دومین همایش ملی توسعه در علوم و صنایع شیمیایی

اهمیت و نقش سیستم یکپارچه مدیریت (IMS) بر عملکرد واحد ایمنی و بهداشت (HSE) سازمان ها

محمد ولایت‌زاده*[1]، مهدی ولایت‌زاده[2]

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه ایمنی صنعتی، موسسه آموزش عالی کاسپین، قزوین، ایران.

۲. دانش آموخته کارشناسی، گروه ایمنی صنعتی و محیط کار، موسسه آموزش عالی کارون، اهواز، ایران.

* نویسنده مقاله و مسئول مکاتبات: mv.5908@gmail.com

چکیده

سازمان بین المللی استاندارد از زمان تأسیس خود در سال ۱۹۴۲، استانداردهای بین المللی متعددی را با همکاری متخصصان و کارشناسان برجسته جهان و همچنین کارشناسان مؤسسه‌های استاندارد کشورهای عضو این سازمان، تدوین و منتشر نموده است. هر کدام از استانداردهای انتشار یافته مانند استانداردهای سیستم کیفیت، ایمنی و بهداشت حرفه‌ای و مدیریت محیط‌زیست حیطه خاصی از عملیات و فعالیت ها را پوشش داده و بر روی آن متمرکز می‌شود. با وجود تشابه فراوان بین این سیستم ها، ادغام نیازمندی های این سه سیستم بدون پیچیدگی به نظر می رسد. در دنیای امروز که علم مدیریت به سرعت در حال پیشرفت است، بدون استفاده از سیستم‌های اطلاعاتی نوین و تکنولوژی نمی‌توان سیستم مدیریت موفق و مناسبی داشت. از طرف دیگر تنوع و پراکندگی سیستم‌های اطلاعاتی موجب پیچیدگی و عدم پایداری در تصمیم‌گیری مدیران سازمان‌ها گردیده است. سیستم‌های اطلاعات مدیریت موردنیاز برای مدیریت یک سازمان را فراهم می‌آورد و سیستم پشتیبان تصمیم‌گیری داده‌ها، مدل‌ها و ابزار تجزیه تحلیل داده‌ها را جهت کمک به تصمیم‌گیری در شرایط غیر معمول در سازمان ارائه می نماید. سیستم های مدیریت کیفیت به عنوان وسیله ای برای به وجود آوردن محصولات در سازمان استقرار می یابد.

واژگان کلیدی: مدیریت یکپارچه، استاندارد، HSE-MS، سازمان‌دهی، مدیریت کیفیت

۱ مقدمه

سیستم های اطلاعات مدیریت، سیستم سازمان یافته و ابزار مناسبی هستند که اطلاعات صحیح و خلاصه شده را در موقع مناسب به تصمیم گیرندگان و مدیران سازمان ها ارائه داده و امکان مدیریت سریع تر و دقیق تر را برای مدیران فراهم می سازند. مدیریت و عملکرد مدیران سازمان ها دو واژه نزدیک به هم در مدیریت و انجام امور سازمان هستند. به همین لحاظ بررسی و شناخت این فرآیند تاثیرگذار امروزه دارای اهمیت بسیاری است (۱). در مدیریت نوین، مهمترین محور توسعه پایدار، نیروی انسانی می‌باشد. تاکنون بشر در جهت نیل به دنیای صنعتی، محورهای مختلفی را جهت دستیابی به توسعه پایدار مد نظر قرار داده است، اما آنچه که به اثبات رسیده این است که بدون توجه به نیروی انسانی هیچ فرآیندی به سمت نتیجه مطلوب حرکت نخواهد کرد و نتیجه چنین سیستمی اضمحلال و از هم پاشیدگی خواهد بود (۳،۲). بنابراین رویکرد مدیریت نوین، به سمت حفظ و صیانت از نیروی کار حرکت کرد و این مهم یکی از اصول اساسی در خط مشی مدیریت یک سازمان است. سازمان‌های امروزی که در یک دنیای رقابتی پویا بسر می برند لازم است در کنار توجه به جلب رضایت مشتریان خارجی خود، سلامتی و رفاه مشتریان داخلی خود (کارکنان) و همچنین حفاظت از محیط زیست را بطور جدی مد نظر قرار دهند. بدیهی است توجه به اصول یاد شده در مقررات ملی اغلب کشورها منجمله ایران و همچنین قوانین بین المللی مورد تاکید قرار گرفته است (۴،۵). کیفیت و کیفیت طلبی در کنار دستیابی به یک فرآیند کاری قابل قبول، یکی از مهمترین مسائل موردبحث در چند ساله اخیر سازمان ها بوده است. پیشرفت در زمینه های کار و کسب سهم بیشتر از بازار به همراه دستیابی به مفاهیمی نظیر رضایت مشتری، برآورده سازی الزامات قانونی و بین المللی از جمله اصلی ترین عوامل ترغیب کننده سازمان ها برای حرکت در جهت سیستماتیک کردن فعالیت هایشان می باشد (۶،۷).

۲ سیستم مدیریت یکپارچه

سیستم‌های مدیریت یکپارچه در واقع با هدف تلفیق و یکپارچه‌سازی سه سیستم، مدیریت کیفیت (ISO 9001)، مدیریت محیط‌زیست (ISO 14001) و مدیریت کیفیت ایمنی (OHSAS 18001) در جهت رسیدن به یک سیستم جامع مدیریتی مطرح شده است. سازمان هایی با تفکر بهبود مستمر و نگرش برتر و خلاق در مدیریت علمی و صحیح منابع به پیاده سازی این سیستم نیاز دارند (۸). الزامات طرح جهت پیاده سازی و کنترل سیستم

مدیریت یکپارچه مجموعه متقاضی گواهینامه (IMS) بر اساس ترکیب سه استاندارد ISO9001، ISO14001 و OHSAS18001 برای کلیه فعالیت های مرتبط در صنایع مختلف می‌باشد. طرح پیاده سازی و کنترل سیستم مدیریت یکپارچه مجموعه متقاضی گواهینامه IMS، کلیه واحدهای موثر بر کیفیت را شامل می شود. طرح پیاده سازی و کنترل سیستم مدیریت یکپارچه مجموعه متقاضی گواهینامه IMS بر اساس الزامات و خواسته های استاندارد بین المللی طراحی و ایجاد گردیده است. یکی از مهمترین ویژگی های سیستم مدیریت یکپارچه IMS مستند بودن آن است. این مستندات عبارتند از (۹): الف) خط مشی سیستم مدیریت یکپارچه و اهداف ب) نظام‌نامه سیستم مدیریت یکپارچه ج) روش‌های اجرایی د) سوابق.

