenized onto NH4ZSM5 as an efficient and recyclable catalyst for the photocatalytic degradation of dyes. Quim. Nova, 2015, 38, 518-525.

[5] Ahmadi, A., Qanati, O., Dorraji, M.S., Rasoulifard, M.H. and Vatanpour, V., Investigation of antifouling performance a novel nanofibrous S-PVDF/PVDF and S-PVDF/PVDF/GO membranes against negatively charged oily foulants. Journal of membrane science, 2017, 536.86-97.

Investigation the dye removal efficiency of PU nanofibers containing $H_3[PW_{12}O_{40}]$ polyoxometalate nanoparticles

Saviz Shafiei Kamel, Hoda Daneshvar, Mir Saeed Seyed Dorraji*, Mohammad Hossein Rasoulifard

Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

Abstract:

In this project, $H_3[PW_{12}O_{40}]$ POM containing PU nanofibers were fabricated and used as photocatalyst for methylene blue solution treatment. XRD, SEM and DRS analysis were used in order to investigate the structure and morphology of the prepared POM and nanofibers. The SEM images revealed that a significant decrease in nanofibers diameter can be observed in the presence of POM nanoparticles. The mean fiber diameter for PU and PU + POM 2% were calculated to be 297.65 nm and 197.15 nm, respectively. The results of dye removal experiments showed the PU + POM 2% nanofibers have high efficiency in dye degradation under UV irradiation and the dye removal percentage of 73.54% was achieved after 135 min of experiment.

Keywords: Electrospining; polyoxometalate; nanofibers; photocatalyst.

*Corresponding author: dorraji@znu.ac.ir

بررسی نظری تاثیر نقص دوگانه بر روی بهبود حساسیت پذیری نانولوله های بورنیتریدی نسبت به جذب HCN با استفاده از روشهای DFT

آیدین بهرامی*

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده

محاسبات تئوری تابعیت چگالی در سطح M06/6-31G بر روی نانولوله های خالص و تغییر ساختاریافته بورنیتریدی (BNNTs) نسبت به جذب گاز HCN به منظور بررسی خصوصیات الکترونیکی و سطح حساسیت پذیری مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور به دست آوردن دید عمیق تر نسبت به زوایای جذب گاز بر روی نانولوله، از جنبه های مختلف ساختاری و الکترونی به این موضوع پرداخته شده است. مطابق نتایج به دست آمده، برهمکنش HCN با سطح خارجی نانولوله خالص منجر به تغییر چشمگیری در ساختار و رسانایی آن نمی شود. عدم تغییر محسوس در میزان گاف انرژی نانولوله خالص پس از فرایند جذب، معرفی آن به عنوان سنسور جاذب گاز HCN را امکان پذیر نمی کند. در حالی که اعمال نقص همزمان تغییر دو جایگاه اتمهای B و N در موقعیت روبروی هم بر روی حلقه شش ضلعی که از آن به اعمال نقص دوگانه جایگاه مخالف یاد خواهد شد نه تنها میزان واکنش پذیری HCN نسبت به سطح را دستخوش تغییر ملموس می کند بلکه حساسیت پذیری جذب گاز توسط نانولوله نیز به طرز چشمگیری افزایش می یابد.*

واژه های کلیدی: *.نانولوله بور نیترید، HCN، نقص دوگانه جایگاه مخالف، تئوری تابعیت چگالی*

مقدمه

اخیرا، نانولوله های نیترید بور (BNNTs) به عنوان دسته جدیدی از نانوساختارها به دلیل روش های سنتز منحصر به فرد و خواص شگفت آور، توجهات را به سمت خود جلب کرده اند [۱-۲]. با توجه به اینکه BNNT ها از لحاظ شیمیایی و گرمایشی پایدارتر از نانولوله های کربنی تک دیواره (CNTs) هستند، این نانولوله های معدنی، کاربردهای ارزشمندی در ساخت برخی از نانودستگاهها که در محیطهای خطرناک و با درجه حرارت بالا کاربرد دارند [۳، ۴] پیدا کرده است. نظارت و کنترل گاز به عنوان یکی از مهمترین زمینه های تحقیقاتی، منجر به توسعه مواد حساس به گاز و دستگاه های حذف مواد شیمیایی خطرناک می شود [۵-۷]. به علت داشتن سطح بیرونی واکنش بالا، نانولوله ها موضوع تحقیقات گسترده ای در زمینه مطالعات حسگرهای گازی، تولید دستگاه ذخیره سازی هیدروژن و یا حذف گازهای سمی در دهه گذشته بوده اند. مطالعه برهمکنش مابین BNNTs

* نویسنده مسئول: ai.bahrami@urmia.ac.ir

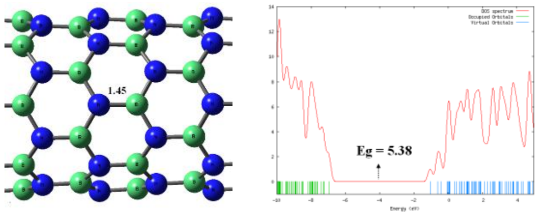
و گازهای خطرناک، برای روشن کردن خواص آنها می تواند بسیار جذاب باشد. تاکنون جذب مولکول های چندگانه مانند H2، N2، O2 و H2O با BNNT مورد بررسی قرار گرفته است [۸].هیدروژن سیانید (HCN) به عنوان یک گاز سمی برای انسان و حیوانات بسیار مرگبار است. بنابراین نظارت و کنترل آن در محیط های مختلف از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۹]. در پژوهش حاضر، ما به صورت محاسباتی علاقه مند به این هستیم که به دو سوال زیر پاسخ دهیم: (۱) آیا BNNT را می توان به عنوان یک سنسور بالقوه جاذب گاز HCN پیشنهاد داد؟ (۲) در غیر اینصورت، آیا می توانیم روش جدیدی را برای بهبود حساسیت BNNT ها نسبت به جذب گاز HCN معرفی کنیم؟

روش‌های محاسباتی

نانولوله بور نیتریدی خالص (BNNT) و تحت نقص ساختاری قرارگرفته و کمپلکس‌های آنها در حضور HCN، با استفاده از روش DFT و استفاده از تابعیت M06 و مجموعه پایه 6-31g (d) و با استفاده از نرم‌افزار Gaussian 09 بهینه‌سازی شده است. پس از انجام محاسبات فرکانس، در سطح محاسباتی یکسان با بهینه سازی، آنالیز DOS بر روی پایدارترین ساختار انجام گرفته است. نرم افزارهای Gauss View 6.0 و GaussSum به منظور به دست آوردن نتایج آنالیزها و تحلیل آنها مورد استفاده قرار گرفته اند.

نتایج و بحث

شکل (۱) نشان دهنده نانولوله بورنیتریدی خالص بهینه شده با استفاده از متد محاسباتی اشاره شده و نمودار DOS مربوط به آن است. مطابق این شکل، نانولوله از نوع زیگزاگ (8,0) با طول 17.13 Å و قطر 6.22 Å می باشد. دو سایت فعال مربوط به اتمهای B و N که با پیوندی به طول 1.45 Å ساختار نهایی نانولوله را تشکیل میدهند در شکل مشخص است. باندگپ به دست آمده برای این ساختار مطابق نمودار DOS برابر 5.38eV به دست آمده است.



شکل ۱- ساختار بهینه شده نانولوله خالص BNNT و نمودار DOS مربوط به آن.

به منظور بررسی جذب گاز HCN بر روی BNNT، این مولکول از هر دو سمت H و N بر روی موقعیتهای N و B قرار گرفته بر سطح نانولوله از فاصله عمودی 2.3 Å نسبت به سطح، تحت انجام محاسبات بهینه سازی و فرکانس قرار گرفت.

انرژی جذب (E_{ad}) گاز بر روی سطح خارجی نانولوله با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

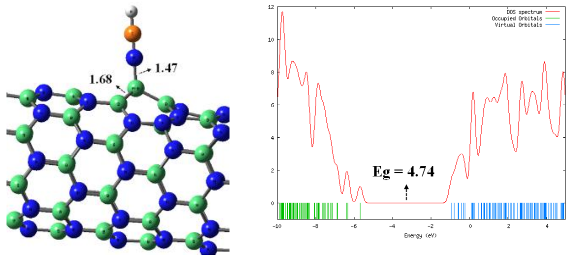
$$E_{ad} = E_{tot}\,(HCN/\,BNNT) - E_{tot}\,(BNNT) - E_{tot}\,(HCN) \quad (1)$$

نتایج به دست آمده از جذب HCN بر روی نانولوله BNNT در جدول (۱) گزارش شده است. مطابق نتایج به دست آمده، جذب گاز HCN از هر دو موقعیت هیدروژن و نیتروژن، سبب افزایش در فاصله ترازهای HOMO و LUMO به اندازه 10% شده است.

جدول ۱) مقادیر انرژی کل، انرژی پیوند (E_b)، انرژی HOMO-LUMO و انرژی باندگپ جذب HCN بر روی BNNT

Structure	Total energy (a.u)	E_b(kCal/mol)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_g(eV)	Δ E_g%
Pure BNNT(8,0)	-5108.7501	-	-6.98	-1.6	5.38	-
HCN(H)+BNNT	-5202.1132	-3.33	-7.08	-1.15	5.93	10
HCN(N)+BNNT	-5202.1130	-3.20	-6.89	-0.96	5.93	10

بررسی اختلاف انرژی ترازهای HOMO و LUMO در حالت خالص و پس از جذب نشان می‌دهد که در هر دو موقعیت جذبی، سطح تراز HOMO کاهش و سطح تراز LUMO افزایش یافته است. به عبارتی دیگر، ناپایداری تراز LUMO در اثر افزایش میزان انرژی پس از جذب، سبب افزایش گپ انرژی ودر نتیجه کاهش میزان خصلت فلزی نانولوله جاذب HCN در مقایسه با نمونه بدون برهمکنش آن است. علاوه بر این مقادیر انرژی پیوند در هر دو موقعیت جذبی که از مرتبه ~3kCal/mol به دست آمده نشاندهنده برهمکنش بسیار ضعیف و از نوع واندروالس جذب HCN بر روی BNNT است. طول پیوند H(HCN)…N(BNNT) برابر با 2.31 و طول پیوند N(HCN)…B(BNNT) برابر 2.80 آنگستروم به دست آمده که در تطابق با انرژیهای پیوندی است. به منظور غلبه بر این ضعف، نقص همزمان تغییر دو جایگاه اتمهای B و N در موقعیت روبروی هم بر روی حلقه شش ضلعی در ساختار اعمال شده و پس از بهینه سازی و انجام محاسبه فرکانس به منظور تایید اینکه ساختار نهایی مربوط به حالت پایه انرژی است، تحت انجام فرایند جذب HCN از هر دو موقعیت هیدروژن و نیتروژن قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده پایدارترین وضعیت از بین حالات مختلف جذب، مربوط به زمانی است که مولکول HCN از سمت اتم نیتروژن خود با اتم B تغییر موضع یافته وارد برهم کنش می شود. شکل ۲ این برهمکنش و نمودار DOS مربوط به آن را نشان می دهد.



شکل ۲- ساختار بهینه شده جذب گاز HCN در پایدارترین موقعیت بر روی نانولوله BNNT تحت نقص و نمودار DOS مربوط به آن.

مطابق شکل، طول پیوند N(HCN)…B*(BNNT) برابر 1.47 آنگستروم به دست آمده که نشانگر ایجاد یک برهمکنش بسیار قوی از نوع پیوند شیمیایی است. انرژی پیوند در حدود -43.36 kCal/mol موید صحت طول پیوند به دست آمده است. نمودار DOS اختلاف انرژی بین اربیتالهای هومو و لومو ساختار جاذب HCN را برابر 4.74eV نشان میدهد که در مقایسه با باند گپ به دست آمده برای ساختار BNNT قرارگرفته تحت نقص همزمان تغییر دو جایگاه که برابر 3.17eV است تغییری در حدود 50% نشان میدهد. این تغییر، در اثر ناپایداری تراز LUMO پس از جذب HCN به دلیل افزایش میزان انرژی حاصل شده که سبب افزایش میزان گپ انرژی ودر نتیجه کاهش میزان خصلت فلزی نانولوله جاذب HCN در مقایسه با نمونه بدون برهمکنش آن شده است. علاوه بر این، ایجاد پیوند قوی و از نوع شیمیایی بین نانولوله تحت نقص قرار گرفته و HCN عامل دیگر افزایش

حساسیت است که موجب تغییر ملموس در E_g و در نتیجه خواص الکترونیکی نانولوله شده است.با این حال به دلیل انرژی بالای جذب، عمل واجذب مولکول به سختی انجام گرفته و زمان لازم برای واجذب افزایش می یابد. با این حال این میزان تغییر در E_g به اندازه ایست که میتوان ساختار دستکاری شده BNNT را به عنوان یک سنسور بالقوه جاذب گاز HCN معرفی نمود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جذب HCN بر روی BNNT خالص و تحت نقص دوگانه همزمان قرارگرفته (Anti-antisite) با استفاده از محاسبات تئوری تابعیت چگالی مورد آزمایش قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که نه تنها جذب مولکول HCN بر روی BNNT بسیار ضعیف و از نوع واندروالس است بلکه نمی تواند به طور قابل توجهی خواص الکترونیک نانولوله را نیز تغییر دهد. با این حال، نتایج به دست آمده اثبات می کنند که اعمال نقص دوگانه همزمان B-B بر روی سطح خارجی BNNT می تواند به طور قابل توجهی واکنش پذیری و حساسیت BNNT به جذب HCN را افزایش دهد. به طوریکه میتوان ساختار جدید را به عنوان سنسور بالقوه جاذب گاز HCN معرفی نمود. نتایج به دست آمده می تواند بینش ما را نسبت به طبیعت BNNT و مشتق تحت نقص همزمان قرار گرفته آن، به عنوان جاذب های مناسب گاز HCN افزایش دهد.

منابع

[1] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima and H. Yusa, Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure, Appl Phys Lett. 69 (1996) 2045-2047.

[2] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen, Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes, Europhys. Lett. 28 (1994) 335-340.

[3] E. Hernandez, C.P. Goze, A. Bernier, A. Rubio, Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes, Phys Rev Lett .80 (1998) 4502-4509.

[4] A.P. Suryavanshi, M. Yu, J. Wen, C.C. Tang, Y. Bando, Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes, Appl Phys Lett. 84 (2004) 2527-2529.

[5] J. Beheshtian, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, A. Ahmadi, Computational study of CO and NO adsorption on magnesium oxide nanotubes, Phys. E. 44 (2011) 546-549.

[6] J. Beheshtian, Z. Bagheri, M. Kamfiroozi, A. Ahmadi, Toxic CO detection by $B_{12}N_{12}$ nanocluster, Microelectron. J. 42 (2011) 1400-1403.

[7] A. Ahmadi, N.L. Hadipour, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, Theoretical study of aluminum nitride nanotubes for chemical sensing of formaldehyde, Sens. Actuators B: Chem. 161

(2012) 1025-1029.

[8] J. Zhao, Y. Ding, Theoretical studiesof the interaction of an open-ended boron nitride nanotube (BNNT) with gas molecules, J Phys Chem C. 112 (2008) 20206-20211.

[9] T.L. Blank, M.V. Roloff, R.D. Short, S.M. Schuengel, W.E. Ribelin, Inhalation toxicity studies of hydrogen cyanide (HCN) in Sprague–Dawley rats, Toxicology Letters 18 (Suppl.1) (2002) 136.

The Effects of Double-Antisite Defect on the Improvement of HCN Sensing by BN Nanotube: A DFT Study

Aidin Bahrami*
Physical Chemistry department, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Iran

Abstract:

Density functional theory evaluations at the M06/6-31G(d) level of theory were performed to scrutinize the electronic sensitivity and reactivity of pristine and defected boron nitride nanotubes (BNNTs) upon HCN adsorption. In order to gain insight into the binding characteristics of adsorbed HCN on the pristine and defective BNNT, some geometrical and electronic parameters were examined. According to our results, the interaction of HCN with the external surface of pristine BNNT leads to no considerable changes in its structure and conductivity. The pristine BNNT cannot noticeably adsorb the HCN with adsorption energy of -3.33 kcal/mol and because of the insignificant change in band gap value, it cannot introduce as a proper HCN sensor as well, whereas B-B antisite defect on the external surface of tube can mainly improve either the reactivity or the sensitivity to HCN. In contrast to B-B antisite, it is noteworthy that the N-N antisite not only adsorbs HCN weakly but also shows no significant sensitivity upon the HCN adsorption.

Keywords: Adsorption, Defect, HCN, Boron nitride nanotube, Density functional theory.

*Corresponding author: ai.bahrami@urmia.ac.ir

حذف ماده آلی رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ از آب آلوده شده در حضور تیتانیم دی اکسید تثبیت شده

سیده نرگس سعیدی، رحمت اله پورعطا*، محمد حسین رسولی فرد
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

چکیده

مواد رنگزا بارزترین آلاینده فاضلاب‌های نساجی است که به دلیل اثرات سوء بهداشتی و زیست محیطی مورد توجه جدی می‌باشد. هدف از این مطالعه، حذف فتوکاتالیستی (TiO_2/UV_C) رنگ قرمز اسیدی ۱۴ از آبهای آلوده است. این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور ناپیوسته انجام شد. فاضلاب مصنوعی از انحلال رنگ قرمز اسیدی ۱۴ در آب شهر تهیه و تاثیر pH ، فاصله از منبع تابش و افزایش جاذب سطحی خاک سفال به فتوکاتالیست در حذف رنگ بررسی شد. فتوکاتالیست مورد استفاده به کمک چسب سیلیکونی روی یک بستر پلاستیکی تثبیت شد. نتایج این مطالعه نشان دادکه افزایش خاک سفال به تیتانیوم دی اکساید موجب افزایش راندمان حذف می‌شود. با این وجود افزایش میزان خاک سفال بیشتر از ۲۰ درصد موجب کاهش راندمان حذف گردید. همچنین کاهش pH منجر به افزایش راندمان و افزایش فاصله نسبت به منبع تابش باعث کاهش میزان حذف شد. درصد حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ از آب آلوده با استفاده از TiO_2 - خاک سفال تثبیت شده، تحت تابش اشعه فرابنفش به مدت ۳ ساعت و در شرایط بهینه برابر با ۹۵ درصد به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: *تیتانیوم دی‌اکساید، فرایند اکسایش پیشرفته، رنگزای قرمز اسیدی ۱۴*

مقدمه

صنایع نساجی مقادیر زیادی از آب را طی مراحل رنگرزی، چاپ و شستشو مصرف می‌کنند[۱]. پساب‌های این صنایع که دارای مقادیر متنابهی مواد رنگزا هستند، اغلب سمی، مقاوم به تجزیه بیولوژیک و پایدار در محیط زیست می‌باشند، به‌طوری‌که اغلب روش‌های بیولوژیکی متداول برای حذف رنگ‌های مصنوعی موجود در این فاضلاب‌ها، به دلیل ساختار حلقوی پیچیده و ماهیت مقاوم مواد رنگزا موثر نیستند[۳-۲]. بنابراین استفاده از فرآیندهایی که منجر به حذف یا اکسیداسیون آلاینده‌های رنگی به اشکال بی‌خطر می‌گردد، می‌تواند گزینه مناسبی جهت حذف این آلاینده‌ها باشد. فرآیندهای اکسیداسیون به ویژه اکسیداسیون پیشرفته یکی از روش‌های مناسب برای حذف این آلاینده‌ها است[۴].

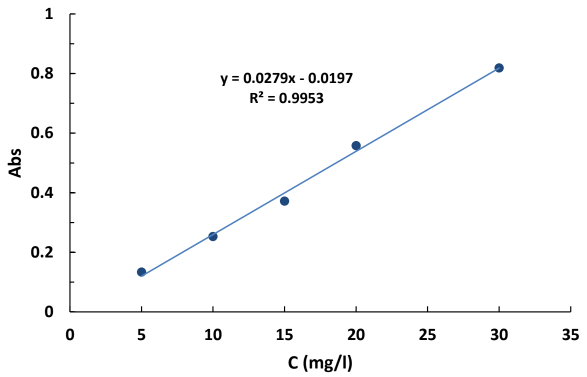
اساس کار در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل می‌باشد. در میان این فرآیندها، فرآیند فتوکاتالیز ناهمگن با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، فناوری بسیار موثری برای تجزیه آلاینده‌ها می‌باشد[۵]. در این فرآیندها، هنگامی‌که یک فوتون با انرژی کافی به دی-اکسید تیتانیوم برخورد می‌کند، یک الکترون از اوربیتال خارجی‌تر لایه ظرفیت به لایه هدایت انتقال می‌یابد. سپس واکنش‌هایی اتفاق می‌افتد تا گونه‌های بسیار فعال رادیکال

* نویسنده مسئول: pourata@znu.ac.ir

هیدروکسیل تولید شود که قدرت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند و می‌توانند بیش‌تر مواد آلی را به محصولات معدنی اکسید کنند[۶]. همچنین، افزودن یک جاذب سطحی مانند خاک رس، اکسید گرافن، زئولیت و ... می‌تواند موجب بهبود کارایی فتوکاتالیست شود[۷]. در این تحقیق از خاک سفال به عنوان ماده همراه با فتوکاتالیست استفاده شد، که میزان جذب سطحی را افزایش داده و باعث بهبود عملکرد فتوکاتالیست می-شود. فتوکاتالیزورها به دو صورت سوسپانسیونی و تثبیت شده می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند که در روش سوسپانسیونی به دلیل سطح تماس بالا راندمان حذف بالا است و از این نظر مناسب می‌باشد ولی از آن‌جایی که هزینه‌های جداسازی فتوکاتالیست بعد از عمل حذف زیاد است این روش مقرون به صرفه نمی‌باشد، همچنین در روش سوسپانسیونی امکان طراحی راکتورهایی با جریان پیوسته وجود ندارد، چون ذرات فتوکاتالیز همراه جریان آب از راکتور خارج می‌شوند، که جلوگیری از آن نیازمند استفاده از فیلترهای با روزنه‌های بسیار کوچک است که پر هزینه خواهد بود و لذا استفاده از روش‌هایی با تثبیت فتوکاتالیزورها مناسب‌تر است[۸]. در این مطالعه برای حل مشکلات استفاده از روش سوسپانسیونی و همچنین کاهش هزینه‌های تثبیت فتوکاتالیزور روی بستر ثابت از شیوه ی بسیار آسان و کم هزینه استفاده از چسب سیلیکونی برای تثبیت استفاده شد.

بخش تجربی

ماده رنگزای مورد استفاده در این تحقیق محصول شرکت مرک آلمان است. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (P25) محصول شرکت دگوسا آلمان می‌باشد. چسب سیلیکون تجاری شرکت lover برای تثبیت ذرات TiO_2 مورد استفاده قرار گرفت. محلول‌های شیمیایی مورد استفاده در مطالعه با استفاده از آب مقطر و محلول ماده رنگزای مورد نظر با استفاده از آب شهر تهیه شد.



شکل ۱ـ منحنی کالیبراسیون رنگزای قرمز اسیدی ۱۴

با توجه به طول موج حداکثر جذب ماده رنگزای مورد نظر (λ_{max} =514nm)، غلظت ماده رنگزای در نمونه‌های مختلف با استفاده از اسپکتروفتومتر و منحنی کالیبراسیون (شکل ۱) تعیین گردید.

همچنین با استفاده از رابطه زیر درصد حذف رنگ محاسبه شد.

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

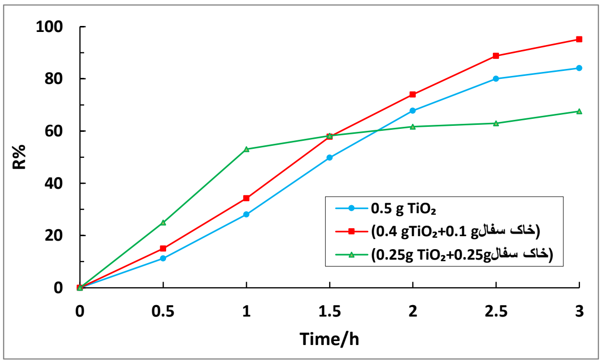
در این رابطه C و C_0 به ترتیب غلظت اولیه رنگ و R% درصد حذف رنگ می‌باشد. جهت تعیین شرایط بهینه عملکرد فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در حذف رنگ، آزمایش‌ها در سه سطح pH (۳،۷،۱۰)، شش سطح زمان (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳ ساعت) و دو سطح ارتفاع نسبت به منبع نور (۵ و ۱۵ سانتی‌متر) مورد بررسی قرار گرفت. کلیه مراحل آزمایش در دمای آزمایشگاه (۰/۵± ۲۵) انجام شد.کلیه آزمایش‌ها به‌صورت دو بار تکرار انجام و داده‌ها بر اساس میانگین آن‌ها گزارش شده است. بسترهای ثابت مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها به روش زیر تهیه شد: برای آماده‌سازی بستر ثابت شامل تیتانیوم دی اکساید، ۰/۵ گرم تیتانیوم دی‌اکساید به کمک چسب سیلیکونی بر روی یک قطعه ۱۰× ۱۰ طلقی چسبانده و داخل راکتور ناپیوسته قرار گرفت. برای آماده سازی بسترهای ثابت شامل خاک سفال و تیتانیوم دی اکساید، ابتدا ۰/۴ گرم تیتانیوم دی اکساید و ۰/۱ گرم خاک سفال همراه ۵ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۶ ساعت هم زده شد. سپس خمیر حاصل

در دمای اتاق خشک شد، و به مدت ۲ ساعت داخل کوره در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس پودر حاصل مشابه مراحل قبل به کمک چسب سیلیکونی روی بستر چسبانده شد و داخل راکتور قرار گرفت. تمام مراحل قبل برای آماده سازی بستر شامل ۰/۲۵ گرم تیتانیوم دی اکساید و ۰/۲۵ گرم خاک سفال تکرار شد.

خصلت فتوکاتالیستی بسترها در فرآیند حذف رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ تحت تشعشع نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا بسترهای آماده شده به ظرف واکنش حاوی محلول ماده رنگزا منتقل گردید و در تاریکی به مدت نیم ساعت توسط هم-زن مغناطیسی همزده شد، تا تعادل جذب ـ واجذب حاصل شود. سپس لامپ نور فرابنفش روشن شد تا نمونه تحت تابش نور مرئی قرار گیرد. در ادامه، در زمان‌های مختلف از ظرف واکنش نمونه‌برداری و مقدار جذب آن به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج مشخص اندازه‌گیری شد. در نهایت با استفاده از رابطه بیرـ لامبرت و مقدار جذب اندازه‌گیری شده، درصد حذف محاسبه گردید.

نتایج و بحث

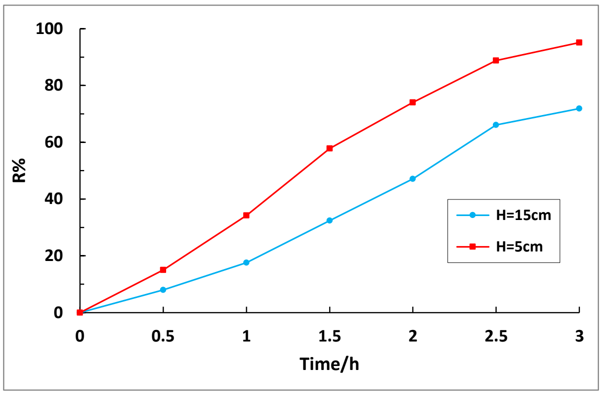
بررسی عملکرد بسترهای مختلف جهت حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ تحت تشعشع نور فرابنفش در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ـ تاثیر نوع بستر بر میزان حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱٤ تحت تشعشع نور فرابنفش (pH=3 و ارتفاع ۵ سانتی متری نسبت به منبع نور)

مطابق با شکل ۲ درصد حذف قرمز اسیدی ۱۴ در زمان ۳ ساعت توسط بستر ثابت شامل ۰/۴ گرم تیتانیوم دی‌اکساید به‌همراه ۰/۱ گرم خاک سفال، ۹۵/۱۲٪، درصد حذف توسط بستر تیتانیوم دی‌اکساید خالص ۸۴/۱٪ و درصد حذف توسط بستر شامل ۰/۲۵ گرم تیتانیوم دی‌اکساید به‌همراه ۰/۲۵ گرم خاک سفال ۶۷/۶٪ به دست آمد. باتوجه به نمودارها می‌توان نتیجه گرفت افزایش خاک سفال به مقدار ۲۰ درصد وزنی به فتوکاتالیست موجب بهبود عملکرد و حذف بهتر آلاینده می‌شود. با افزایش درصد وزنی خاک سفال از ۲۰ به ۵۰ درصد، جذب سطحی به میزان قابل توجهی افزایش یافته ولی کارایی فتوکاتالیست، درنتیجه درصد حذف نهایی کاهش یافته است. با افزایش جاذب سطحی میزان جذب آلاینده و در نتیجه فرآیند حذف بهبود می-یابد، ولی با افزایش میزان جاذب (خاک سفال) بیش از ۲۰٪ فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد با افزایش مقدار جاذب، در ابتدا جذب سطحی به شدت افزایش یافته است و آلاینده به سطح بستر چسبیده ولی حذف فوتوکاتالیکی با سرعت پایینتری انجام گرفته است [۷].

تاثیر فاصله سطح محلول آلاینده با منبع نور درشکل ۳ نشان داده شده است.

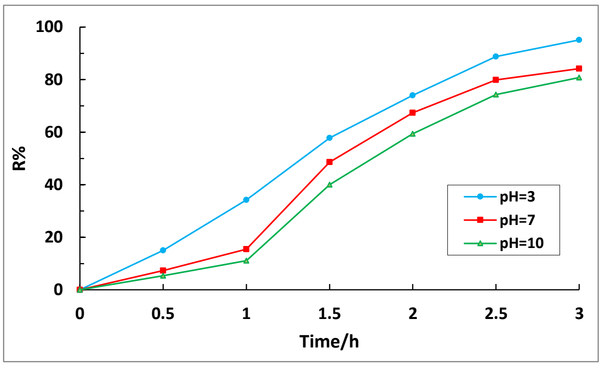


شکل ۳ـ تاثیر فاصله از منبع نور بر میزان حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱٤ تحت تشعشع نور فرابنفش(pH=3، بسترشامل ۲۰ درصد خاک سفال و ۸۰ درصد TiO_2)

مطابق با شکل ۳، درصد حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ۱۴ در حالتی‌که فاصله محلول آلاینده نسبت به منبع نور ۵ سانتی متر بود،۹۵/۱۲٪ و در حالتی‌که فاصله ۱۵ سانتی‌متر بود ۷۹/۹٪ به دست آمد، که می‌توان نتیجه گرفت هرچه فاصله نسبت به منبع

نور کمتر باشد، حذف بهبود می‌یابد. فاصله از منبع نور با شدت تابش رابطه عکس دارد و با کاهش فاصله شدت تابش افزایش می‌یابد.

pH یکی از مهم ترین پارامترهایی است که از طریق تاثیر بر وضعیت یونیزاسیون آلاینده و خصوصیات سطحی عوامل کاتالیستی مورد استفاده در سیستم‌ها، راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می‌دهد. باتوجه به شکل ۴ حذف در pH های ۳ و ۷ و ۱۰ به‌ترتیب ۹۵/۱۲٪ و ۸۴/۲٪ و ۸۰/۸٪ است که می‌توان نتیجه گرفت که برای حذف رنگزای قرمز اسیدی ۱۴، pH های اسیدی مطلوب تر هستند. زیرا در pH های اسیدی سطح فتوکاتالیست بار مثبت به خود می‌گیرد در حالی که ماده رنگزا بصورت آنیون در محیط وجود دارد و این امر باعث جذب بهتر ماده رنگزا بر روی فتوکاتالیست می‌شود.



شکل ٤ـ تاثیر pH بر میزان حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی ١٤ تحت تشعشع نور فرابنفش (فاصله از منبع نور ۵ سانتی متر و بستر شامل ۲۰ درصد پودر خاک و ۸۰ دصد TiO_2)

نتیجه‌گیری

بیش‌ترین کارآیی حذف ماده رنگزای قرمز اسیدی۱۴ با فرآیندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی تحت شرایط اسیدی حاصل می‌شود و بهترین نتیجه در pH برابر ۳ به دست آمد. هر چه فاصله نسبت به منبع نور کم‌تر باشد بازده بالا-تر است، و بهترین راندمان مربوط به ارتفاع ۵ سانتی‌متری سطح محلول آلاینده نسبت به منبع نور بود. همچنین افزودن خاک سفال به تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان جاذب سطحی موجب افزایش جذب سطحی در نتیجه بهبود فرآیند حذف می‌شود و بهترین بازده مربوط به نسبت ۲۰ به ۸۰ خاک سفال نسبت به تیتانیوم دی‌اکساید به دست آمد.

تقدیر و تشکر

مؤلفین از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی این پروژه تشکر می‌کنند.

منابع

[1] Kaur S, Singh V. TiO_2 mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. Journal of Hazardous Materials. 2007 Mar 6;141(1):230-6.

[2] Muthukumar M, Karuppiah MT, Raju GB. Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions. Separation and purification technology. 2007 Jun 15;55(2):198-205.

[3] Dutta S, Parsons SA, Bhattacharjee C, Jarvis P, Datta S, Bandyopadhyay S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO2 surface. Chemical Engineering Journal. 2009 Dec 15;155(3):674-9.

[4] Rodrigues AC, Boroski M, Shimada NS, Garcia JC, Nozaki J, Hioka N. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008 Feb 5;194(1):1-0.

[5] Bahgat M, Khedr MH, Abdel-Moaty SA. Reduction kinetics, photocatalytic activity and magnetic properties of CoFe2O4/BaFe12O19 core/shell nanoparticles. Materials Technology. 2007 Sep 1;22(3):139-46.

[6] Arslan-Alaton I. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. Coloration Technology. 2003 Nov;119(6):345-53.

[7] Hegazi HA. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. HBRC Journal. 2013 Dec 1;9(3):276-82.

[8] Sraw A, Kaur T, Pandey Y, Sobti A, Wanchoo RK, Toor AP. Fixed bed recirculation type photocatalytic reactor with TiO_2 immobilized clay beads for the degradation of pesticide polluted water. Journal of environmental chemical engineering. 2018 Dec 1;6(6):7035-43.

Removal of organic dye Acid Red 14 from contaminated water in the present of immobilized titanium dioxide

Narges saeedi, Rahmatollah Pourata*, Mohammad Hossain Rasoulifard
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan

Abstract*:*

Dyes are the most common pollutant in textile wastewater that is seriously considered due to their adverse health and environmental effects. The aim of this study is the photocatalytic removal of Acid red 14 (AR14) by (TiO_2/UV_C) process from contaminated waters. The study was carried out by drawing on batch reactor. Synthetic wastewater was prepared by solving of AR14 in tap water. The effect of pH, distance from light source and enhancement of adsorbent to photocatalyst was investigated in dye removal. In this study, the photocatalyst was immobilized using a silicon based glue on a plastic substrate. The results of this study showed that removal efficiency of TiO_2/UV process is increasing by adding comminuted pottery to TiO_2 in immobilized layer. Increasing the comminuted pottery more than 20% wt resulted in reduced the percentage of dye removal. Also the efficiency of dye removal increasing as the value of pH and distance from light source decreases. The percentage of removal of acid red 14 from contaminated water using immobilized TiO_2 - comminuted pottery in optimal conditions was obtained equal to 95% during 3 hours UV irradiation.

Keywords: TiO_2, Advanced Oxidation Process, Acid red 14.

*Corresponding author: pourata@znu.ac.ir

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

تهیه چسب رسانای الکتریکی بر پایه رزین سیانو آکریلاتی و برنج

مریم رضایی، رحمت اله پورعطا*، محمد حسین رسولی فرد
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

چکیده

چسب‌های رسانای الکتریکی به دلیل عملکرد زیست محیطی بهتر، دمای فراورش کمتر، انعطاف پذیری بیشتر و فرایندپذیری ساده‌تر به عنوان جایگزین بالقوه لحیم‌های دارای سرب، توجه پژوهشگران را به خود معطوف کرده است. در پژوهش حاضر، چسب رسانای االکتریسیته با استفاده از رزین سیانو آکریلاتی به عنوان ماتریس پلیمری و ذرات پودر برنج به‌عنوان پرکننده فلزی تهیه شد. سپس خواص رسانندگی چسب تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر عوامل مختلف شامل اندازه ذرات پودر برنج، مقدار ذرات پودر برنج و افزودن تولوئن به عنوان رقیق کننده، در رسانایی چسب تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش درصد پودر برنج و تولوئن رسانایی چسب زیادتر می‌شود. همچنین ذرات برنجی با اندازه بزرگتر خاصیت رسانایی بهتری را ایجاد کردند. مقدار رسانایی ویژه چسب تهیه شده در این پژوهش در شرایط بهینه $5/8\times10^{5}$ S/m محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: *چسب رسانای الکتریسیته، رزین سیانو اکریلاتی، برنج*

مقدمه

امروزه استفاده از قلع و سرب برای لحیم کاری در صنایع الکترونیک در بسیاری از کشورهای اروپایی و ژاپن به دلیل سمی بودن آنها و ناسازگاری با محیط زیست محدود شده است. پژوهشگران برای حل این مشکل استفاده چسب‌های رسانای الکتریسیته را پیشنهاد داده‌اند که می‌تواند جایگزین مناسبی برای لحیم باشند. چسب‌های رسانای الکتریکی به کامپوزیت‌هایی با شبکه پلیمری گفته می‌شود که در آن پرکننده‌های رسانای الکتریسیته درون شبکه پلیمری جای گرفته‌اند. در این نوع چسب‌ها، اغلب شبکه پلیمر عایق الکتریسیته بوده و خواص مکانیکی مناسب را برای چسباندن فراهم می‌کند. در مقابل، پرکننده‌های رسانا وظیفه انتقال الکتریسیته را درون شبکه پلیمر برعهده دارند. این چسب‌ها افزون بر سازگاری با محیط زیست، مزایای دیگری همچون نیاز به دمای کم برای پخت، انعطاف پذیری زیاد، قابلیت استفاده و نصب آسانتر و مقاومت در برابر خستگی بیشتر نسبت به لحیم را نیز دارند [۱]. برای ماتریس پلیمری ایده‌آل، وجود خواصی همچون عمر مفید طولانی،

* نویسنده مسئول: pourata@znu.ac.ir

پخت ساده و سریع، دمای انتقال شیشه‌ای نسبتا زیاد، چسبندگی خوب و مقاومت در برابر رطوبت ضروری است [۲]. هر دو نوع پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت می‌توانند به عنوان ماتریس پلیمری در ساختار چسب‌های رسانا استفاده شوند. مزیت اصلی چسب‌های رسانای برپایه پلیمرهای گرمانرم نسبت به پلیمرهای گرماسخت، قابلیت به کارگیری مجدد آنها است [۳]. اما از سوی دیگر، پلیمرهای گرماسخت چسبندگی بهتری در مقایسه با نمونه‌های گرمانرم دارند و مقاومت گرمایی و شیمیایی آن‌ها بهتر است. بیشتر چسب‌های رسانای تجاری، برپایه رزین‌های گرماسخت هستند. رزین‌های اپوکسی رایج‌ترین رزین‌های استفاده شده در فرمول بندی این نوع چسب‌ها هستند، چرا که خواص چسبندگی قوی، چروکیدگی کم و مقاومت بسیار زیاد در برابر شوک‌های گرمایی و مکانیکی دارند و استفاده آنها از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه است. همچنین، این نوع رزین‌ها مقاومت مناسبی در برابر رطوبت، حلالها و عوامل شیمیایی مخرب دارند، افزون بر اینکه می‌توان خواص آن‌ها را با اضافه کردن حلال مناسب، پرکننده، عوامل کندسوزکننده، مواد نرم کننده مناسب و افزاینده سرعت پخت بهبود بخشید. سیلیکون‌ها، استرهای سیاناتی و سیانوآکریلاتها نیز در فرمول بندی چسب رسانا به کار می‌روند [۴-۵].

سازوکار انتقال الکترون درون چسب‌های رسانا با نظریه تراوایی توضیح داده می‌شود [۶]. برای هر چسب رسانا، غلظت ویژه ای از پرکننده به عنوان غلظت آستانه تراوایی تعریف می‌شود. این غلظت مربوط به زمانی است که ذرات رسانا به طور متوالی به هم اتصال داده می‌شوند تا به نقطه تراوایی برسند. پیش از نقطه تراوایی، اتصال‌های سودمندی بین پرکننده‌ها وجود ندارد. پس از آستانه تراوایی، مقاومت ویژه چسب رسانا به طور ناگهانی کاهش می‌یابد و به جایی می‌رسد که پس از آن نقطه با افزودن پرکننده اضافی کاهش عمده ای در مقاومت ویژه چسب مشاهده نمی‌شود [۷].

براساس این نظریه، چسب‌های رسانا به دو نوع عمده همسانگرد و ناهمسانگرد دسته بندی می‌شوند. چسب‌های رسانای همسانگرد به چسب‌هایی اطلاق می‌شود که می‌توانند الکتریسیته را در تمام جهت‌ها انتقال دهند. در ساختار این چسب‌ها، غلظت پرکننده از آستانه تراوایی بیشتر است. در مقابل چسبهای ناهمسانگرد می‌توانند الکترون‌ها را فقط در یک جهت انتقال دهند [۸]. مقدار نفوذ به عوامل زیادی نظیر اندازه، شکل شناسی، ماهیت و مقدار پخش شدگی پرکننده‌های رسانا درون چسب وابسته است که هر عامل جداگانه کیفیت اتصال پرکننده‌های رسانا را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۹]. از میان این عوامل، اندازه ذرات پرکننده رسانا و نحوه توزیع آن‌ها درون ماتریس پلیمری به عنوان دو عامل حیاتی، آستانه تراوایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۰].

در پژوهش حاضر هدف نهایی ساخت چسب رسانای الکتریکی با استفاده از رزین سیانو آکریلاتی به عنوان ماتریس پلیمری و پودر برنج به عنوان پرکننده رسانا برای حصول رسانایی مطلوب است. نوآوری کار حاضر، تهیه پرکننده رسانای الکتریسیته با رسانندگی عالی و ارزان قیمت نسبت به نمونه‌هایی با پرکننده‌های گران از قبیل نقره و گرافن است.

بخش تجربی

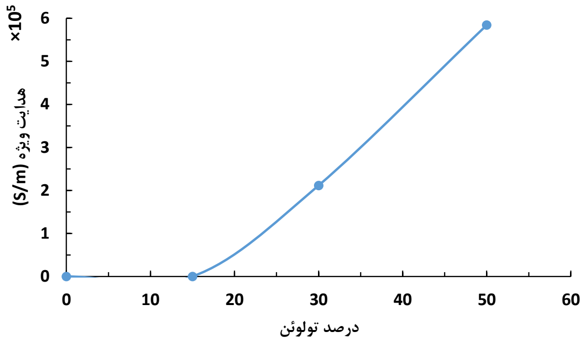
در کار حاضر تولوئن ساخت شرکت مرک آلمان به عنوان عامل رقیق کننده و چسب سیانوآکریلات آلفا فیکس ساخت ایران به عنوان رزین سیانو آکریلاتی مورد استفاده قرار گرفت. پودر برنج با استفاده از سوهان کاری میله برنجی تجاری تهیه شده و سپس با استفاده از الک‌های آزمایشگاهی مش بندی آن انجام گرفت.

برای بررسی تاثیر عوامل مختلف در رسانایی الکتریکی چسب مورد مطالعه، ابتدا مقادیر معینی از تولوئن و پودر برنج (با درصد مشخص وزنی نسبت به رزین) با ۰/۵ گرم رزین سیانواکربلاتی

مخلوط شد و سپس در قالب ریخته شد. بعد از سفت شدن و گذشت ۲۴ ساعت رسانایی ویژه هر یک از نمونه‌ها با استفاده از روش چهار نقطه اندازه‌گیری شد.

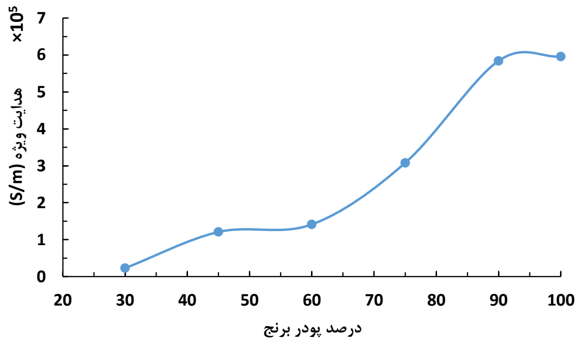
نتایج و بحث

شکل ۱ تاثیر درصد وزنی تولوئن (نسبت به رزین) بر رسانایی ویژه نمونه‌های تهیه شده نشان را می‌دهد. افزایش مقدار تولوئن باعث افزایش رسانایی ویژه نمونه‌ها گردید. از طرفی با افزایش بیشتر از ۵۰ درصد تولوئن به هر نمونه استحکام آن بطور چشمگیری کاهش یافت، بنابراین مقدار ۵۰ درصد تولوئن به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. افزایش تولوئن باعث کاهش ویسکوزیته رزین می‌شود. به نظر می‌رسد این مساله موجب اختلاط بهتر رزین و پودر برنج و نیز تماس بیشتر ذرات فلزی یا نازکتر شدن لایه پلیمری بین ذرات برنج می‌شود.

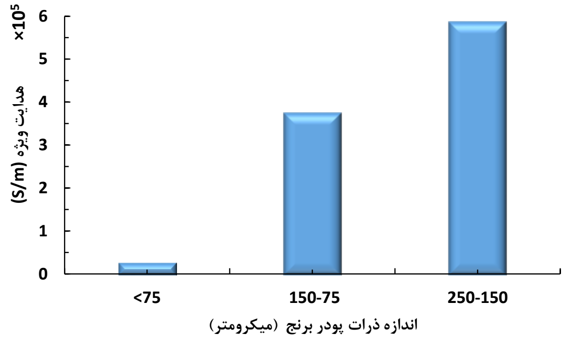


شکل ۱– تاثیر درصد وزنی تولوئن (نسبت به رزین) بر رسانایی ویژه نمونه‌ها. درصد برنج =۹۰٪ و اندازه ذرات برنج=۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرومتر

شکل ۲ تاثیر درصد وزنی پودر برنج (نسبت به رزین) بر رسانایی ویژه نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد همانطور که انتظار می‌رفت افزایش درصد پودر برنج باعث افزایش رسانایی الکتریکی چسب شد. نزدیکتر شدن و احتمالا چسبیدن ذرات برنج با افزایش درصد آنها باعث ایجاد مسیرهای رسانا در داخل نمونه‌ها شده و در نتیجه افزایش رسانایی الکتریکی نمونه‌ها را به همراه خواهد داشت. افزایش بیش از ۹۰ درصد پودر برنج موجب افزایش ویسکوزیته مخلوط رزین و پودر فلزی شد و اختلاط مناسبی انجام نمی‌شد و افزایش بیشتر از ۱۰۰ درصد، اختلاط را غیر ممکن می‌سازد. لذا مقدار ۹۰ درصد به‌عنوان مقدار بهینه درصد برنج انتخاب شد.



شکل ۲ – تاثیر درصد پودر برنج (نسبت به رزین) بر رسانایی ویژه نمونه‌ها. درصد تولوئن =۵۰٪ و اندازه ذرات برنج=۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرومتر



شکل ۳ – تاثیر درصد وزنی پودر برنج (نسبت به رزین) بر رسانایی ویژه نمونه‌ها. درصد تولوئن =۵۰٪ و درصد برنج =۹۰٪

برای بررسی اثر اندازه ذرات پودر برنج بر رسانایی الکتریکی چسب مورد مطالعه، پودر فلز برنج با استفاده از الک‌های ۲۵۰، ۱۵۰ و ۷۵ میکرومتر به سه قسمت ۱۵۰ تا ۲۵۰ میکرومتر، ۷۵ تا ۱۵۰ میکرومتر و کوچکتر از ۷۵ میکرومتر تقسیم شد. شکل ۳ تاثیر اندازه ذرات پودر برنج را بر رسانایی ویژه نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. ذرات ۱۵۰-۲۵۰ میکرومتر بیشترین

رسانایی را از خود نشان دادند. بزرگتر شدن ذرات موجب افزایش تماس ذرات برنج به همدیگر و در نتیجه افزایش رسانایی نمونه می‌گردد.

نتیجه گیری

به عنوان نتیجه‌گیری کلی از کار حاضر می‌توان گفت که با اختلاط چسب‌های سیانو اکریلاتی تجاری با پودر فلز برنج چسب‌های رسانای الکتریکی با رسانایی ویژه مناسب ($۵/۸\times۱۰^{۵}$S/m) تهیه شد. مقدار بهینه مورد استفاده از تولوئن ۵۰٪ ، پودر برنج ۹۰٪ به دست آمد. همچنین ذرات برنج با اندازه ۱۵۰-۲۵۰ میکرومتر رسانایی بهتری را برای چسب تهیه شده ایجاد کرد.

منابع

1. Dou S., Qi J., Guo X., and Yu C., Preparation and AdhesivePerformance of Electrical Conductive Epoxy-Acrylate ResinContaining Silver-Plated Graphene, J. Adhes. Sci. Technol., 28,1556-1567,2014. ,

2. Jagt J.C., Reliability of Electrically Conductive Adhesive Joints for Surface Mount Applications: A Summary of the State of the Art, IEEE Transac. Compon. Pack. Manufact. Technology, Part A, 21, 215-225, 1998.

3. Li Y. and Wong C., Recent Advances of Conductive Adhesives as a Lead-free Alternative in Electronic Packaging: Materials,Processing, Reliability and Applications, Mater. Sci. Eng. R: Reports:, 51, 1-35, 2006.

4. Galloway D.P., Grosse M., Nguyen M.N., and Burkhart A., Reliability of Novel Die Attach Adhesive for Snap Curing Proceeding of Electronics Manufacturing Technology Symposium, 17th IEEE/CPMT International, 141-147, 1995.

5. Gonzales J.I.J. and Mena M.G., Moisture and Thermal Degradation of Cyanate-Ester-Based Die Attach Material Proceeding of 47th Electronic Components and Technology Conference, 525-535, 1997.

6.Mikrajuddin A., Shi F., Chungpaiboonpatana S., Okuyama K.,Davidson C., and Adams J., Onset of Electrical Conduction in Isotropic Conductive Adhesives: A General Theory, Mater.sci Mate.Semiconduct. Proc., 2, 309-319, 199

7. Lovinger A.J., Development of Electrical Conduction in Silver Filled Epoxy Adhesives, J. Adhes., 10, 1-15, 1979.

8. Lumpp J., Li J.K., Andrews R., and Jacques D., Aspect Ratio and Loading Effects of Multiwall Carbon Nanotubes in Epoxy for Electrically Conductive Adhesives, J. Adhes. Sci. Technol,.22,1656-1671,2008.

9. Wu H., Wu X., Ge M., Zhang G., Wang Y., and Jiang J,. Effect Analysis of Filler Sizes on Percolation Threshold of Isotropical Conductive Adhesives, Compos. Sci Technol., 67, 1116-1120, 2007.

10. Ma H., Qiu H., and Qi S., Electrically Conductive Adhesives Based on Acrylate Resin Filled with Silver-Plated Graphite Nanosheets and Carbon Nanotubes, J. Adhes. Sci. Technol., 29,2233-2244,2015.

Preparation of a conductive adhesive based on cyanoacrylate resin and bronze

Maryam Rezaei, Rahmatollah Pourata*, Mohammad Hossain Rasuolifard
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan

Abstract:

Electrically conductive adhesives have attracted the attention of researchers because of better environmental performance, lower processing temperature, greater flexibility and simpler processability as an alternative to lead-based soldering. In the present study, an electrically conductive adhesive was prepared using cyanoacrylate resin as a polymer matrix and brass powder as a metallic filler. Then, the conductivity of the prepared adhesive were investigated. The effect of various factors including the particle size of brass powder, the percentage of brass powder and the addition of toluene as a diluent, on the conductivity of the prepared adhesive was investigated. The results indicated that increasing the percentage of brass powder and toluene percentages increases the conductivity of the adhesive. Also increasing the particle size of brass improved the conductivity of adhesive. The specific conductivity of the adhesive prepared in the study was obtained at an optimum condition of 5.8×10^5 S/m.

Keywords: Conductive adhesive, Cyanoacrylate resin, Brass

*Corresponding author: pourata@znu.ac.ir

شبیه‌سازی برش‌های خروجی از برج تقطیر اتمسفریک نفت خام با استفاده از نرم افزار Petro Sim

اسداله کریمی*، آرش صادقی

ایران مراغه دانشگاه مراغه دانشکده فنی ومهندسی گروه مهندسی‌شیمی

چکیده

پالایشگاه‌های نفت یکی از بزرگ‌ترین مصرف کننده‌های انرژی می‌باشند به طوری که ۴ درصد از کل مصرف جهان را به خود اختصاص داده‌اند. هم‌چنین در یک پالایشگاه، حدود ۴۰ درصد از انرژی مورد نیاز در برج‌های تقطیر مورد استفاده قرار می‌گیرد که این امر سبب اهمیت مصرف انرژی در این صنایع می‌گردد. واحد تقطیر به منظور دستیابی به شرایط تحت کنترل و پایدار، افزایش تولید و کیفیت محصول همراه با ملاحظات اقتصادی استفاده می‌گردد. با رویکردی بر کاهش ضایعات و افزایش بهره‌وری، محصولات با ارزش افزوده بیشتر تولید خواهد شد. هدف از این تحقیق، به‌دست آوردن شرایط عملیاتی مطلوب واحد تقطیر خام برای به‌دست آوردن بیشترین سود برای صنعت نفت‌خام است. در این مطالعه نفت‌خام‌های مختلف بررسی شده و ملاحظه گردیدکه با تغییر شرایط عملیاتی بدون اینکه به ساختار فیزیکی برج دست زد، نفت خام مارون و دارخوین دارای بهترین محصولات و نفت خام منصوری حتی بصورت ترکیبی دارای محصولات خروجی نامطلوب است.

واژه های کلیدی: *نفت‌خام، برج تقطیر اتمسفریک، شرایط عملیاتی، PetroSim.*

مقدمه

پالایشگاه‌های نفت از میان تمامی صنایع شیمیایی با اختصاص دادن ۴ درصد از کل مصرف انرژی جهان بزرگترین مصرف‌کننده انرژی در میان صنایع شیمیایی مختلف می‌باشد [۱]. در ایران نیز صنعت پالایش نفت ۷/۳ درصد از کل مصرف انرژی در صنایع و ۸/۰ درصد از کل مصرف انرژی کشور را شامل می‌شود [۲]. بهینه‌سازی فرآیند جداسازی نفت‌خام در برج تقطیر به دلیل هزینه‌های بالای انرژی و الزامات زیست‌محیطی برای کیفیت محصولات نفتی به طور فزاینده‌ای اهمیت دارد.

شبیه‌سازی رایانه‌ای یکی از مهم‌ترین مراحل بهینه‌سازی فرآیند است[۳]. نفت‌خام مخلوطی از هزاران جزء است که از هیدروکربن های سبک مانند متان، اتان و غیره می‌باشد. ترکیب و کیفیت نفت‌خام نیز بستگی به محل بهره‌برداری نیز دارد[۴]. پالایش نفت، یک فرآیند برای تبدیل نفت‌خام به برخی از محصولات نفتی مانند گاز مایع (LPG)، بنزین، نفت سفید، دیزل، نفت‌خام و غیره است. فرآیند پالایش نفت شامل سه مرحله است : فرآیند اولیه، فرآیند ثانویه و فرآیند بازیابی. فرآیند اولیه همان واحد تقطیر نفت‌خام (CDU) است. اساس فرآیند

* نویسنده مسئول: a.karimi@maragheh.ac.ir

جداسازی برش‌های نفتی، تفاوت نقطه جوش است [۵]. سیستم تقطیر به عنوان اولین هدف برای بهبود و بهینه‌سازی راندمان انرژی در پالایشگاه است زیرا برج‌های تقطیر علاوه بر مصرف زیاد انرژی، درصد زیادی از هدررفت انرژی را بخود اختصاص می‌دهند. با افزایش فزاینده تقاضای انرژی جهان، تلاش‌های زیادی جهت ایجاد روش‌های جدید در طراحی و تولید به جهت کاهش مصرف انرژی در واحدهای صنعتی انجام شده است. امروزه روش نوینی که مورد توجه واقع شده است، روش هزینه-یابی جریان مواد است. هزینه‌یابی جریان مواد نه تنها هزینه‌ها، حتی اثرات منفی زیست محیطی حاصل از پسماندها را مورد بررسی قرار داده است و برای کاهش این موارد راهکارهایی را ارائه می‌دهد.

بخش تجربی

بهینه‌سازی[1] در ابعاد و زمینه‌های مختلف می‌تواند صورت پذیرد که از مهم‌ترین آن‌ها بهینه‌سازی مواد و انرژی است که از جمله نتایج آن کاهش هزینه‌های تولید، افزایش بهره‌وری و توانایی رقابت از لحاظ قیمت فروش محصولات در بازار جهانی می‌باشد. بهینه‌سازی می‌تواند به صورت موضعی بر روی قسمت یا واحدی خاص انجام شود و یا می‌تواند به صورت جامع و یکپارچه بر روی کل یک واحد تولیدی انجام پذیرد. الزاماً نتایج بهینه‌سازی موضعی و جامع یک واحد با یکدیگر برابر نیستند [۶, ۷]. هزینه‌یابی جریان مواد اولین بار توسط آلمان معرفی گردید و در دهه اول قرن ۲۱ در کشور ژاپن معرفی گردید و با استقبال زیادی در این کشور روبرو شد و به تدریج در تمامی صنایع این کشور از این روش مدیریتی استفاده می‌کنند. گسترش این روش مدیریتی و کاربرد و اهمیت بالای آن سبب این شد تا در سال ۲۰۱۱، هزینه‌یابی جریان مواد به یک استاندارد بین‌المللی تحت عنوان ایزو۱۴۰۵۱ تبدیل گردد[۸]. در روش هزینه‌یابی معمول، هزینه‌های هدررفت انرژی و مواد، میزان آلایندگی زیست-محیطی و پساب‌هایی که شامل مواد قابل بازیافت می‌باشند درنظر گرفته نمی‌شود. هزینه‌یابی جریان مواد یکی از اساسی-ترین ابزارهای حسابداری مدیریت زیست‌محیطی است. در روش هزینه‌یابی جریان مواد به مطالعه و برسی هدررفت مواد و انرژی و بررسی میزان آلایندگی زیست‌محیطی می-پردازند.هزینه‌یابی جریان مواد می‌تواند برای تمامی صنایع که مصرف انرژی و مواد دارند می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد و به هیچ وجه وجود سیستم‌های مدیریت زیست‌محیطی جهت استفاده از هزینه‌یابی جریان مواد لازم نیست. از دیدگاه هزینه-یابی جریان مواد محصولات تولیدی به دو دسته محصولات مثبت (محصولات مطلوب) و محصولات منفی (محصولات تولیدشده ناخواسته، نامطلوب و ضایعات) تقسیم می‌شوند. هدف از اجرای سیستم هزینه‌یابی جریان مواد شناسایی محصولات منفی، شناسایی هدررفت انرژی و مواد وکاهش و بهینه‌سازی این موارد می‌باشد[۹]. امروزه برای شبیه‌سازی فرآیندهای شیمیایی نرم‌افزارهای زیادی طراحی گردیده‌اند که از جامع‌ترین و قوی-ترین آن‌ها می‌توان اسپن پلاس را نام برد که جزعی از مجموعه بسته نرم‌افزاری یکپارچه مهندسی اسپن[2] می‌باشد. در این بسته یکپارچه می‌توان تجهیزات فرآیندی نظیر برج‌های تقطیر، کور-ها، مبدل‌ها و غیره را در نرم‌افزارهای تخصصی و دقیق طراحی کرد و نتایج طراحی را در اسپن پلاس مورد استفاده قرار داد [۶]. از مزایای استفاده از روش هزینه‌یابی جریان مواد می‌توان به کاهش هزینه‌ها و اثرات زیست‌محیطی، بهبود محصولات، بهبود کیفیت و تمرکز بر روی افزایش تولید از مواد و انرژی اشاره کرد[۱۰]. در این پژوهش، یک واحد نمونه پالایشگاهی مورد شبیه‌سازی قرار گرفته است که شش نوع خوراک متفاوت وارد وارد برج تقطیر اتمسفریک این واحد می‌گردد. نفت‌خام‌های ورودی دارای کیفیت متفاوت بوده که همین امر سبب می‌شود شرایط عملیاتی برج تقطیر برای همگام‌سازی و استانداردسازی محصولات تولیدی با استاندارهای شرکت پخش و پالایش تغییر کند. برای این منظور ابتداً واحد مورد نظر را در نرم‌افزار PetroSim شبیه‌سازی شد و نهایتا بهینه‌سازی شرایط عملیاتی

---

[1] Optimization

[2] Aspen engineering Suit

جهت حصول محصولات با ارزش افزوده بیشتر مانند بنزین، نفت سفید و گازوئیل انجام گردید.

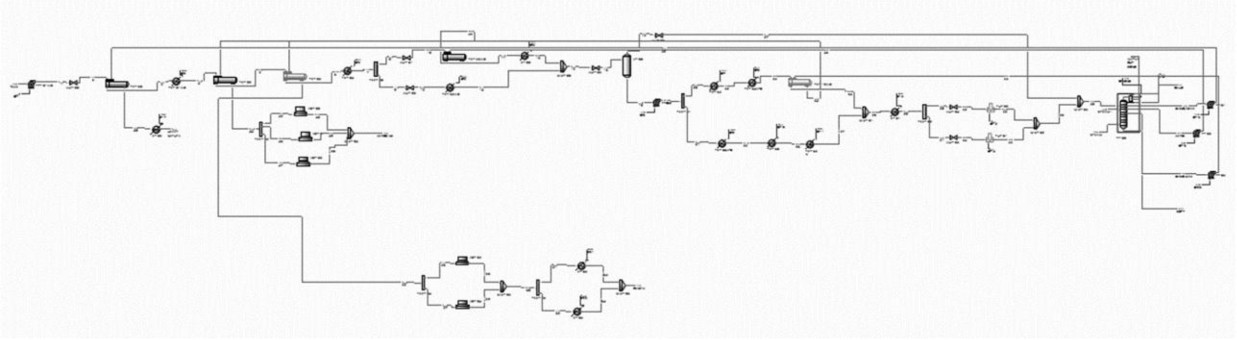
نتایج و بحث

ابتدائاً خوراک‌های متفاوت به صورت انفرادی در نرم افزار شبیه سازی شده و شرایط عملیاتی بهینه گردید. خوراک‌های ورودی به این برج شامل نفت‌خام اهواز، نفت‌خام آبتیمور، نفت‌خام دارخوین، نفت‌خام مارون، نفت‌خام دزفول شمالی و نفت‌خام منصوری می‌باشد که اطلاعات آن در جدول ۱ به خلاصه نوشته شده است.

شکل شماره ۱ نمودار جریانی فرایند را در نرم افزار PetroSim نشان می‌دهد . پس انجام بهینه‌سازی شرایط عملیاتی جدیدی برای استفاده هر یک از نفت‌خام‌های ورودی به صورت جداگانه تعیین گردید. در جدول شماره ۲، شرایط عملیاتی برای حالتی

جدول ۱: مشخصات نفت‌خام های ورودی

Crude Oil	Ahwaz	AbTeimour	Darkhovein	Maroon	Dezfool	Mansourbang
M_W	-	-	-	228/9	251/6	-
St Density (kg/m^3)	857/3	900/5	834/9	861/6	896/4	894
Watson Factor	12	11/98	11/98	-	-	11/83
Viscos Type	Kinematic	Kinematic	Kinematic	Kinematic	Kinematic	Kinematic
Viscos T_1 (°C)	12/31	20	20	20	20	20
Viscos @ T_1 (°C)	53/42	53/42	6/552	13/38	25/96	34/44
Viscos T_2 (°C)	50	50	50	50	50	50
Viscos @ T_2 (°C)	5/47	27/43	3/019	5/302	9/552	11/97



شکل ۱ نمودار جریانی فرایند در نرم افزار

جدول ۲: شرایط عملیات بهینه‌سازی‌شده برای حالتی که هر یک از نفت‌خام‌ها

نفت‌خام ورودی / شرایط عملیاتی	نفت‌خام اهواز	نفت‌خام دارخوین	نفت‌خام مارون	نفت‌خام دزفول	نفت‌خام منصوری	نفت‌خام آبتیمور
دمای خوراک ورودی برج (°C)	۳۵۳	۳۳۵.۵	۳۵۳	۳۵۹.۸	۳۷۰	۳۸۰
فشار خوراک ورودی برج (kg/cm^3)	۲.۹	۲.۵۵	۲.۹	۲.۹۹	۳	۳.۲
دمای پمپ برگشتی ۱ (°C)	۷۳	۶۵	۷۳	۸۰	۹۰.۵	۹۳
دمای پمپ برگشتی۲ (°C)	۴۴	۴۲	۴۴	۵۵	۴۹	۵۸
دمای پمپ برگشتی۳ (°C)	۶۵.۵	۷۵	۶۵.۵	۷۵	۷۳	۸۵
فشار بالای برج (kg/cm^3)	۱.۹	۱.۷	۱.۹	۱.۹۳	۲	۲.۱
فشار پایین برج (kg/cm^3)	۲.۳	۲.۱	۲.۳	۲.۳۳	۲.۶	۲.۵

که هریک از خوراک‌ها به تنهایی وارد برج تقطیر اتمسفریک گردند، خلاصه شده است.

برج تقطیر اتمسفریک این واحد موردی برپایه نفت‌خام اهواز طراحی گردیده است. شرایط مرجع و اولیه برج تقطیر نمونه برابر با شرایط ذکر شده برای نفت‌خام اهواز می‌باشد. نتایج بدست‌آمده توسط نرم‌افزار برای نفت‌خام اهواز با خطای بین ۵٪ الی ۱۵٪ با شرایط مرجع مطابقت دارد. از سوی دیگر، کیفیت نفت‌خام مارون با کیفیت مطلوب شرکت نمونه تفاوت ناچیزی دارند که ریشه در API و SG این نفت‌خام‌ها دارند. بنابراین این دو نفت‌خام بدون تغییر در شرایط عملیاتی و شرایط مکانیکی می‌توانند به‌جای یکدیگر استفاده گردند.

پس از بهینه‌سازی نفت‌خام دزفول، تغییر زیادی در کیفیت محصولات خروجی حاصل نشد که این موضوع نشان‌دهنده این امر است که استفاده از این نفت‌خام احتیاج به تغییر در ساختار فیزیکی برج دارد.

کیفیت محصولات تولیدی از نفت‌خام منصوری اختلاف قابل توجهی با استانداردهای شرکت دارند که پس از انجام بهینه‌سازی تغییر چندانی در محصولات تولیدی ایجاد نگردید و علاوه براین، ته‌ماند برج تقطیر اتمسفریک نیز کیفیت چندانی ندارد، که این موضوع در کیفیت محصولات برج تقطیر خلاء نیز تاثیر می‌گذارد.

نتیجه‌گیری

داده‌های نفت‌خام اهواز در برج تقطیر اتمسفریک با داده-های شرکت پخش و پالایش مطابقت دارد. داده‌های بدست‌آمده از نرم‌افزار PetroSim نشان‌دهنده این است که استفاده از نفت-خام دارخوین محصولات با کیفیت بالاتر از استانداردهای شرکت پخش و پالایش را به همراه دارد. با به تغییر شرایط عملیاتی می‌توان محصولات با ارزش افزوده بیشتر تولید نمود. داده‌های بدست‌آمده از نرم‌افزار PetroSim بیانگر این است که کیفیت محصولات تولیدی با نفت‌خام مارون کاملاً با استانداردها مطابقت دارند. داده‌های بدست‌آمده برای نفت‌خام منصوری گویای این است که استفاده از نفت‌خام منصوری به تنهایی کیفیت مطلوبی برای محصولات تولیدی در بر نخواهد داشت اما ادغام آن با نفت‌خام اهواز می‌تواند محصولات با کیفیت مطلوب را تولید نماید. نفت‌خام دزفول و نفت‌خام آبتیمور دارای پایین‌ترین کیفیت نسبت به دیگر نفت‌خام‌های ورودی می‌باشند و این موضوع حتی با تغییر شرایط عملیاتی برطرف نگردید.

منابع

[1] Phylipsen, G.J.M., K. Blok, and E. Worrell, Handbook on international comparisons of energy efficiency in the manufacturing industry. 1998: Department of Science, Technology and Society, Utrecht University.

[2] Iran, S.C.O. Management & Planning Organization. Available from: http://www.sci.org.ir.

[3] More, R.K., et al., Optimization of crude distillation system using aspen plus: Effect of binary feed selection on grass-root design. 2010. 88(2): p. 121-134.

[4] Haydary, J., T.J.P. Pavlík, and coal ,Steady-state and dynamic simulation of crude oil distillation using Aspen Plus and Aspen Dynamics. 2009. 51(2): p. 100.

[5] Handogo, R.J.A.P.J.o.C.E., Optimization on the performance of crude distillation unit (CDU). 2012. 7: p. S78-S87.

[6] Scheide, W., et al. Flow Cost Accounting in practice–ERP-based solutions of the ECO-Rapid-Project. in Sustainability in the Information Society–"15th International Symposium Informatics for Environmental Protection. Zürich, Switzerland. 2001.

[7] Schaltegger, S. and R. Burritt, Contemporary Environmental Accounting Sheffield. Google Scholar, 2000.

[8] Viere, T. and A. Möller, Pleased Accountants–Happy Environmentalists: Challenges of Environmental Management Accounting for Management Information Systems and Tools. Managing environmental knowledge, EnviroInfo, 2006.

[9] Kokubu, K. and H. Tachikawa, Material Flow Cost Accounting: Significance and Practical Approach*, in Handbook of sustainable engineering. 2013, Springer. p. 351-369.

[10] Jasch, C., Environmental management accounting metrics: procedures and principles, in Environmental management accounting: informational and institutional developments. 2002, Springer. p. 37-50.

Simulation of various products from atmospheric distillation tower via PetroSim software

AsadollahKarimi[a]*, Arash Sadeghi[a]

[a] *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,*

University of Maragheh, Maragheh, Iran.

Abstract*:*

Oil refineries are one of the largest energy consumers. In a refinery complex, about 40% of the energy is used for distillation towers such as atmospheric and vacuum tower. The distillation unit is applied for refining and increasing the quality of the product with economic considerations. By increasing productivity and reducing waste will be generated more value products. The aim of this research is to obtain the optimal operating conditions of the crude distillation unit. In this study, different crude oils have been evaluated and it has been considered that with the change of operating conditions without affecting the physical properties of the tower, Maroon and Darkhwin crude oil has the best products and Mansouri's crude will be produced unsatisfied products.

Keywords: Crude Oil, PetroSim, Operation Condition, Atmospheric Distillation

*Corresponding author: a.karimi@maragheh.ac.ir

بررسی اثرات قدرت یونی بافر و عامل اکسنده بر عملکرد پیلهای سوختی میکروبی

مهری نبی زاده، رضا امامعلی سبزی *، رزگار حسن زاده

آذربایجانغربی، ارومیه، دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی

چکیده

یکی از نقاط ضعف پیلهای سوختی میکروبی خروجی توان پایین آنها است. یکی از عوامل موثر بر این توان پایین که ذاتی نیست و قابل اصلاح می‌باشد، افت ولتاژ و به تبع آن توان به علت تحلیل جریان در حضور مقاومتهای اهمی و غیر اهمی است. یکی از پارامترهای مهم در عملکرد پیلهای سوختی میکروبی مقاومت داخلی پیل است. از عوامل دخیل بر مقاومت داخلی می توان قدرت یونی محلول و اضافه ولتاژ احیای کاتدی را نام برد. شناخت دقیق اثرات مقاومت بر خروجی توان این نوع پیلها می تواند در طراحی مناسب و بهینه کردن شرایط راهگشا باشد. هدف از این تحقیق بررسی اثرات غلظت بافر در خانه کاتدی و همچنین جایگزینی عامل اکسنده قویتر به جای اکسیژن است. در این کار پژوهشی از یک سل دوخانه ای آند و کاتد که با یک غشای نفیون به هم متصل شده اند استفاده شده است این غشا نسبت به هیدروژن نفوذپذیر است. یعنی اجازه می‌دهد یون هیدروژن به خانه کاتدی برود ولی از ورود اکسیژن به خانه آندی جلوگیری می کند و از الکترود گرافیتی برای آند و کاتد استفاده شده است.

واژگان کلیدی: *پیل سوختی میکروبی، الکترود گرافیتی، پتاسیم پرمنگنات*

مقدمه

سلهای سوختی میکروبی به علت کاربرد بالقوه در صنایع تصفیه فاضلاب و انرژی های تجدیدپذیر توجه ویژه‌ایی را جذب خود کرده اند[۲-۱]. افزایش توان خروجی یکی از مهمترین چالش ها در استفاده عملی از این نوع سل ها است.تلاش های زیادی برای افزایش توان سلهای سوختی میکروبی انجام گرفته است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:۱ - استفاده از نوع خاصی از باکتریهای اکسو الکتروژن‌ها [۳]۲- انتخاب و اصلاح نوع الکترود از طیف گسترده الکترودهای قابل استفاده در این زمینه[۴] ۳- انتخاب و اصلاح نوع غشا با نگاه کاهش مقاومت داخلی متاثر از نوع غشا[۵] ۴- بهینه کردن طراحی سل [۶]

سلهای سوختی میکروبی به کمک نوع خاصی از باکتریها و تجزیه مواد آلی در سطح آند جریانی از الکترونها را تولید کرده که در سطح کاتد در احیای اکسیژن مصرف می‌شود(۱). انواع متنوعی از مواد در ساخت آند مورد استفاده قرار گرفته اند که می توان به برس‌های گرافیتی، پارچه کربنی، صفحه گرافیتی،

* نویسنده مسئول: r.emamalisabzi@urmia.ac.ir

کاغذ کربنی اشاره کرد که البته برای بهبود عملکرد با روش‌ها و مواد مختلفی این مواد را اصلاح کرده‌اند[۷]. مواد و کالیزگرهای متنوعی برای کاتد نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند که انواع مرسوم آنها می‌توان از پارچه های کربنی و صفحات پلاتینی نام برد[۸].

اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده سل درمداری که متصل به مقاومت الکتریکی است توسط رابطه زیر قابل اندازه گیری است:

$$E_{cell} = E_{emf} - \left(\sum \eta_{An} + \left| \sum \eta_{Cat} \right| + R_{\Omega} i \right)$$

که ηAn اضافه ولتاژ آندی، ηCat اضافه ولتاژ کاتدی، RΩ مقاومت اهمی و i جریان عبوری از مدار است. از رابطه مشخص است که مقاومت اهمی و اضافه ولتاژها در افت ولتاژ سل نقش دارند. در تحیق حاضر یک پیل میکروبی دو اتاقی از جنس پلکسی گلاس طراحی شد سپس اثرات قدرت یونی بافر که مستقیما وابسته به غلظت مولی بافر است را مورد مطالعه قرار داده‌ایم و همچنین با توجه به اینکه اکسیژن دارای انحلال پذیری کم و اضافه ولتاژ بالایی است با افزودن اکسنده قویتری مانند پتاسیم پرمنگنات اثرات اکسنده در خانه کاتدی بر عملکرد سل را بررسی کرده ایم.