۳ نحوه استقرار سیستم مدیریت یکپارچه

تعیین و تدوین خط مشی و اهداف ایمنی و بهداشت، زیست محیطی و کیفی و برنامه های سازمان، آموزش کاربردی پرسنل و تربیت ممیز، تحت کنترل درآوردن، یکپارچه‌سازی، بروز رسانی و بهینه سازی مستندات و سوابق سازمان، ارزیابی ادواری و دوره ای انطباق با اهداف و برنامه ها و الزامات زیست محیطی و ایمنی و بهداشت، تدوین و تعیین معیارهای عملیاتی و کنترل عملیات شامل مخاطرات، ریسک، حوادث، جنبه ها، پیامدها، شناسایی الزامات قانونی و مقرراتی فعالیت ها، محصولات یا خدمات مرتبط با خطرات، ریسک ها و جنبه ها، تعیین، شناسایی و کنترل ریسک، جنبه ها و پیامدها و خطرات ایمنی و بهداشت شغلی، ایجاد مکانیسمی برای تعیین و پاسخگویی به طرف های ذینفع و ارتباطات داخلی و بیرونی سازمان و تجزیه و تحلیل اطلاعات با استفاده از انواع نمودارها، گزارشات آماری مراحل استقرار سیستم مدیریت یکپارچه هستند (۱۰).

۴ مزایای سیستم مدیریت یکپارچه

۱. بهبود مستمر سیستم ها و فرآیندها ۲. پیشگیری از آلودگی های زیست محیطی ۳. بهبود شرایط ایمنی محیط کار ۴. کاهش تماس شغلی با عوامل زیان آور ۵. کاهش ضایعات ۶. ارتقاء رضایت مشتری ۷. ارتقاء آگاهی پرسنل با اجرای برنامه های مناسب و متناسب آموزشی ۸. انطباق با قوانین و مقررات حاکم بر فعالیت ها، محصولات و خدمات شرکت ۹. ارتقاء مداوم کیفیت محصولات (۱۰).

۵ فواید استقرار سیستم کیفیت

سیستم های مدیریت کیفیت به عنوان وسیله ای برای به وجود آوردن محصولات منطبق با آنچه از سوی سازمان به مشتری تعهد شده است با توجه به فواید زیر، در سازمان استقرار می یابد. بررسی مجدد فعالیت های سازمان بر اساس اهداف سازمان و رفع کاستی ها، شفافیت فرآیندها و شاخص‌ها در سازمان، جلوگیری از دوباره کاری‌ها به واسطه تعریف فعالیت‌های برنامه‌ریزی شده و سیستماتیک، کاهش هزینه ها، ایجاد اطمینان و اعتماد در درون سازمان (رده های مدیریتی و کارکنان)، ایجاد اطمینان و اعتماد در برون سازمان (مشتری) و بالطبع قابلیت عرض اندام در فضای مختلف تجاری و افزایش توان رقابت در عرصه بین الملل از فواید استقرار سیستم مدیریت کیفیت می باشند (۱۱).

۶ سیستم مدیریت ایمنی، بهداشت، محیط زیست (HSE)

مدیریت HSE با بالا بردن سطح آگاهی بهداشت، ایمنی و محیط زیست در همه سطوح سازمانی و مشارکت موثر در این زمینه، ظهور عوامل مخاطره آمیز و وقوع حوادث را حتی المقدور کاهش داده و چنین امر مهمی را علاوه بر ارتقاء سطح آگاهی با ایمن سازی محیط کار و ماشین آلات ممکن می سازد. جایگاه HSEدر قلب مدیریت جاری سازمان است و در آن عناصری نظیر ساختار سازمانی، طرح ریزی فعالیت ها، تعیین مسئولیت در روش های انجام کار با توجه به منابع قابل دسترسی به منظور حفظ خط مشی بهداشت، ایمنی و محیط زیست تلاش می کند. در سیستم مدیریت ایمنی، بهداشت و محیط زیست (HSE-MS) هیچ واحد یا فرآیند سازمانی که مرتبط با این سیستم نباشد، وجود ندارد. اجرای موفقیت آمیز سیستم مدیریت ایمنی، بهداشت و محیط زیست تعهد تمامی کارکنان سازمان را می طلبد (۱۲). عناصر اصلی سیستم مدیریت ایمنی، بهداشت، محیط زیست عبارتند از: ۱. رهبری و تعهد ۲. خط مشی و اهداف استراتژیک ۳. سازمان، منابع و مستند سازی ۴. ارزیابی و مدیریت ریسک ۵. طرح ریزی ۶. استقرار و پایش ۷. ممیزی و بررسی مجدد.

۶.۱ رهبری و تعهد

در این بخش اعتقاد نیروی انسانی در سطوح مختلف سازمان از صدر تا ذیل (بالا تا پایین) و فرهنگ جاری در شرکت برای رسیدن به موفقیت نظام مدیریت HSE مورد ملاحظه قرار می‌گیرد. شرکت باید نسبت به ایجاد و تداوم فرهنگی که حامی نظام مدیریت HSE بر اساس اعتقاد به علایق و خواسته‌های شرکت برای بهبود اجراء اصول HSE، ایجاد انگیزه برای بهبود اجراء اصول HSE توسط کارکنان، پذیرش مسئولیت فردی برای اجراء اصول HSE، اعتقاد به یک نظام مدیریت HSE کار آمد، اقدام نموده و کارکنان شرکت و پیمانکاران آن بایستی در ایجاد و حفظ یک چنین فرهنگ پویایی نقش داشته باشند (۱۲).