بخش تجربی

آماده سازی نمونه

از بافر فسفات به غلظت ۰/۱M جهت تثبیت pH و قدرت یونی محیط کشت استفاده شد و محیط بافری با افزایش ۱۲/۵ mL محلول مواد معدنی و ۱گرم ماده مغذی TSB به ۱ لیتر رسانده شد. سپس الکترودهای گرافیتی ارزان قیمت که براحتی از بازار قابل تهیه است را به عنوان آند قرار داده و خانه آندی را با محلول مذکور پر شد.لجن فعال فاضلاب به عنوان منبع میکروب ها استفاده در خانه آندی مورد استفاده قرار گرفت. لجن فعال دارای انواع متعددی از باکتریها است ولی در سلهای سوختی میکروبی تنها نوعی از باکتریها اهمیت دارند که به سطح الکترود چسبیده و با تجزیه مواد آلی توسط رشته های زیستی به نام پیلی الکترون حاصل از اکسایش این مواد را به سطح الکترود منتقل می‌نمایند.بنابراین با استفاده از سناریویی که در ادامه توضیح می-دهیم در جهت انتخاب این نوع باکتریهای فعال اقدام می‌کنیم. جهت حذف باکتریهای هوازی محیط کشت را برای مدتی با گاز نیتروژن هوازدایی کرده و خانه آندی را با خمیر بازی درزبندی کرده تا مانع نفوذ اکسیزن شود. برای حذف باکتریهای بی هوازی غیر مولد که داخل محلول مغذی شناورند هر هفته خانه آندی را تخلیه کرده و مجددا با محلول تازه پر کردیم و بعد از هوازدایی و درز بندی کردن سل.برای هفته بعد نیز سل را در شرایط بی هوازی قرار دادیم این کار را به مدت ۳ هفته تکرار کردیم در هفته ۴م پس از پرکردن خانه آندی با محلول مغذی تازه و اطمینان از اینکه الکترود گرافیتی کاملا آغشته با باکتریهای مولد است شروع به جمع آوری داده ها جهت رسم نمودار پلاریزاسیون سل کردیم .

روش آزمایش

آزمایش در دو محفظه ۱۵۰ mLبا مقادیر مشخص از مواد تهیه شده انجام شد.که این دو مفظه از طریق غشای نفیون ۱۱۷ که نسبت به هیدروژن نفوذپذیر است از لحاظ یونی به هم مرتبط شدند.نفیون با انتقال یون های هیدروژن حاصل از اکسایش مواد آلی توسط باکتریها به محفظه ی کاتدی از تجمع یون هیدروژن

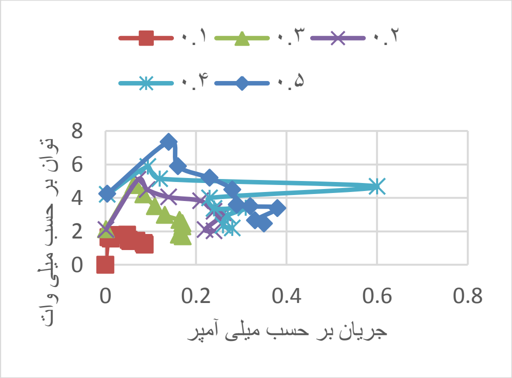
و کاهش pH در خانه آندی جلوگیری می کند. محفظه آندی توسط محلول بافر که در بخش پیشین به طرز تهیه آن اشاره شد تا ۸۰ درصد حجمی محفظه پر شد. پس از سازگار شدن باکتریها که از تثبیت پتانسیل پیل مشخص است، جهت رسم نمودار پلاریزاسیون در مدار خارجی مقاومتهایی با بزرگی متفاوت در مدار بکار گرفته شد و توسط دستگاه مولتی متر، اختلاف پتانسیل دو سر مقاومت اندازه گیری شد.محفظه کاتدی هم فقط شامل بافر که علت استفاده از بافر افزایش هدایت یونی محلول میباشد تا از مقاومت محلول و به تبع آن افت اهمی پتانسیل کاسته شود.

دو عامل محدود کننده در توان پیلهای میکروبی اضافه ولتاژ کاتدی و هدایت یونی محلول است. اکسیژن به علت انحلال پذیری پایین و اضافه ولتاژ احیای بزرگ در سطح الکترودهای گرافیتی از عوامل محدود کننده توان است. قدرت یونی محلول محلول نیز به دلیل افت اهمی شدیدا بر توان موثر است. سل مورد اشاره را پس از تثبیت ولتاژ که نشان‌دهنده سازگار بودن باکتری ها می باشد را برای بررسی اثرات عامل اکسنده در خانه کاتدی و هدایت محلول مورد مطالعه قرار دادیم.

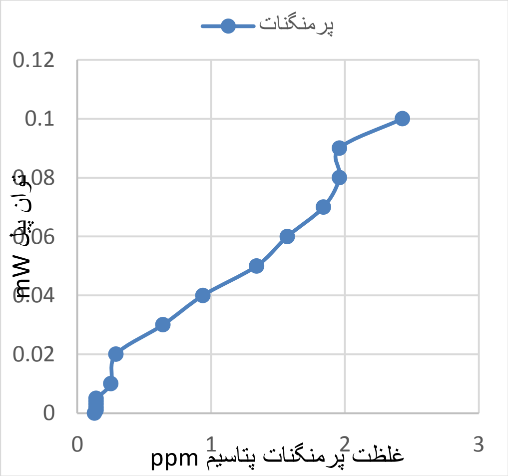
نتایج و بحث.

برای بررسی اثر قدرت یونی محلول، از بافرهای با غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ مولار استفاده کردیم که از نمودارهای شکل (۱) مشخص است که با افزایش قدرت یونی محلول توان پیل افزایش یافته است. در واقع این سل ها برای فاضلاب های با هدایت یونی بالا مناسب‌ترند.

هنگامی که از عامل اکسنده قویتری بجای اکسیژن استفاده شد(خاموش کردن پمپ هوا) اثرات محدود کنندگی کاتد برطرف شده و توان پیل افزایش می‌یابد. پرمنگنات پتاسیم در غلظت های متفاوت مورد استفاده قرار گرفت و از نمودار شکل (۲) واضح است که عامل محدود کنندگی کاتد در توان خروجی پیل ها بسیار موثر است در صورتی که بتوان با استفاده از کاتالیزگرهای مناسب سطح الکترود کاتد را به گونه ایی اصلاح کرد که مدودیتهای سنتیکی احیای اکسیژن کاهش یابد، توان این پیل‌ها به نحو چشمگیری افزایش خواهد یافت.



شکل(۱) - اثر قدرت یونی بافرهای با غلظت مختلف بر روی توان پیل



شکل(۲) - اثر پرمنگنات پتاسیم بر توان پیل

نتیجه گیری

با افزایش مولاریته بافر توان افزایش پیدا کرده است.

از پرمنگنات به جای اکسیژن استفاده کردیم که اکسنده قویتری است چون اکسیژن اضافه ولتاژ بیشتری دارد و عامل محدود کننده است.

منابع

[1] Logan, B. E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schroder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K. Microbial fuel cells: methodology and technology. Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 5181–5192.

[2] Rabaey, K.; Verstraete, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. Trends Biotechnol. **2005**, 23, 291–298.

[3] Bond, D. R.; Lovley, D. R. Electricity Production by Geobacter sulfurreducens Attached to Electrodes. Appl. Environ. Microbiol. **2003**, 69, 1548–1555.

[4] Park, D. H.; Zeikus, J. G. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. Biotechnol. Bioeng. 2003, 81, 348–355.

[5] Biffinger, J. C.; Ray, R.; Little, B.; Ringeisen, B. R. Diversifying biological fuel cell design by use of nanoporous filters. Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 1444–1449.

[6] Cheng, S.; Liu, H.; Logan, B. E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 2426–2432.

[7] Zhang, F.; Yuan, S. J.; Li, W. W.; Chen, J. J.; Ko, C. C.; Yu, H. Q. WO3 Nanorods-Modified Carbon Electrode for Sustained Electron Uptake from Shewanella oneidensis MR-1 with Suppressed Biofilm Formation. Electrochim. Acta 2015, 152, 1−5.

[8] Yang, W.; Kim, K. Y.; Saikaly, P. E.; Logan, B. E. The Impact of New Cathode Materials Relative to Baseline Performance of Microbial Fuel Cells All with the Same Architecture and Solution Chemistry. Energy Environ. Sci. 2017, 10 (5), 1025−1033.

Investigating the effect of buffer ion strength and oxidizing agent on the performance of microbial fuel cells

Mehri Nabizadeh, Reza Emamali Sabzi *, Rezgar Hasanzadeh
West Azarbayjan, Urmia, Urmia University, Chemistry Department

Abstract:

One of the weak points of microbial fuel cells is their low power output. One of the factors affecting this low power, which is not inherent and can be corrected, is the voltage drop and, consequently, the power due to flow analysis in the presence of important and non-essential resistances. One of the important parameters in the performance of microbial fuel cells is internal resistance of the cell. One of the factors involved in internal resistance is the solvent ion strength and cathodic reduction overvoltage. The exact recognition of the effects of resistance on the output power of these types of cells can be found in the proper design and optimization of the conditions. The purpose of this study was to investigate the effects of the buffer concentration in the cathodic house, as well as the replacement of the stronger oxidizing agent in state of oxygen. In this study, an anode and cathode, an annealed cell, connected with a nafion membrane, were used. The membrane is permeable to hydrogen ion, which allows hydrogen ion to go to the cathode, but prevents the entry of oxygen to the anode half-cell and uses a graphite electrode for anode and cathode.

Keywords: microbial fuel cells,Graffiti electrode,Potassium permanganate

*Corresponding author: r.emamalisabzi@urmia.ac.ir

کاربرد نانوکامپوزیت‌های پلیمری در جذب امواج رادار

حسن فتاحی*، مسعود محمدی نیک، مهرزاد مرتضائی

چکیده

یکی از شاخه‌های کاربردی فناوری نانو در حوزه نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد که طی سال‌های اخیر توسعه چشمگیری در حوزه تحقیقات و همچنین در حوزه صنایع مختلف از جمله صنایع نظامی داشته است. از جمله خواصی که در سال‌های اخیر در صنایع دفاعی مورد توجه قرار گرفته است، ویژگی جذب و پراکنش امواج راداری در حوزه‌های زمینی، هوایی و دریایی می‌باشد. نقش اصلی یک سیستم راداری نظارت بر یک محدوده بزرگ و تشخیص اجسام متحرک، ردیابی اهداف و استخراج مشخصاتی مانند سرعت، ارتفاع و ... می‌باشد. لذا روش‌های متعددی برای مقابله با عملکرد صحیح رادارهای دشمن مورد استفاده قرار می‌گیرد که برخی از آنها برای از کار انداختن تمامی انواع رادارها مؤثر بوده و برخی دیگر تنها می‌توانند در عملکرد تعدادی از رادارها اخلال ایجاد نمایند. در این مقاله به روشهای تهیه و کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلیمری در جذب امواج رادار پرداخته می‌شود.

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت پلیمری، امواج رادار، مواد جاذب رادار*

مقدمه

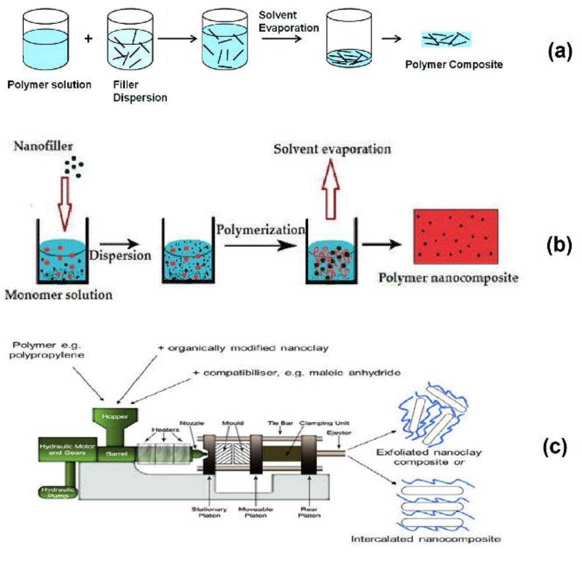
امروزه جذب امواج الکترومغناطیس در طیف موج x (۳۰۰ MHz تا ۳۰۰ GHz) از جمله مهم‌ترین زمینه فناوری‌های نظامی و غیرنظامی می باشد. مواد جاذب رادار (MAM) نوعی از مواد کاربردی هستند که امواج الکترومغناطیس (EM) را توسط تبدیل به انرژی گرمایی از بین می‌برند. نانوذرات مغناطیسی فلزی به دلیل کاهش تلفات جریان ادی (eddy-current) یکی از کاندیداهای مناسب برای مواد جاذب رادار است. بهترین نوع مواد جاذب رادار باید دارای این ویژگی های معین باشد: ۱) خاصیت قدرتمندی در جذب مایکروویو در بازه فرکانسی وسیع از خود نشان دهد؛ ۲) لازم است نازک و سبک وزن باشد، خصوصا برای استفاده در هواپیما؛ ۳) ساختار لایه ای-پوششی ساده ای داشته باشد و زمان کاری کمتری را طی فرایند ساخت سپری کند.

پارامترهایی همچون رسانایی مواد، گذردهی مرکب و نفوذپذیری، خواصی وابسته به فرکانس هستند که انتشار امواج الکترومغناطیس در درون ماده را کنترل می کنند. چالش مهندسی در این حوزه، طراحی ماده جاذب راداری است که علاوه بر بازتاب پذیری پایین(کمتر از ۱۵- dB) در باند وسیعی از فرکانس میکروموج‌ها همچنان سبک، ارزان و با تولید آسان باشد. مطالعات بسیاری درخصوص استفاده از نانوکامپوزیت های پلیمری با توجه به سبکی و انعطاف پذیری بالا و عملکرد مناسب همراه با قیمت تمام شده نسبتا پایین آنها در این زمینه صورت گرفته است [۱].

روش‌های ساخت نانوکامپوزیت پلیمری

* نویسنده مسئول: fattahi@mut.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های پلیمری به سه روش قابل تولید می باشند: اختلاط در محلول[1]، اختلاط مذاب[2] و پلیمریزاسیون در محل[3]. روش اختلاط حلّال از سه مرحله تشکیل شده است: پخش‌کردن نانوذرّات در یک حلال مناسب، مخلوط کردن با محلول پلیمر و بازگردانی کامپوزیت بوسیله رسوب‌گذاری و یا ریخته‌گری[۲]. پلیمریزاسیون درجا عبارتست از پلیمریزه کردن یک مونومر در حضور نانوذرات. در این روش، امکان برقراری پیوندهای کووالانسی بین ذرّات عامل دار شده و ماتریس پلیمری نیز وجود دارد. اختلاط مذاب نیز از ساده‌ترین فرایندها است که از نظر هزینه، سرعت تولید و مزایای زیست محیطی یک روش مورد قبول است. این روش با استفاده از دمای بالا و تنش برشی، نانوذرات را درون مذاب یک پلیمر گرمانرم مخلوط می کند.



شکل ۱ روش های تهیه نانو کامپوزیت های پلیمری
(a) اختلاط در محلول (b) پلیمریزاسیون در محل
(c) اختلا مذاب

بررسی ویژگی جذب رادار در نانوکامپوزیت‌ها

از آنجایی که امواج الکترومغناطیس از دو بخش الکتریکی و مغناطیسی تشکیل شده‌اند، بدیهی است که مکانیزم‌های مختلفی برای هر یک از جذب های بخش دی‌الکتریک و مغناطیس وجود داشته باشد. با استفاده از قانون گاوس-آمپر می‌توان انرژی ذخیره شده در میدان الکتریکی و مغناطیسی یک موج جذب شده را به دست آورد.

$$u_e = \frac{1}{2}\epsilon_A\epsilon_0|E|^2 \qquad (۱)$$

$$u_m = \frac{1}{2\mu_A\mu_0}|B|^2 \qquad (۲)$$

معادلات ۱ و ۲، در واقع نشان می‌دهند که تلفات الکترومغناطیس ماده جاذب از گذردهی نسبی (ϵ_A) و نفوذپذیری (μ_A) پیروی می کند. هر دو عدد مختلط بوده و به فرکانس موج الکترومغناطیس بستگی دارد.

$$\epsilon_A(f) = \epsilon'_A + i\epsilon''_A \qquad (۳)$$

$$\mu_A(f) = \mu'_A + i\mu''_A \qquad (۴)$$

در معادلات ۳ و ۴ بخش حقیقی (پرایم) برابر با میزان انرژی میدان خارجی الکتریکی/مغناطیسی که در ماده ذخیره شده است و بخش موهومی (دبل‌پرایم) فاکتور کاهش نامیده شده و برابر با میزان تلفات ماده در یک میدان خارجی الکتریکی/مغناطیسی می‌باشد.

خواص جاذبی امواج را می توان در نهایت بر اساس پارامتر RL بررسی نمودکه بر اساس نظریه خطی انتقال و مطابق با ترم نفوذ پذیری و گذر دهی محاسبه می گردد[۳].

$$Z_{in} = Z_0(\frac{\mu_r}{\varepsilon_r})^{1/2}\tanh[j(2\pi\frac{fd}{c})(\mu_r\varepsilon_r)^{\frac{1}{2}}] \quad (۵)$$

$$RL = 20\,log|(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \qquad (۶)$$

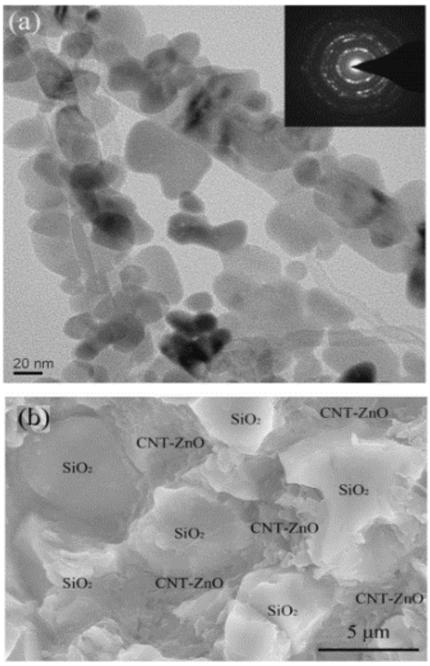
1 Solution Mixing
2 Melt Blending
3 In Situ Polymerization

که در معادله ۵ و ۶ Z_{in} نشان دهنده مقاومت ظاهری ورودی، Z_0 مقاومت ظاهری فضای خالی، μ_r و ε_r نیز نشان دهنده بخش نفوذ پذیری و گذردهی ماده جاذب می باشد. پارامتر های f، d و c نیز به ترتیب فرکانس موج الکترومغناطیس، ضخامت جاذب و سرعت نور در فضا می باشد.

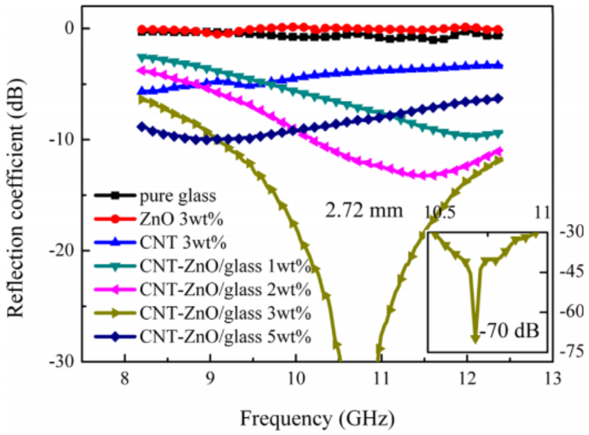
تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری و ارزیابی آنها در جذب امواج رادار

لو و همکارانش به بررسی اثر جذب امواج با استفاده از نانو ذرات کربن اصلاح شده با ZnO پرداختند[۴]. آنها در این تحقیق روی سطح نانو لوله کربنی از طریق اصلاح سطحی نانو ذرات ZnO را جایگذاری کردند. با توجه به خاصیت عایقی بروسیلیکات ها، این محققین در بخشی از پروژه خود برای بررسی اثر این ماده به ترکیبی از برو سیلیکات و نانو ذرات لوله کربنی اصلاح شده با ZnO پرداختند. در شکل a.۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگ نمایی مختلف برای نانو ذرات سنتز شده گردآوری شده است. از این تصاویر می توان شاهد جانمایی خوبی از ZnO روی نانو لوله کربنی بود. از تصویر b.۲ نیز می توان شاهد پخش خوبی از نانو لوله کربن، ZnO و اجزا شیشه بود. نتایج مربوط به تلفات انعکاس برای ترکیب درصد های مختلفی از این نانو ذرات در شکل ۳ آمده است.

در بررسی های صورت گرفته توسط این محققین برای تلفات انعکاس نانو ذرات سنتز شده آنها دریافتند که نمونه دارای شیشه خالص یا ۳٪ وزنی ZnO هیچ گونه جذب موجی ندارد. اما برای نمونه دارای ۳٪ وزنی CNT شاهد حداقل تلفات انعکاسی -5.7 Db می باشیم. از طرفی برای نمونه دارای ۱٪ و ۲٪ وزنی از CNT-ZnO/glass به ترتیب تلفات انعکاس به -9.7 و -13.2 dB می رسد. نمونه با مقدار ۳٪ از پودر سنتز شده به حداکثر تلفات انعکاسی به دست آمده یعنی -70 dB دست پیدا می کند



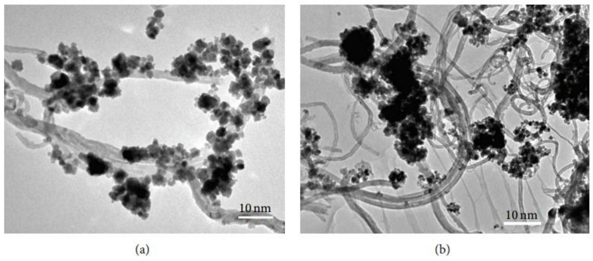
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی
CNT-ZnO/glass (b)   CNT-ZnO (a)



شکل ۳ نتایج تلفات انعکاس (RL) برای نمونه های حاوی نانو لوله کربن، ZnO و شیشه با درصد های مختلف

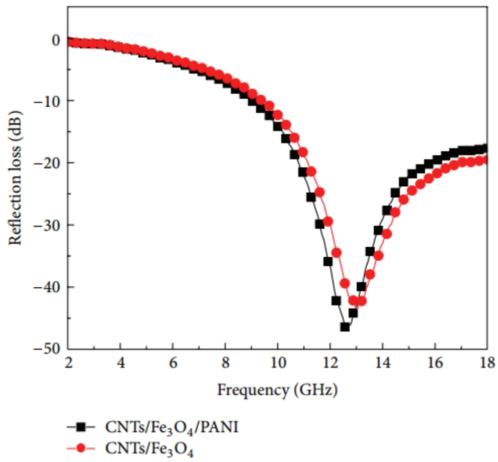
در مقاله ای دیگر ژانگ و همکارانش به بررسی خاصیت جذب کنندگی نانو کامپوزیت $CNT/ Fe_3O_4/PANI$ به روش تهیه پلیمریزاسیون درجا پرداختند[۵].در شکل ۴ تصاویر TEM

مربـوط بـه نانوکامپوزیـت مربوطـه و همچنـین نـانو ذره بـدون ماتریس پلیمری آورده شده است. در نمونه بدون وجود ماتریس پلیمری شاهد نقاط اتصال فراوان برای لوله های کربنی بوده و از طرفی نیز ذرات Fe_3O_4 بسیار به یک دگیر نزدیک و تجمع یافته می باشند. نتایج مربوط به نانوکامپوزیت که در حضور پلیمر به پخش نانو ذرات صورت گرفته شده حاکی از بهبود پخش نـانو ذرات لوله کربنی و همچنین Fe_3O_4می باشیم.



شکل ٤ تصویر TEM مربوط به
CNT/Fe3O4 (b) CNT/Fe3O4/PANI (a)

محاسـبه تلفـات انعکـاس بـرای نمونـه $CNT/Fe_3O_4/PANI$ و همچنـین Fe_3O_4 /CNTبـا اسـتفاده از محاسـبه نفـوذ پـذیری مغناطیسی و الکتریکی در یـک فرکـانس و ضـخامت مشـخص صورت می گیرد. بر اساس نتایج بدست آمده در شکل ۵ شـاهد اثر گذاری حضور ماتریس پلیمری PANI روی تلفات انعکـاس موج می باشیم. بدین ترتیب کـه در فرکـانس 12.9 GHz شـاهد بالاترین افـت انعکاسـی dB 48- بـرای نمونـه دارای PANI مـی باشیم و تمامی جذب های برای فرکانس 5.2 GHz کمتر از 20- dB می باشد. از طرفی برای نمونـه بـدون پلیمـر PANI حـداکثر افـت انعکاسـی dB 44- در فرکـانس 13.1 GHz مشـاهده مـی گردد.

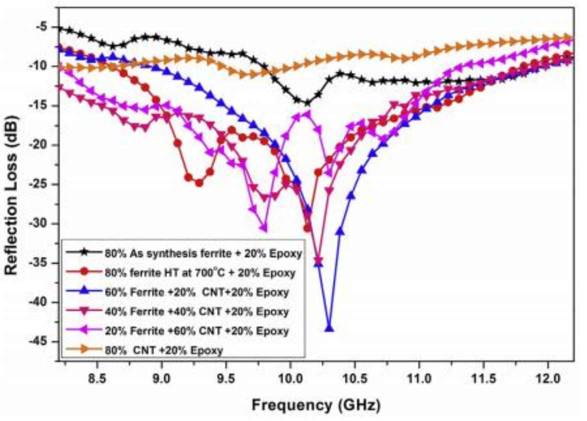


شکل ۵ منحنی اتلاف انعکاس میکروموج ها برای دو نمونه حاوی CNT/Fe3O4

در پژوهشی دیگر که توسط تیاگی و همکارانش صورت گرفت به بررسی اثر جذب راداری بـا اسـتفاده از نانوکامپوزیـت حـاوی ذرات $BaFe_{12}O_{19}/ZnFe_2O_4/CNT$ پرداختند[۶]. به منظور آماده سـازی بخـش فریـت آنهـا نـانو ذرات بـاریم هگزافریـت ($BaFe_{12}O_{19}$) و فریـت لعـل۴ روی ($ZnFe_2O_4$) را طـی یـک فرایند خود احتراقی سنتز نمودند. در نهایت پس از سنتز نانو لوله کربنـی بـه ترکیـب نمـودن ایـن نـانو ذات بـا نـانو ذرات بـاریم هگزافریت و فریت لعل روی پرداختند. نتایج حاصل از بررسی تست تلفات انعکاس برای نمونه های نانو کامپوزیت اپوکسی با درصد های مختلفی از نانو ذرات سنتز شده و در شرایط مختلف در شکل ۶ آمده است. بر این اساس می توان شـاهد جـذب کـم توسط نانو ذرات $BaFe_{12}O_{19}/ ZnFe_2O_4$ اصلاح نشده باشیم. بـر این اسـاس مقـدار پـارامتر RL در کمتـرین و بیشـترین مقـدار بـه ترتیب بـه 4.99- و 14.21 dB- در فرکـانس هـای 8.2 و 10.13 GHz برای نانو کامپوزیت اصلاح نشده می رسد. برای اپوکسی حاوی نانو ذرات $BaFe_{12}O_{19}/ ZnFe_2O_4$ اصلاح شـده در دمـای ۷۰۰ درجه سانتی گراد، این مقادیر شاهد افـزایش قابـل تـوجهی

۴ Spinel

بوده و به 30.52 dB- در فرکانس 10.13 GHz می رسد. دلیل این امر، اثر اصلاح حرارتی روی افزایش بلوری شدن و تشکیل ساختار بلوری می باشد. علاوه بر این ویژگی جاذب راداری برای نانو کامپوزیت $BaFe_{12}O_{19}$/ $ZnFe_2O_4$ بر اساس پژوهش های انجام شده به مراتب بالاتر از نانو کامپوزیت های فریت خالص ($BaFe_{12}O_{19}$و $ZnFe_2O_4$) می باشد در شکل ۶ می توان نتایج حاصل از جذب رادار برای نمونه کامپوزیت فریت/نانو لوله کربن در بازه فرکانس 8.2 الی 12.2 GHz مشاهده نمود. بر این اساس می توان شاهد خاصیت ابر جاذبی نانو کامپوزیت $BaFe_{12}O_{19}$/ $ZnFe_2O_4$ دارای CNT نسبت به نانوکامپوزیت $BaFe_{12}O_{19}$/ $ZnFe_2O_4$ دارای خالص یا حتی CNT خالص بود. بر این اساس در کامپوزیتی حاوی ۲۰٪ CNT و ۸۰٪ از فریت و ۲۰٪ اپوکسی، حداکثر اتلاف انعکاس در فرکانس 10.3 GHz به میزان 43.22 Db- و پهنای باند 10 Db- به فرکانس 2.95 GHz می رسد. از طرفی موقعیت بلند ترین پیک جذبی میکرو موج با اضافه شدن CNT به فریت به فرکانس های پایین تر جابجا می شود. این موضوع نشان دهنده قابلیت تنظیم جذب طول موج دلخواه توسط نانوکامپوزیت مذکور تنها با تغییر در ترکیب درصد اجزا نانو ذرات دارد.



شکل ٦ اثر اصلاح حرارتی فریت و اضافه شدن نانو لوله کربنی به ویژگی جذب امواج در نانو کامپوزیت های اپوکسی حاوی CNT، $BaFe_{12}O_{19}$ و $ZnFe_2O_4$

نتیجه‌گیری

طراحی یک ماده جاذب رادار یک چالش مهندسی است، به طوری که به تعداد نیازهای عملکردی محدودیت وجود دارد. یک ماده جاذب رادار باید در یک بازه فرکانسی وسیع (۰/۵ تا ۱۸ GHz) انعکاسی ضعیف (کمتر از10 dB-) داشته باشد و همچنین باید وزن کم، پایداری مکانیکی، ارزان و دارای روش‌های ساده برای ساخت باشد. برای رسیدن به عملکرد در یک پهنای باند وسیع می‌توان ساختاری چند لایه حاوی ترکیبی از مواد مختلف جاذب رادار طراحی نمود. هر لایه در این صورت دارای یک خواص الکترومغناطیس منحصربفرد خواهد بود که موجب تشدید جذب امواج در یک فرکانس مشخص خواهد شد. ساختارهای نانوابعاد به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و خواص الکترومغناطیس مطلوبشان می‌توانند یکی از پتانسیل‌های حل این مشکل با نگاه اقتصادی باشند.

مراجع

1- Annamalai Pratheep Kumar, D.D., Namrata Singh Tomer, Raj Pal Singh, Nanoscale particles for polymer

degradation and stabilization—Trends and future perspectives. 2009 .
2- Safadi B, A.R., Grulke EA, Multiwalled carbon nanotube polymer composites: synthesis and characterization of thin films. 2002 .
3. R. Che, L.-M. Peng, X. Duan, Q. Chen, and X. Liang, "Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 5, pp. 401–405, 2004.
4- X. Y. M. H. L. Z. L. C. Luo Kong, "Carbon nanotubes modified with ZnO nanoparticles: High-efficiencyelectromagnetic wave absorption at high-temperatures," elsevier,pp. 4906-4915, 2014.
5- Deqing Zhang, Xiuying Yang, Junye Cheng, Mingming Lu, "Facile Preparation, Characterization, and Highly Effective Microwave Absorption Performance of CNTs/Fe," Nanomaterials, vol. 2013, 2013.
6- Sachin Tyagi, V.S. Pandey , Himangshu B. Baskey, "RADAR absorption study of BaFe12O19/ZnFe2O4/CNTs nanocomposite," Journal of Alloys and Compounds, vol. 731, pp. 584-590, 2018.

Polymeric Nanocomposites for Absorption of Radar Waves

Hassan Fattahi*, Masood Mohammadi Nik, Mehrzad Mortezaei

Composite Research Center, Department of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract:

Polymeric Nanocomposites are one of main applied field of nanotechnology that recently are developed in different fields and industries. One of the main application of these polymeric nanocomposites is their application in Radar waves absorption. In this articles we have a brief review on the preparation, characterization and application of poilymeric nanocomposites used for Radar Absorption.

Keywords: polymeric nanocomposites; Radar waves, Radar absorption materials

*Corresponding author: fattahi@mut.ac.ir

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

کاربرد نانوکامپوزیتهای پلی‌یورتان گرمانرم/ رس در ساخت فیلم‌های منعطف نفوذناپذیر در برابر گازها

حسن فتاحی*، مریم السادات احدی‌نژاد، مهرزاد مرتضایی
پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

چکیده

طی سالهای اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ رس بواسطه‌ی ارتقای خواصی مقاومت شعله، خواص مکانیکی و ممانعت از عبور گاز توجه‌ها را به سمت خود جلب کرده‌اند. از این میان، کامپوزیت‌های پلی‌اورتان/ رس به دلیل خواص ممانعتی خوبی که از خود نشان می‌دهند، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. صفحات رس در ماتریس پلیمری با ایجاد مسیری پرپیچ و خم ، فرآیند نفوذ گاز را به تعویق می‌اندازند. درجه‌ی پراکنش و مقدار نانورس، نقش تعیین کننده‌ای در ارتقای خواص ممانعتی ایفا می‌کند. در این مقاله، مروری بر روشهای تهیه و کاربرد نانوکامپوزیتهای پلی‌اورتان/ رس در تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی عبور ناپذیر در برابر گازها صورت می‌گیرد.

واژه های کلیدی: غشای نانوکامپوزیتی، عبورپذیری، نانوصفحات رس، پلی‌یورتان گرمانرم

۱–مقدمه

فیلم‌های و پوشش‌های پلی اورتانی به واسطه ی خواص متنوع مانند انعطاف‌پذیری عالی، بازگشت الاستیک عالی، استحکام خوب، مقاومت به سایش خوب، مقاومت شیمیایی بالا و دیگر خواص در زمینه های مختلف تقاضای بالایی دارند [۱].

این فیلم‌ها به طور گسترده در صنایع هوایی نظیر بالون‌های هواگرم، هواایستاها، سفینه‌های هوایی و در صنایع بسته‌بندی، صنایع اتوموبیل‌سازی، حوزه‌ی پزشکی مانند غشاهای دیالیز، غشاهای کپسولی، پانسمان، پوشش‌های ضدحریق، پوشش‌های ضد خوردگی و غیره کاربرد دارند [۲،۱].

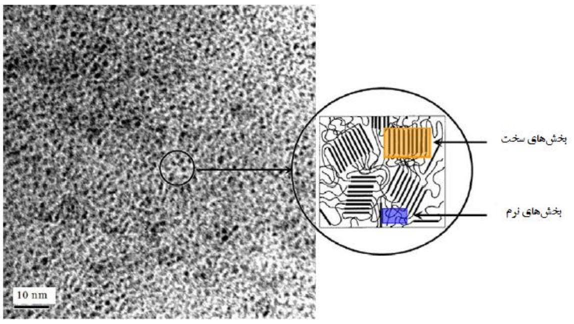
اگرچه بیشتر فیلم‌های پلیمری بر خلاف پلی‌اورتان، از لحاظ خواصی مانند انعطاف‌پذیری در دمای پایین، مقاومت در برابر آب وهوا، خستگی کششی و چسبندگی در درجه‌ی پایینی قرار دارند. با این وجود، این فیلم‌ها در مقایسه با سایر فیلم‌های پلیمری از خاصیت ممانعتی پایین‌تری برخوردار هستند [۳].

ضعف در ممانعت از عبور گاز سبب محدودیت استفاده از آنها در برخی زمینه‌ها شده است. در سالهای اخیر، فیلم‌های

* نویسنده مسئول: fattahi@mut.ac.ir

نانوکامپوزیتی پلی‌اورتان/ رس به دلیل ارتقای چشمگیر خواص به خصوص ممانعتی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

پلی‌اورتان گرمانرم (ترموپلاستیک) کوپلیمر دسته‌ای شامل بخش‌های نرم و سخت می‌باشد (شکل ۱). ناسازگاری ترمودینامیکی بخش‌های سخت و نرم که سبب جدایش فازی در ساختار میکروی پلی‌اورتان می‌شود دلیل اصلی ناتوانی این مواد در ممانعت از عبور گاز است. پلی‌اورتان‌ها پلیمرهایی نیمه‌کریستالی هستند و در این پلیمرها اندازه و شکل کریستالها، ساختار، جهت‌گیری و درجه‌ی کریستالیته‌ی آنها بر روند عبورپذیری گاز از غشا موثر است [۴].



شکل ۱) ساختار پلی‌اورتان گرمانرم

سیلیکات‌های لایه‌ای درطول دهه‌های گذشته به واسطه‌ی فراوانی، چگالی کم، صرفه‌ی اقتصادی و خواص ورقه‌ای منحصر به فردشان در مقیاس نانو، توجه صنایع مختلف، بخصوص صنعت پلیمر را به خود جلب کرده‌اند [۵].

اضافه کردن میزان کمی از این پرکننده‌ها با نسبت منظر بالا، بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و ممانعت از عبور گاز را به طور چشمگیر بدنبال دارد. بدین منظور تلاش‌های متعددی در جهت توزیع مناسب ذرات نانوسیلیکاتی در ماتریس پلیمری جهت ساخت نانوکامپوزیت پلیمر-رس انجام گرفته است [۶].

مونت‌موریلونیت با فرمول عمومی $(Na, Ca)_{0.33} (Al, Mg)_2 (Si_4O_{10}$ از گروه اسمکتیت رس‌های معدنی در حال حاضر یکی از پرکاربردترین سیلیکات‌های لایه‌ای در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. مونت‌موریلونیت دارای لایه‌های آلومینوسیلیکاتی با قطر ۱ نانومتر متشکل از یک ورقه‌ی اکتاهدرال شامل هیدروکسید منیزیم یا آلومینیوم ($Al(OH)_6^{3-}$) که بین دو ورقه‌ی تتراهدرال سیلوکسان (SiO_4^{4+}) ساندویچ شده‌است، می‌باشد. این لایه‌ها با پیوندهای واندروالسی کنار هم قرار گرفته‌اند. سطح لایه‌ها به دلیل جانشینی ایزومورفی یون‌های (Mg^{2+}) به جای (Al^{3+}) دارای بار منفی است، که این بارها توسط کاتیون‌های فلزات قلیایی (مانند سدیم) خنثی می‌گردد[۷].

۲-مکانیز م عبور گاز و ممانعت از عبور گاز از غشای پلیمری

نفوذ مولکول گاز از غشای پلیمری یک فرآیند پیچیده است (شکل۲) که شامل به ترتیب مراحل زیر می‌باشد[۸] :

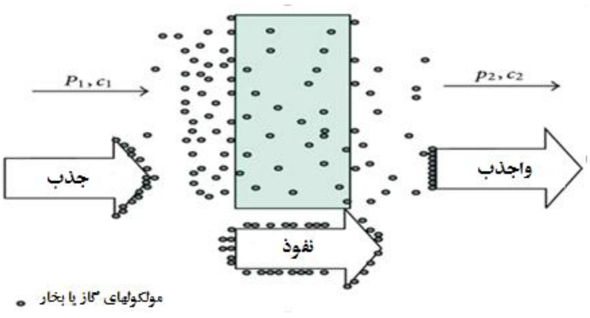
۱- حلالیت (جذب) گاز در غشا از سطحی که در معرض فشار بیشتر است.
۲- نفوذ مولکول‌های گاز به درون غشا
۳- رها شدن مولکول گاز حل شده از سمت دیگر غشا که در معرض فشار کمتر است.

نفوذ گاز به دینامیک حجم آزاد تشکیل شده ناشی از حرکت بخش‌های آمورف زنجیره‌ها بستگی دارد. در حالی که میزان انحلال و جذب به برهمکنش بین مولکول‌های گاز و زنجیره‌های پلیمر بستگی دارد. نفوذ مولکول گاز از درون پلیمر را می‌توان عملاً با قانون فیک محاسبه کرد (فرمول۱).

فرمول۱ .

$$P = DS$$

که در این رابطه P نفوذپذیری، D ضریب نفوذ و S انحلال-پذیری است. واحد نفوذپذیری طبق رابطه (مساحت سطح غشا.زمان.فشار)/(مقدارگاز .ضخامت غشا) بدست می‌آید [۴].



شکل۲) مراحل عبور مولکول گاز از غشای پلیمری

۳- تأثیر ساختار و مورفولوژی پلی‌اورتان بر عبورپذیری

رفتار عبورپذیری گازی پلی‌اورتان‌ها به شیمی، ساختار فیزیکی و همچنین مورفولوژی آن وابسته است.

عوامل موثر بر مورفولوژی پلی‌اورتان عبارتند از:

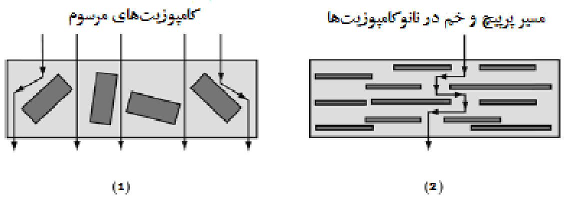
- ترکیب شیمیایی و جرم مولکولی مونومرهای تشکیل دهنده
- جهت‌گیری زنجیره‌ها
- نسبت بخش‌های سخت به نرم
- دمای انتقال شیشه‌ای و حرکت بخشیِ زنجیره‌ها
- حجم آزاد
- چگالی پلی‌اورتان
- میزان یا درجه‌ی پیوندهای عرضی
- ویژگی‌های سطح

تحقیقات زیادی با هدف بهبود خواص ممانعتی آنها در برابر گاز، از طریق اصلاح شیمیایی پلی‌اورتان، تغییر مورفولوژی و ساختار و یا انتخاب مناسب اجزاء تشکیل‌دهنده‌ی اولیه پلی‌اورتان و شرایط آماده‌سازی آن انجام گرفته است. با این وجود این روش ها تاثیر چشمگیری بر ارتقای خواص ممانعتی ندارد[۴].

۴-نانوکامپوزیت‌های پلی‌اورتان/رس مانع در برابر عبور گازها

نانوکامپوزیت‌های پلیمری در برابر عبورپذیری مانند پلیمرهای نیمه‌کریستالی رفتار می‌کنند. ممانعت از عبورپذیری گازی در غشاهای پلیمری با اضافه کردن تقویت کننده نانوصفحه‌ای مانند سیلیکات‌های لایه‌ای به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این مواد به طور عمده به صورت فیزیکی مانع عبور گاز می‌شوند. با این حال، در صورتی که با ماتریس پلیمری برهمکنش خوبی داشته باشند، می‌توانند به واسطه‌ی تغییر در مورفولوژی آن سبب ارتقای خاصیت ممانعتی شوند [۷].

اضافه کردن نانورس به ماتریس پلی‌اورتانی سبب تغییر مسیر نفوذ مولکول‌های گاز شده و با ایجاد مسیر نفوذی پرپیچ و خم و طولانی‌تر، کاهش عبورپذیری از فیلم را به دنبال دارد (شکل۳). کاهش عبورپذیری به شدت تحت تأثیر کسر حجمی، نسبت منظر، پراکنش و جهت گیری پرکننده‌های نانویی است [۴].



شکل۳) ۱- مسیر نفوذ در مولکول گاز در کامپوزیت‌های مرسوم ۲- مسیر نفوذ پرپیچ و خم در نانوکامپوزیت پلیمر/نانورس

آبدوستی صفحات رس سبب ناسازگاری آن با ماتریس پلی‌اورتانی می‌شود. جهت ارتقای برهمکنش و سازگاری با ماتریس صفحات رس را با روش‌های مختلف اصلاح می‌کنند. با اصلاح رس توسط مواد آلی، مولکولهای آلی علاوه بر افزایش سازگاری صفحات رس با پلیمرها، با افزایش فاصله‌ی لایه‌ها امکان ورود زنجیره‌ی پلیمری به درون لایه‌ها را فراهم

می‌کند و دستیابی به پراکنش لایه‌ای را تسهیل می‌بخشد. میزان تغییر فضای بین لایه‌ای با استفاده از آزمون پراش پرتوی ایکس قابل اندازه‌گیری است [۴].

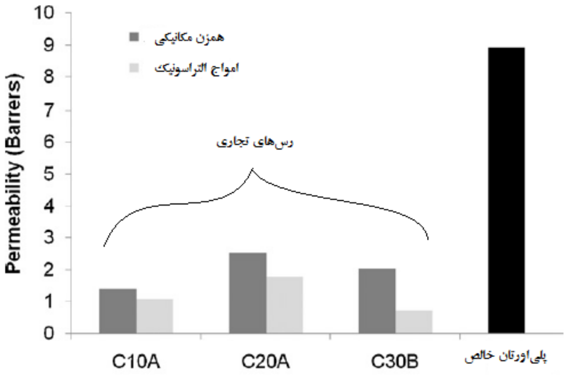
در حالتی که پرکننده‌ها با ماتریس پلیمری برهمکنش مطلوبی داشته باشند، شاهد کاهش عبورپذیری در نانوکامپوزیت حاصل هستیم. در غیر این صورت، پرکننده‌ها خود می‌توانند عامل جدایش فاز تقویت کننده از ماتریس و افت خاصیت ممانعت در برابر عبور گاز شوند. آقای عثمان و همکارانش [۱۰] با ساخت کامپوزیت پلی‌اورتان/ رس با استفاده از سه نوع رس اصلاح شده‌ی تجاری Nanofill 15، Nanofill 32 و Nanofill 804 ، که توسط نمک‌های آمونیومی اصلاح شده بودند، میزان عبورپذیری نانوکامپوزیت در برابر گاز اکسیژن را اندازه گیری کردند (جدول ۱).

جدول ۱- نرخ عبور گاز اکسیژن از نانوکامپوزیت‌های پلی‌اورتان/رس

کسر حجمی نانورس	نرخ عبور گاز اکسیژن از فیلم $(cm^3 \cdot mm/m^2 \cdot day)$ Nanofill 804	Nanofill 32	Nanofill 15
0.0000	6.3	6.3	6.3
0.0141	5.0	5.2	7.4
0.0213	4.8	4.7	8.6
0.0285	4.6	4.3	8.6
0.0358	4.6	4.5	9.0
0.0431	4.5	4.3	9.2
0.0542	4.2	4.0	

بر اساس این پژوهش، با افزایش کسر حجمی نانورس شاهد کاهش در میزان عبورپذیری گاز اکسیژن از فیلم کامپوزیتی هستیم. Nanofill 15 به دلیل کاتیون آلیفاتیک موجود بر سطح رس، و برهمکنش ضعیف آن با ماتریس پلی‌اورتانی، افزایش عبورپذیری گاز اکسیژن از نانوکامپوزیت را به دنبال داشته است.

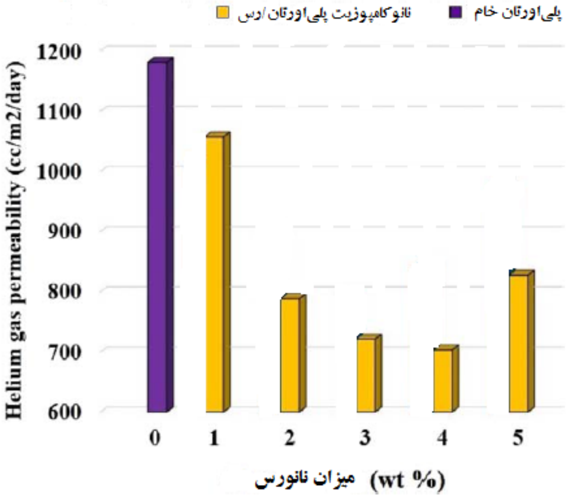
آقای آلونسو و همکارانش [۱۱] میزان عبورپذیری گاز اکسیژن از فیلم اورتانی خالص و نانوکامپوزیت‌های اورتان/رس تهیه شده از رس‌های تجاری گروه کلوزیت را اندازه‌گیری و باهم مقایسه کردند.



شکل ٤- مقایسه میزان عبورپذیری گاز اکسیژن از پلی‌اورتان و نانوکامپوزیت‌های مختلف تهیه شده با همزن مکانیکی و امواج التراسونیک

با توجه به شکل ۴ ، میزان عبورپذیری گاز در نانوکامپوزیت‌ها، مستقل از نوع رس، نسبت به پلی‌اورتان خالص به صورت چشمگیری کاهش پیدا کرده است و میزان این کاهش برای کامپوزیتی که لایه‌های رس با استفاده از امواج التراسونیک در ماتریس پلیمری توزیع شده ، بیش از حالت استفاده از همزن مکانیکی است. این در حالی است که امواج التراسونیک در فاصله‌ی بین لایه‌ای صفحات رس تغییری ایجاد نکرده است.

عبورپذیری گاز هلیوم از فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اورتان/رس توسط آقای آداک و همکارانش [۱۲] بررسی و کاهش چشمگیری میزان عبورپذیری گزارش شده است. اضافه کردن ۳٪ وزنی نانورس منجر به کاهش عبورپذیری تا ۳۹٪ شده است (شکل ۵). این اتفاق به دلیل پراکنش مناسب لایه‌های رس در ماتریس پلیمری است. اگر چه در درصدهای وزنی بالاتر از ۳٪، میزان کاهش عبورپذیری کمتر بوده که این اتفاق به واسطه‌ی افزایش لایه‌ها و کلوخه شدن آنها است.



شکل۵- عبورپذیری گاز هلیم از فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اورتان/رس

روش‌های فرآیندی و تولید نانوکامپوزیت نقش مهمی در پراکنش لایه‌های رس در ماتریس پلیمری و خواص نهایی نانوکامپوزیت ایفا می‌کنند. پژوهش‌های فراوانی در این زمینه انجام شده است. از جمله می‌توان به روش اختلاط بر پایه حلال و پلیمریزاسیون درجا و اختلاط مذاب اشاره کرد که دو روش پلیمریزاسیون درجا و اختلاط محلولی به واسطه‌ی دستیابی به پراکنش لایه‌ای نسبت به روش اختلاط مذاب برتری دارند، ولی این روش‌ها به دلیل مسائل محیط زیستی و هزینه‌ی بالا صنعتی نیستند [۱۰].

۵-نتیجه‌گیری

ساخت نانوکامپوزیت پلیمر/ رس با خواص ممانعتی مطلوب مستلزم بهینه‌سازی عوامل موثر بر عبورپذیری از فیلم‌های نانوکامپوزیتی است. کسر حجمی نانورس، نحوه‌ی توزیع لایه‌های رس در ماتریس و میزان سازگاری و امتزاج‌پذیری لایه‌ها با زنجیره‌های پلیمری از عوامل تعیین کننده‌ی خاصیت نهایی نانوکامپوزیت می‌باشد و بهینه‌سازی این عوامل همواره مورد مطالعه‌ی محققین می‌باشد.

منابع:

[1] Randall D.; Lee S., The PUs book. *New York: Wiley*; **2002.**

[2] Gavgani, JN.; Adelnia, H.; Gudarzi, MM., Intumescent flame retardant PU/reduced grapheme oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties, *J Mater Sci* .**2014**, 49:243–54.

[3] Zhai H.; Euler A.; Material challenges for lighter-than-air systems in high altitude applications. *AIAA 5th Aviat. Technol. Integr. Oper. Conf., Arlington, Virginia*. **2005.**

[4] Adak, B.; Butola, B.S.; Joshi, M., Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications, *Progress in Material Science* , **2018**, 97, 230-282.

[5] Adak, B.; Butola, B.S.; Joshi, M., Effect of organoclay-type and clay-polyurethane interaction chemistry for tuning the morphology, gas barrier and mechanical properties of clay/polyurethane nanocomposites, *Applied Clay Science*. **2018**,161:343–353.

[6] Choudalakis G.; Gotsis A.D., Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *Eur Polym J*. **2009**,45:967–84.

[7] Zhang, M.; Sundararaj, U., Thermal, Rheological, and Mechanical Behaviors of LLDPE/PEMA/Clay Nanocomposites: Effect of Interaction Between Polymer, Compatibilizer, and Nanofiller, *Macromolecular Materials and Engineering*. **2006,** 291: 697-706.

[8] Pavlidoua, S,; Papaspyrides, C.D., A review on polymer–layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*. **2008**,33 : 1119-1198.

[9] Varadwaj, G.; Parida, K.; Nyamori, O., Transforming inorganic layered montmorillonite into inorganic–organic hybrid materials for various applications: a brief overview, *Inorganic Chemistry* **.2016,** 3(9): 1100-1111.

[10] Osman, M.A.; Mittal, V.; Morbidelli, M.; Suter, U.W., Polyurethane Adhesive Nanocomposites as Gas Permeation Barrier, *Macromolecules* .**2003**, 36: 9851-9858.

[11] Herrera-Alonso, J.M.; Maranda,E.; Little, J.C.; Coxb, S.S., Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions, Journal of Membrane Science ,**2009**, 337: 208–214.

[12] Adak, B.; Joshi, M.; Butola B.S., Polyurethane/clay nanocomposites with improved helium gas barrier and mechanical properties: Direct versus master-batch melt mixing route, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27), 46422-46433.

Thermoplastic Polyurethane/Clay Nanocomposite for Fabrication of Flexible and Impermeable Films Against Gases

Hassan Fattahi*, Maryamsadat Ahadinejad, Mehrzad Mortezaei

Composite Research Institute, Department of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Abstract*:*

In recent years, polymer/clay nanocomposites have drawn considerable interest because of their improved properties, including flame resistance, mechanical and gas barrier properties. Among them, polyurethane/clay nanocomposites have attracted more attention because of their barrier properties. Clay platelets in the polyurethane matrix form tortuous pathways that further retard the permeation of gas molecules. The state of dispersion and the amount of nanoclay have pivotal effect on the gas permeability. Among different factors which influence the dispersion of nanoclay in polyurethane, the interaction between the polymer matrix and clay's surface plays the prime role in controlling the gas barrier properties of nanocomposites. In this paper we have a brief review on the effect of nanoclay fillers the gas permeability through polyurethane films.

Keywords: Nanocomposite membrane; clay nanoplatelets; Permeability; Thermoplastic Polyurethane

*Corresponding author: fattahi@mut.ac.ir

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

سنتز پلیمر آنتی باکتریال بر پایه پلی اتیلن گلایکول

علیرضا پورعلی[1*]، مهرنوش درویش منش[1]، مهدی خورشیدی[2]

۱- دامغان ، میدان دانشگاه، دانشگاه دامغان، دانشکده شیمی.
۲- دامغان ، میدان دانشگاه، دانشگاه دامغان، دانشکده زیست.

چکیده

کنترل میکروبی در جامعه مدرن بسیارحائز اهمیت است .پلیمرهای ضد میکروبی طبقه جدیدی از مواد ضدعفونی کننده هستند که حتی به عنوان جایگزین برای آنتی بیوتیک ها استفاده می شود[1]. پلی اتیلن گلایکول یک پلیمر قابل استفاده است که در زمینه های مختلف مانند صنعت، محیط زیست و شیمی پزشکی، پوشش سطح و غیره استفاده می شود[۲،۳]. بنابراین ما یک سنتز جدید از یک ترکیب پلیمری با استفاده از پلی اتیلن گلایکول، گلوتارآلدئید و نقره نیترات را گزارش می دهیم. بررسی این ترکیب پلیمری نشان می دهد توانایی ضد باکتری بسیار خوبی در برابر نوع باکتری های اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس را دارا می باشد.

واژه های کلیدی: *پلیمر ضد میکروبی ، پلی اتیلن گلایکول ، گلوتار آلدئید ، نقره نیترات.*

مقدمه

اخیرا سازمان بهداشت جهانی (WHO) اعلام کرده است که خطر مقاومت به آنتی بیوتیک درسطح جهانی به حد بحرانی رسیده است [۴].همچنین این سازمان شدت مقاومت آنتی بیوتیک ها واولویت اهمیت جهت مبارزه با آن را به سه دسته بحرانی، شدید و متوسط تقسیم بندی می کند. برای مثال مقاومت باکتری استافیلوکوکوس اوریوس به ماده ضد میکروبی متی سیلین که جزو دسته شدید وبالاترین مقاومت باکتری اشریشیاکلی در مقابل آمپی سیلین ا ز پر اهمیت ترین موارد ی هستند که می شود به آنها اشاره کرد[۶،۵] یکی از راهکارهای جلوگیری از آلودگی سطحی استریل کردن محیط است به عنوان مثال استفاده از ضدعفونی کننده ها مانند هیپوکلریت، هیدروژن پراکسید یا سایر گونه های فعال اکسیژنی (ROS). اکثر عفونت های بیمارستانی و محیطی آمار بالایی از مرگ و میر را باعث می شوند[۷]. به همین دلیل بسیاری از دولت ها ی جهان درجهت یافتن راه حل های نوین در مقابله با این مشکل بر آمدند و در این راستا تکنیک های پلیمریزاسیون در جهت

* نویسنده مسئول: Pourali@du.ac.ir

سرکوب وکنترل مشکلات بهداشتی پیشرفت های قابل توجهی داشته است. در جهت حفظ ایمنی بهداشتی طراحی پلیمری ضد میکروبی کاربردی و پر اهمیت است. از این رو انتخاب پلیمر پلی اتیلن گلایکول به عنوان بستر که به جهت سمیت کم و کاربرد های بسیار در زمینه های پزشکی، آرایشی و بهداشتی، شوینده ها، چسب و نساجی، رنگ و پوشش،کشاورزی،کاغذ سازی و سرامیک مورد استفاده قرار می گیرد در این سنتزمد نظر قرار گرفته است[۸،۹،۱۰،۱۱]. یونهای خاصی از فلزات خاصیت ضد میکروبی از خود نشان می دهند. با توجه به اینکه پلیمر PEG به علت عدم وجودگروه های عاملی مانند نیتروژن و گوگرد قابلیت مطلوب جذب و تثبیت یون های فلزی را ندارد از این رو استفاده از ترکیب تیواوره به عنوان لیگاند مناسب جهت گزینش پذیری و بر هم کنش میان ساختار پلیمر و یون فلزی را بر اساس پیوندهای کئوردینانسی ناجور اتم های الکترون دهنده گوگرد و نیتروژن با اوربیتال های خالی فلزی ایجاد می کند. وجود ذرات فلزی نقره به علت فعالیت بیولوژیکی با اختلال در غشا باکتری باعث مهار رشد و دارا بودن اثر ضد باکتری گزینه مناسبی برای برنامه های کاربردی در این راستا می باشد و همچنین کاربردهای فراوانی در زمینه پزشکی تاثیر بر روی بهبود زخم، کاترهای پزشکی، ایمپلنت های استخوانی، پوست مصنوعی وپیشگیری ازعفونت های بیمارستانی مرتبط با وسایل پزشکی دارد. تثبیت یون فلزی نقره بربستر پلی اتیلن گلایکول منجر به توسعه پلیمرهای آنتی باکتریال کاربردی تری می شود[۱۲] .

بخش تجربی

۱- سنتز پلیمر ضد میکروبی:

در ابتدا در یک بالن (۲۵۰ mL) مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار(۳ gr)پلی اتیلن گلایکول به جرم مولی ۲۰۰۰۰ ومقدار (۳۵ mL)آب را به ظرف واکنش اضافه کرده و در دمای اتاق تا حل شدن کامل پلیمر هم زده شد.سپس با محلول ۰.۵HCL مولار PHواکنش به ۳ رسید سپس گلوتار آلدهید ۲.۵۶مولار به مقدار (۱۰۰mL) به آن اضافه و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰°C در شرایط تقطیر برگشتی قرار گرفت و تا دمای اتاق سرد گردید. محصول این مرحله توسط حلال دی اتیل اتر سه بار در دکانتور شستشو داده شد. سپس محلول ۱مولار تیواوره(mL ۱۰۰) به آن اضافه گردید و در دمای ۶۰°C و به مدت ۱۲ ساعت در شرایط تقطیر برگشتی قرار گرفت.

پس از این مدت تا دمای اتاق سرد و به مدت ۲ روز زیر هود قرار گرفت تا حلال آن تبخیر و به نصف تقلیل یافت. سپس با حلال دی اتیل اتر در دکانتور شستشو داده شد و رسوب پلیمری چسبناک حاصل شد. پس از خشک شدن محصول در دمای اتاق در یک بالن (۵۰ mL) مجهز به همزن مغناطیسی در حلال DMF (۳۵ mL)حل شد و مقدار ۰.۱ گرم نقره نیترات حل شده در DMFبه آن اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت هم زده شد. محصول نهایی در ظرف مناسب به مدت دو روز زیر هود در دمای اتاق قرار گرفت و بعد از حذف حلال اضافی به صورت فیلم شفاف بدست آمد.

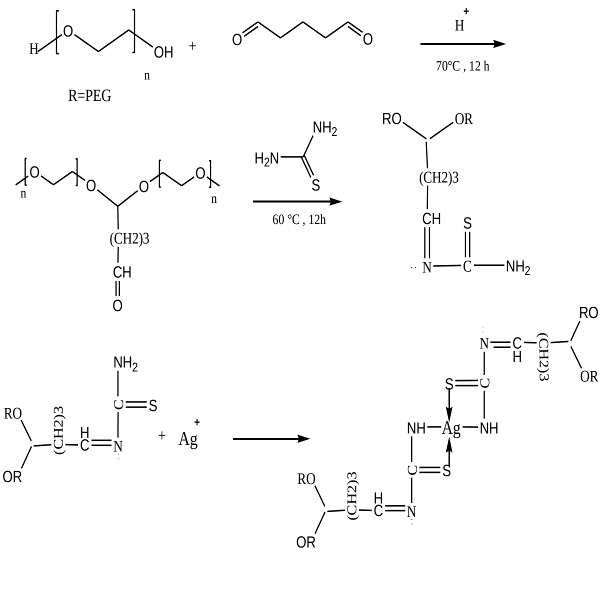
۲-روش آماده سازی محیط کشت جهت آزمون ضد میکروبی به روش (DDM)

. در ابتدا بشقابک های آگار مولر هیلتون به عنوان محیط کشت جهت رشد باکتری تهیه شد سپس باکتری های گرم منفی اشریشیا کلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس در محیط کشت مایع Nutrient Broth رشد داده شد و از سوسپانسیون باکتریایی از هر کدام به مقدار ۲۰ میکرولیتر روی سطح محیط آگار مولر هیلتون کشت داده شدند. سپس صفحه های گرد کاغذی ویژه با قطر ۵.۰ سانتی متر که

قبل از استفاده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد سترون شده بود توسط پنس سترون بروی محیط کشت قرار گرفته و روی هر دیسک ۲۰ میکرولیتر از نمونه پلیمری که با غلظت های متفاوت ۰۵.۰.۱،۰ و ۰.۲ گرم ودر ۱ mL حلالDMFتهیه شده بود ریخته و سپس بشقابک ها در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد قرار گرفت و پس از گذشت ۲۴ ساعت قطر هاله عدم رشد حول هر صفحه گرد در مقیاس میلیمتری اندازه گیری ونتیجه به صورت میانگین گزارش شد.

نتایج و بحث

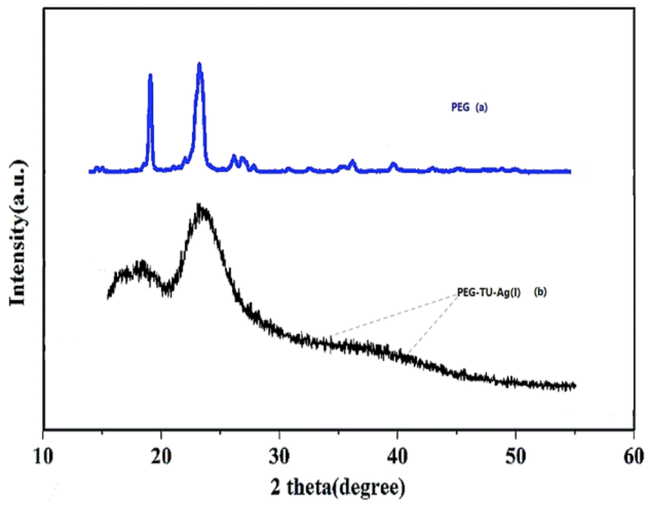
در این تحقیق از پلی اتیلن گلایکول (Mw=۲۰۰۰۰)به عنوان بستر پلیمری برای تهیه پلیمرهای ضد باکتری استفاده شد. ابتدا پلی اتیلن گلایکول با محلول گلوتارآلدئید(۱M)در دمای ۷۰°c و در مجاورت HCl (PH=۳)وارد واکنش شد.سپس فراورده حاصل با تیاوره در دمای ۶۰°cواکنش داد تا ساختار پلیمری جدیدی تولید کند که توانایی کمپلکس کردن یونهای نقره را داشته باشد. در مرحله نهایی پلیمر تولید شده در دمای اتاق با یونهای Ag^+ مجاور شد و ترکیب پلیمری حاصل پس از شستشو و خشک کردن و انجام آنالیز های XRD، TGA، FT-IR جهت تعیین ساختار، برای انجام تست های میکروبی آماده سازی شد.



شکل ۱- فرایند سنتز و ساختار نهایی پلیمر ضد میکروبی

۱-آنالیز XRD

ساختار بلوری پلیمرPEG وPEG-TU-Ag(I) توسط آنالیز پراش اشعه ایکس بررسی شد. تحلیل الگوی بدست آمده (a ، شکل شماره۲) حضور فاز بلوری را با پیک های مشخص در محدوده 2θاز *۱۰ درجه تا ۳۰ درجه و پیک های خاص آن در ۱۹ و ۲۳.۵ درجه طبیعت بلورینگی PEG نشان می دهد. در الگوی* (b) مربوط به PEG-TU-Ag(I) کاهش بلورینگی بیشتر پیک ها ی اصلی و ایجاد پیک های جدید در محدوده ۳۷ تا ۴۴ درجه شاهدی بر وجود یون Ag در ساختار پلیمر نهایی است.

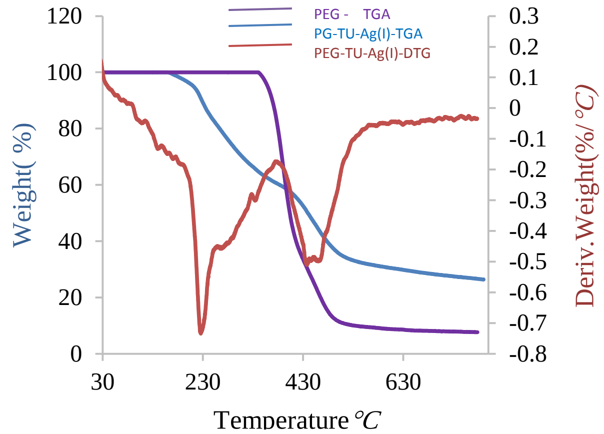


شکل۲- (a) الگوی XRD پلیمر PEG، (b) الگوی XRDپلیمر ضد میکروبی PEG-TU-Ag(I)

۱-آنالیز توزین حرارتی TGA:

تجزیه وتحلیل نمودار های حرارتی TGA ومشتق آن DTG ومنحنی های آنها اطلاعاتی درباره ماهیت و میزان تخریب مواد پلیمری ارائه می دهند. در شکل ۳ ترموگرافی TGA , DTG نشان داده شده است و ارزیابی این نمودارها در جدول ۱ ارائه شده است. در این جدول، دمای شروع تخریب اولیه Tonset، دمای شروع تخریب ثانویهTsecond، دمای پایان تخریب Tendset ودمای حداکثرتخریب Tmax و دمای از دست دادن ۵۰٪ اولیه وزن پلیمر T50% می باشد. کاهش دمای تخریب اولیه با اضافه شدن تیاوره و نقره بر بستر PEG باعث کاهش

مقاومت و پایداری حرارتی پلیمر PEG-TU-Ag می شود. نمودار آبی رنگ نشان می دهد تخریب اولیه مربوط به بخش آلی و تخریب ثانویه مربوط به بخش پلیمری PEG در پلیمرضد میکروبی PEG-TU-Ag(I) می باشدکه نمودار DTG با دو پیک تایید دیگری براین مسئله است.

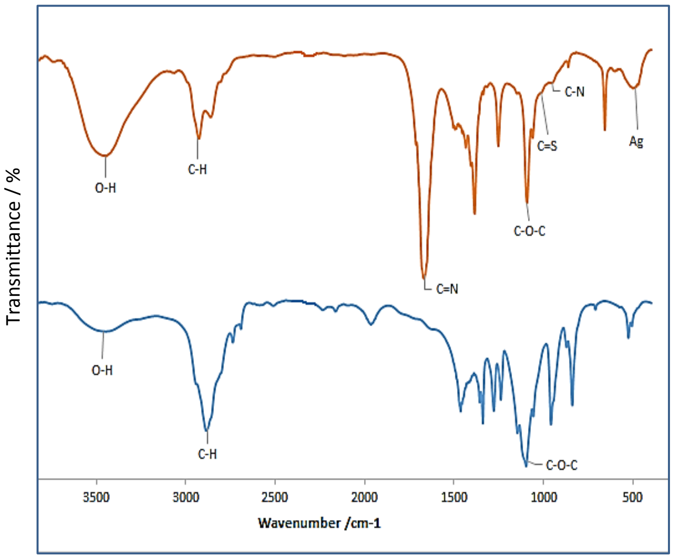


شکل ۳-نمودار آنالیز حرارتی TGA,DTGرانشان می دهد.

Sampeles	Tonset (°C)	Tsecond(°C)	T50 (°C)	Tendset(°C)
PEG	۳۶۰	-----	۳۹۰	۴۲۰
PEG-TU-Ag	۲۹۱	۴۱۸	۴۳۹	۵۰۳

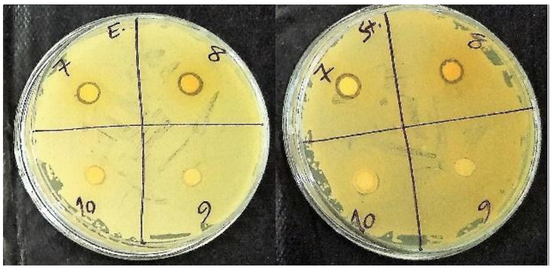
طیف سنجی فروسرخ(FT-IR):

شکل ۴ طیف FT-IR، PEG (۴ a) و PEG-TU-Ag(I) (۴b)را نشان می دهد. همان گونه که در شکل a۴دیده می شود. پیک cm^{-1} ۳۴۴۸ مربوط به O-H الکلی موجود در ساختار PEG است که دلیل بر وجود پیوند هیدروژنی است. پیک cm^{-1} ۲۸۸۸ مربوط به CH sp^3 است. پیک cm^{-1} ۱۰۹۶مربوط به گروههای اتری C-O-C است. در طیف bمربوط به پلیمر ضد میکروبی پیک cm^{-1} ۳۴۴۸ مربوط به پیوند هیدروژنی O-H است. پیک cm^{-1} ۲۹۳۰ مربوط به CH sp^3 است.پیک قوی cm^{-1} ۱۶۷۰ مربوط به گروه C=N می باشد. پیک در فرکانس cm^{-1} ۱۱۰۰مربوط به گروه C=S و پیک در درفرکانس cm^{-1} ۱۰۱۶مربوط به C-Nیگانه است . پیک cm^{-1} ۵۰۲ مربوط به حضور یون Ag^+ است.



بررسی خاصیت ضد میکروبی :

در این مقاله خواص ضد میکروبی پلیمر PEG-TU-Ag(I) به روش (DDM) تست آنتی بیوگرام دیسک دیفیوژن وحساسیت باکتری های گرم منفی اشریشیا کلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس بررسی شد. در شکل ۵تصویر شماره ۹ در هر دو شکل مربوط به بستر پلیمری اولیه به عنوان نمونه شاهد وشماره ۷،۸،۱۰ در شکل a۵ ترتیب مربوط به غلظت های ۰.۰۵، ۰.۱،و۰.۲ گرم از پلیمرآنتی باکتری وبه ترتیب قطر هاله بر حسب میلی متر ۰،۱۰،۱۰و در شکل۵ b قطر هاله ۰،۱۰،۱۱ میلی متر می باشد.



(a) (b)

شکل ۵- (a) محیط کشت E.coli، (b) محیط کشت St.aureus

نتیجه‌گیری

در این تحقیق،واکنش گلوتارآلدئید با بستر پلی اتیلن گلایکول و سپس واکنش با تیواوره و تشکیل کمپلکس نقره ،پلیمری را فراهم کرد که توانست بر روی عملکرد باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و گرم منفی اشریشیا کلی تاثیر و فعالیت بیولوژیکی آن را از بین ببرد و خاصیت آنتی باکتری از خود نشان دهد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه دامغان به خاطر حمایت مالی از این پروژه تشکر می شود . همچنین از زحمات خانم ها حاجیان ، عالمی و آقایان فولادیان ، کوشا ودریانی تقدیر و تشکر می نماییم.

منابع

[1] Nicolas, P.; Mor, A. Peptides as Weapons against Microorganisms in the Chemical Defense System of Vertebrates. *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, 49, 277-304.

[2] Bowman, L. (4 December 2004). Study on dogs yields hope in human paralysis treatment. seattlepi.com.

[3] Nalam, P. C.; Clasohm, J. N.; Mashaghi, A.; Spencer, N. D. Macrotribological Studies of Poly(L-lysine)-graft-Poly(ethylene glycol) in Aqueous Glycerol Mixtures. *Tribology Letters*.۲۰۰۹ , *37* (3): 541–552.

[4] Anonymous, WHO. Antimicrobial Resistance Geneva: World Health Global Report on Surveillance. Organization; **2014**, 257.

[5] Willyard C. The drug-resistant bacteria that pose the greatest health threats. *Nature* **2017**;543, 15/1–1

[6]سلاجقه ،مهدیه. منصوری ،شهلا.مصحفی، محمدحسین. گزارش دو مورد اشریشیاکلي فاقد آنزیم بتالاکتاماز و مقاوم به آمپلي سیلین در بین ۱۵۰ باکتري جدا شده از کشت ادرار و مدفوع در کرمان. مجله دانشگاه علوم پزشکی کرمان۱۳۸۲. ۲۴۶تا ۲۵۰.

[۷] Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. New olymer synthesis by nitroxide mediated living radical olymerizations. *Chem. Rev.* **2001**;101, 3661–88.

[۸] *Kean, S. Chemical Hope. Distillations.* **2017**, *2 (4): 5. Retrieved 22 March 2018.*

[۹] Ganji, M.; Docter, M.; Le Grice, Stuart F. J.; Abbondanzieri, E. A. DNA binding proteins explore multiple local configurations during docking via rapid rebinding. *Nucleic Acids Research*. **2016**, 44 (17): 8376–8384.

[۱۰] Lars-Åke Kvarning, Bengt Ohrelius, *The Vasa , The Royal Ship*, **1998**, pp. 133–141.

[۱۱] Spinardi, Graham. *From Polaris to Trident: the development of US fleet ballistic missile technology*. **1994,** Cambridge: Cambridge Univ. Press. p. 159.

[12] Fattahi, H.; Koselou, M.; Mosaei Oskoei, Y. Selective Separation and Removal of Toxic Heavy Metal Ions from Water by Magnetic Ion-imprinted Nano Polymers. *Polymerization*, 6 (4), 20-35.

Synthesis of anti-bacterial polymer based on Polyethylene glycol

Mehrnoosh Darvishmanesh[a], Ali Reza Pourali [a]*, Mehdi Khorshidi[b]

[a] *School of Chemistry, Damghan University, Damghan 36715-364, Iran*

[b] *School of Biology, Damghan University, Damghan 36715-364, Iran*

Abstract:

The control of microbial is very important issue in modern society. Antimicrobial polymers are the up and coming new class of disinfectants which can be used even as an alternative to antibiotics and control of environmental pollutants in used even as an alternative to antibiotics in some cases[1]. PEG is an applicable polymer that was used in various fields such as industry, bio and medicinal chemistry, surface coating and etc[2,3]. Therefore we report a new synthesis of a polymeric compound using PEG, glutaraldehyde and silver nitrate type of .Examining this polymeric compound indicate vary good antibacterial ability against E.coli and S. aureus.

Keywords: Polyethyleneglycol; Glutaraldehyde; Antibacterial; Silver nitrate.