۶.۲ خط مشی و اهداف

دراین بخش دیدگاه‌ها، مقاصد و خواسته های مدیریت و اصول عملکرد و اشتیاق ایشان نسبت به بهداشت، ایمنی و محیط زیست و هدف از بهبود کارایی عملکرد HSE بیان می‌گردد. مدیریت ارشد شرکت بایستی خط مشی‌ها و اهداف استراتژیک را تعیین و مستند نموده و اطمینان حاصل کند که آن ها با اهداف و خط مشی تعیین شده از سوی شرکت مادر سازگار باشد، مرتبط با فعالیت‌ها، محصولات و خدمات قابل ارائه توسط شرکت بوده و همچنین تأثیرات آن ها بر HSE نیز مد نظر قرار گیرد (۱۲).

۶.۳ منابع و مستندسازی

در این بخش سازمان‌دهی نیروی انسانی، منابع و مستندسازی برای کارایی عملکرد HSE مورد بحث قرار می‌گیرد: ۱. مسئولیت ها و ساختار سازمانی ۲. نماینده (نمایندگان) مدیریت ۳. منابع ۴. شایستگی و صلاحیت (عمومی و آموزش) ۵. پیمانکاران ۶. ارتباطات ۷. مستندسازی و کنترل (۱۲).

۶.۴ ارزیابی و مدیریت ریسک

در این بخش چگونگی تعیین عوامل بالقوه آسیب رسان HSE و ارزیابی ریسک‌های مربوطه، برای تمام فعالیت‌ها، محصولات، خدمات توسعه آن ها و همچنین کاهش این ریسک‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. مراحل ارزیابی، شناسایی خطرات و مدیریت ریسک عبارتند از: ۱- تعیین عوامل بالقوه آسیب رسان ۲- ارزیابی اثرات عوامل آسیب رسان بر انسان، سرمایه و محیط زیست ۳- ثبت عوامل بالقوه آسیب رسان ۴- اهداف و معیار اجرا ۵- اقدامات کاهش ریسک (۱۲).

۶.۵ طرح ریزی

باید در برنامه‌های کلان کاری، برنامه ریزی‌های لازم برای دستیابی به اهداف و اقدامات مربوط به اجرای HSE مدنظر قرار گیرد. باید رویه هایی برقرار شود تا اطمینان حاصل گردد که تاسیسات و تجهیزاتی که طراحی، ساخته، خریداری یا به کار گرفته شده یا مورد بازرسی قرار گرفته اند از نقطه نظر HSE مناسب هستند. ابتدا باید فعالیت‌هایی که فقدان رویه مکتوب برای آن ها منجر به تخطی از خط مشی یا نقض الزامات قانونی یا معیارهای اجرایی می‌گردد، تعیین شوند، سپس رویه ها و استانداردهای مستند برای چنین فعالیت‌هایی تهیه شود، به نحوی که در آن چگونگی انجام کار تعیین شده باشد، صریح، ساده و قابل فهم باشد و مسئولیت‌های افراد تعیین شده باشد (۱۲).

۶.۶ پایش و بهبود مستمر

سازمان بایستی به طور متناوب نحوه استقرار و انطباق سیستم مدیریتی HSE خود را مورد ارزیابی قرار دهد تا از تناسب و کفایت اثربخشی فرآیندها در تمام فعالیت های خود مطمئن گردد. این ارزیابی شامل خود ارزیابی داخلی و ارزیابی خارجی می باشد. سازمان از اطلاعات این ارزیابی ها به منظور بهبود فرآیندها و عملکرد خود استفاده می کند (۱۲).

۶.۷ ممیزی و بررسی مجدد

در این بخش ارزیابی دوره‌ای کارایی عملکرد، اثر بخشی و تناسب نظام مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای ممیزی برقراری روش های اجرایی برای تعیین انطباق عناصر و فعالیت ها با برنامه طرح ریزی شده، فعالیت های تاثیرگذار بر خط مشی، اهداف و معیارهای اجرایی، پیروی از الزامات قانونی مرتبط و شناسایی نواحی بهبود که می تواند منجر به پیشرفت نظام مدیریت HSE شود (۱۲).

۷ رویکرد پیشگیرانه

بررسی مطالعات انجام شده نشان می دهد که ارتباط نزدیکی بین نگهداری و تعمیرات و بروز حوادث عمده و بزرگ وجود دارد. این موضوع سبب شده است که تمایل جدی برای استفاده از عامل ریسک به عنوان یک معیار برای برنامه ریزی اقدامات نگهداری و تعمیرات ایجاد شود. یافته های یک تحقیق نشان داد که پیاده سازی سیستم یکپارچه ایمنی و نگهداری و تعمیرات پیشگیرانه به بهبود شاخص های ایمنی و نگهداری و تعمیرات منجر شده است (۱۳). یکی از مهمترین دلایل این امر طراحی و ارائه روش های اجرایی مکتوب برای هر مرحله از سلسله مراتب توقف باشد، زیرا که توقف یک عملیات روتین نبوده و احتمال بروز مشکلات مرتبط با ایمنی فرآیند در این مواقع نسبت به زمان های عملیات عادی بیشتر است (۱۴). از دیگر دلایل دخیل این است که سیستم ایجاد شده به دلیل جلوگیری از فرسودگی اجزای ماشین آلات، می تواند از خرابی های برنامه ریزی نشده و در نتیجه از دسترس خارج شدن ماشین ها بکاهد. از طرف دیگر با توجه به اینکه در سیستم پیاده سازی شده زمان های خرابی قطعات پیش بینی می گردد، لذا این قطعات از قبل خریداری و در انبار نگهداری می شود که این کار منجر به کاهش زمان تدارکات و بهبود میانگین زمان تعمیر پس از استقرار سیستم نسبت به قبل از آن

می شود. همچنین این سیستم به واسطه پیش بینی خرابی دستگاه ها و صدور نگهداری و تعمیرات پیشگیرانه از خرابی اتفاقی تجهیزات و صدمات احتمالی جلوگیری می کند (۱۵). پیاده سازی سیستم های یکپارچه ایمنی و نگهداری و تعمیرات پیشگیرانه می تواند با پیش بینی انواع نقایص احتمالی و در نتیجه طراحی عملیات لازم جهت جلوگیری از وقوع آن ها به طراحی و اجرای برنامه های پیشگیرانه بیانجامد. نتیجه امر کاهش حوادث، پایین آمدن میزان زیان های ناشی از کاهش قابلیت دسترسی به ماشین آلات و در نتیجه صرفه جویی در هزینه های سازمان و ایجاد یک تصویر بهتر از آن برای جامعه باشد.

۸ رضایت شغلی و بلوغ سازمانی

در مطالعه ای تحلیل و مقایسه نتایج اندازه گیری آلاینده های شغلی قبل و پس از استقرار سیستم مدیریت HSE و همچنین نتایج نظرسنجی کارکنان از شرایط محیطی نشان داد که استقرار استاندارد سیستم مدیریت ایمنی، بهداشت حرفه ای و محیط زیست بر عوامل محیطی تاثیرات مثبت داشته است. همچنین استقرار این سیستم مدیریتی بر رضایت کارکنان از شرایط محیطی بالا بوده است (۱۶). تجزیه و تحلیل اطلاعات جمع آوری شده با استفاده از نرم افزارهای SPSS و AMOS بیانگر آن است که سیستم مدیریت یکپارچه و زیرسیستم های فرعی آن شامل سیستم مدیریت کیفیت، سیستم مدیریت زیست محیطی و سیستم مدیریت ایمنی و بهداشت حرفه ای بر بلوغ سازمانی تاثیر مثبت و معناداری دارد (۸). همچنین برقراری سیستم مدیریت یکپارچه می تواند سبب بهبود مستمر شود. این در حالی است که بهبود مستمر یکی از معیارهای سطح پنجم بلوغ سازمانی است (۱۷). سیستم مدیریت یکپارچه باعث ارتقای سطح بلوغ سازمانی و در نتیجه بهبود و افزایش عملکرد شرکت ملی پخش فرآورده های نفتی استان لرستان شده است (۱۸).

۹ استانداردهای ایزو

۹.۱ استانداردهای ایزو ۹۰۰۰

استانداردهای بین المللی سری ۹۰۰۰ از جمله استانداردهایی است که توسط این سازمان تدوین و منتشر شده است. استانداردهای مزبور با عنوان و یا با شماره مشخص شده اند که بیانگر «مدیریت کیفیت و تضمین کیفیت» بوده و شماره سری آن‌ها ۹۰۰۰ می باشد. استانداردهای سری ۹۰۰۰ برای اولین بار در سال ۱۹۸۷ توسط ایزو منتشر گردید و بعداً تکامل پیدا نمود و در سال ۱۹۹۴ بازنگری و رفع اشکال شد و به تدریج مورد اعتبار سازمان‌ها، شرکت‌ها و مردم جهان واقع شد و با روند پیشرفت تکنولوژی این استانداردها بهبود یافت. استانداردهای ایزو تنها به کیفیت محصول نمی اندیشد بلکه بیان می کند این محصول، توسط بخش های مختلف سازمان که می تواند یک کارخانه یا یک شرکت خدماتی باشد، بوجود می آید. در این استانداردها آموزش از اهمیت خاص برخوردار است. الگوهای تضمین کیفیت، استانداردهای سری ۹۰۰۱ ، ۹۰۰۲، ۹۰۰۳ بوده که در هر سازمانی بر حسب اینکه، فعالیتها، نوع محصول و چگونگی طراحی، تولید و ارائه خدماتش، با یکی از این الگوهای تضمین کیفیت انطباق داشته باشد، می تواند یکی از آنها را انتخاب کند و در جهت تأمین نیازهای خواسته شده در آنها فعالیت نموده و سرانجام به کسب گواهینامه ایزو مربوطه موفق شود (۸).

۹.۲ استانداردهای ایزو ۱۴۰۰۰

استانداردهای خانواده ایزو ۱۴۰۰۰ شامل استانداردهای بین المللی در رابطه با سیستم های زیست محیطی می باشد این استاندارد ها در سال ۱۹۹۶ میلادی توسط کمیته فنی ۲۰۷ سازمان ایزو به وجود آمدند. یک سیستم مدیریت زیست محیطی می تواند به عنوان بخشی از سیستم های جامع مدیریت به حساب آید. این سیستم شامل ساختار سازمانی، فعالیت های طرح ریزی، تعریف مسئولیت ها، تعیین روش ها و فرآیند ها و همچنین در اختیار گیری منابع لازم برای تهیه، اجرا، بازنگری و حفظ خط مشی زیست محیطی سازمان است. سیستم مدیریت محیط زیست بر مبنای استاندارد ایزو ۱۴۰۰۱ به عنوان یک الگوی اجرایی توسط مرجع صدور گواهینامه (Certification Body) مورد ارزیابی قرار می گیرد (۸).

۹.۳ استانداردهای OHSAS 18001

سری ارزیابی ایمنی بهداشت شغلی (Safety Assessment Series & Occupational Health) استانداردی قابل ممیزی و اخذ گواهینامه می باشد. استاندارد OHSAS 18001 در پاسخ به نیاز سازمان ها به یک استاندارد سیستم مدیریت ایمنی و بهداشت شغلی که به وسیله آن بتوانند سیستم مدیریت خود را در زمینه های بهداشتی و ایمنی ارزیابی نمایند، تدوین شده است. ساختار استاندارد OHSAS 18001 سازگار با استانداردهای ISO 9001:2000 و ISO 14001:1996 می باشد تا سازمان ها بتوانند به راحتی سیستم های مدیریت کیفیت، محیط زیست و بهداشت شغلی و ایمنی را با یکدیگر ادغام و سیستم مدیریتی یکپارچه ای را ایجاد نمایند. یک سیستم مدیریت ایمنی و بهداشت شغلی سازمان را در شناسایی، حذف و یا به حداقل رساندن ریسک های مرتبط با بهداشت و ایمنی کارکنان خویش و سایر طرف های ذینفع که در معرض ریسک های ایمنی و بهداشت قرار دارند یاری نماید (۸).