*Corresponding author: Pourali@du.ac.ir

سنتز بیوشیمیایی نانوذرات نقره و کاربردهای آن

دکتر لیلا خوشمرام*، مریم محمدی
۱- ، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

چکیده

با رسیدن اندازه ذرات ماده به سطح نانو، ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی جدیدی در آن ظاهر می‌شود. این امر سبب کاربرد نانو مواد در عرصه‌های مختلف شده است. نانوذرات نقره یکی از انواع نانومواد است که به دلیل اهمیت‌های زیستی و کاربردهای پزشکی ، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. روش‌های شیمیایی تهیه این نانوذرات به دلیل استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و سمی و آسیبهای زیست محیطی حاصل از آنها ، نگرانیهای زیادی را ایجاد کرده و باعث محدود شدن کاربردهای زیستی آنها شده است. در راستای حل این مشکل، گیاهان و محصولات کشاورزی به عنوان منابع تجدیدپذیر و ارزان در تهیه‌ی نانو ذرات نقره مورد توجه خاصی قرار گرفته اند. در این مقاله سعی شده است انواع مواد گیاهی مورد استفاده برای تولید نانوذرات نقره و کاربرد آنها مورد بررسی قرار بگیرد.

واژه های کلیدی: *نانوذرات نقره، شیمی سبز، گیاهان، کاربردهای زیستی*

مقدمه

نانو مواد عبارت است از موادی که حداقل یک بعد از آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. به دلیل خواص و ویژگی‌های جدیدی که مواد در ابعاد نانو از خود نشان می‌دهند، امروزه تمایل بسیار زیادی به تهیه و به کارگیری این مواد وجود دارد. در مقیاس نانو ویژگی‌های سطحی و حجمی ماده تغییرات زیادی از خود نشان می‌دهد. در حقیقت ویژگی‌های سطحی وحجمی ماده با یکدیگر تناسب و ارتباط می‌یابند، مولکول‌های سطحی می توانند باعث ایجاد سختی زیاد در فلزها شده و تولید ابزارآلات الکترونیکی و مواد دارویی با عملکرد و بازده بهتر را در پی داشته باشند. یکی از مهم‌ترین حوزه‌های نانو فناوری مواد، نانوفناوری زیستی می‌باشد [۱]. از جمله رایج‌ترین عناصر در علم و فناوری نانو، نانوذرات می‌باشد و خواص فیزیکی و شیمیایی جالب توجه آن‌ها باعث شده است کاربردهای متنوعی در پزشکی، دارویی، صنایع شیمیایی، الکترونیک و کشاورزی داشته باشند. تهیه‌ی شیمیایی و فرایندهای حالت جامد، مانند آسیاب کردن و چگالش بخار، روش‌های معمول ساخت نانوذرات هستند. اما استفاده از این روش‌ها به دلیل هزینه‌ی بالا و

نویسنده مسئول: L.Khoshmaram@gmail.com

از طرفی دیگر سمی و خطرناک بودن مواد شیمیایی و آسیب‌های زیست محیطی حاصل از آن‌ها محدود شده است. امروزه سعی می‌شود روش‌های زیستی بی‌خطر جایگزین روش‌های شیمیایی مرسوم در تهیه‌ی نانو ذرات شوند [۲،۳]. در روش‌های زیستی از مواد طبیعی مانند گیاهان و همچنین میکروارگانیسم‌ها به‌منظور سنتز نانوذرات استفاده می‌شود. گیاهان به علت سازگاری که با بدن و محیط زیست دارند گزینه‌ی مناسبی می‌باشند.

ویژگی‌های نانو ذرات نقره

نانوذرات نقره به دلیل داشتن اثرات ضدباکتریایی، ضدقارچی، ضدویروسی در حوزه‌های مختلف کاربردهای متعددی پیدا کرده‌اند که در ادامه این اثرات توضیح داده شده‌اند.

اثرات ضد میکروبی

ویژگی ضدمیکروبی نقره دارای سابقه‌ی طولانی با بیش از ۶۰۰۰ سال قدمت به عنوان داروی درمانی است. مصری‌ها مومیایی‌های خود را برای حفاظت بیشتر با لعاب نقره‌ای اندود می‌کردند. همچنین در جنگ‌ها جهت ترمیم زخم‌های سربازان روی زخم سکه‌ای از جنس نقره قرار می‌دادند. در گذشته برای نگه‌داری موادغذایی از ظروف نقره‌ای استفاده می‌کردند. بنابراین بهره‌گیری از نانوذرات نقره در التیام زود هنگام زخم‌ها به دلیل اثر ضدمیکروبی آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۴].

اثرات ضد باکتریایی

نانوذرات نقره گستره بالایی از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد. نتایج پژوهش سندی نشان داد که ویژگی بازداری از رشد نانوذرات نقره در برابر باکتری وابسته به میزان غلظت نانوذرات نقره و همچنین غلظت اولیه‌ی باکتری‌های کشت شده داشت [۵]. کیم و همکارانش از باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت برای مطالعه اثرات ضدباکتریایی نانوذرات نقره استفاده کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که تاثیرپذیری باکتری‌های گرم منفی بیشتر از باکتری‌های گرم مثبت است.

اثرات ضد قارچی

فعالیت ضد قارچی نان ذرات نقره در برابر قارچ candida با از از بین بردن ساختار غشای سلولی آن و بازداری از فرایند طبیعی جوانه‌زنی گزارش شده است. به طورکلی ویژگی ضد قارچی نانوذرات نقره ویژگی تایید شده آن به شمار می‌رود. و می‌تواند در تولید ابزارها و مواد پرکاربرد در صنعت، کشاورزی، پزشکی و... با ویژگی ضدقارچی مورد نیاز کمک کند [۶].

اثرات ضد ویروسی

نخستین گزارش در این زمینه در سال ۲۰۰۵ ارایه شد. دراین تحقیق اثر نانوذرات نقره بر روی ویروس ایدز بررسی شد. در نتیجه این بررسی نشان داد که این برهمکنش تحت تاثیر اندازه نانوذرات است. نانوذرات نقره از اتصال ویروس به سلول‌های میزبان بازداری می‌کند [۷].

کاربرد نانوذرات نقره در زمینه‌های مختلف

پاکسازی هوا

زیست ریزگردها ذرات هوازاد با خاستگاه بیولوژیکی (شامل باکتری‌ها، ویروس‌ها و قارچ‌ها) هستند که می‌توانند باعث ایجاد آلودگی، آلرژی یا سمیت شوند. استفاده از نانوذرات نقره درفیلترهای هوا موجب حذف ریزگردها می‌شود [۸].

گندزدایی آب

ظرفیت گندزدایی نانو ذرات نقره نشان می‌دهد که محلول گندزدا با غلظت ۱۰ ppm قادر است از رشد باکتریها به طورکامل جلوگیری کند [۹].

پزشکی

در چند دهه اخیرترکیبات نقره با ویژگی ضدباکتریایی قوی خود کاربرد گسترده‌ای به عنوان ضدعفونی کننده در پزشکی داشته‌اند . در این مورد برای مثال به استفاده از مشتقات نقره در محصولات بهداشتی مختلفی برای رفع بوی بد پا و و بدن براساس جلوگیری از رشد میکروب ها اشاره کرد [۱۰]. مقاومت باکتری‌ها در برابر آنتی بیوتیک ها یک مشکل اساسی در

حوزه‌ی سلامت می‌باشد، نانوذرات نقره به دلیل خاصی آنتی باکتریایی خود به ازبین بردن باکتری‌ها کمک می کند [۱۱]. از دیگر کاربردهای این نانوذرات در حوزه پزشکی می‌توان به تولید مواد غذایی و محلول‌های محافظت کننده در برابر اشعه آفتاب و کاربرد آنها و درمان سوختگی اشاره کرد.

کشاورزی

تحقیقاتی در زمینه بکارگیری نانوذرات نقره در کنترل باکتری عامل آتشک گلابی و قارچ فوزاریوم عامل پوسیدگی خوشه و طوقه ذرت و برنج انجام شده است که پتانسیل بکارگیری نانو ذرات نقره را به عنوان عامل آفت کش مطرح می‌سازد [۱۲].

بسته‌بندی مواد غذایی

درحال حاضر پلاستیک‌های پلیمری کاربرد وسیعی در صنایع غذایی دارند. با ظهور فناوری نانو و تولید نانوکامپوزیت‌های ضد باکتریایی، استفاده از آنها در تولید بسته‌های جدید بیش از سایر پوشش‌ها مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از نانوذرات نقره به دلیل خاصیت ضدمیکروبی آن بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳].

به دلیل کاربردهای فراوان نانوذرات نقره در سال‌های اخیراستفاده از گیاهان به عنوان یک منبع در دسترس و پایدار در تهیه ی نانو ذرات زیست سازگار، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. از مزیت‌های این روش می‌توان به غیر سمی بودن، زیست سازگاری ، ارزان بودن و تولید نانوذرات با خلوص بالا اشاره کرد.

روش‌های تهیه‌ی نانوذرات نقره بیو زیستی

استخراج نانوذرات از طریق گیاه پالایی

گیاه پالایی یک فناوری جدید برای درمان وتصفیه مکا نهای آلوده (خاک و آب) است. دراین روش از گیاهان برای پاکسازی یا کنترل انواع بسیاری از آلاینده‌ها شامل فلزها، آفتکشها، و هیدروکربنهای نفتی بهره‌گیری می‌شود. توانایی گیاهان برای جذب فلزهای با ارزش تجاری توجه پژوهشگران را در سراسرجهان به خود جلب کرده است .اولین تلاشها برای استخراج برای تصفیه بود، اما دانشمندان متوجه شدند که فلزها را می‌توان با استفاده از گیاهان استخراج کرد. این روش را با عنوان فایتومانینگ می‌شناسند. این روش در مقایسه با روشهای شیمیایی معمول مقرون به صرفه‌تر و سازگار با محیط زیست است و حتی می‌تواند، برخلاف روش شیمیایی، فلزها را در سطوح کم جذب و در بافت گیاهی جمع آوری کند[۱۴].

تهیه‌ی نانوذرات از توده زیستی گیاهان

استفاده از توده‌های زیستی برای تولید نانوذرات روشی به نسبت ساده و مقرون به صرفه‌است. زیست توده به دست آمده از گیاهان زنده یا مرده یک منبع انرژی تجدیدپذیر است که به طور معمول برای تولید برق، بیوگاز، سوخت، و غیره استفاده می‌شود [۱۵].

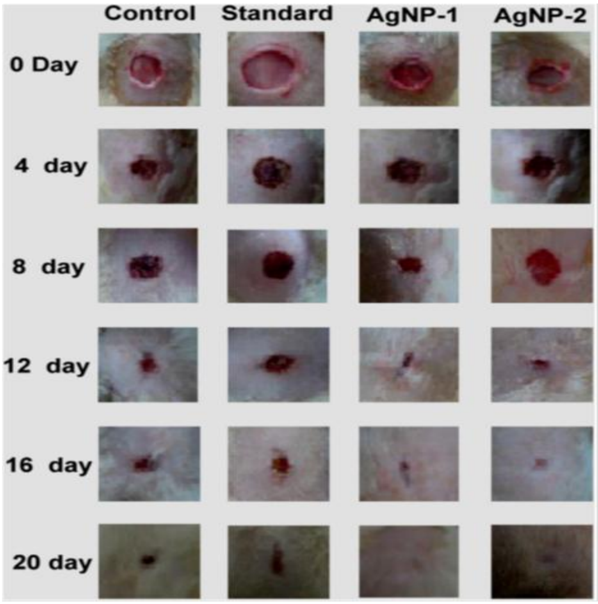
تهیه‌ی نانوذرات نقره از عصاره‌ی گیاهان

سوخت و سازهای ثانویه گوناگون، آنزیم‌ها، پروتیین‌ها و دیگر عوامل کاهنده در تهیه‌ی نانو ذرات از بافت گیاهی خسته‌کننده و گران است و نیاز به آنزیم‌هایی برای تخریب بافت سلولزی گیاه دارد [۱۶]. از این رو برای تهیه‌ی نانو ذرات نقره گوناگون استفاده از عصاره گیاهان مطلوب‌تر می‌باشد. سنتز سبز نانو ذرات نقره با استفاده از عصاره گیاهان به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. زیست مولکولهایی که در گیاهان یافت می‌شوند کاهش یون‌های Ag^+ نیترات نقره به نانو ذرات نقره را باعث می‌شوند. این فرایند کاهش خارج سلولی و سریع است که منجر به توسعه سنتز زیستی نانو ذرات نقره شده است. برخی از مهمترین ترکیبات فعالی موجود در عصاره گیاهان که مسئول کاهش یون‌های نقره هستند عوامل آنتی‌اکسیدانی محلول در آب مانند اسید آسکوربیک، کربوهیدراتها، ترکیبات ثانویه همچون کتونها و آلدئیدها شامل می‌شوند. چندین مکانیسم برای توصیف چگونگی تولید نانوذرات نقره با استفاده عصاره گیاهی ارائه شده است به عنوان مثال یونهای تک ظرفیتی نقره در ابتدا توسط گروه **OH** ترکیبات فعال عصاره برگ کاهیده میشود وسپس این گروهها

خود به گروههای کربونیل اکسید میشوند. برگ سبز بسیاری از گیاهان دارای مقادیر قابل توجهی از مواد آلی همچون اکسالیک اسید، تانیک اسید و ... می‌باشند که دارای توانایی ایفای نقش عامل کاهنده میباشند [۱۷].

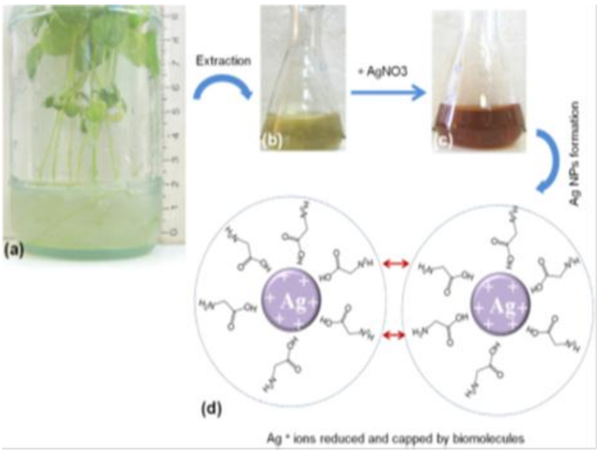
بررسی گیاهان مختلف مورد استفاده در سنتز نانوذرات نقره

در طی سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در زمینه سنتز سبز نانوذرات نقره انجام شده است. گورده و همکارانش در سال ۲۰۰۳ برای اولین بار سنتز نانوذرات نقره توسط گیاهان را گزارش کرده‌اند [۱۸]. در سال ۲۰۰۴ شانکار و همکارانش از عصاره برگ چریش در جهت سنتز نانوذرات نقره با غلظت بالا استفاده کردند [۱۹]. در سال ۲۰۰۶ چندرن و همکارانش از عصاره ی گیاه آلویه ورا نانوذرات نقره تهیه کردند. افزایش آمونیاک در این واکنش باعث تسهیل کاهش نقره(I) به وسیله تشکیل کمپلکس محلول دی‌آمین نقره (I) کلرید می‌شود [۲۰]. در سال ۲۰۰۹ سنگ و کیم از عصاره گیاهان خرمالو، کاج، ماگنولیا، جینگو، و چنار برای تهیه نانوذرات نقره توسط محلول آبی $AgNO_3$ استفاده کرده‌اند. اندازه تقریبی ذرات ۱۵نانومتر گزارش شد. با تغییر دمای واکنش، غلظت عصاره و $AgNO_3$ می‌توان اندازه ذرات را تنظیم کرد [۲۱]. چندرن و همکارانش در سال ۲۰۰۹ نانوذرات نقره را با استفاده از عصاره‌ی گیاه آلوئه ورا به عنوان عامل کاهنده سنتز کردند. ابعاد این ذرات با اندازه ۴/۲ تا ۱۵/۲ نانومتر می‌باشند [۲۲]. در سال ۲۰۰۹ جین و همکارانش برای سنتز نانوذرات نقره از عصاره‌ی گیاه پاپایا به عنوان عامل کاهنده استفاده کردند و فعالیت ضدمیکروبی این نانوذرات را مورد بررسی قرار دادند. ذرات سنتز شده در ابعاد ۱۵ نانومتر می‌باشد [۲۳]. در سال ۲۰۱۲ کاویا و همکارانش نانوورقه‌های نقره را با استفاده از عصاره گیاه crossandra تهیه کردند و خاصیت ضدمیکروبی آن را مورد بررسی قرار دادند [۲۴]. در سال ۲۰۱۴ مانیشا و همکارانش نانوذرات نقره را با استفاده از عصاره ی گل کاتارانتوس روزئوس به عنوان یک عامل احیا کننده‌ی طبیعی سنتز کردند و خاصیت ضد باکتریایی آن را مورد بررسی قرار دادند [۲۵]. در سال ۲۰۱۸ پوگازندی و همکارانش با استفاده از عصاره‌ی گیاه *Mirabillis jalapa* نانوذرات نقره را سنتز کرده و برای کاربردهای آنتی باکتریایی و نوری غیرخطی آنها را بررسی کردند [۲۶]. در سال ۲۰۱۸ دشباند و همکارانش با استفاده از عصاره‌ی *aqueous clove* نانوذرات نقره را سنتز کرده و کاربرد آن را به عنوان بهبود دهنده‌ی سریع زخم‌ها در ترکیبات پمادها مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱) [۲۷].



شکل ۱- استفاده از نانوذرات نقره بیو سنتز شده با درصدهای مختلف در بهبود سریع زخم‌ها

در سال ۲۰۱۹ قنادیان و همکارانش با استفاده از عصاره‌ی گیاه Ocimum basilicum تحت شرایط کنترل شده نانوذرات نقره سنتز کرده و کاربردهای باکتریایی آن را مورد بررسی قرار دادند (شکل ۲) [۲۸].



شکل ۲- مراحل سنتز نانوذرات نقره از عصاره‌ی گیاه *Ocimum*

نتیجه‌گیری

امروزه تهیه‌ی نانوذرات نقره به روش سبز با توجه به کارایی آنها در پزشکی و علوم زیستی ، صنایع و ... رو به افزایش است. از طرفی دیگر توسعه‌ی شیمی سبز و فرایندهای زیستی استفاده از فرایندهای سازگار با محیط زیست را برای تهیه‌ی غیرسمی نانومواد را ضروری کرده است. استفاده از گیاهان برای تهیه‌ی نانوذرات نقره علاوه بر کم هزینه بودن ، زیست سازگار بوده و آسیبی به محیط زیست وارد نمی‌کند. گیاهان پتانسیل بالایی برای تهیه‌ی نانوذرات نقره دارند ولی بسیاری از آنها ناشناخته مانده و هنوز مورد آزمایش قرار نگرفته است. با توجه به پیشرفت در زمینه‌های پزشکی و صنعت نیاز به تولید ترکیباتی مانند نانوذرات نقره بیش از پیش احساس می‌شود. امروزه، در بسیاری از کشورهای پیشرفته فعالیتهای پژوهشی به صورت هدفمند در مسیرهای مشخص شده فناوری نانو برای روشهای شیمی سبز و سازگار با محیط زیست در جریان است. کشور ما با توجه به ناحیه‌ی جغرافیاییش پتانسیل بالایی برای استفاده از گیاهان برای تولید نانوذراتی غیرسمی و سازگاربا محیط زیست دارد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه شهیدمدنی آذربایجان تشکر می‌نماید.

منابع

[1] Narayanan, K. B.; Sakthivel, N., Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents, Advances in Colloid and Interface Science.2011, 169: 59–79.

[2] Shankar, S.S.; Rai, A.; Ankamwar, B. A.; Singh, A.; Ahmad, Sastry, M., Biological synthesis of triangular gold nanoprisms, Nature Materials. 2004, 3:482–488.

[3] Mukherjee, P.; Ahmad, A.; Mandal, D.; Senapati, S.; Sainkar, S.R.; Khan, M.I.; Parishcha, R.; Ajaykumar, P.V; Alam, M.; Kumar, R.; Sastry, M., Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis, Nano Lett. 2001, 1: 515–519.

[4] Mirshokraei, P.; Hassanpour, H.; Akhavan Taheri, M.; Riyahi M and Shams-Esfandabadi, N, The in vitro effects of nanosilver colloid on kinematic parameters of ram spermatozoa, Iranian Journal of Veterinary Research. 2011,12: 317-323.

[5] Sondi, I.; and Salopek-Sondi, B., Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria, Journal of Colloid Interface Sciences.2014, 275: 177–182.

[6] Kim, K.J.; Sung, W.S.; Suh, B.K.; Moon, S.K.; Choi, J.S.; Kim, J.G.; and Lee, D.G., Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on Candida albicans, Biometals. 2009, 22: 235 - 242.

[7] Tran, Q.H.; Nguyen, V.Q.; Le, A.T., Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2013, 4: 033001 (20pp).

[8] Yoon, K.Y.; Byeon, J.H.; Park, C.W.; Hwang, J., Antimicrobial effect of silver particles on bacterial contamination of activated carbon fibers, Environ. Sci. Technol. 2008, 42: 1251-1255.

[9] Chau, N.H.; Bang, L.A.; Buu, N.Q.; Dung, T.T.N.; Ha, H.T.; Quang D.V., Manufacture of nanosilver and investigation of its application for disinfection, Adv. Nat.Sci. 2008, 9: 241-8.

[۱۰] روشنایی، ک؛ رضویان، م.ح ؛ احمدی، ر؛ حیدریه ؛ ن ؛ مساعی منش؛ م.ب. اثر نانو نقره خوراکی بر عوامل خونی، هورمونی و ادراری رتهای صحرایی نژاد ویستار، مجله دانشگاه علوم پزشکی قم، ۱۳۹۱، ۶ (۳): ۷۰ تا ۶۵.

[۱۱] دودی، م؛ نقش، ن؛ حیدرپور، ا. تاثیر نانوذرات نقره بر روی باسیل‌های گرم منفی بیماری‌زای مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام با طیف گسترده (ESBLS). مجله علوم آزمایشگاهی، ۱۳۹۰، ۵ (۲): ۵۱ تا ۴۴.

[۱۲]کتولی، ن؛ رهنما، ک. بررسی اثر نانو سیلور بر روی رشد ریشه‌های قارچ Fusarium moniliforme عامل بیماری پوسیدگی خوشه و طوقه ذرت و برنج. مجله گیاهپزشک و غذا،۱۳۸۶، ۱: ۱۴تا۶.

[۱۳] ولی پورمطلق، ن؛ موسویان، م.ت.ح؛ مرتضوی، ع. تاثیر بسته‌های محتوی نانوذرات نقره بر مشخصه‌های میکروبی زرشک در مقایسه با پلی اتیلن‌های معمولی. نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی ایران، ۱۳۸۸، ۵ (۲): ۸۷ تا ۷۵.

[14] Gardea-Torresdey, J.L.; Peralta-Videa, J.R.; Rosaa, G.; Parson, G.J., Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy, Coordination Chemistry Reviews. 2005, 249: 1797–1810.

[15] Narayanan, K. B.; Sakthivel, N., Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents, Jornal of Advances in Colloid and Interface Science. 2011, 169: 59–79.

[16] Marshall, AT.; Haverkamp, RG.; Davies, CE.; Parsons, JG.; Gardea-Torresdey, JL.; Agterveld, DV., Accumulation of gold nanoparticles in Brassica Juncea, Int J Phytoremediation. 2007, 9: 197-206.

[17] Barua, S.; Konwarh, R.; Bhattacharya, S.S.; Das, P.; Devi, K.S.P.; Maiti, T.K.; Mandal, M.; Karak, N., Non-hazardous anticancerous and antibacterial colloidal 'green'silver nanoparticles, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013, 105: 37-42.

[18] Gardea torresdey, JL.; Parsons, JG.; Dokken, K.; Peraltavidea, J.; Troiani, HE.; Santiago, P.; et al., Alfalfa sproutsa natural source for the synthesis of silver nanoparticlal, LANGD. 2003, 19: 1357-61.

[19] Shankar, S.S.; Rai, A.; Ahmad, A.; Sastry, M., Raphd synthesis of Au, Ag and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticales using neem (Azadirachta indica) leaf broth, Journal of Colloid Interface science. 2004, 275: 496-502.

[20] Chandran, SP.; Chaudhary, M.; Pasricha, R.; Ahmad, A.; Sastry, M., Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloevera plant extract, Biotechnology progress. 2006, 22: 577-83.

[21] Song, JY.; Kim, BS., Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts, Bioprocess and biosystems engineering. 2009, 32:79-84.

[22] Chandran, S.P.; Chaudhary, M.; Pasricha, R.; Ahmad , A.; Sastry, M., Synthesis of gold nanotriangles andsilver nanoparticles using Aloe vera plant extract, BiotechnolProg. 2006, 22: 577–583.

[23] Jain, D.; Daima, HK.; Kachhwaha, S.; Kothari, S.; Synthesis of plant-mediated silver nanoparticles using papaya fruit extract and evaluation of their antimicrobial activities, Digest journal of nanomaterials and biostructures. 2009, 4: 557-63.

[24] kaviya, S.; santhanalakshmi, J.; Viswanathan, B., Biosynthesis of silver nano- flakes by crossandra infundibuliformis leaf extract, Mater Lett. 2012, 67: 64-6.

[25] Manisha, D.R.; Alwala, J.; Kudle, KR.; Rudra Pratap, MP., Biosynthesis of silver nanoparticles using flower extracts of Catharanthus roseus and evaluation of its antibacterial efficacy, World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences. 2014, 3:877-85.

[26] Pugazhendhia, S.; Palanisamy, P.K.; Jayavel.R., Synthesis of highly stable silver nanoparticles through a novel green method using Mirabillis jalapa for antibacterial, nonlinear optical applications, Optical Materials. 2018, 79: 457-463.

[27] Parveena, A.; Kulkarnia, N.; Yalagattib, M.; Abbarajuc, V.; Deshpandea, R., In vivo efficacy of biocompatible silver nanoparticles cream for empirical wound healing, Journal of Tissue Viability. 2018, DOI: org/10.1016/j.jtv.2018.08.007.

[28] Pirtarighata, S.; Ghannadnib, M.; Baghshahi, S., Biosynthesis of silver nanoparticles using Ocimum basilicum cultured under controlled conditions for bactericidal application, Materials Science & Engineering C. 2019, 98: 250-255.

Biochemical Synthesis of silver nanoparticales and their application

maryam mohammadi, Leila khoshmaram*
department of chemistry, faculty of sciences , Azarbaijan shahid madani University, Tabriz, Iran

Abstract:

As the size of particles reach the nanoscale, new physical and chemical properties appear. It has led to the application of nanomaterials in various areas. Silver nanoparticles are one of the types of nanomaterials that have become a major field of interest because of their biological and medical applications. The chemical methods used to prepare these nanoparticles have created a great deal of concern because of associating with hazardous and toxic chemicals and environmental toxicity. So, it limited their biological applications. In order to solve this problem, plants and agricultural products have been considered as inexpensive and renewable sources for the synthesis of silver nanoparticles. In this paper, we have tried to investigate the variety of plant materials used for the production of silver nanoparticles and their application.

Keywords: silver nanoparticales, green chemical, plants, bio applications

*Corresponding author: L.khoshmaram@gmail.com

بررسی تاثیر الکترونگاتیوی لیگاند های هالوژن دار در کمپلکسهای معدنی بر کاهش سختی کمپلکس ها با استفاده از نرم افزار محاسباتی گوسین

سحر حسینقلی زاده[۱] *، علی رضا دادرس[۱] ، آیدین بهرامی[۱]

۱- ایران ،ارومیه ، دانشگاه ارومیه، دانشکده ی شیمی

چکیده

در این کار تحقیقاتی در مور د مقایسه نتایج تئوری بدست آمده ازفایل های اطلاعاتی کریستالی توسط نرم افزار گوسین ماتند مقادیر شکاف انرژی و ساختار هندسی کمپلکس های معدنی با نتایج تجربی مربوط به آنها بحث شده است. در این پژوهش برای اولین بار تاثیر الکترونگاتیوی لیگاند های هالوژندار در میزان واکنش پذیری این کمپلکسها با سایر گروه های الکترونی توسط نرم افزار محاسباتی گوسین بررسی شد. به این منظور با نرم افزار گوسین مقادیرعددی بار های جزئی وساختار رنگی کمپلکسهای معدنی بر اساس بار های جزئی و اختلاف انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO و اشکال آنها محاسبه گردیده است. در روند محاسبات ازفرمان Single point و روش b_3lyp و مجموعه پایه پاپل $6\text{-}31G^*$استفاده شده است. برای کمپلکس $[PPh_3.HgCl_2]_2$ گاف انرژی کمتر از کمپلکس $[PPh_3.HgI_2]_2$محاسبه شده است. در کمپلکس دارای لیگاند کلرکه الکترونگاتیوتر است بار سطحی فلز مرکزی مثبت تر از کمپلکس دارای لیگاند کلر به دست آمد .

کلید واژه ها: *نرم افزار گورسین، تاثیر الکترونگاتیوی لیگاند، مجموعه پایه پاپل*

مقدمه

می دانید که در یک پیوند کووالانسی در صورت وجود اختلاف الکترونگاتیوی میزان بار های جزیی مثبت و منفی اتم ها افزایش می یابد. در مورد تشکیل کمپلکس ها نیز پیوند داتیو تشکیل می شود که این پیوند را نیز نوعی کووالانسی در نظر می گیرند. در مورد میزان بار های جزیی در یک پیوند اشتراکی علاوه بر اختلاف الکترونگاتیوی میزان الکترون خواهی گروه های اطراف نیز دخیل است. روش های مختلفی برای گزارش بار های اتمی وجود دارد ولی نرم افزار گوسین بر اساس پیش فرض مولیکن ، بار های جزیی را محاسبه می کند.از آنجایی که توزیع بار بر روی سطح کریستال نقش بسیار مهمی در توجیه بر هم کنش های درون و بیرون مولکول دارد بنابراین محاسبه کمی و عددی بار های جزیی حائز اهمیت است [۱]. زیرا طبق فرمول زیر، چگالی بار سطحی از تقسیم بار جریی بر مساحت سطح مولکول به دست می آید.

$$\sigma = Q/A$$

نویسنده مسئول: Sahar.h.gholizadeh@gmail.com

در این پژوهش ساختار کمپلکس مطابق بامقادیر عددی بار های جزیی بر اساس رنگ نیزمحاسبه شده است . به این صورت که رنگ های سبز به معنای بار مثبت و رنگ های قرمز یا به معنای بار منفی هستند. مطابق تئوری بار های جزیی تاثیر بسزایی در فعالیت های سایت های پذیرنده یا گیرنده الکترونی را دارند. با استفاده از این شکل می توان رفتار کریستال را در واکنش های مختلف مانند جانشینی و بدون صرف وقت و هزینه در آزمایشگاه بر اساس داده های تئوری محاسباتی نتیجه یک واکنش را پیش بینی کرد. محدوده بار های سطح کریستال بر اساس رنگ به صورت زیر می باشد: چگالی بار مثبت بیشتر از +۳/۴۱۰e رنگ آبی و محدوده چگالی بار بین ۳/۴۱۰ e و صفر رنگ سبز، چگالی بار بین صفر و ۳/۴۱۰ e- رنگ زرد و چگالی بار منفی تر از ۳/۴۱۰ e- قرمز می باشد در نتیجه بار سطحی به رنگ آبی با بیشترین بار مثبت در واکنش های انتقال الکترون به عنوان پذیرنده الکترون و بار سطحی به رنگ قرمز با بیشترین بار منفی به عنوان دهنده الکترون در نظر گرفته می شوند. حال اگر بخواهیم واکنش پذیری کلی مولکول را بررسی کنیم می توان از کمیتی به نام گاف انرژی HLG استفاده کرد

HOMO و LUMO اوربیتال های اوربیتال های مرزی نیز نامیده می شوند و از عوامل تعیین کننده چگونگی بر هم کنش مولکول با گونه های اطراف می باشند. HOMO اوربیتالی است که می تواند به عنوان الکترون دهنده عمل کند زیرا خارجی ترین اوربیتالی است که دارای الکترون است و خروج الکترون از آن منجر به تولید کاتیون می شود و انرژی اوربیتال به گونه مستقیم با پتانسیل یونش رابطه دارد. LUMO نیز اوربیتالی است که می تواند به عنوان گیرنده الکترون عمل کند زیرا در میان اوربیتال های خالی کمترین انرژی یعنی پایدارترین اوربیتال را دارد و مکان خالی برای ورود الکترون های جدید و تولید آنیون را فراهم می کند و انرژی این اوربیتال با انرژی الکترونخواهی رابطه مستقیم دارد [۲].

گاف انرژی HLG که بصورت اختلاف انرژی HOMO و LUMO تعریف می شود، یک کمیت مهم نشان دهنده پایداری است. گاف انرژی بزرگ نشان دهنده پایداری مولکول در واکنش های شیمیایی است. کمیت HLG را می توان به عنوان شاخص توصیف کننده رفتار الکتریکی مولکول در نظر گرفت. کاهش HLG به معنای افزایش آسیب پذیری ترکیب در برابر حملات ابر الکترونی گروه های حمله کننده است زیرا این کمیت نشان دهنده انرژی لازم برای تحریک و برانگیختگی به اولین تراز بر انگیخته است. تعریف کیفی سختی مولکول با قطبش پذیری رابطه نزدیکی دارد و کاهش گاف انرژی منجر به قطبش پذیری آسان تر مولکول می گردد. بنابراین مولکول های سخت دارای فاصله HOMO و LUMO زیاد و مولکول های نرم دارای فاصله HOMO و LUMO کم هستند. نتیجتا" طبق قانون HSAB اسید سخت به واکنش با باز سخت و اسید نرم به واکنش با باز نرم تمایل دارد [۳]. بنابراین معادل بودن دو فرمول زیر برای محاسبه سختی قابل توجیه خواهد بود :

$$\eta = \frac{(ELUMO - EHOMO)}{2}$$

$$\eta = \left(\frac{I - A}{2} \right)$$

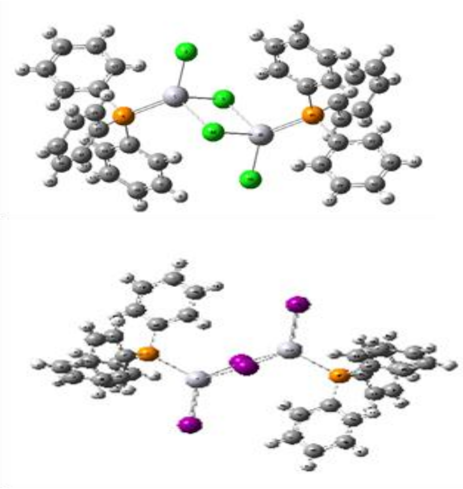
بخش تجربی

برای محاسبه انرژی این دو کمپلکس از خط دستور زیر در نرم افزار گوسین استفاده شد

#B3LYP/6-31G *spscf=(xqc,tight,maxcycle=1000) extrabasis

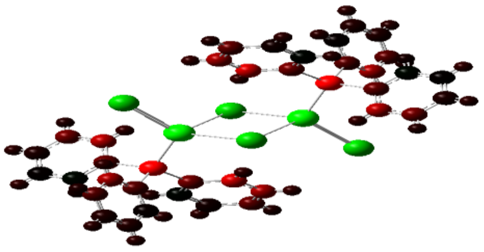
در این کریستال از تئوری DFT [۳و۴] از نوع B3LYP و مجموعه پایه پاپل *6-31G [۵و۶] و مجموعه پایه نسبیتی [۷و۸] برای اتم های سنگین ید و

جیوه استفاده شد. با وجود این که محاسبه با فرمان SP انجام شده ولی به دلیل بالا بودن روش و مجموعه پایه نتایج قابل قبولی به دست آوردیم. ساختار انرژی مجاسبه شده برای این دو کمپلکس در شکل– ۱ آورده شده است.



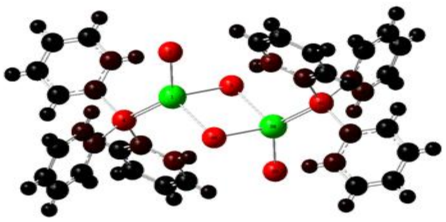
شکل ۱: ساختار sp کمپلکس های ۱ و۲ با لیگاندهای هالوژن دار

نحوه توزیع چگالی الکترون برای این دو کمپلکس بر اساس رنگ نیزمحاسبه شده است. بر اساس محاسبات انجام شده بار جزئی منفی فسفر به دلیل مجاورت حلقه های فنیل که خاصیت کشندگی بالایی دارند ایجاد شده است و اتم های جیوه و هالوژن های ید دارای بارمثبت به ترتیب ۵۰/۹۹+ و ۴۵+ هستند . به دلیل بار منفی بالای اتم فسفر(۱۹/۲۸-) اتم های ید که معمولا الکترونگاتیو هستند ولی در این کریستال بار جزیی مثبت دارند. قدرت الکترونگاتیوی ید در حدی نیست که در مقابل کشندگی حلقه های فنیل مقاومت کند.(شکل ۲-).



شکل ۲:توزیع بار های جزیی اتمی براساس رنگ کریستال
$[PPh_3.HgI_2]_2$

بر اساس محاسبات انجام شده بار جریی فلز مرکزی در کمپلکس $[PPh3.HgCl2]2$ مقداری مثبت تراست. زیرا الکترونگاتیوی کلر از ید بیشتر است بنابراین باعث ایجاد مقاومت در برابر کشندگی حلقه های فنیل شده که این امر موجب ایجاد بار مثبت بیشتر بر روی اتم های جیوه شده است. بار مثبت اتم فسفرنیز برای کریستال$[PPh3.HgCl2]$ به دلیل انتقال الکترون به فلز و کشندگی اتم کلر مقداری افزایش یافته است

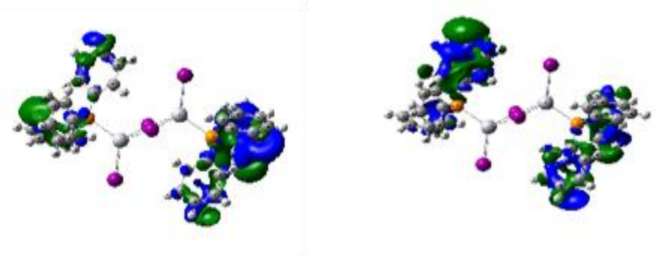


شکل ۳:توزیع بار های جزیی اتمی براساس رنگ کریستال
$[PPh_3.HgCl_2]_2$

اوربیتال های HOMO و LUMO برای کمپلکس (C36 H30 I4 Hg2 P2) مربوط به اوربیتال های شماره ۳۲۴, ۳۲۵ هستند. و انرژی آنها به ترتیب ۱۰۰/۱۱۹ و ۱۰۰/۹۴۱ الکترون ولت است. شکاف انرژی بین این دو اوربیتال 0.822 الکترون ولت است.

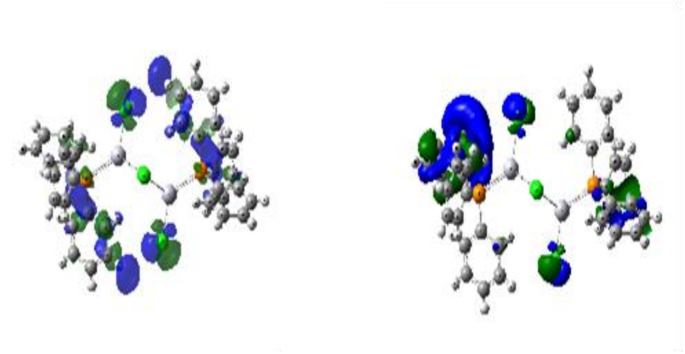
اوربیتال های HOMO و LUMO برای کمپلکس(C36 H30 Cl4 Hg2 P2) مربوط به اوربیتال های شماره ۲۵۲, ۲۵۳ هستند. و انرژی آنها به ترتیب ۵/۳۵۳۴ و ۰۰۰۵ /۶ الکترون ولت است شکاف انرژی بین این دو اوربیتال ۰/۴۶۷۱ الکترون ولت

است.ساختار این اوربیتال ها نیز با نرم افزار گوسین محاسبه شد(شکل ۴ و ۵)



HOMO LUMO

شکل ٤: ساختار اوربیتال های HOMO و LUMO کریستال ($C_{36}H_{30}I_4Hg_2P_2$)



HOMO LUMO

شکل۵: ساختاراوربیتالهای HOMO وLUMOکریستال($C_{36}H_{30}Cl_4Hg_2P_2$)

مهمترین جمله های طیفی در این نوع بر هم کنش ها شامل انتقال بار جزئی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده یک ترکیب (HOMO) به پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)ترکیب شیمیایی دیگر است .

نتیجه‌گیری

در کمپلکس های هالوژن دار بار های منفی هالوژن ها و بار مثبت جیوه به ترتیب زیر افزایش می یابد. (Cl>Br>I) که این روند با افزایش الکترونگاتیوی سازگار است یعنی در این نوع کریستال های دیمر جیوه هر چقدر الکترونگاتیویه هالوژن بیشتر باشد واکنش جانشینی با سایر لیگاندهای قویتر راحت تر انجام میشود. چون گپ انرژی در هردو کمپلکس کمتر از چهار الکترون ولت است پس این کریستال ها رسانا می باشند و همچنین در مقابل حملات سایر اسید های نرم ناپایدار می باشد با این که لیگاند آزاد این کریستال نا رسانا هست ولی در حالت کمپلکس رسانایی و قطبش پذیری آن افزایش یافته است. همان طور که نشان داده شده است با افزایش الکترونگاتیوی هالوژن اختلاف انرژی بین HOMO و LUMO بطور قابل ملاحظه ای کاهش می یابدپس طبق نظریه اوربیتال مولکولی مرزی در سیستم های لیگاند – فلز یک هم پوشانی مشخص بین HOMO لیگاند و LUMO فلز که منجر به انتقال چگالی بار الکترون می شود صورت می گیردو کمپلکس باهالوژن الکترونگاتیو تر بیشتر در واکنش های جانشینی با لیگاند های قویتر از تری فنیل فسفین شرکت میکند.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم میداند از حمایت های مالی دانشگاه ارومیه تقدیر و تشکر لازم و قدردانی لازم را داشته باشد.

منابع

[1] Advances in Quantum Chemistry, Volume 59, 2010, iii

[2] Anthropic Awareness, 2015, xxi

[3] C. Okabe, N. Nishi and K. Yakushi: J. Phys. Soc. Jpn., 77 (2008), 704-709(6).

[4] C. David Sherrill, Basis Sets in Quantum Chemistry (http://vergil.chemistry. gatech.edu/courses/chem6485/pdf/basis-sets.pdf)

[5] Chemistry at Sheffield Hallam University, UV-Vis. Absorption Spectroscopy Theoretical Principles (http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/ tutorials/molspec/uvvisab1.htm)

[6] Chinese Journal of Catalysis, Volume 37, Issue 5, May 2016, 644-670

[7] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase: Precomputed vibrational scaling factors (http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust. asp)

[8] David Lai Gwai Cheung, Structures and Properties of Liquid Crystals and Related Molecules from Computer Simulation (http://cmt.dur.ac.uk/ sjc/thesis_dlc/thesis.html)

Consideration of effect of electronegativity of halogenated ligands in inorganic complexes upon reduction of hardness of complexes by the application of calculated Gaussian software

Sahar Hosseingholizadeh[a], Alireza Dadrass[a], Aidin Bahrami[a]

[a] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry , Urmia University,*

Abstract:

This research work discusses the theoretical calculations of inorganic crystal information file (CIF) with Gaussian 09 professional software and comparison between experimental data and theoretical data. In the procedure of calculations, geometric optimization, and electron transition were caculated. For first time the effect of electronegativity of halogenated ligands in reactivity of inorganic complexes with other electronic groups by calculated Gaussian software was considered. Thereby, during calculations, single point, b$_3$lyp and pople basis set 6-31G* methods were used. The calculated Gap (HLG) of energy for $[PPh_3.HgCl_2]_2$ (1) less than $[PPh_3.HgI_2]_2$ (2) was obtained. The results show that, in the electronegative chorine type complex (1), the surface charge of central metal was more positive than iodine type complex (2) . The values of partial charges, colored structures, energy gap of HOMO-LUMO and their geometries were calculated by Gaussian software.

Keywords: Gaussian software, effect of electronegativity of ligand, pople basis set

*Corresponding author: sahar.h.gholizadeh@gmail.com

مدیریت بهینه سازی تزریق مواد منعقد کننده و کمک منعقد کننده (کلرورفریک و پریستول) از طریق تجزیه و تحلیل آمار و اطلاعات مربوط به کدورت آب خام و ارسالی به همراه میزان تزریق مواد شیمیایی در تصفیه خانه شرکت بهره برداری، تولید و انتقال آب جنوب شرق خوزستان

بنفشه فولادوندی [1*]، کریم عموری [2]

۱- گروه برنامه ریزی تولید و انتقال آب، شرکت بهره برداری، تولید و انتقال آب جنوب شرق خوزستان
۲- آزمایشگاه کنترل کیفیت آب، شرکت بهره برداری، تولید و انتقال آب جنوب شرق خوزستان

چکیده

وجود ناخالصیهای معلق و کلوئیدی در آب که باعث ایجاد رنگ، بو و طعم نامطبوع آب میشوند، لزوم تصفیه آب را مطرح میکند. این ناخالصیها به کمک عمل صاف کردن قابل رفع نبوده، لذا استفاده از روشهای دیگر تصفیه نظیر انعقاد و لخته سازی برای حذف آنها الزامی است. انعقاد آب خام یک بخش مهم و لازم برای تصفیه در جهت رسیدن به اهداف کیفیت آب بوده و هرگونه نقص در این مرحله تأثیر به سزایی بر روی پروسه های بعدی تصفیه شامل: ته نشینی، فیلتراسیون و گندزدایی دارد. دوز بهینه مواد منعقد کننده و کمک منعقد کننده می تواند نقش اساسی در مصرف بهینه این مواد شیمیایی از نظر سلامت انسانی و همچنین اقتصادی داشته باشد. موادی که باعث ایجاد کدریت آب می گردد، شامل ذرات معلق در آب، ذرات رسی و ماسه ای بسیار ریز، باکتریها، جلبکها و غیره هستند. به همین علت است که رژیم آب رودخانه در فصول و شرایط مختلف دائماً دارای ذراتی با ماهیت متغیر می باشد. لذا در این مطالعه با توجه به تعهدات تصفیه خانه شرکت آب جنوبشرق در ارسال آب با کدورت NTU ۳۰-۲۵ و کیفیت مطلوب و همچنین متنوع بودن کدریت آب خام رودخانه کارون در فصول مختلف سال بر آن شد تا با بررسی داده ها و اطلاعات موجود بر پایه پارامترهایی مانند مقدار تزریق مواد شیمیایی کلروفریک و پریستول، کدورت آب ارسالی و خام و با چشم پوشی از متغیرهای تاثیرپذیر در انعقاد مانند شرایط تاسیساتی و تجهیزات، جوی، انسانی و شرایط شیمیایی و فیزیکی آب یک نتیجه منطقی جهت بهره برداری مطلوب حاصل گردد. بر این اساس جدول میزان تزریق کلروفریک و پریستول در ۱۲ بازه کدورت در محدوده NTU (۷۰ تا ۲۰۰۰۰) تهیه گردید تا میزان حدود تزریق برای کاربر، در تست جارتست و همچنین عملیات تزریق را با وجود شرایط تاثیرگذار بر بهره برداری که باعث ایجاد اختلاف بین جارتست و نتایج بهره برداری در واقعیت امر می شد را آسان و تا حدالامکان خطا را به حداقل برساند. همچنین با بدست آوردن درصد کاهش کدورت بصورت ماهانه با توجه به کدورت های متوسط آب های خام و ارسالی به ما کمک کرد تا شرایط ماههای مختلف را از نظر رژیم رودخانه و همچنین میزان تزریقات مواد شیمیایی مورد نیاز مخصوصاً در شرایط بحران کدورتی مورد مطالعه و توجه قرار دهیم که در این بررسی ماه های بحران کدورتی سال ۹۷ علاوه بر فروردین ماه از آبان ماه شروع و تا اسفند ماه ادامه داشته است.

* نویسنده مسئول: b.fouladvandi@gmail.com

واژگان کلیدی: *مدیریت، بهینه سازی، تزریق، کلروفریک، پریستول*

مقدمه

تقاضا برای منابع آب در قرن اخیر، به علت رشد جمعیت و افزایش روزافزون استفاده از آب، رشد چشمگیری داشته است. از طرف دیگر، مردم آبی با کیفیت بالا و مطمئن را نیاز دارند(۱). پیشرفت بشر و صنعتی شدن جوامع سبب تولید آلاینده های مختلفی گردیده که با ورود به محیط زیست (به ویژه در منابع آبی) باعث کاهش کیفیت آنها شده است(۲). وجود ناخالصیهای معلق و کلوئیدی در آب که باعث ایجاد رنگ، بو و طعم نامطبوع آب میشوند، لزوم تصفیه آب را مطرح میکند. این ناخالصیها به کمک عمل صاف کردن قابل رفع نبوده، لذا استفاده از روشهای دیگر تصفیه نظیر انعقاد و لخته سازی برای حذف آنها الزامی است. افزودن یک منعقد کننده به آب باعث خنثی شدن بار ذرات کلوئیدی شده، این ذرات با نزدیک شدن به هم ذرات درشت و سنگین تری را ایجاد میکنند. لذا استفاده از این مواد میتواند کارایی بالایی در حذف مواد معلق و کدورت از محلولهای آبی داشته باشد(۳). انعقاد و لخته سازی، یکی از تکنولوژیهای پر کاربردی است که به صورت وسیعی در تصفیه آب و فاضلاب بکار میرود(۴). مکانیسم حذف در این پروسه ناشی از خنثی سازی بار منفی ذرات کلوئیدی با فرآورده های هیدرولیز کاتیونی است تا با کاهش اثر الکترواستاتیکی، نیروی واندروالس غالب شده و ذرات را به هم نزدیک کند؛ در نتیجه زمینه تشکیل لخته های ریز فراهم شود (۵). راندمان انعقاد و لخته سازی، به فاکتورهایی از دما، قدرت یونی، pH قبیل نوع و دوز ماده منعقد کننده، میزان اندازه و نحوه توزیع ، TDS، غلظت و ویژگیهای مواد آلی ذرات کلوئیدی در سوسپانسیون بستگی دارد(۶،۷).

انعقاد آب خام یک بخش مهم و لازم برای تصفیه در جهت رسیدن به اهداف کیفیت آب بوده و هرگونه نقص در این مرحله تأثیر به سزایی بر روی پروسه های بعدی تصفیه شامل : ته نشینی، فیلتراسیون و گندزدایی دارد(۸). دوز بهینه ماده منعقد کننده به درشتی ذره و خصوصیات فیزیکوشیمیایی ذره نظیر وزن مخصوص سوبسترا و ماده منعقد کننده، pH ، قدرت یونی غلظت و سطح مخصوص سوبسترا بستگی دارد(۹). طی فرآیند انعقاد، از مواد منعقد کننده و کمک منعقد کننده مختلفی استفاده میشود. مواد منعقد کننده شامل موادی هستند که جهت ناپایدارسازی ذرات و چسباندن آنها به یکدیگر استفاده میشوند. درحالی که هدف از اضافه کردن مواد منعقد کننده افزایش دانسیته ذرات به هم چسبیده و کمک به ته نشینی سریع آنهاست. در طی سالهای اخیر، تحقیقات وسیعی پیرامون فرآیند انعقاد صورت پذیرفته و مواد منعقد کننده مختلفی مورد بررسی قرار گرفته اند. درحال حاضر، سولفات آلومینیوم و کلرور فریک از جمله رایج ترین منعقد کننده های مورد استفاده در تصفیه آب به منظور حذف کدورت میباشند(۱۰،۱۱). فرآیند انعقاد و لخته سازی بطور موفقیت آمیزی در تصفیه پساب دباغی (۱۲)، فاضلاب مخمرسازی (۱۳)، فاضلاب نساجی (۱۴،۱۵) پساب پالایشگاه نفت (۱۶) ، پساب رنگرزی (۱۷) ، فاضلاب شهری (۱۸، ۱۹)، شیرابه محل دفن زباله (۲۰)، پساب صنایع نیشکر (۲۱،۲۲) فاضلاب کارخانه روغن زیتون (۲۳) و بسیاری دیگر کاربرد دارد.

با توجه به موارد ذکر شده فوق، عمل انعقاد شیمیایی یک مرحله مهم به منظور حذف موادی که موجب کدورت است، می باشد. این مواد شامل ذرات معلق در آب، ذرات رسی و ماسه ای بسیار ریز، باکتریها، جلبکها و غیره هستند و به همین علت است که رژیم آب رودخانه در فصول و شرایط مختلف دائماً دارای ذراتی با ماهیت متغیر می باشد. البته تشخیص و شناسایی ماهیت

ذرات در فصول مختلف سال می تواند کمک بزرگی در آمادگی سیستم برای مقابله با بحرانهای کدورتی در تصفیه خانه ها و بهینه سازی مصرف مواد شیمیایی شود. با این تفاسیر می توان به این نتیجه رسید که عمل تصفیه آب یک پروسه بسیار مهم و کاملاً علمی است که عوامل مختلفی می تواند بر مکانیسم آن تاثیر گذار باشد. لذا در این مطالعه با توجه به تعهدات تصفیه خانه شرکت آب جنوبشرق در ارسال آب با کدورت NTU ۲۵- ۳۰ و کیفیت مطلوب و همچنین متنوع بودن کدریت آب خام رودخانه کارون در فصول مختلف سال مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت تا با بررسی داده ها و اطلاعات موجود بر پایه پارامترهای مقدار تزریق مواد شیمیایی کلروفریک و پریستول، کدورت آب ارسالی و خام و با صرفنظر و چشم پوشی از متغیرهای تاثیرپذیر در انعقاد مانند شرایط تاسیساتی و تجهیزات، جوی، انسانی و شرایط شیمیایی و فیزیکی آب یک نتیجه منطقی جهت بهره برداری مطلوب حاصل گردد.

روش کار

در این تحقیق ابتدا اطلاعات بصورت فیلترگیری از گزارشات آزمایش جارتست جهت دوز تزریق که بصورت روزانه توسط آزمایشگاه کنترل کیفیت انجام می پذیرد و در واحد تله متری در کنار اطلاعاتی نظیر کدورت آب خام و ارسالی و ... ثبت می شود، تهیه گردید. سپس با تعیین یک طیف از دامنه کدورت آب خام بصورت اختیاری ولی منطبق با تجربه اقدام به سورت داده ها براساس میانگین حداکثر کدورت آب خام، حداکثر کدورت آب ارسالی و میزان تزریق مواد شیمیایی (منعقدکننده کلروفریک و کمک منعقد کننده پریستول) شده تا بوسیله تحلیل این اطلاعات استخراجی مقادیر بهینه تزریق مواد شیمیایی مورد نیاز جهت کاهش کدورت آب خام به حد مطلوب در آن بازه مشخص بدست آید. از آنجایی که اطلاعات مربوط به سال ۹۷ و آن هم بصورت میانگین و بدون در نظر گرفتن عوامل موثر دیگر در تصفیه می باشند طبعاً نتایج نیز بصورت تقریبی ولی نزدیک به واقعیت خواهند بود.

در این تحقیق علاوه بر تعیین میزان دوز تزریقی بهینه مواد شیمیایی کلروفریک و پریستول در تصفیه آب برای هر دامنه کدورت آب خام سعی شده جدولی مناسب و نزدیک به واقعیت عملیات مطلوب بهره برداری برای تعیین مقدار بهینه مواد شیمیایی نیز جهت استفاده کاربران پیشنهاد گردد.

باید توجه داشته باشیم که اعداد قید شده در این جدول (شماره ۲) حاصل بررسی آماری می باشد که به ما کمک خواهد کرد براحتی برای هر دامنه کدورت میزان مورد نیاز مواد شیمیایی را بصورت تقریبی پیش بینی کرده و درنتیجه سرعت عملیات در فرایند تصفیه آب مخصوصاً در شرایط بحران کدورتی، بهبود بخشیم.

البته می توان با توجه به توابع جبری میزان دقیق مواد شیمیایی مورد نیاز برای هر محدوده را براحتی محاسبه کرد. ولی عدد بدست آمده در بیشتر موارد با مقدار لازم در عملیات واقعی همخوانی نخواهد داشت و آن هم بعلت وجود شرایط تاثیر گذار است که در این تحقیق از آنها صرف نظر شده است.

مزایای دیگر این جدول (شماره ۲) این است که اگر شرایط، مخصوصاً تاسیساتی و تجهیزاتی بهبود یابند، استفاده بهینه مواد در تصفیه آب تا حدودی حاصل خواهد شد و در نتیجه مدیریت گام بزرگی در جهت افزایش کیفیت و کاهش هزینه ها خواهد برداشت.

بحث و نتیجه گیری

در ابتدا اطلاعات مربوط به کدورت های آب ورودی و خروجی و همچنین میزان تزریق مواد شیمیایی بصورت ماهانه جمع آوری سپس جدول شماره ۱ و به دنبال آن نمودار شماره ۱ تنظیم و بررسی شد. که جدول شماره ۱ به ما کمک خواهد کرد که در یک نگاه وضعیت رژیم رودخانه (بصورت میانگین) را در ماه های مختلف تا اسفند ماه سال ۹۷ و همچنین میزان تزریق مواد شیمیایی کلروفریک و پریستول در این ماهها و تاثیر آن در کاهش کدورت را مطالعه نماییم.

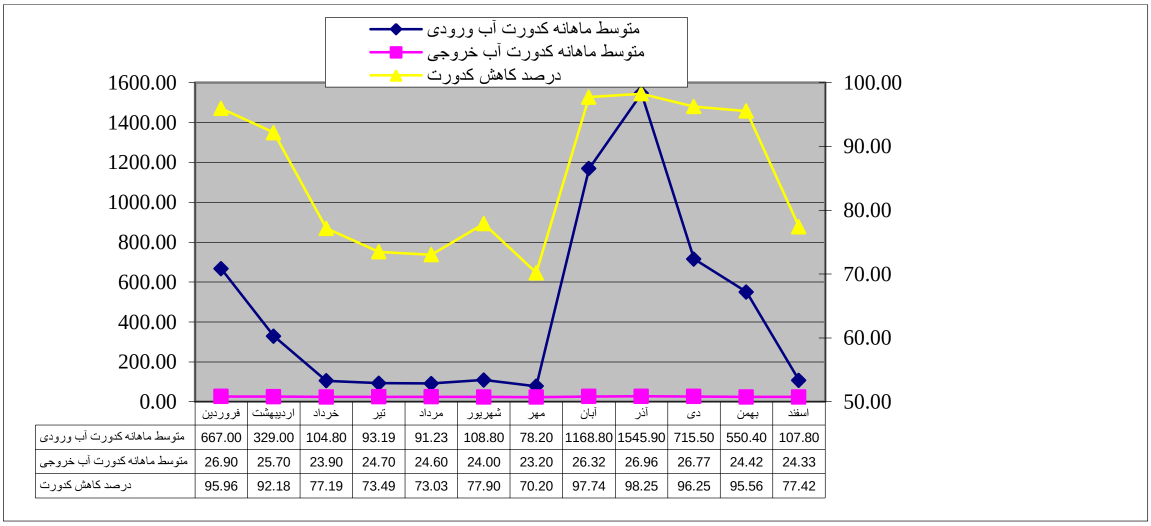
طبق این جدول درصد کاهش کدورت پارامتر مهمی است که می توان براساس آن میزان تزریق بهینه را برای رسیدن به شرایط مطلوب از نظر کدورت آب ارسالی را پیش بینی کرد و پارامتر دیگر میانگین کدورت آب ورودی ماهانه است که به ما کمک خواهد کرد تا شرایط ماههای مختلف را از نظر رژیم رودخانه مورد مطالعه و توجه قرار دهیم که در این بررسی، ماه های بحرانی سال ۹۷ علاوه بر فروردین ماه از آبان ماه شروع و تا اسفند ماه ادامه داشته است.

نمودار شماره ۱ میزان متوسط ماهانه تزریق مواد منعقد کننده کلروفریک و کمک منعقد کننده پریستول را نشان می دهد که با توجه به نمودار می توان در یک نگاه اجمالی درصد کاهش کدورت با توجه به میزان تزریق مواد منعقد کننده و کمک منعقد کننده در هر ماه را بطور متوسط نشان داد.

جدول ۱- درصد کاهش کدورت ماهانه بر اساس متوسط کدورت ورودی، خروجی و میزان تزریقی مواد شیمیایی

ماه	درصد کاهش کدورت	میزان کاهش کدورت	متوسط تزریق پریستول (ppm)	متوسط تزریق کلروفریک (ppm)	متوسط کدورت خروجی (NTU)	متوسط کدورت ورودی (NTU)
فروردین	٩٥/٩٦	٦٤٠/١٠	٠/٠٢٨٧	٣/٥٨	٢٦/٩٠	٦٦٧/٠٠
اردیبهشت	٩٢/١٨	٣٠٣/٣٠	٠/٠١	٣/٥٩	٢٥/٧٠	٣٢٩/٠٠
خرداد	٧٧/١٩	٨٠/٩٠	٠/٠٠	٢/٩٠	٢٣/٩٠	١٠٤/٨٠
تیر	٧٣/٤٩	٦٨/٤٩	٠/٠٠	٢/٧٠	٢٤/٧٠	٩٣/١٩
مرداد	٧٣/٠٣	٦٦/٦٣	٠/٠٠	٢/٥٩	٢٤/٦٠	٩١/٢٣
شهریور	٧٧/٩٠	٨٤/٨٠	٠/٠٠	٢/٥٧	٢٤/٠٠	١٠٨/٨٠
مهر	٧٠/٢٠	٥٤/٩٠	٠/٠٠	٢/٢٠	٢٣/٢٠	٧٨/٢٠
آبان	٩٧/٧٤	١١٤٢/٤٠	٠/٠٧٦	٣/٥٨	٢٦/٣٢	١١٦٨/٨٠
آذر	٩٨/٢٥	١٥١٨/٩٠	٠/٠٤٨	٢/٧٨	٢٦/٩٦	١٥٤٥/٩٠
دی	٩٦/٢٥	٦٨٨/٧٠	٠/٠٢٨	٢/٦٤	٢٦/٧٧	٧١٥/٥٠
بهمن	٩٥/٥٦	٥٢٥/٩٨	٠/٠٥٦	٢/٨٥	٢٤/٤٢	٥٥٠/٤٠
اسفند	٧٧/٤٢	٨٣/٤٦	٠/٠٠	١/٦٩	٢٤/٣٣	١٠٧/٨٠

نمودار ۱- درصد کاهش کدورت ماهانه بر اساس متوسط کدورت ورودی، خروجی و میزان تزریق مواد شیمیایی



پس از آن برای ۱۲ بازه کدورت آب خام با توجه به میزان تزریق مواد شیمیایی جهت کاهش کدورت مطلوب در آن بازه تعیین شده در هر ماه و بدست آوردن بهینه بازه تزریق مواد در آن با توجه به حداکثر درصد کاهش کدورت، جدول شماره ۲ تنظیم و جمع آوری شد. که این جدول در حقیقت نتایج استخراج شده از اطلاعات دریافتی مربوط به سال ۹۷ است که توسط روشهای آماری مورد تحلیل قرار گرفته و کا ملاَ تابع شرایط موجود در همان سال می باشد.

به عبارت دیگر نتایج، حاصله فقط بر پایه یکسری آزمایشات استاندارد جارتست نبود بلکه بر اساس اطلاعات نتایج بهره برداری موجود بدست آمده است. به همین علت می توان بر اساس واقعیت موجود تاسیسات تصمیم گیری کرده و میزان خطا رو به حداقل خود رساند. علاوه بر آن به آزمایشگر جارتست کمک می کند تا در حداقل زمان و با اطمینان خاطر بیشتر، دامنه دوزه های آزمایش خود را انتخاب نماید.

مزایای دیگر این جدول این است که به متولیان صنعت آب کمک خواهد کرد تا در حداقل زمان، دوز مورد نیاز مواد شیمیایی در فرآیند تصفیه آب را بر اساس مقایسه کدورت آب خام و دامنه های جدول مذکور انتخاب نموده و زمان تاخیر اعلام دوز مواد از طرف آزمایشگاه به سبب زمان لازم برای انجام آزمایش جارتست را به حداقل برساند. که در بررسی های میدانی انجام شده نشان می دهد تا حدودی زیادی در جهت افزایش کیفیت محصول و کاهش هزینه ها تمام شده و رضایت مدیریت را در بر داشته است.

جدول۲- میزان تزریق مواد منعقد کننده (کلروفریک) و کمک منعقد کننده (پریستول) در کدورت های مختلف

دامنه کدورت (NTU)	دامنه تزریق منعقد کننده (ppm)	دامنه تزریق کمک منعقدکننده (ppm)	مقدار بهینه تزریق مواد منعقد کننده و کمک منعقد کننده	
			کلروفریک (ppm)	پریستول (ppm)
۷۱-۹۰	۱/۵۰-۱/۹۰	-	۱/۵۰	-
۹۱-۱۱۵	۲/۱۰-۲/۵۰	-	۲/۲۰	-
۱۱۶-۱۳۰	۲/۴۰-۲/۹۰	-	۲/۵۰	-
۱۳۱-۲۰۰	۲/۵۰-۳/۵۰	-	۲/۹۰	-
۲۰۱-۳۰۰	۳/۰۰-۳/۵۰	-	۳/۰۰	-
۳۰۱-۵۰۰	۳/۰۰-۳/۵۰	۰/۰۰۸۷-۰/۰۱	۳/۰۰	۰/۰۰۶۲۵
۵۰۱-۷۰۰	۳/۵۰-۴/۰۰	۰/۰۱-۰/۰۱۲۵	۳/۴۰	۰/۰۰۵
۷۰۱-۱۰۰۰	۳/۵۰-۴/۰۰	۰/۰۲۵-۰/۰۵۳	۳/۰۰	۰/۰۲۵
۱۰۰۱-۲۰۰۰	۳/۵۰-۴/۱۰	۰/۰۵-۰/۰۷۲۵	۳/۳۰	۰/۰۴۷۵
۵۰۰۱-۱۰۰۰۰	۴/۰۰ -۴/۵۵	۰/۲۰۰ -۰/۳۰۰	۴/۰۰	۰/۲۵۰
۱۰۰۰۱-۲۰۰۰۰	۴/۶۰	۰/۳۰۰	۴/۵۰	۰/۳۰

نتیجه گیری

۱- تهیه جدول میزان تزریق کلروفریک و پریستول در ۱۲ بازه کدورت در محدوده NTU (۷۰ تا ۲۰۰۰۰) که چون تمامی داده ها بر اساس بهره برداری مطلوب بوده لذا تشخیص میزان حدود تزریق برای کاربر را در تست جارتست و همچنین عملیات تزریق را با وجود شرایط تاثیرگذار بر بهره برداری که باعث ایجاد اختلاف بین جارتست و نتایج بهره برداری در واقعیت امر می شد را آسان و تا حدالامکان خطا را به حداقل برساند. علاوه بر آن به آزمایشگر جارتست کمک می کند تا در حداقل زمان و با اطمینان خاطر بیشتر، دامنه دوزه های آزمایش خود را انتخاب نمایند.

مزایای دیگر این جدول این است که به متولیان صنعت آب کمک خواهد کرد تا در حداقل زمان، دوز مورد نیاز مواد شیمیایی در فرآیند تصفیه آب را بر اساس مقایسه کدورت آب خام و دامنه های جدول مذکور انتخاب نموده و زمان تاخیر اعلام دوز مواد از طرف آزمایشگاه به سبب زمان لازم برای انجام آزمایش جارتست را به حداقل برساند. که در بررسی های میدانی انجام شده نشان میدهد تا حدودی زیادی در جهت افزایش کیفیت محصول و کاهش هزینه ها تمام شده و رضایت مدیریت را در بر داشته است.

۲- بدست آوردن درصد کاهش کدورت بصورت ماهانه با توجه به کدورت های متوسط آب های خام و ارسالی که به ما کمک خواهد کرد تا شرایط ماههای مختلف را از نظر رژیم رودخانه و همچنین میزان تزریقات مواد شیمیایی مورد نیاز مخصوصاً در شرایط بحران کدورتی مورد مطالعه و توجه قرار دهیم که در این بررسی ماه های بحران کدورتی سال ۹۷ علاوه بر فروردین ماه از آبان ماه شروع و تا اسفند ماه ادامه داشته است.

۳- نتایج حاصله فقط بر پایه یکسری آزمایشات استاندارد جارتست نبود بلکه علاوه بر آن، نتایج بر اساس دیتاهای خروجی در عملیات بهره برداری بدست آمد. به همین علت می توان بر اساس واقعیت موجود تاسیسات تصمیم گیری کرده و میزان خطا رو به حداقل خود رساند و درنتیجه سرعت عملیات در فرایند تصفیه آب مخصوصاً در شرایط بحران کدورتی را بهبود بخشید.

منابع

1- Terence J. McGhee EWS. Water Supply and Sewerage. McGraw-Hill 1991: 351-68. 2-1-5)

2- Wachinski A. Water Quality (Principles and Practices of Water Supply Operations), 3rd ed. AWWA 2003: 81-110. 2-1-4).

3- Wang Z-p, Zhang Z, Lin Y-j, et al. Landfill leachate treatment by a coagulation–photooxidation process. J Hazard Mater 2002;95(1):153-9.

4. Ghafari S, Aziz HA, Isa MH, et al. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. J Hazard Mater 2009;163(2): 650-6.

5. Ebeling JM, Sibrell PL, Ogden SR, et al. Evaluation of chemical coagulation–flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. Aquacult Eng 2003;29(1): 23-42.
6. Golob V, Vinder A, Simonič M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. Dyes Pigments 2005;67(2): 93-7.
7. Zhu G, Zheng H, Zhang Z, et al. Characterization and coagulation–flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS). Chem Eng J 2011;178: 50-9.
8. Atherholt TB, LeChevallier MW, Norton WD, et al. Effect of rainfall on Giardia and Crypto. J Am Water Works Ass 1998; 90(9): 66-80.
9. Eisenlauer J, Horn D. Fibre-optic on-line flocculant dose control in water treatment operations. Colloid surface 1987; 25(2): 111-29.
10. Nonod J, Brault J. Water treatment handbook, Principles and practices of water supply operations, water treatment (Degremont) USA, AWWA 2003; 180-240. 2-4-4).
11. Engineers JMMC. Water treatment principles and design: Wiley; 1985; 245-300. 4-4-2).
12. Garrote JI, Bao M, Castro P, et al. Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. Water Res 1995;29(11): 2605-8.
13. Zhou Y, Liang Z, Wang Y. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. Desalination 2008;225(1): 301-11.
14. Khouni I, Marrot B, Moulin P, et al. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. Desalination 2011;268(1): 27-37.
15.Riera-Torres M, Gutiérrez-Bouzán C, Crespi M. Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. Desalination 2010;252(1): 53-9.
16. Santo CE, Vilar VJ, Botelho C, et al. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. Chem Eng J 2012;183: 117-23.
17.Allegre C, Maisseu M, Charbit F, et al. Coagulation– flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents. J Hazard Mater 2004; 116(1):57-64.
18. Petala M, Samaras P, Kungolos A, et al. The effect of coagulation on the toxicity and mutagenicity of reclaimed municipal effluents. Chemosphere 2006;65(6): 1007-18.
19.Dwyer J, Griffiths P, Lant P. Simultaneous colour and DON removal from sewage treatment plant effluent: alum coagulation of melanoidin. Water Res 2009;43(2): 553-61.
20. Tatsi A, Zouboulis A, Matis K, et al. Coagulation– flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. Chemosphere 2003;53(7): 737-44.

21.Wang J-P, Chen Y-Z, Wang Y, et al. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. Water Res 2011;45(17): 5633-40.
22. Liu T, He Z, Hu H, et al. Treatment of APMP pulping effluent based on aerobic fermentation with Aspergillus niger and post-coagulation/flocculation. Bioresource technol 2011;102(7): 4712-7.
23. Papaphilippou PC, Yiannapas C, Politi M, et al. Sequential coagulation-flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent. Chem Eng J 2013;224(2): 82-8.

The Management of Optimization of Coagulant and Coagulant Aid (Ferric Chloride and Pristol) Injection through Analysis of Statistics and Information on Transferred and Raw Water Turbidity with the Amount of Chemicals Injections in the Treatment Plant of Water Exploitation, Production and Transfer Company of South East of Khuzestan

Kaim Amouri[a] , Banafsheh Fouladvandi[*b]

[a] *Water Quality Control Laboratory, Water Exploitation, Production and Transfer Company of South East of Khuzestan*

[b] *Water Production and Transfer Planning Group, Water Exploitation, Production and Transfer Company of South East of Khuzestan*

Abstract

The presence of suspended and colloidal impurities in water creating a bad color, smell and taste of water proposes the need for water purification (treatment). These impurities cannot be eliminated with the help of screening; hence, using other purifying methods like coagulation and flocculation is necessary to eliminate them. Raw water coagulation is an important and essential part for treatment in order to achieve water quality goals, and any defects at this stage will significantly affect the subsequent treatment processes including sedimentation, filtration as well as disinfection. The optimal dosage of coagulants and coagulant aids may play a key role in optimizing the use of these chemicals in terms of both economic and human health.

Materials leading to water turbidity include suspended particles, clay particles and very fine sand, bacteria, and algae in water, etc. For the same reason, in different seasons and conditions, the river regime always has particles of variable nature. Thus, in the present study, given the obligations of South East Water Treatment Plant in water supply with turbidity of 25 - 30 NTU and desirable quality as well as the variety of raw water turbidity of Karun River in different seasons of the year, the company decided to obtain a reasonable result for optimal operation through reviewing the available data based on parameters like the amount of injected ferric chloride and pristol, transferred and raw water turbidity, and by ignoring the factors affected in coagulation, such as installation and equipment, atmospheric, human, and chemical and physical conditions of water.

Accordingly, the table of the amount of ferric chloride and pristol injection was prepared in 12 turbidity ranges in the range of (70-20000) NTU to facilitate the injection rate for the user in jar test as well as the injection procedure despite the conditions affecting exploitation that causes the difference between the jar test and the exploitation results in reality and to minimize errors as much as possible. Furthermore, by obtaining the diminished turbidity percentage on a monthly basis and regarding the average transferred and raw water turbidities, we were contributed to investigate and study the conditions of the different months in terms of the river regime, as well as the amount of required injected materials, in particular in turbidity crisis conditions. In this survey, the turbidity crisis months of the solar year 1397 (2018-

*Corresponding author: b.fouladvandi@gmail.com

2019), in addition to March 2018, began in November 2018 and continued until February 2019.

Keywords: Management, Optimization, Injection, Ferric Chloride, Pristol

چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۱-۳ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه

بررسی فرایند حذف متیل اورانژ با استفاده از نانو ذرات $ZnFe_2O_4ZnS$

مسعود رفیق اسماعیل زایی[1]، حمیده سراوانی[*1]، احمد رضا عباسیان[2]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

.

چکیده

در مطالعه پیش‌رو نانو ذرات $ZnFe_2O_4ZnS$ به روش سنتز احتراقی سنتز شد. نانو ذرات حاصل به تکـــنیک FT-IR، UV-Vis، SEM و XRD مشخصه یابی و با استفاده از تکنیک VSMخواص مغناطیسی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی بیان کننده این واقعیت است که اندازه بلورک‌های بدست آمده زیر ۱۰۰nm بوده و مورفولوژی ترکیبات یکسان و دارای تخلخل مناسب می‌باشد. بررسی طیف های به دست آمده از اسپکتروفتومتری UV-Vis نشان می‌دهد که نانو ذرات تهیه شده می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف متیل اورانژ از محیط آبی مورد استفاده قرار گیرد. بیشترین درصد حذف متیل اورانژ، در pH= ۲ و زمان ۲۰دقیقه صورت می‌گیرد. از داده های تجربی به دست آمده در شرایط بهینه، برای مدل سازی رفتار جذب سطحی در دو معادله ایزوترم استفاده شده است، داده های جذب مطابقت خوبی با ایزوترم لانگموئر دارد و سینتیک بر هم کنش های جذب با دو مکانیسم جذبی مورد بررسی قرار گرفتند نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که داده های به دست آمده با سینتیک درجه دوم بیشترین مطابقت را دارد.