۱۰ نتیجه‌گیری

امروزه سیستم های مدیریت محیط زیست و مدیریت ایمنی و بهداشت و زیر مجموعه های وابسته به آن ها اهمیت خاص یافته است و بکارگیری اصول و الزامات این استانداردها در سازمان های تولیدی و خدماتی در سراسر جهان دائما در حال گسترش و شکوفایی می باشد. پس از معرفی استانداردهای اخیر و نتایج موفقیت آمیز بکارگیری این رویکردها، امروزه بسیاری از سازمان ها به نقش موثر پیاده سازی این نوع استانداردها در افزایش اثربخشی سازمان ها و نقش مفید آن ها در جهت اهداف سازمان پی برده اند. در صورتی که سازمان ها به پیاده سازی سیستم های یکپارچه مدیریت HSE بپردازند می توانند همزمان به اهداف کلی هر یک از سه زمینه فوق (ایمنی، بهداشت و محیط زیست) دست یابند: دستیابی به سطح قابل قبول ایمنی و کاهش مداوم حوادث ناشی از کار تا رسانیدن به پایین ترین حد ممکن، حفظ و ارتقاء سلامتی کارگران و سلامت محیط کار و کاهش مداوم بروز بیماری های شغلی تا پایین ترین حد ممکن و تحصیل استانداردهای لازم جهت کاهش و کنترل مداوم اثرات نامطلوب زیست محیطی.

۱۱ منابع

۱. محمدی نجف آبادی، ع.، ویسمرادی، ا.، اکبری پ. و رستمی، ر. ۱۳۹۲. بررسی تاثیر سیستم اطلاعات مدیریت بر بهبود عملکرد مدیران (مطالعه موردی: مدیران مراکز دولتی استان اصفهان)، دومین همایش ملی علوم مدیریت نوین، گرگان، موسسه آموزش عالی غیرانتفاعی حکیم جرجانی، ۱۳ صفحه.

2 Behm, M. 2005. Linking construction fatalities to the design for construction safety concept. Safety Science, 43 (8): 589–611.

3 Fang, D.P., Xie, X.Y. and Li, H. 2004. Factors analysis-based studies on construction workplace safety management in China. International Journal of Project Management, 22 (1): 43–49.

4 Larsson, T.J. and Field, B. 2002. The distribution of occupational injury risks in the Victorian construction industry. Safety Science, 40 (5): 439–456.

5 Mungen, U. and Gurcanli, G.E. 2005. Fatal traffic accidents in Turkish construction industry. Safety Science, 43 (5 & 6): 299–322.

۶ داداش زاده، ج. ۱۳۸۹. سیستم مدیریت یکپارچه کیفیت، بهداشت، ایمنی و محیط زیست (Quality, Health, Safety, and Environment Managmen system) ستون مستحکم سازمان های امروزی. مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ارتش جمهوری اسلامی ایران، چکیده مقالات اولین همایش سراسری دوسالانه طب پیشگیری و بهداشت دریایی بر روی شناورهای سطحی و زیر سطحی، ص ۱۵۴.

۷ ناصری، ا.، سپهری، م. و محمودی، ش. ۱۳۹۳. ارزیابی عملکرد استراتژیک ایمنی، بهداشت و محیط زیست (HSE) بر اساس مدل کارت امتیاز متوازن (BSC)، مطالعه موردی یک بنگاه فعال در حوزه انرژی کشور. دوماهنامه سلامت کار ایران، ۱۱ (۱): ۹۴-۷۹.

۸ غازی، ا.، منتظری، م. و ستوده، ا. ۱۳۹۳. تأثیر استقرار سیستم مدیریت یکپارچه بر بلوغ سازمانی؛ مورد مطالعه پالایشگاه چهارم گاز عسلویه. فصلنامه مدیریت سازمان های دولتی، ۲ (۱۱): ۷۵-۶۵.

۹ صادقی فر، ن. و نمازی، م. ۱۳۸۷. سیستم مدیریت یکپارچه IMS. انتشارات مرکز آموزش و تحقیقات صنعتی ایران. تهران.

۱۰ علوی، ف. ۱۳۷۹. ادغام سیستم های مدیریت. انتشارات مرکز آموزش و تحقیقات صنعتی ایران. تهران.

۱۱ فتاحی، م.، محمدی، ف. و صادقی، ق. ۱۳۹۴. نقش سیستم های اطلاعاتی مدیریت در بهبود تصمیم‌گیری مدیران سازمان. اولین کنفرانس بین المللی حسابداری و مدیریت در هزاره سوم. ۱۷ صفحه.

۱۲ منیعاوی فلاحیه، م. ۱۳۹۲. مدیریت HSE و نقش و اهمیت آن در صنعت نفت. نخستین همایش ملی HSE با رویکرد صنایع بالادستی نفت و گاز. دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ۶ صفحه.

۱۳ محمدفام، ا.، شفیع خانی، ع.، سلطانیان، ع. و محمدفام، ف. ۱۳۹۳. طراحی و استقرار سیستم یکپارچه ایمنی و نگهداری و تعمیرات پیشگیرانه به منظور بهبود شاخص های ایمنی. دوماهنامه سلامت کار ایران، ۱۱ (۱): ۱۰۱-۹۵.

14 Azadeh, A. and Mohammad Fam, I. 2006. A framework for development of integrated intelligent human engineering environment. Information Technology Journal, 5 (2): 290-299.

15 Aoudia, M., Belmokhtar, O. and Zwingelstein, G. 2008. Economic impact of maintenance management ineffectiveness of an oil and gas company. Journal of quality in Maintenance Engineering, 14(3): 237-261.