واژه های کلیدی: *خود احتراقی، جذب سطحی،متیل اورانژ، نانو کاتالیست.*

مقدمه

کمبود آب قابل آشامیدن موجب ایجاد مسائل جدی در جهان امروز به خصوص در نواحی خشک جهان شده است. افزایش روز افزون جمعیت و باالطبع آن افزایش صنایع مختلف موجب کم شدن هر چه بیشتر منابع آب شده است(۱)تخلیه پساب و مواد مضر کارخانجات و صنایع مختلف که حاوی مواد سمی و آلاینده‌های خطرناک هستند به منابع طبیعی و رودخانه‌ها موجب آلوده شدن هر چه بیشتر منابع آبی شده و در دراز مدت خطرات و مشکلات زیادی را برای انسان و سایر ارگانیسم‌های زنده ایجاد می‌کند. حذف آلاینده‌های موجود در آب‌ها به ویژه در مقیاس گسترده یکی از بزرگترین معضلات جوامع بشری شده است. آلودگی‌های موجود درآب‌ها هر چند در مقیاس‌های بسیار کم می‌تواند آسیب‌های جبران ناپذیری را برای مردم جامعه به دنبال داشته باشد. مهمترین مواد آلاینده‌ی موجود در پساب‌های صنعتی ترکیبات آلی رنگی از جمله متیل بلو و متیل اورانژ هستند.آلاینده‌ی متیل اورانژ دارای ترکیبات آزو بوده که ساختار مولکولی آنها دارای گروه کروموفر (-N=N-) می‌باشد. ترکیبات آزو در متیل اورانژ با جرم مولکولی ۳۲۷/۳۳ گرم بر مول که در طول

* نویسنده مسئول: h_saravan@yahoo.com

موج ۴۶۴ نانومتر بیشترین مقدار جذب را دارد دیده می‌شوند. ترکیبات آزو به عنوان پساب‌های رنگی در آب منتشر می‌شوند که به آسانی قابل شناسایی هستند ولی به راحتی تخریب نمی‌شوند. روش‌هایی که تا کنون جهت حذف این آلاینده‌ی سمی انجام شده عبارتند از: روش‌های مختلف فیزیکی- شیمیایی نظیر اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی، جذب روی مواد مختلف نظیر کربن که تا حدودی موفق بوده‌اند(۶-۲).

یکی از روش‌های مورد توجه و کارآمد در سال‌های اخیر برای حذف آلاینده‌ها استفاده از فتوکاتالیست می‌باشد. تعیین کاتالیست مناسب که بتواند رنگزا و آلودگی‌های مورد نظر را تا مقدار مطلوبی حذف کند مورد اهمیت واقع شده است. نیمه هادی‌های متفاوتی برای تخریب رنگ‌های آلی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند که تعدادی از آنها شامل ZnO،TiO_2،WO_3،ZnS و .... هستند.(۱۰-۷)

نانو ذرات روی اکسید عمدتا به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند دارای مساحت سطح ویژه‌ی بالا، حساسیت نوری بالا، سازگاری زیستی، غیرسمی، پایداری فتوشیمیایی و شیمیایی، فعالیت الکتروشیمیایی و انتقال الکترون بالایی دارند(۱۱-۱۰). و به علت داشتن ویژگی‌های عالی مانند حساسیت نوری بالا، قیمت پایین و دوستدار محیط زیست بودن کاربرد زیادی دارد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه ها

نیترات آهن نه آبه، نیترات روی چهار آبه، تیواوره، پتاسیم کلرید، سدیم کلرید و نیتریک اسید، از رنگ متیل اورانژ به عنوان آلاینده سنتزی استفاده شد. تمام مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت شیمیایی Merck تهیه شده اند. آب دو بار تقطیر (H_2O) در آزمایشگاه تهیه شد.

دستگاه های مورد استفاده

طیف سنجی مادون قرمز(FT-IR)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) و دستگاه طیف الکترونی ماوراء بنفش و مرئی (UV-Vis)

سنتز

برای تهیه نانو ذرات $ZnFe_2O_4$,ZnS از روش سنتز احتراقی مایع استفاده شده است. (۱۲) جهت انجام فرایند جذب ابتدا یک محلول ۱۵ ppm از رنگ متیل اورانژ تهیه شد. و مقدار جذب اولیه آن با دستگاه UV-Vis ثبت گردید. سپس درون یک ظرف ۲۰ml از محلول متیل اورانژ و ۰/۰۵ g از پودر فتوکاتالیست مخلوط گردید. ظرف حاوی نمونه در یک مکان کاملا تاریک به مدت ۱۰ دقیقه روی هم زن مغناطیسی قرار داده شد، تا به تعادل جذب و واجذب برسد. سپس مقداری از محلول توسط سانتریفوژ جداسازی و با استفاده از دستگاه UV-Vis در محدوده طول موج ۱۹۰-۸۰۰ nm مقدار جذب آن ثبت شد. هر بیست دقیقه یک بار بعد از عمل سانتریفوژ جذب نمونه ثبت شد. بعد از اتمام ازمایش مطابق معادله (۱) می‌توان درصد حذف آلاینده را محاسبه نمود.

معادله (۱) درصد حذف آلاینده

$$(A_0-A_t)/(A_0)\times100= (C_0-C_T)/(C_0)\times100$$

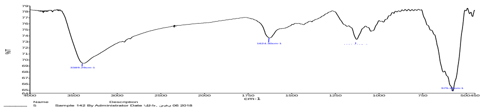
که در آن C_0 غلظت اولیه و C غلظت آلاینده پس از تصفیه است.

نتایج و بحث

FT-IR

طیف مادون قرمز کمپلکس مورد نظر در شکل (۱) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می‌شود نوار پهن در ناحیه $3500-3000cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی O-H آب جذب سطحی شده و ارتعاش خمشی آن در ناحیه $1630cm^{-1}$ مشاهده می‌شود.پیک‌های مشاهده شده در ناحیه

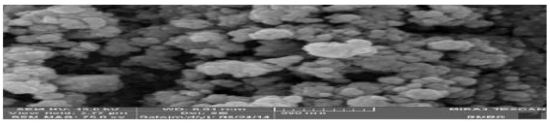
۱۱۲۶cm^{-1}و۱۰۴۰ مربوط به ارتعاشات کششی ZnS می‌باشد. شانه ایجاد شده در ناحیه ۵۷۰cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی ZnS می‌باشد. پیک مربوط به ارتعاشات کششی ZnO و FeO بـــه وضوح در ناحیه ۸۰۶cm^{-1} و ۵۶۱cm^{-1} قابل رویت است.(۱۳)



شکل ۱- طیف FT-IR نمونه سنتز شده

SEM

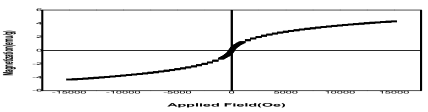
تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل(۲) نشان می‌دهد نانو ذرات سنتز شده تقریبا مورفولوژی یکسان، کروی و تخلخل زیادی دارند و برای استفاده به عنوان فتوکاتالیست مناسب می‌باشد.تخلخل بالای نانو ذرات سنتز شده را می‌توان به خروج مقدار زیادی از محصولات گازی مانند بخار آب، CO_2 و N_2 به هنگام انجام فرایند احتراق نسبت داد. اندازه نانو ذرات بدست آمده در محدوده ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل (۲) تصویر SEM نانو کامپوزیت سنتز شده

VSM

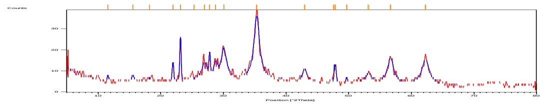
مواد در میدان مغناطیسی خارجی رفتار متفاوتی از خود نشان می دهند و با توجه به جهت گیری مغناطش می‌توان نوع گونه مغناطیس را مشخص نمود. شکل (۳) نمودار مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی برای نانو ذرات تهیه شده موید این مطلب است که مقدار Hc نانو ذرات بدست آمده کمتر از ۱۰۰ است منحنی بدست آمده دارای حلقه هیسترزیس باریک می‌باشد. از نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که نانو ذرات سنتز شده از نوع فرومغناطیس نرم می‌باشد.



شکل۳- نمودار VSM نانو کامپوزیت سنتز شده

XRD

شکل (۴) الگوی XRD مربوط به نانو ذرات سنتز شده را نمایش می‌دهد. برای تعیین ساختار بلوری، از دستگاه پراش اشعه X با طول موج λ=۰/۵۴۰۵nm در زوایای °۷۰-°۱۰=2θ استفاده شده است.نانو ذرات سنتز شده در سه فاز مختلف حاصل شده‌اند. فاز $ZnFe_2O_4$ با تقارن مکعبی و گروه نقطه‌ای Fd¯3m می‌باشد و با نمونه استاندارد (۱۱۰۹-۰۰۱-۰۰) تطابق دارد. فاز ZnS با تقارن رومبوهدرال و گروه نقطه‌ای R3m می‌باشد و با نمونه استاندارد (۲۱۸۱-۰۸۹-۰۱) و همچنین فاز S_6 با تقارن رومبوهدرال و گروه نقطه‌ای R¯3 می‌باشد و با نمونه استاندارد (۲۲۴۲-۰۷۶-۰۱) تطابق دارد. پراش با بیشـــترین شدت در 2θ= ۳۳/۶۲۱ قرار دارد که دارای اندیس میلر (۰۱۸۰) با فاصله بین صفحات d=۲/۶۶ است. میانگین اندازه بلورک ها با استفاده از معادله دبای شرر زیر ۱۰۰nm بدست آمد



شکل ٤- الگوی XRD نانو کامپوزیت سنتز شده

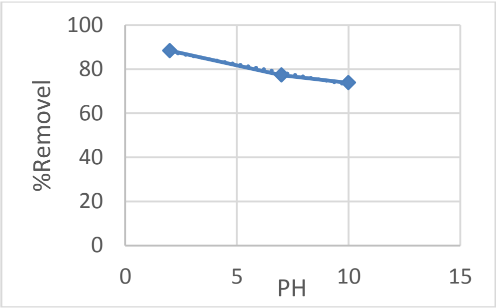
بررسی عوامل موثر بر جذب سطحی متیل اورانژ

در این تحقیق جذب سطحی متیل اورانژ با استفاده از نانو ذرات $ZnFe_2O_4ZnS$ انجام شد. برای بهبود بخشیدن، افزایش کارایی و درصد حذف متیل اورانژ، اثر پارامترهای مختلف مانندpH ، زمان و غلظت اولیه آن مورد استفاده قرارگرفت. در تمام مراحل آزمایش دما و مقدار جاذب مورد استفاده ثابت بوده است.

بررسی اثر pH بر جذب سطحی متیل اورانژ

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی متیل اورانژ، سه محلول تهیه شد و pH آن‌ها توسط HCl و NaOH از ۲ تا ۱۰ تنظیم گردید. با استفاده از شکل(۵) می‌توان دریافت که حذف متیل

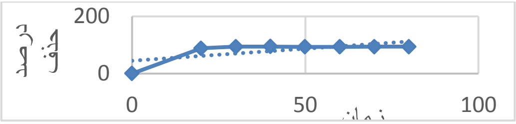
اورانژ با افزایش pH کاهش می‌یابد. حذف بیشتر متیل اورانژ در pH اسیدی، ممکن است در اثر جاذبه الکترواستاتیک بین سطح جاذب با بار مثبت و یون‌های متیل اورانژ با بار منفی باشد. چرا که در pH اسیدی پروتون‌های بیشتری در دسترس خواهند بود که به موجب آن جاذبه‌ی الکترواستاتیک بین یون‌های متیل اورانژ با بار منفی و محل‌های جذب دارای بار مثبت افزایش می‌یابد. کاهش حذف در pH=۷ نیز به دلیل کاهش پروتون در محیط است. در pH=۱۰ کاهش حذف به دلیل فراوانی یون OH^- در محیط و ایجاد نیروی دافعه بین سطح دارای بار منفی و مولکول‌های آنیونی متیل اورانژ می‌باشد [۱۴].



شکل ۵- تاثیر pH بر میزان حذف متیل اورانژ توسط جاذب

بررسی اثر زمان تماس جاذب بر جذب سطحی متیل اورانژ

نتایج در شکل (۶) مشاهده می‌شود . همانطور که دیده می‌شود پس از گذشت ۲۰دقیقه مقدار درصد جذب به بالاترین حد خود رسیده و بعد از آن افزایش چندانی در درصد جذب سطحی مشاهده نمی‌شود.



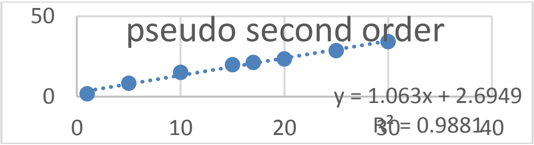
شکل ٦- اثر زمان تماس بر روی در صد جذب سطحی متیل اورانژ توسط جاذب

مطالعات سینتیکی برای جذب سطحی متیل اورانژ

با توجه به نتایج حاصل از آزمایشها، نمودارهای مربوط به سینتیک های مرتبه های مختلف رسم شده و معادله و رگرسیون برای همه نمودارها بدست آورده شد. با توجه به مقادیر R^2 بدست آمده و مطابقت خوب داده ها با رابطه سینتیک شبه درجه دوم می‌توان این طور استنباط شود که مکانیسم واکنش از نوع درجه دوم می‌باشد. مکانیسم شبه درجه دوم توسط مککی وهو ارائه شد، که در آن شدت جذب با توان دوم تفاضل شدت جذب تعادلی و لحظه ای متناسب است. باتوجه به رابطه (۳)تعریف می‌شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

شکل (۷) نمودار رسم شده برای تطبیق داده های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه دوم برای جذب متیل اورانژ می‌باشد.



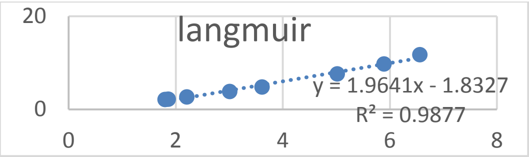
شکل ۷- تطبیق داده‌های تجربی با رابطه خطی سرعت درجه دوم برای جذب متیل اورانژ

بررسی ایزوترم های جذب سطحی متیل اورانژ توسط نانو ذرات تولید شده $ZnFe_2O_4ZnS$ ایزوترم جذب لانگموئر برای بسیاری از فرآیندهای جذب آلودگی، مناسب است و کاربرد گسترده ایی برای جذب یک حل شونده از یک محلول دارد . یک فرض پایه از تئوری لانگموئر بدین صورت است که جذب به صورت هموژن است .به نظر می رسد که ماده جذب شونده یک منطقه را اشغال می کند و جذب دیگری در آن منطقه رخ نمی دهد .سرعت جذب سطحی متناسب با نیروی محرکه، سطح و زمان می باشد، که نیروی محرکه، غلظت جذب شونده در محلول می باشد. با توجه به فرض برابری سرعت جذب و واجذب آنالیت از سطح جذب برای حالت تعادل، معادله ی لانگموئر به صورت زیر می باشد:

$$q_e = \frac{K_L \times C_e \times q_{max}}{1+(K_L \times C_e)}$$

منحنی ایزوترم جذب سطحی لانگموئر در شکل (۸) نشان داده شده است،که درآن جذب سطحی متیل اورانژ توسط جاذب

(qe) در مقایسه با منحنی حاصل از داده های تجربی (Qi رسم شده است).



شکل ۸- منحنی جذب سطحی ایزوترم لانگموئر

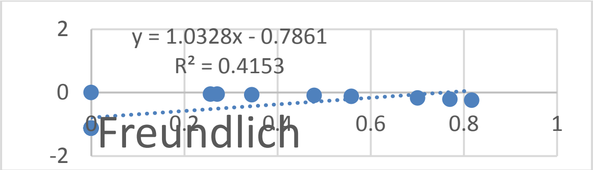
با توجه به مقدار R^2 به دست آمده برای ایزوترم لانگموئر که برابر با ۰/۹۸۷۷ است، نتیجه می گیریم که جذب متیل اورانژ بر روی سطح جاذب به صورت تک لایه و یکنواخت می‌باشد.

بررسی ایزوترم فرندلیچ

در سال ۱۹۰۶ ، فروندلیچ جذب فلزات روی زغال را مورد مطالعه قرار داد، او دریافت که اگر غلظت حل شونده در محلول در حالت تعادل، C_e با توان 1/n افزایش یابدو میزان حل شونده جذب شده برابر qe باشد، مقدار $\frac{Ce^{1/n}}{qe}$ در یک دمای مشخص ثابت می باشد آنگاه رابطه زیر ایزوترم را عنوان می کند:

$$\mathbf{q_e = K \times (C_e)^{1/n}}$$ منحنی ایزوترم

جذب سطحی فرندلیچ که در آن جذب سطحی متیل اورانژ توسط جاذب (qe) در مقایسه با منحنی حاصل ازداده های تجربی (Qi) در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل ۹- منحنی جذب سطحی ایزوترم فرندلیچ

با توجه به مقدار R^2 به دست آمده برای منحنی ایزوترم فرندلیچ، جذب سطحی متیل اورانژ از رابطه این ایزوترم تبعیت نمی‌کند و این بدین معناست که جذب متیل اورانژ به روی سطح ناهمگون و به صورت چند لایه صورت نمی گیرد

نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده بیانگر این واقعیت است که نمونه کلسینه شده متعلق به فازهای $ZnFe_2O_4ZnS$ و S_6 می‌باشد کامپوزیت سنتز شده مورفولوژی یکسان و تخلخل بالایی دارند. تاثیر عواملی همانند pH و غلظت اولیه‌ی متیل اورانژ مورد بررسی قرارگرفت و شرایط بهینه‌ی مورد نظر به دست آمد. سینتیک جذب سطحی بررسی شد نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مکانیسم جذب برای جذب سطحی متیل اورانژ از نوع سینتیک درجه دوم است. در شرایط بهینه، انواع مختلف ایزوترم‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند که ایزوترم لانگموئر بهترین مطابقت را برای جذب سطحی نشان داد .

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایتهای مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سیستان و بلوچستان صمیمانه تشکر می نمایند.

منابع

[۱] Qiblawey, H M.; Fawzi, B., Solar thermal des alienation technologies, J. Desalination. 2008, 220. : 633-644.
[۲] Bielska, M.; Szymanowski, J., Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration, J. Water Research. 2006, 40: 1027–1033

[۳] Majewska-Nowak, K., The effect of a polyelectrolyte on the efficiency of dye-surfactant solution treatment by ultrafiltration, J. Desalination. 2008, 221: 395–404

[٤] Al-Bastaki, N, Removal of methyl orange dye and Na_2SO_4 salt from synthetic waste water using reverse osmosis, J. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2004, 43: 1561–1567

[۵] Nataraj, S.K.; Hosamani, K.M., Aminabhavi, T.M, Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures, J. Desalination. 2009, 249: 12-17
[۶] Jeng-Shiou, W.; Chia-Hung, L.; Khim Hoong, Ch.; Shing-Yi, S., Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, J. Journal of Membrane Science. 2008, 309: 239-245
[۷] Yoon, J.; Lee, Y.; Kim, S., Investigation of the reaction pathway of OH radicals

produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment, J. Water Sci. Technol, 2001, 44: 15-21
[8] Muruganandham, M.; Swaminathan. M., Photocatalytic decoloration and degradation of Reactive Orange 4 by TiO –UV process, J. Dyes Pigm, 2006, 68:133-142

[9] Caliman, A.F.; Cojocaru, C.; Antoniadas, A.; Poulios, I., Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO2 suspensions, J. Hazard Mater. 2007, 144: 265-273

[10] Daneshvar, N.; Salari, D.G.; Khataee, A.R., Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative
catalyst to TiO2. J. Photochem Photobiol A. 2004, 162: 317-322
[11] Akyol, A.; Yatmaz, H.C.; Bayramoglu, M., Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. J. Appl Catal B. 2004, 54: 19-24
[12] Zahiri, M.; Shafiee Afarani, M.; Arabi, A. M., Dual functions of thiourea for solution combustion synthesis of ZnO/ZnS composite powders: fuel and sulphur source, J. Applied Physics A. 2018, 124: 663–668
[13] Iranmanesh, P ; Saeednia, S ; Nourzpoor, M , Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method, J. Chin. Phys. 2015, 24: 046104-4
[۱۴] Singh, k.k.; Hasan, S.H.; Talat, M.; Gangwar, V.K., Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran, J. Chemical Engineering. 2009, 151: 113-121

Investigation of methyl orange removal process using ZnFe2O4ZnS Nano particle

Masoud Rafigh Esmaeilzaei[a*], Hamideh Saravani[a*] , Ahmadreza Abbasian[a]

[a] *Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran*

Abstract*:*

In the present study, $ZnFe_2O_4$/ZnS Nano particle were synthesized by one-step solution combustion method. Thioureawas used both as the combustion fuel and sulphur source. The Nanoparticles has been characterized by FT-IR, UV-Vis, SEM, XRD and VSM,UV-Vis method for magnetic properties and Photocatalyst studies. In SEM image, it was observed that the nanoparticles with the same morphology had a uniform porous surface. UV-VIS spectrophotometry showed that the ZnFe2O4/ZnS nanoparticles can be prepared as an efficient Adsorbent for the removal of methyl orange aqueous solution. The highest removal percentage of methyl orange, is in pH=2 and t=20min. The Obtained empirical data in optimum condition was used to model the behavior of absorption in two isotherm equations . The kinetics of adsorption interactions were examined with two adsorption mechanisms, . The obtained results showed that the adsorption data has the most conformity with, pseudo-second-order model.

Keywords: Self-combustion; Adsorption; methyl orange, nano catalyst.

*Corresponding author: h_saravan@yahoo.com

ساخت ابرخازن حالت جامد انعطاف پذیر با ولتاژ عملیاتی بالا براساس بستر سلفون تجاری

رضوان رستمی[۱]، مسعود فرجی[۲*]

۱- دانشگاه ارومیه ، دانشکده شیمی ،گروه شیمی فیزیک

چکیده

در سالهای اخیر، ابرخازن های انعطاف پذیر به عنوان ابزارهای ذخیره سازی انرژی الکتروشیمیایی با چرخه عمر طولانی ,دانسیته توان و دانسیته انرژی بالا به شدت مورد توجه قرار گرفته اند. در یک روش آسان وکم هزینه، فیلم های نانوکامپوزیتی پلی پیرول- نانولوله کربنی- سلفون(Cellophane-MWCNT-PPY) از طریق سونیکیت کردن مخلوط شامل پلی پیرول , نانو لوله کربنی و سلفون در حلال خاص و سپس خشک کردن آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد سنتز گردید. به منظور بررسی مورفولوژی فیلم انعطاف پذیر پلی پیرول- نانولوله کربنی- سلفون ازدستگاه SEM وبرای مطالعه رفتار خازنی از تکنیک ولتامتری چرخه ای (CV), کرونوپتانسیومتری (CHP)و امپدانس (EIS) استفاده گردید. فیلم متخلخل انعطاف پذیر پلی پیرول- نانولوله کربنی- سلفون دارای ظرفیت ویژه $51\ mF\ Cm^{-2}$ با حفظ 76.5 درصد بعد از ۱۰۰۰ سیکل در دانسیته جریان $1\ mA\ Cm^{-2}$ بوده که در مقایسه با فیلم غیرمتخلخل مقدار بیشتری می باشد.

واژه های کلیدی : ابرخازن انعطاف پذیر، پلی پیرول ،کربن نانوتیوب ، سلفون

مقدمه

ابرخازن ها مانند خازن های معمولی وسایل ذخیره کننده انرژی الکتریکی هستند با این تفاوت که انرژی الکتریکی زیادی را می توانند در خود ذخیره کنند. ظرفیت ابر خازن ها معمولا بیش از ۱۰ میلی فاراد و در رنج فاراد است که باعث بوجود آمدن کاربردهای جدیدی برای آنها می شود ولی قیمت آنها در مقایسه با خازن های معمولی بالاتر است [۱]. بنابراین استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت جهت ساخت ابرخازن ها حائز اهمیت است. امروزه سعی بر این است که از مواد بازیافتی جهت ساخت ابرخازن ها و ذخیره جریان الکتریسته استفاده شود.ابر خازن ها،

* نویسنده مسئول: ma.faraji@urmia.ac.ir rezvanrostami417@gmail.com

بر اساس مکانیزم ذخیره انرژی الکتریکی به دو دسته تقسیم می شوند:(۱) ابرخازن های لایه دوگانه که بر اساس جدایی بار غیر فارادیک در سطح مشترک الکترود/الکترولیت عمل می نمایند(مخصوص آلوتروپهای کربنی مانند گرافن(graphene) و نانو لوله های کربنی(CNTs) و(۲) شبه خازن ها که بر اساس واکنش الکتروشیمیایی فارادیک مواد الکتروفعال عمل می کنند(مخصوص اکسیدهای فلزی(M_xO_y) و پلیمرهای هادی چون ((polyaniline(PANI),polypyrole(PPy)). ابرخازن های دو لایه الکتریکی دارای ظرفیت خازنی پایین ولی دارای پایداری بالا درحفظ ظرفیت خازنی در چرخه های شارژ-دشارژ متناوب هستند در حالی که شبه خازن ها برعکس دارای پایداری شارژ- دشارژ پایین ولی دارای ظرفیت خازنی بالا هستند [۲] بنابراین سعی می شود از کامپوزیت های ابرخازن های لایه دوگانه و شبه خازن ها استفاده گردد تا هم پایداری شارژ/دشارژ و هم ظرفیت خازنی بالا رود.از کامپوزیت های معروف استفاده شده درابرخازنها می توان به کامپوزیت های $/PANI,CNTs/MnO_2,CNTs/graphene,CNTs/PPY,$ MnO_2 اشاره کرد.

ازمیان کامپوزیت ها , کامپوزیت های پلی پیرول-نانولوله های کربنی به دلیل دارا بودن عملکرد بالای الکتروشیمیایی , ظرفیت بهتر و رفتارخازنی مناسب بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۳]. ما در این کار به سنتز ابرخازن های انعطاف پذیر پلی پیرول-نانولوله های کربنی پرداخته ایم. از میان ابرخازن ها، ابرخازن های انعطاف پذیر به دلیل ویژگی های منحصر به فرد خود چون غیرشکنندگی، کم حجم بودن، سازگار با محیط زیست و انعطاف پذیر بودن می توانند کاربردهای زیادی در دنیای امروزی داشته باشد. ابر خازنهای انعطاف پذیر میتوانند در صنایع نظامی،پزشکی،خودروسازی برقی،ابرکامپوترها وهمچنین در تولید رباتهای متحرک کاربرد داشته باشند .

بخش تجربی

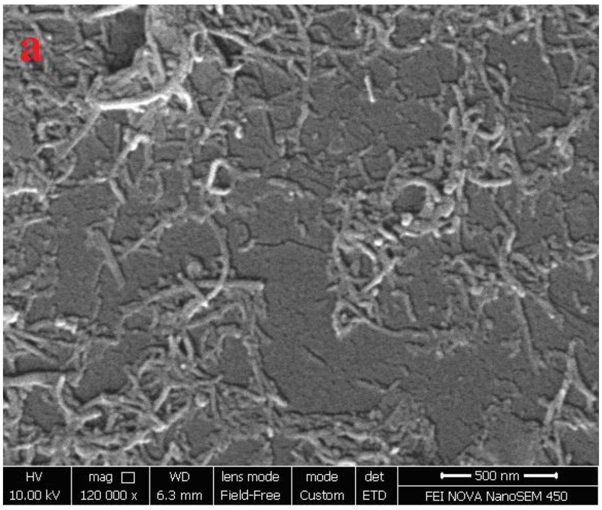
برای سنتز پلی پیرول رسانا از روش پلیمریزاسیون شیمیایی استفاده گردید. در ابتدا پیرول ناخالص قبل از استفاده دوبار تقطیر شده و سپس 1 ml پیرول تقطیرشده در ۵۰ ml آب دیونیزه در شرایط دمایی ۵ درجه سانتیگراد (حمام آب و یخ) حل گردید. سپس ۱.۱۵ g از APS به عنوان عامل اکسنده به صورت قطره قطره اضافه گردیده و به مدت۴ الی۵ ساعت تحت شرایط هم زدن در دمای اتاق قرار می گیرد تا ذرات سیاه رنگ پلی پیرول ظاهر گردد [۴]. در شرایط بهینه جهت سنتز فیلم انعطاف پذیر PPy-CNTs- Cellophane مقدار ۰.۰۲ g پلی پیرول، ۰.۰۴ g کربن نانو تیوب (با میانگین قطر ۳۰-۴۰ نانومتر) و ۰.۰۵ g از سلفون در ۸ ml از حلال NMP تحت سونیکیت به مدت ۴h به خوبی همزده شده تا محلول همگنی حاصل شود. سپس در یک شیشه ساعت تمیز ریخته شده و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک گردید تا فیلم انعطاف پذیر PPy-CNTs- Cellophane حاصل گردد. تخلخل با استفاده از وارد کردن $NaHCO_3$ به ساختار فیلم و سپس حل کردن آن در محیط اسیدی حاصل شد. معمولا, بررسی رفتار و محاسبه ظرفیت خازنی با استفاده از روش کرنوپتانسیومتری در دو مرحله شارژ و دشارژ انجام می گیرد که می توان ظرفیت خازنی را مطابق رابطه زیر محاسبه کرد :

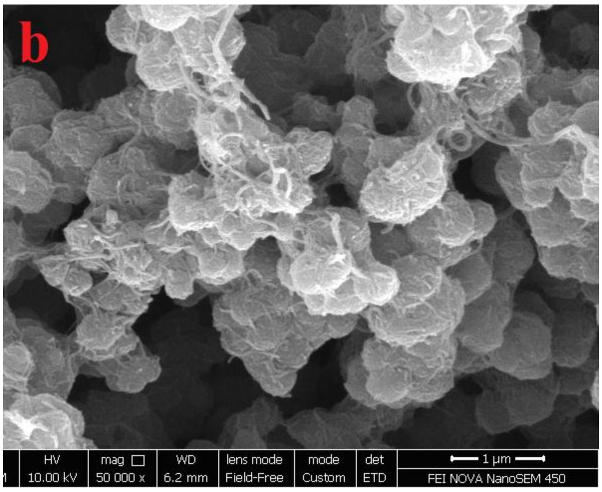
$$C_{SP} = (I.\Delta t / \Delta V.S)$$

در این رابطه , I دانسیته جریان دشارژ (برحسب $A\ Cm^{-2}$) , t زمان دشارژ (برحسب s) , ΔV عرض پنجره پتانسیل (برحسب V) و ظرفیت خازنی ویژه (برحسب $F\ g^{-1}$) می باشند.

نتایج و بحث

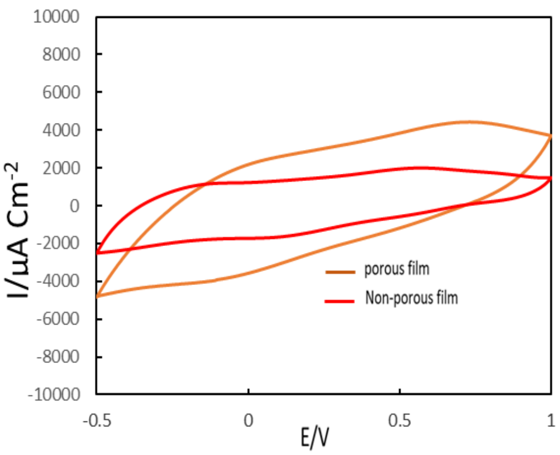
به منظور بررسی مورفولوژی فیلم انعطاف پذیر -PPy-CNTs Cellophane ازدستگاه SEM استفاده شده است. همانطور که در شکل۱ مشاهده می شود فیلم غیرمتخلخل -PPy-CNTs Cellophane انعطاف پذیر ن دارای سطحی صاف و بدون تخلخل بوده و برای فیلم PPy-CNTs- Cellophane ساختاری غیریکنواخت با تخلخل های ریز دیده می شود . تخلخل و در نتیجه مساحت سطح بالا موجب افزایش ظرفیت خازنی و در نتیجه افزایش دانسیته انرژی می شود.





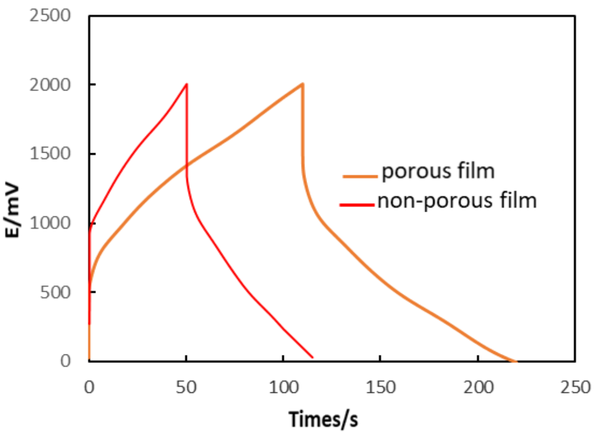
شکل ۱- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم انعطاف پذیر غیر متخلخل (a) و متخلخل PPy-CNTs- Cellophane (**b**)

برای مطالعه عملکرد خازنی فیلم متخلخل انعطاف پذیر پلی PPy-CNTs- Cellophane از تکنیک ولتامتری چرخه ای استفاده گردید. شکل۲ مقایسه منحنی فیلم های متخلخل -PPy CNTs- Cellophane و غیر متخلخل -PPy-CNTs Cellophane را در سرعت اسکن $0.05mV\ Cm^{-2}$ با محدوده پتانسیل ۱V – ۰.۵ - در محلول اسید سولفوریک یک مولار نشان می دهد. منحنی CV فیلم غیرمتخلخل -PPy-CNTs Cellophane دارای مساحت سطح زیر منحنی قابل ملاحظه ای نمی باشد که نشان از ظرفیت کم آن می باشد.



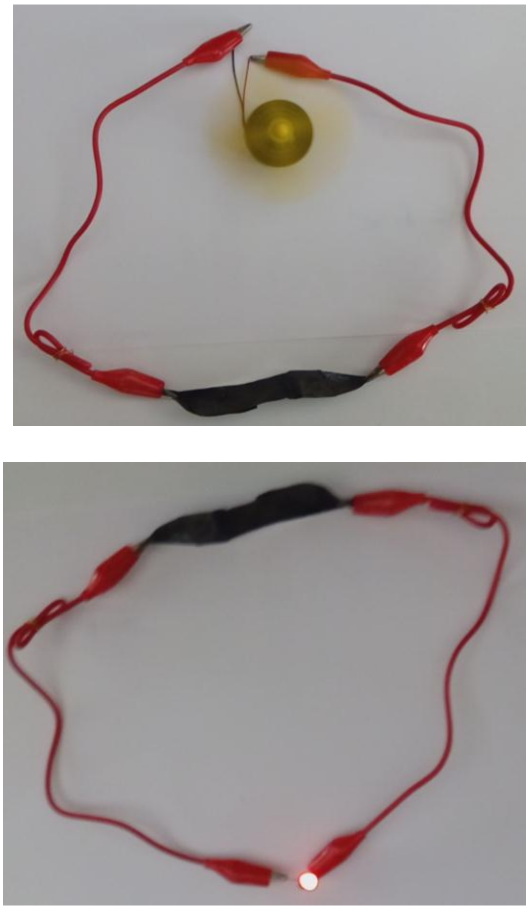
شکل ۲- منحنی ولتامتری ابرخازن متقارن حالت جامد -PPy-CNTs Cellophane

برای بررسی بیشتر رفتار الکتروشیمیایی فیلم های انعطاف پذیر از تکنیک کرنوپتانسیومتری استفاده گردید. شکل۳ نمودار شارژ-دشارژ فیلم های متخلخل PPy-CNTs- Cellophane و غیرمتخلخل PPy-CNTs- Cellophane را در دانسیته جریان ۱mA Cm^{-2} نشان می دهد. ظرفیت فیلم متخلخل PPy-CNTs- Cellophane برابر 51 mF Cm^{-2} با حفظ ۷۶.۵درصد بعد از ۱۰۰۰ سیکل در دانسیته جریان ۱ mA Cm^{-2} بوده که در مقایسه با فیلم غیرمتخلخل PPy-CNTs- Cellophane (۳۰ mF Cm^{-2})مقدار بیشتری است. بهبود ظرفیت فیلم متخلخل PPy-CNTs- Cellophane به تخلخل , سطح تماس و رفتار آبدوستی بالای فیلم نسبت داده می شود.



شکل ۳- منحنی کرنوپتانسیومتری ابرخازن متقارن حالت جامد PPy-CNTs- Cellophane

برای نمایش کاربرد عملی این ابرخازن حالت جامد انعطاف پذیر PPy-CNTs- Cellophane ابرخازن متقارن با ژل الکترولیتی PVA-H_2SO_4 ساخته و پس از شارژ توسط منبع تغذیه به مدت۳۰دقیقه با ولتاژ۳ ولت , قادر به روشن کردن لامپ دیودی۱.۵ ولتی و نیز فن۰.۵ ولتی شده است(شکل ۴).



شکل۴-دوابرخازن متقارن حالت جامد PPy-CNTs- Cellophane به صورت سری برای روشنایی لامپ وفن

نتیجه‌گیری

بطور خلاصه، ابرخازن انعطاف پذیر PPy-CNTs- Cellophane با یک روش آسان و کم هزینه بدست آمد که روش استفاده شده، یک روش قابل توسعه به منظور ساخت ابرخازن های انعطاف پذیر حالت جامد با ضخامت و اندازه های گوناگون می باشد. فیلم متخلخل PPy-CNTs- Cellophane دارای ظرفیت ویژه ۵۱ mF Cm^{-2} که در مقایسه با فیلم غیرمتخلخل PPy-CNTs- Cellophane مقدار بیشتری است. به خاطر مزایای همچون روش سنتز آسان و کم هزینه، پایداری مکانیکی بالا، انعطاف پذیری عالی و عملکرد بالای الکتروشیمیایی فیلم

انعطاف پذیر PPy-CNTs- Cellophane برای آینده ی وسایل کننده انرژی بسیار ذخیره مفید خواهد بود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه برای حمایت مالی تقدیر و تشکر می نماید.

منابع

[۱] Jeon, Hyeonyeol, et al. "Facile and fast microwave-assisted fabrication of activated and porous carbon cloth composites with graphene and MnO2 for flexible asymmetric supercapacitors." *Electrochimica Acta* 280 (2018): 9-16.

[۲] Faraji, Masoud, and Hossein Mohammadzadeh Aydisheh. "Rational Synthesis of a Highly Porous PANI- CNTs- PVC Film for High Performance Flexible Supercapacitor." *ChemElectroChem* 5.19 (2018): 2882-2892.

[۳] Bai, Yang, et al. "Graphene/Carbon Nanotube/Bacterial Cellulose assisted supporting for polypyrrole towards flexible supercapacitor applications." *Journal of Alloys and Compounds* 777 (2019): 524-530.

[۴] Liu, Zhen, et al. "Conducting polymer-metal nanocomposites synthesis and their sensory applications." *Current Organic Chemistry* 17.20 (2013): 2256-2267.

Fabrication of flexible all-solid-state supercapacitor device with high operation voltage based on commercial cellophane substrate

Rezvan Rostami, Masoud Faraji*
[a] *Urmia university, Faculty of chemistry, physical chemistry*

Abstract*:*

In recent years, flexible supercapacitors have attracted wide attention owing to their high power density, great areal capacitance and long cyclic lifetime as electrodes for energy storage devices. In a low-cost and simple procedure, Cellophane-MWCNT-PPY nanocomposite films were synthesized via sonicating of a mixture containing Cellophane, multi walled carbon nanotubes and polypyrrole in suitable solvent and then drying in 80 °C. The surface morphology of the fabricated films was characterized using scanning electron microscopy (SEM), while their electrochemical activity was investigated using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) procedures. A maximum areal capacitance of 51 mF cm^{-2} with 76.5% retention after 1000 cycles at the current density of 1 mA cm^{-2} is achieved for the porous flexible Cellophane-MWCNT-PPY film, which is considerably larger than that of the non-porous flexible Cellophane-MWCNT-PPY film.

Keywords: flexible supercapacitor, polypyrrole, carbon nanotube, Cellophane

*Corresponding author: *ma.faraji@urmia.ac.ir*

ساخت نانو سیم های ZnO ساخته شده از طریق آندایزینگ ورقه های Zn برای کاربرد به عنوان آند در باطری لیتیومی

رویا خلیل زاده سلطان احمدی[۱]، مسعود فرجی[*۲]

۱- دانشگاه ارومیه، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک

چکیده

الکترود ZnO nanowires/Zn از طریق آندایزینگ الکتروشیمیایی ورقه Zn در دمای اتاق سنتز و به عنوان آند مناسب در باطری یون لیتیمی مورد بررسی قرارگرفت. به منظور بررسی مورفولوژی الکترود ZnO nanowires/Zn ازدستگاه SEM وبرای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی از تکنیک ولتامتری چرخه ای (CV) وکرونوپتانسیومتری (CHP) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهدکه نانوسیمهای اکسید روی با جهت گیری مناسب رشد کرده است. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که الکترد ZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سیلیسوس بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را به عنوان آند در باطری یون لیتیمی نسبت به دماهای کلسینه شده دیگر دارد.

واژه های کلیدی: *لیتیم یون باطری ، آندایزینگ ، نانوسیم اکسید روی*

مقدمه

در سالهای اخیر، اکسید فلزات واسطه در مقیاس نانو M=Cu, (MO; Fe, Zn) بطور وسیعی به عنوان آند در لیتیوم باطری ها کاربرد دارد. ظرفیت تئوری بالای فلزات واسطه، ظرفیت برگشت پذیری بهتر و امنیت بیشتر دلیل مناسبی برای جایگزینی آن‌ها بجای مواد کربنی با ظرفیت تئوری پایین (۳۷۲mAh/gr) می‌باشد[1-3]. مطالعات نشان می دهد که دیواره های منظم با تخلخل پایین گرافیت منجر به کاهش فرایند ورود و خروج یون‌های لیتیوم و در نتیجه موجب پایین آمدن ظرفیت باطری می شود. در میان اکسید فلزات واسطه، ZnO بدلیل ظرفیت ذخیره یون لیتیوم تا ۹۸۷mAh/gr؛ ارزان بودن و پایداری شیمیایی، بیشتر حائز اهمیت می‌باشد. همچنین ثابت شده است، مورفولوژی نقش اساسی در عملکرد الکتروشیمیایی مواد آندی دارد. تلاش در راستای ساخت الکترودهایی بدون سطح جاذب و اتصال دهنده جهت تشکیل نانوساختارهایی نظیر نانوفیبر، نانوسیم، نانومیله و شکل‌های مورفولوژی دیگر با هدایت بیشتر، عملکرد الکتروشیمیایی بهتر، مسیر انتقال و توزیع کوتاه‌تر یون لیتیوم در مقایسه با الکترودهای رایج پودری انجام شده

* نویسنده مسئول: *ma.faraji@urmia.ac.ir*

است[4]. در گذشته فرایند تشکیل آلیاژ و آلیاژ زدایی برای الکترودهای ZnO/Zn طی تحقیقاتی بررسی و مطالعه شده و نتایج حاصل، حاکی از آن است که ZnO/Zn را میتوان به عنوان الکترود آندی پیشنهادی معرفی کرد که منجر به فرایند تشکیل آلیاژ و آلیاژ زدایی برگشت پذیر خواهد بود. اگرچه مورفولوژی نانوساختارهای یک بعدی نظیر نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها بهترین عملکرد را در انتقال الکترون با نسبت سطح به حجم بالا نشان می دهد ولی متأسفانه بدلیل عملکرد چرخه‌ای ضعیف‌تر، هدایت پذیری پایینتر و امکان پودر شدن آن‌ها در حین چرخه‌های متوالی کمتر مورد توجه قرار می‌گیرند.[6,7] . با توجه به اهمیت و مطالعات انجام شده وسیع روی ZnO بنا به ظرفیت بالای آن در مقایسه با مواد متراکم و با ظرفیت پایین، در این مقاله، خواص الکتروشیمیایی ZnO nanowires را که بطور مستقیم بر روی ورقه های Zn از طریق آندایزینگ ترسیب گردیده، گزارش شده است.

بخش تجربی

در ابتدا ورقه های Zn به ابعاد 1cm*2cm بریده شده و این قطعات در محلول استون-اتانول (1:1 vol.) به مدت زمان ۱۰ دقیقه در داخل حمام اولتراسونیک شسته می شوند. سپس نمونه ها در سیستم دو الکترودی رایج (فویل پلاتین به عنوان کاتد) و محلول اسیدفسفریک-اتانول (2:1 vol.) به عنوان الکترولیت، به روش الکتروشیمیایی تحت پتانسیل ثابت 10 V ، به مدت زمان 10دقیقه با چرخش مگنت و دمای تقریبی (5 ± 1 °C) صیقل داده شد. در مرحله بعد، نانوسیمهای ZnO (ZnO nanowires) به طور مستقیم بر روی ورقه های صیقل داده شده Zn از طریق اکسیداسیون الکتروشیمیایی (آندایزینگ) تحت سیستم دو الکترودی با پتانسیل ثابت10 V در مدت زمان 15 دقیقه داخل محلول بی‌کربنات (50 mM) ترسیب گردید. بعد از مرحله آندایزینگ، نمونه‌ها سریعا با آب دیونیزه شستشو داده شده و اجازه می‌دهیم که در دمای اتاق خشک شوند. در این مقاله، دمای کلسیناسیون الکترودهایZnO nanowires/Zn ساخته شده (100-400°C) از نظر کارایی آنها به عنوان آند در باطری لیتیمی بهینه و بررسی شد.

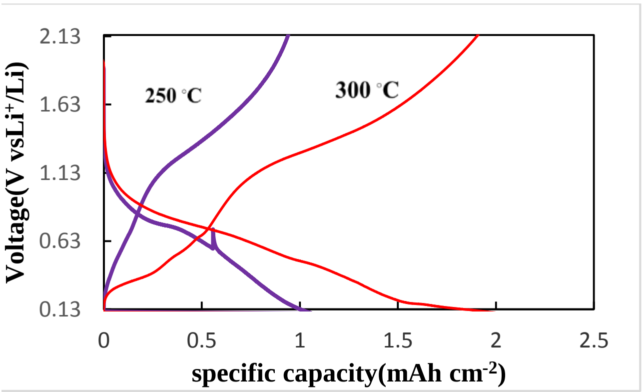
نتایج و بحث

شکل 1 نتایج میکروسکوپ الکترونی نمونه آندایز شده ورقه Zn در بزرگنمایی کم و زیاد را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود نانو سیم های ZnO به خوبی بر روی سطح ورقه Zn ایجاد شده است. نتایج مطالعات قبلی نشان می دهد وجود چنین نانوساختاری موجب افزایش هدایت الکتریکی، بهبود عملکرد الکتروشیمیایی و کوتاه شدن انتقال و توزیع یون لیتیوم در باطری یون لیتیمی می شود[4,5].

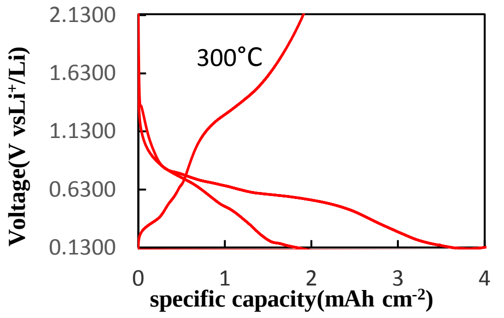
شکل1- نتایج میکروسکوپ الکترونی نمونه آندایز شده ورقه Zn در بزرگنمایی کم و زیاد

شکل2 نموارادرهای ولتاژ-ظرفیت الکترودهای ZnO nanowires/Zn که در دماهای مختلف کلسینه شده است را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که الکترودهای ZnO nanowires/Zn که در دماهای بالاتر از ۲۵۰ °C تحت اتمسفر

هوا کلسینه شده اند، رفتار مناسب تری نشان می دهند به طوری که الکترودZnO nanowires/Znکه در دمای ۳۰۰ °C تحت اتمسفر هوا کلسینه شده، بهترین رفتار را به عنوان آند لیتیوم باطری نشان داد. الکترود های کلسینه شده در دماهای بالاتر از°C ۳۵۰، به دلیل افزایش حجمی شدید و احتمال پودر شدن، عملکرد چرخه ای ضعیف ترو پایداری کمتری را در حین چرخه های متوالی عملکرد الکتروشیمیایی مناسبی نشان دادند. لازم به ذکر است که نمونه الکترود Zn صیقل داده شده به روش الکتروشیمیایی ، نمونه آندایز شدهZn و خشک شده در دمای اتاق (25 °C) و الکترودهایZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دماهای ۵۰-۱۰۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد رفتار الکتروشیمیایی مناسبی به عنوان آند در تست های لیتیوم باطری نشان ندادند. ظرفیت شارژ و دشارژ مربوط به الکترود بهینه شده‌ی ZnO nanowires/Zn در دمای 300°C در چگالی جریانی 0.06Aبه ترتیب$mAh.cm^{-2}$ ۱.۹و۱.۸ می‌باشد. همچنین در شکل ۳ پله پتانسیل های واضحی در مرحله دشارژ در پتانسیل(V ۰.۷۳- ۰.۶۱) مشاهده می‌شود که مربوط به فرآیند کاهش ZnO به Zn فلزی طبق واکنش ($ZnO + 2\,Li \rightarrow Zn + Li_2O$) می‌باشد. در پله پتانسیل بعدی (+Li/Li .Vs V ۰.۵۹-۰.۴۸)فرآیند دشارژ مربوط به تشکیل آلیاژ Li-Zn طبق معادله ($xLi + Zn \rightarrow Li_xZn$) و همچنین تشکیل لایه‌ی SEI در سطح بین الکترود و الکترولیت می‌باشد.

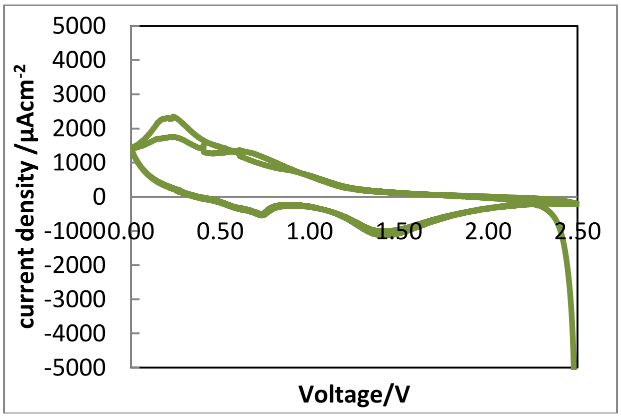


شکل 2 – نموداردهای ولتاژ–ظرفیت الکترودهای ZnO nanowires/Zn که در دماهای مختلف کلسینه شده



شکل۳–نمودار ولتاژ–ظرفیت اکترود ZnO nanowires/Zn (سیکل اول و دوم)

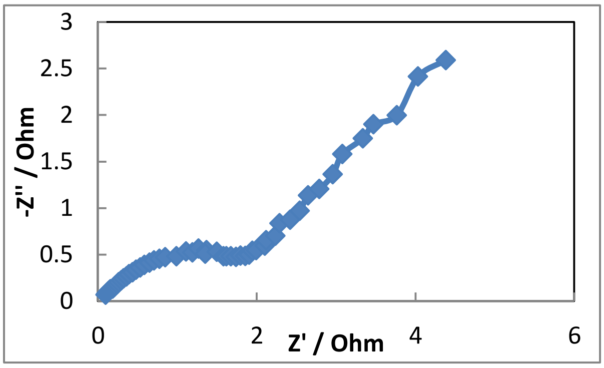
شکل ۴ نمودار ولتامتری چرخه ای مربوط به الکترد ZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سیلسیوس را در دومین و سومین اسکن با سرعت اسکن $0.0002\ mV.s^{-1}$ را نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شود دانسیته جریان پیک رفت و برگشت در حد مطلوب و پتانسیل مربوط به پیکها در تطابق با نمودار شارژ/دشارژ است. همچنین تغییر در شدت پیک در سیکل دوم و سوم مشاهده نمی شود که حاکی از پایداری نمونه در شارژ/دشارژ متوالی دارد. در سیکل اول مربوط به فرآیند دشارژ اولیه، پیک های مربوط به تشکیل لایه ی SEI و واکنش بین ZnO و Li مشاهده می‌شود.



شکل ۴ –نمودار ولتامتری چرخه ای مربوط به الکترد ZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سیلسیوس را دومین و سومین اسکن

شکل۵ نمودار امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به الکترد ZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سیلسیوس را در پتانسیل ۰.۵ ولت در رنج فرکانسی 100kHZ-10mHZ را نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شود مقاومت اهمی(طول از مبدا در فرکانسهاس زیاد) و مقاومت انتقال بار(قطر نیم دایره) نمونه ساخته شده کم بوده که نشان دهنده رفتار الکتروشیمیایی مطلوب الکترد ZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سیلسیوس به عنوان آند در باطری یون لیتیمی می باشد. همچنین خط راست با زاویه ۴۵ درجه در فرکانسهای پایین نشان دهنده این است که سیستم تحت کنترل انتشار نیز هست.

.



شکل۵- نمودار امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به الکترد ZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سیلسیوس را در پتانسیل ۰.۵ ولت

نتیجه‌گیری

الکترودهای ZnO nanowires/Zn از طریق آندایزینگ الکتروشیمیایی ورقه فلز Zn سنتز و رفتار آن به عنوان الکترد آندی در باطری یون لیتیمی مورد مطالعه قرار گرفت. الکترودZnO nanowires/Zn کلسینه شده در دمای ۳۰۰ درجه سیلیسوس بهترین ظرفیت و همچنین پایداری را در سیکلهای متوالی نشان داد. با توجه به سنتز آسان و رفتار الکتروشیمیایی مناسب الکترودZnO nanowires/Zn به عنوان آند در باطری یون لیتیمی، این الکترد می تواند جایگزین مناسب برای الکتردهای گرافیتی در باطری یون لیتیمی باشد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه جهت حمایت مالی تقدیر و تشکر می کنند.

منابع

[1]Hannan, M. A., Lipu, M. H., Hussain, A., & Mohamed, A. (2017). A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78, 834-854

[۲] Bi, Z., Paranthaman, M. P., Menchhofer, P. A., Dehoff, R. R., Bridges, C. A., Chi, M., ... & Dai, S. (2013). Self-organized amorphous TiO2 nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries.Journal of Power Sources, 222, 461-466.

[3] Kundu, S., Sain, S., Yoshio, M., Kar, T., Gunawardhana, N., & Pradhan, S. K. (2015). Structural interpretation of chemically synthesized ZnO nanorod and its application in lithium ion battery. Applied Surface Science, 329, 206-211

[4] Zou, Y., Qi, Z., Jiang, W., Duan, J., & Ma, Z. (2017). MWCNTs enhanced ZnO nanoparticles as anode for lithium ion batteries. Materials Letters, 199, 57-60.

[5] Zhang, Y., Wei, Y., Li, H., Zhao, Y., Yin, F., & Wang, X. (2016). Simple fabrication of free-standing ZnO/graphene/carbon nanotube composite anode for lithium-ion batteries. Materials Letters, 184, 235-238

[6] Zaraska, L., Mika, K., Hnida, K. E., Gajewska, M., Łojewski, T., Jaskuła, M., & Sulka, G. D. (2017). High aspect-ratio semiconducting ZnO nanowires formed by anodic oxidation of Zn foil and

thermal treatment. Materials Science and Engineering: B, 226, 94-98

[7] Lu, Y., Yu, L., & Lou, X. W. D. (2018). Nanostructured conversion-type anode materials for advanced lithium-ion batteries. Chem

Fabrication of ZnO nanowires fabricated via anodizing of Zn plates for application as anode of lithium ion battery

Roya Khalilzadeh Soltanahmadi, Masoud Faraji[b]*
[a] *Urmia university, Faculty of chemistry, physical chemistry*

Abstract:

ZnO wires/Zn electrode was synthesized at room temperature via electrochemical anodizing of Zn plates as a suitable candidate for application in anode material of lithium ion battery. The surface morphology of the fabricated electrode was characterized using scanning electron microscopy (SEM), while their electrochemical activity was investigated using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge procedures and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The SEM results showed that the ZnO wires are grown up with a preferred orientation. The electrochemical investigation showed that the synthesized ZnO wires/Zn annealed at 300 ºC exhibit better electrochemical activity towards anode of lithium ion battery compared to other annealed temperatures.

Keywords:
Lithium Ion Battery, ZnO wires, Anodizing

*Corresponding author: ma.faraji@urmia.ac.ir

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

سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف پلیمری جدید روی (II) بر پایه بی‌پیریدینیوم و بررسی پایداری حرارتی آن

زهره سادات قوامی[۱]، غلامحسین گریوانی[۱*]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان

چکیده

این تحقیق سنتز و شناسایی کمپلکس پلیمری باز شیف جدید روی (II) (ZnL) با استفاده از لیگاند جدید باز شیف (L) ، بیس (آنیلین آمینو متیلن سالسیلات) بی‌پیریدین کلراید، را در بر میگیرد. لیگاند و کمپلکس پلیمری سنتز شده توسط روش‌های طیف بینی IR، $^{1}HNMR$ و آنالیز عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. پایداری حرارتی لیگاند مونومری و کمپلکس پلیمری فلزی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند.TGA نشان داد که کمپلکس پلیمری فلزی از پایداری حرارتی بیشتری در مقایسه با لیگاند برخوردار است. رفتار مورفولوژیکی کمپلکس فلزی سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز عنصری تطابق خوبی را با مقادیر تئوری نشان می‌دهد.

واژه های کلیدی: *پلیمر شیف باز فلزی، سنتز، پایداری حرارتی، میکروسکوپ الکترونی*

مقدمه

پلیمرهای شیف باز شامل باندهای کانژوگه و گروه‌های آزومتین و هیدروکسیل فعال به صورت گسترده مطالعه شدند [۱] که از تراکم پلی دی آمین‌ها یا هیدرازین با ترکیبات دی کربونیل مختلف حاصل می‌شوند. خواص پایداری پلیمرهای شیف باز به علت اتصال آزومتین C=N در اسکلت پلیمر می‌باشد[۲]. خواص مفید اضافی می‌تواند با اضافه کردن گروه‌های عاملی دیگر در پلیمر ایجاد شود. پلیمرهای شیف باز در زمینه‌های مختلف تکنولوژی به عنوان مواد پارامغناطیس، نیمه هادی و مقاوم به انرژی‌های بالا [۳] مورد استفاده قرار گرفتند همچنین برای تهیه کامپوزیت‌ها، مواد گرافیتی مقاوم به دمای بالا و ترکیبات مورد استفاده در سلول‌های الکتروشیمیایی، سنسورها استفاده می‌شوند. همچنین این ترکیبات فعالیت آنتی میکروبی علیه باکتری، قارچ و مخمر نشان می‌دهند [۴]. تحقیقات انجام شده بر روی این مواد نشان داد قرار دادن فلز واسطه در زنجیره پلیمری فعالیت ضد میکروبی و پایداری گرمایی پلیمرهای باز شیف را افزایش می‌دهد[۵]. یکی از ویژگی‌های برجسته پلیمر‌های شیف باز حلالیت محدود آن‌ها در اکثر حلال‌های آلی به

*grivani@du.ac.ir

دلیل ساختار زنجیری سخت آن‌ها است.که از این خاصیت آن‌ها جهت تهیه مواد پوشش دهنده مقاوم به حلال برای کاربردهای بیومدیکال استفاده می‌شود [۶] . در کار حاضر ، کمپلکس پلیمری باز شیف Zn^{2+} (ML) از لیگاند L سنتز و به روش های مختلف طیف سنجی مورد شناسایی قرار گرفت. پایداری حرارتی ترکیبات سنتز شده و مورفولوژی ترکیبات نیز مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد اولیه و حلال‌های مورد استفاده در این پروژه ،از شرکت مرک و سیگما آلدریچ تهیه شده‌اند.

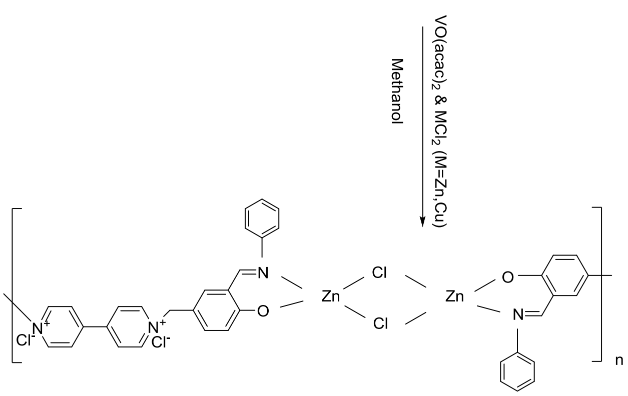
طیف‌های مادون قرمز با دستگاه FT-IR پرکین المرمدل RXI در ناحیه $۴۰۰cm^{-1}$ تا ۴۰۰۰ ثبت شدند. قرص هر نمونه توسط مقدار کافی از نمونه به همراه پتاسیم برمید KBr با فشار ۱۰ تن توسط دستگاه پرس تهیه شد. طیف ^1H NMR لیگاند توسط دستگاه طیف بینی NMR مدل Bruker DRX-500 و در حلال $DMSO-d_6$ ثبت شد. آنالیز عنصری توسط دستگاه Heraeus CHN–O-Rapid انجام گرفت. آنالیز گرما وزنی حرارتی روی نمونه‌ها با دستگاه TGA مدل TA analyzer 2000 در جو نیتروژن با سرعت گرمایش 10 Ĉ/min انجام شد.

سنتز ترکیبات مورد نظر

برای سنتز لیگاند (L) در یک بالن حاوی ۴۰ میلی‌لیتر متانول، ۱۰میلی مول [N,N- بی پریدینیوم بیس(متیل سالسیل آلدهید) کلراید] و مقدار ۲۰ میلی مول آنیلین اضافه شد و محتویات بالن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت شش ساعت تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت بعد از این مدت محلول فوق زیر هود قرار داده شد تا کاملاً تغلیظ شد . رسوب حاصل جمع‌آوری شد، چندین بار با دی اتیل اتر شسته و سپس جمع آوری شد. نقطه ذوب این رسوب حدود ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و بازده آن ٪۷۶ (۰/۴۹ گرم) به دست آمد.

برای سنتز کمپلکس ZnL ، محلولی از مقدار ۱ میلی‌مول (۰/۷۱۹ گرم) از لیگاند (L) را در ۱۰میلی لیتر متانول داغ حل کردیم و همچنین ۱ میلی‌مول (۰/۲۱۹ گرم) روی کلرید (II) را در حداقل متانول داغ حل کردیم و دو محلول به تدریج به یکدیگر اضافه شدند و در دمای اتاق هم زده شد بعد از این مدت محتوی بالن را به بشری منتقل کرده و پس از تبخیر حلال، رسوبات زرد کم رنگ به دست آمده را صاف کرده، با دی اتیل اتر شستشو دادیم و تحت خلا خشک گردید. کمپلکس مذکور با فرمول ملکولی $(C_{38}H_{30}Cl_4N_4O_2Zn_2\ .2H_2O)$ ، وزن ملکولی ۸۸۲/۵ g/mol، بازده آن ٪۶۸ (۰/۶۰ گرم) و نقطه ذوب بیشتر از ۳۰۰درجه سانتی‌گراد به دست آمد.

L



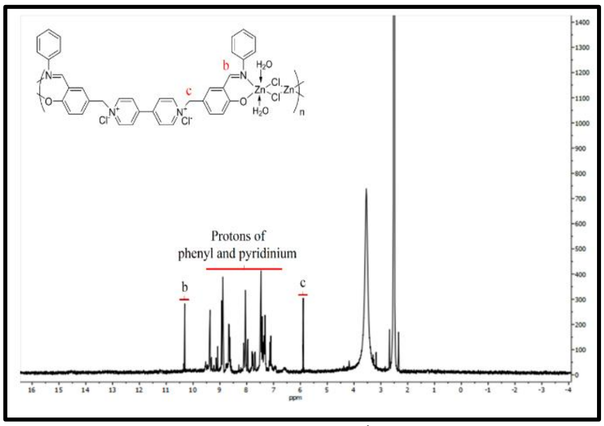
ZnL

شکل ۱-ساختار پیشنهادی کمپلکس باز شیف پلیمری ZnL

نتایج و بحث

طیف FT-IR اطلاعات با ارزشی رادر مورد ماهیت گروه-های عاملی متصل به فلز مرکزی نشان می‌دهد. پهن شدن پیک‌ها در کمپلکس‌های فلزی نسبت به لیگاند شیف باز، به علت خاصیت پلیمری کمپلکس‌های فلزی است. برای مطالعه نحوه اتصال لیگاند به فلز، داده‌های IR لیگاند مونومری با کمپلکس پلیمری باز شیف مورد مقایسه قرار گرفتند. بررسی طیف FT-IR کمپلکس های پلیمر باز شیف و مقایسه‌ی آن با طیف لیگاند باز شیف مونومری (L) نشان می‌دهد، پیکی که در ناحیه cm^{-1} ۱۶۳۴ مربوط به فرکانس کششی گروه (C=N) لیگاند است، در کمپلکس های پلیمری باز شیف در عدد موجی پایین‌تر، در ناحیه‌ی cm^{-1} ۱۶۱۴–۱۶۱۰ ظاهر می‌شود. که نشان دهنده اتصال N گروه آزو متین با یون‌های فلزی است [۷]. این حقیقت با ظهور تعدادی پیک جدید در محدودهcm^{-1} ۴۹۰–۴۶۰که مربوط به فرکانس کششی گروه M-N و پیک‌های در محدوده cm^{-1} ۵۷۰–۵۳۴ مربوط به فرکانس کششی گروه M-O است مورد تایید بیشتر قرار می گیرد[۸].

در شکل ۲ طیف ^{1}HNMR این کمپلکس در حلال DMSO-d_6 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود رزونانس گروه آزومتین (b) در ناحیه ppm ۱۰/۴۴ ظاهر شده است. رزونانس پرتون‌های متیلن (c) بخش Ar-CH_2-N در ۵/۹ ppm دیده می‌شوند و پرتون‌های چندتایی آروماتیک در ناحیه ppm ۷–۹/۵ مربوط به حلقه‌های پیریدینی و فنیلی است همانطور که مشاهده شد، پیک‌های مربوط به پروتون‌های فنولی که در لیگاند شیف باز مشاهده می‌شود، ناپدید می‌شوند و هیدروژن‌های گروه‌های آزو متین بعد از کمپلکس شدن مقداری جابجایی نشان می‌دهند که نشان از درگیر بودن اکسیژن فنولی و نیتروژن گروه آزومتین در تشکیل کمپلکس فلزی پلیمری است[۸].

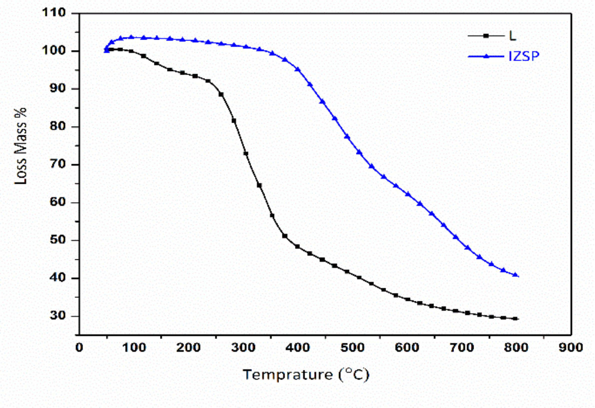


شکل ۲ - طیف ^{1}HNM مربوط به کمپلکس پلیمری باز شیف روی ZnL

خواص حرارتی لیگاند شیف باز پلیمری و کمپلکس وانادیوم مشتق شده از آن توسط آنالیز توزین حرارتی (TGA) در جو نیتروژن،تا دمای°C ۸۰۰ و با سرعت گرمایش Ĉ/min ۱۰ انجام شد شکل۳ ،جدول ۱ .طیف آنالیز حرارتی لیگاند بازشیف (L) تا دمای °C۸۰۰، طی سه مرحله وکمپلکس پلیمری طی چهار مرحله تجزیه می‌شود. .مطابق با جدول وشکل ۳، دمای شروع تجزیه حرارتی برای کمپلکس پلیمری دمای °C۴۳۰ است در حالیکه برای لیگاند شروع تجزیه حرارتی از دمای °C۳۲۰ است. کمپلکس ZnL در دمای °C ۸۰۰ ، ۴۱/۹ درصد وزنی خود را حفظ کرده‌است در حالیکه لیگاند ۲۹/۵۶ درصد وزنی خود را حفظ کرده است که نشان دهنده پایداری گرمایی فوق العاده زیاد این ترکیب سنتز شده در دماهای بالاست وبرای تجزیه کامل نیاز به دمای خیلی بالاتر دارد.

ترکیبات	وزن باقیمانده (٪) در دمای تعیین شده						وزن باقیمانده در دمای ۸۰۰°C
	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	
L	۹۹/۶۹	۹۳/۸	۷۴/۶	۸۴/۲	۴۱/۰۰	۳۴/۴	۳۱/۰۴	۲۹/۵۶
ZnL	۱۰۰/۰۰	۹۸/۵	۹۶/۲	۹۵/۰	۷۸/۵	۶۶/۲	۵۹/۴	۴۱/۹

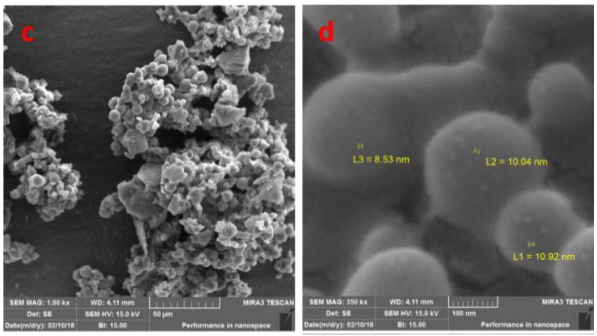
جدول ۱ -نتایج حا صل از آنالیز حرارتی



شکل۳ .دیاگرام آنالیز حرارتی مربوط به لیگاند باز شیف (L) وکمپلکس پلیمری روی (ZnL)

برای بررسی بیشتر مورفولوژی سطح و سایز ذرات کمپلکس فلزی، تصاویر FE-SEM در بزرگنمایی‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند تصاویر مربوط به کمپلکس پلیمری ZnL شکل (c,d) ۴، نانو مولکول‌های کروی حجیم را نشان می- دهد نانو ذره‌های یکنواخت کروی دیده میشود که از تجمع ذرات با اندازه‌های مختلف تشکیل شده‌اند ساختار -nano flakes را ایجاد می‌کنند و در تصاویری با بزرگنمایی بالاتر، سایز ذرات (۸/۵۳–۱۰/۹۲ nm) مشاهده می‌شود.

نتایج آنالیز عنصری برای لیگاند مقادیر عناصر C, H, Nرا به ترتیب ۶۲/۴۳، ۵/۵۰، ۸/۴۲ نشان داد که مقادیر محاسبه شده عبارت‌اند از: ۶۳/۳۶، ۵/۵۰، ۷/۷۰. همچنین نتایج آنالیز عنصری برای کمپلکس پلیمری نتایج آنالیز عنصری مقادیر



شکل ٤- تصور میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) کمپلکس پلیمری

عناصر N, H, C را به ترتیب ۵۱/۸۹، ۳/۷۴، ۷/۲۵ نشان داد و مقادیر محاسبه شده عبارت‌اند از : ۵۱/۹۸، ۳/۸۶، ۶/۳. همانطور که مشاهده شد داده‌های تجربی و نظری در تطابق خوبی هستند.

نتیجه‌گیری

لیگاند شیف باز و کمپلکس پلیمری فلزی روی با بازده خوبی سنتز شدند. برای شناسایی ترکیبات سنتز شده از آنالیزهای IR، ^{1}HNMR و آنالیز عنصری استفاده شد. بررسی آنالیز حرارتی نشان دادهر دو ترکیب سنتز شده پایداری حرارتی بالایی دارند و اتصال فلزبه لیگاند سبب افزایش پایداری حرارتی آن می شود. تصاویر FE-SEM، نانو ذرات کروی را در پلیمر فلزی سنتز شده نشان داد.

منابع

[1] Nishat, N., Rasool, R., Parveen, S., & Khan, S. A. New antimicrobial agents: the synthesis of Schiff

enantioselective oxidation of methyl aryl sulfides." *Catal. Commun*. **2011**, 12, 1488.

[7] Lazar, A., Silpa, S., Vinod, C. P., Singh, A. P. "A heterogeneous route for transfer hydrogenation reactions of ketones using Ru(II)Cymene complex over modified benzene-organosilica (PMOB*). Mol. Catal*. **2017**, 440. 66.

[8] Handgraaf, J. W., Reek, J. N. H., Meijer, E. J. (2003). "Iridium(I) versus Ruthenium (II). A Computational Study of the Transition Metal Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones." *Organometallics*. **2003**, 22, 3150.

base polymers containing transition metals and their characterization and applications. *J. Appl. Polym. Sci,* **2011**, 122, 2756-2764.

[2] Destri, S., Pasini, M., Pelizzi, C., Porzio, W., Predieri, G., & Vignali, C. Synthesis and characterization of conjugated polyazines and polyazomethines containing the thienylene moiety and flexible hydrocarbon side chains. *Macromolecules* .**1991**, 32, 353-360.

[3] Suh, S. C., & Shim, S. C. Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*. **2000**, 114, 91-95.

[4] Özbülbül, A., Mart, H., Tunçel, M., & Serin, S. A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation. *DES MONOMERS POLYM .* 2006, 9, 169-179.

[5] Gichumbi, J. M., Friedrich, H. B., Omondi, B. (2016). "Application of arene ruthenium (II) complexes with pyridine-2-carboxaldimine ligands in the transfer hydrogenation of ketones. *J. Mol. Catal. A: Chem* .**2016**, 416,29.

[6] Tan, R., Li, C., Peng, Z., Yin, D., Yin, D. "Preparation of chiral oxovanadium (IV) Schiff base complex functionalized by ionic liquid for

Synthesis and characterization of a new polymeric Schiff base complex of zinc (II) with bipyridinium backbone and Investigation of its thermal stability

Zohreh S. Ghavami[a], G. Grivani [b]*

[a] *School of Chemistry, Damghan University, Damghan 36715-364, Iran*

[b 1] *School of Chemistry, Damghan University, Damghan 36715-364, Iran*

Abstract*:*

This study covers synthesis and characterization of new Schiff base polymeric complex of zinc(II) (ZnL), with new Schiff base ligand (L), bis (aniline, amino methylene salicylates), chloride (L) .The synthesized ligand and polymer complex were characterized by IR, ^{1}HNMR, and elemental analysis. The thermal stability of the ligand and the polymeric complex has been studied and compared. TGA shows that coordination polymer is more thermally stable than is the ligand under similar cinditions.The morphological behaviour of the synthesized polymeric complex by scanning electron microscopy (FE-SEM) and transient electron microscopy (TEM) was investigated. The results of elemental analysis show a good agreement with theoretical values.

Keywords: Metal-based Schiff base polymer, synthesis, thermal stability, electron microscope

* grivani@du.ac.ir