۱۶ زابلی، ر.، توفیقی، ش.، ولی پور، ف. و حسنی، م. ۱۳۹۳. بررسی تاثیر استقرار استانداردهای مدیریت ایمنی و بهداشت حرفه ای و مدیریت زیست محیطی بر عوامل محیطی و رضایت کارکنان در مجتمع صنعتی میلاد ـ یک مطالعه قبل و بعد. فصلنامه پرستار و پزشک در رزم، ۲۵: ۳۴-۳۰.

۱۷ شجاعی، اع.، صفدریان، س. و موسی خانی، م. ۱۳۹۰. طراحی فرآیند سیستماتیک به منظور پیاده سازی سیستم مدیریت یکپارچه IMS تحقیق تجربی در سازمان های ایران. مجموعه مقالات نخستین کنفرانس ملی رویکرد سیستمی در ایران.

۱۸ ممیوند، غ. ۱۳۸۹. تأثیر سیستم های مدیریت یکپارچه IMS بر عملکرد شرکت ملی پخش فرآورده های نفتی استان لرستان. شرکت ملی پخش فرآورد های نفتی ایران. اراک.

دومین همایش ملی توسعه در
علوم و صنایع شیمیایی

ارگونومی و روانشناسی رنگ‌ها در بخش‌های مختلف پروژه‌های صنعتی و کارخانه‌ها

محمد ولایت‌زاده*[1]، مهدی ولایت‌زاده[2]

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه ایمنی صنعتی، موسسه آموزش عالی کاسپین، قزوین، ایران.

۲. دانش آموخته کارشناسی، گروه ایمنی صنعتی و محیط کار، موسسه آموزش عالی کارون، اهواز، ایران.

* نویسنده مقاله و مسئول مکاتبات: mv.5908@gmail.com

چکیده

رنگ ها از طریق اعصاب چشم بر سیستم اعصاب مرکزی انسان و سپس بر اندام های مختلف بدن به طور فیزیولوژیکی تأثیر می گذارند و در نتیجه انسان عکس العمل های متفاوتی از خود در محیط‌های مختلف با دیدن و برخورد با رنگ ها نشان می‌دهد. بی تردید در محیطهای کاری رنگ دارای تأثیر روانی زیادی در افراد می‌باشد و مسلماً محیطی که در آن از رنگهای نشاط آور و آرامش بخش استفاده شده است در نحوه انجام کار کارکنان مؤثر می‌باشد. آزمایش های به عمل آمده ثابت کرده است که استفاده رنگهای مناسب در محیط کار باعث کاهش خستگی و غیبت های مکرر کارگران می‌شود ضمن اینکه افزایش دلبستگی و دلگرمی آنان به کار و کاهش خستگی چشمی و خستگی عمومی بدن می‌شود. بنابراین یکی از اقدامات تکمیلی که به سهولت می‌تواند مفاهیم مهم و اساسی در اختیار کارگران قرار دهد، استفاده از رنگ ها می‌باشد که با این کار نیازی به نوشتن توضیحات اضافی وجود نخواهد داشت ضمن اینکه کارگران بی سواد نیز می‌توانند از مفهوم و پیام مورد نظر آگاهی حاصل کنند. بیشترین حساسیت چشم انسان به رنگ های سبز و زرد در روز و آبی در شب است. در ایمنی به این سه رنگ، رنگ قرمز نیز اضافه می‌شود و در صورت امکان به صورت توأماً استفاده می‌شوند تا هم در روز و هم در شب کارایی لازم را داشته باشند.

واژگان کلیدی: ارگونومی، رنگ، روانشناسی رنگ، محیط کار

۱ مقدمه

امروزه در زندگی شلوغ و پرتکاپوی ما نیاز به آرامش به شدت احساس می شود. همه ما در این روزها در جستجوی صلح و آرامشی هستیم که دانش ارگونومی همواره به دنبال ارایه راهکار هایی در جهت تعامل بهتر و کاراتر انسان با محیط کار و زندگی اش بوده است. عامل رنگ در محیط کار نیز از دیگر موضوعات دخیل در علم ارگونومی می باشد که رابطه انسان با محیط کار را بررسی می کند و هدف اصلی این مقاله به دست آوردن بهترین ارتباط میان انسان و محیط کار و زندگی اش از طریق رنگ و روانشناسی آن می باشد. پس می توان باور داشت که رنگ به معنای زندگی است و رنگ را می‌توان بر اساس مواردی چون اصلی و فرعی، تضاد و مکمل بودن و نبودن و .....تقسیم نمود. دید روان‌شناسان رنگهای اصلی زرد، آبی، قرمز و سبز به اضافه، دو رنگ خنثی، یعنی سیاه و سفید باشند در حالی که رنگ‌های اصلی از دید یک نقاش آبی و زرد و قرمز است و از نظر یک فیزیکدان قرمز و آبی و سبز است. رنگ خاکستری رنگی است خنثی که هیچ گرایشی را برنمی انگیزد، نه روشن است و نه تیره. این رنگ عاری از هر نوع تحریک و واکنش است. به همین دلیل در صنایع کاربرد فراوان دارد. هر رنگ بخش متفاوتی از مغز را تحریک می کند بی شک اهمیت دادن به رنگ هنگام طراحی یک فضای خلاق با روحیه بخشی فضا بسیار با ارزش است [۱].

مطالعه درباره ی رنگ ملاحظاتی را در زمینه های فیزیک، فیزیولوژی و روانشناسی پیش می آورد. شناخت و درک کردن بهتر رنگ ها می تواند در زندگی روزمره و یاشغلی شما تأثیرات فراوانی داشته باشد. هررنگ محصول بازتاب محدوده ای از طیف نور سفید به چشم ماست. به طور مثال همه رنگ های طیف نورسفید پس از تابیدن به گل سرخ جذب می شوند به جز رنگ قرمز که به سوی چشم ما منعکس می شود. رنگ ها بخشی از زندگی ما هستند. تأثیر رنگ بر زندگی بیش از حد تصور انسان است، تنها گوشه ای از اثر آن را در روحیات، کار، خستگی، حوادث، هنر و ادراک انسان مشاهده می کنیم. باتوجه به

اثرات بسیار رنگ در سیستم های مختلف و نقش آن در طراحی و توسعه سیستم های انسانی، ارگونومی و مطالعه ی ویژگی های رنگ ها، اثرات آن بر انسان و روانشناسی او و فرآیند دریافت و تحلیل رنگ ها، برای مهندسان صنایع و طراحان سیستم های صنعتی ـ خدماتی لازم است. پژوهش دانشمندان نشان می دهد، رنگ ها همان گونه که بر روح و روان آدمی تأثیرات گوناگونی می گذارند، جسم او را نیز تحت تأثیر قرار می دهند. معمولاً دکمه های حساس و اعلان خطر و یا اهرم های توقف اضطراری، به رنگ قرمز می باشند. برعکس رنگ سبز نشانه عبور و امنیت است. در طراحی بسیاری از وسایل به کاربردن رنگ های مختلف در قسمت های گوناگون برای گویاتر ساختن وظایف، امری اجتناب ناپذیر است. به کاربردن رنگ های سرد برای اجزای اتاق خواب مکانی به دور از تنش و آرامش بخش را برای خوابی شیرین برای شما فراهم می کند. دیوارهای اتاق خواب را برای ایجاد آرامش به رنگ های سرد و ملایم مانند آبی رنگ آمیزی کنید. رنگ سفید و یا کرمی برای قسمت پذیرایی و نشیمن می تواند موجب راحتی اعصاب گردد. در نمای بیرونی ساختمان ها اگر از دو رنگ متضاد (روشن و تیره) استفاده شود موجب زیبا تر شدن نما می شود. درساختمان های تجاری و اداری استفاده از رنگ سفید، قرمز تیره و نارنجی توصیه می شود. اتومبیل مشکی نشانه تمایل به گمنامی است. برخی رنگ های به خصوص، به ویژه آبی و قرمز حاکی از خودنما بودن راننده است. انتخاب رنگ نقره ای یا طلایی می تواند بیانگر ثروت و دارایی باشد. رنگ سفید نشانه ی صلح و آرامش و شادی است و رنگ سبز نشانه ی آرامش و احتیاط شما می باشد [۲].

۲ ارگونومی رنگ

رنگ آمیزی در و دیوار و ابزارآلات در محیط کار به رنگهای بخصوص، مبتنی بر این است که کارایی فرد در محیطی با رنگ دلخواهش افزایش پیدا می کند. بنابر این ما باید محیطهای کار را به رنگی درآوریم که برای اکثر کارکنان و کارگران محیطی آرام بخش و مطلوب باشد. زیرا هدف فراهم آوردن شرایطی است که هیچ فشار عصبی و روانی بر فرد وارد نشود. بطور کلی،رنگها برای اکثر مردم معنی مشخصی داشته و واکنشهای هیجانی تقریباً یکسانی را درپی دارند. در ادامه تأثیر استفاده از رنگهای مختلف در محیط کار را به اختصار بیان میکنیم. استاندارد ISO و OHSAS روی رنگ آمیزی و استفاده بجا و مناسب از رنگ در زمینه های مختلف تأکید دارند .طبق استاندارد ANSI هر رنگ کاربرد ویژهای دارد و باید در موقعیت مناسب خود به کار گرفته شود [۳]. آنجلا رایت متخصص رنگ که از دهه ۷۰ در مورد تاثیر رنگ ها بر محیط های مختلف از جمله دفتر کار بسیار تحقیق کرده است، میگوید تاثیر روانشناسی رنگها در طراحی دکوراسیون داخلی بسیار حیرتانگیز است. او میگوید که با انتخاب عمدی رنگهای خاص در فضاهای مختلف واکنشهای خاص متفاوتی از افراد به دست می آید. با این حال تنها رنگ نیست که در طراحی داخلی یک دفتر کار تاثیرگذار است. صرف نظر از رنگ، دکوراسیون محیط کار نیز بسیار مهم است. بنابراین در چیدمان داخلی یک دفتر کار علاوه بر انتخاب بهترین و مناسب ترین رنگ ها باید به طراحی دکور آن هم بسیار توجه کرد. بسته به اینکه چه چیزی بیشتر از همه برای کارمندان در کسب و کارهای مختلف مهم است، می توان از ترکیب رنگ های متفاوتی در طراحی دفتر کار استفاده کرد [۴]

خاکستری: رنگ خاکستری رنگی است خنثی که هیچ گرایشی را برنمی انگیزد، نه روشن است و نه تیره. این رنگ عاری از هر نوع تحریک و واکنش است. به همین دلیل در صنایع کاربرد فراوان دارد.

آبی: این رنگ به دلیل اثری که بر اعصاب پاراسمپاتیک می گذارد، منجر به کاهش فشار خون و تعداد تنفس شده، احساس امنیت کارمند را افزایش می دهد. چنانچه او بر اثر عواملی از قبیل ترس از عدم موفقیت، ارزشیابی و یا هر عامل خارج از محیط کار، دچار اضطراب و تشویش شده باشد، در محیطی با رنگ آبی، تنش او کاهش یافته و حساسیت و آسیب پذیری و در نتیجه خستگی روانی و جسمی او تقلیل می یابد. بعضی از تحقیقات نشان داده اند که استفاده از رنگ آبی احساس سرما و خنکی را برمی انگیزد. افراد در اطاقی که رنگ سبز یا آبی داشته باشد بیشتر احساس خنکی می کنند تا در اطاقی که رنگ آن قرمز یا نارنجی است. رنگ آبی به دلیل اثری که بر اعصاب پاراسمپاتیک می گذارد، منجر به کاهش فشار خون و تعداد تنفس شده، احساس امنیت کارمند را افزایش می دهد.

سرخ: رنگ سرخ نمایانگر نیروی حیاتی است. سرعت نبض را بالا می برد و میزان دم و بازدم را افزایش می دهد. این رنگ به معنای تمایل و رغبت است .این رنگ اصرار بر بدست آوردن نتایج است این رنگ احساس گرما را برمی انگیزاند و موجب رها شدن انرژیها و نیروهای حیاتی فرد می شود.این رنگ فعالیتهای عمومی را افزایش می دهد و احساس رقابت را تشدید می کند. در ابتدای ساعات فعالیت، رنگی سازنده است اما در حالت خستگی عصبی و فیزیکی آزاردهنده است این رنگ در محیط کار به شرطی می تواند کارایی را افزایش دهد که سایر شرایط نامساعد نباشد.

زرد: زرد روشن ترین رنگ است به همین دلیل شادی افزاست .اثرش خوش رویی و شادمانی است. وجود رنگ زرد در محیط کار افراد را در رهایی از مشکلات و موانع و تعارضات یاری می بخشد. این رنگ امید بخش و دلالت کننده است. زیرا تنش زدا و عامل انبساط ماهیچه ها است.

بنفش: این رنگ ترکیبی از رنگهای آبی و سرخ می باشد .بنابراین بعضی از ویژگیهای هر دو رنگ را داراست. یعنی هم هیجان انگیز و هم آرام بخش است. محیط کار با محیط بنفش باعث می شود کارگر یا کارمند بیشتر به جستجوی هویت خود رفته و به ذهنیات خویش عینیت بخشد. یعنی افکارش را به عمل تبدیل کند. به عبارت دیگر هر چیزی که مورد تفکر واقع گردد باید به حقیقتی ملموس تبدیل شود.

قهوه‌ای: رنگ قهوه ای، سرخ تیره شده می باشد. بنابراین به جای زنده دلی رنگ سرخ، موجب دل مردگی و تسلیم می شود. محیط کاری قهوه ای رنگ، نیروی حیاتی و انفعالی کارمندان را نقصان می بخشد و انگیزه های آنان را برای کار و فعالیت کاهش می دهد و آنان را به افرادی بی تفاوت مبدل می سازد. بنابراین رنگ قهوه ای برای محیط کار رنگ مناسبی نیست.

سیاه: رنگ سیاه رنگی است نفی کننده و متوقف کننده فعالیت .زیرا فرد را نومید و دچار یاس کرده و احساس پوچی را در او تحریک می نماید. رنگ سیاه تداعی کننده پایان همه چیز است. فرد در چنین محیطی دست به هیچ کار نمی زند زیرا برای او چیزی وجود ندارد. در پشت رنگ سیاه زندگی کاملاً متوقف است.

مشاهده می شود که هر کدام از رنگها اثر خاص و متفاوتی دارند که بدنبال آن رفتار کار و عملکرد فرد را تحت تاثیر قرار می دهد. به همین دلیل است که روانشناسی کار، رنگ را در محیط کار به عنوان یک متغیر فیزیکی در نظر دارد که می تواند بر میزان بازدهی کارکنان تاثیر بگذارد [۳].

انسان همواره تحت تاثیر رنگ های محیط خود بوده است. این پدیده همواره علاقه و کنجکاوی بشر را برانگیخته است. دنیای پیرامون ما از دو عنصر فرم (شکل) و رنگ تشکیل شده است. تاثیر رنگ در زندگی انسان به قدری است که حتی تصور زندگی بدون رنگ ناممکن است. رنگ پدیده و موهبت شگفت انگیز و شکوهمند هستی است و به زندگی انسان احساس و اشتیاق می بخشد. رنگ به فرم کمال می بخشد و به آن جان می دهد. فیزیکدانی بنام یونگ رنگ های موجود در نور را ترکیب کرد و به نور سفید رسید. یونگ پی برد با ترکیب سه رنگ آبی ـ قرمز ـ سبز نیز می توان به رنگ سفید رسید. یونگ مشخص کرد که رنگ های اصلی یا رنگ های اولیه طیف و نیز رنگ های درجه دوم یا ثانویه چه رنگ هایی هستند. هر جا نور وجود دارد رنگ نیز هم هست. و با وجود نور است که رنگ نمود پیدا می کند و می تواند حضور داشته باشد. از این رو باید گفت که: رنگ همان نور و نور نیز همان رنگ است [۳،۵].

۳ مقررات رنگ ANSI برای ایمنی صنایع

در زمینه روانشناختی محیط، رنگ به‌عنوان یکی از عوامل محیطی می‌باشد که تأثیر زیادی در ادراک و رفتار انسان دارد. در بررسی عملکرد روانی – ذهنی افراد، از شاخص‌هایی استفاده می‌شود که نشان‌دهنده وضعیت شناختی فرد می‌باشد [۶].

۱.۳. رنگ قرمز مخصوص امتناع: برای وسایل اطفاء حریق، جعبه های فایرباکس، جعبه های اعلام حریق، پتوهای آتش خاموش کن، سطل های شن. ظروف مایعات قابل اشتعال، نور قرمز جهت مسدود شدن موانع موقتی، علامت توقف مثل کلیدها و سوئیچ های توقف اضطراری در ماشین آلات و موانع توقف. از رنگ قرمز و سفید در مداخل متقاطع راه آهن استفاده شود.

۲.۳. رنگ نارنجی مخصوص اخطار: برای نشان دادن خطر بکار می‌رود. برای هوشیاری قسمتهای خطرناک ماشین آلات که ممکن است قطع کننده ، له کننده و شوک دهنده و... باشند استفاده می‌شود. جعبه های کنترل روی دیوارها و سایر کانونهای خطر با این رنگ مشخص می‌شوند.

۳.۳. رنگ زرد مخصوص اخطار: رنگ زرد یک رنگ هشدار دهنده است با قابلیت زیادی برای احتیاط و خطرات فیزیکی مانند لغزیدن، افتادن، سرخوردن و گیر کردن ما بین دو چیز استفاده می‌شود. نوارهای سیاه بعضی اوقات به رنگ زرد اضافه می‌شود تا هشدارهای ویژه‌ای را اعلام کند. رنگ زرد همچنین برای خطوط ترافیک استفاده می‌شوند. برای نشان دادن معابر شلوغ و راهروهای پر از ازدحام و نشان دادن شیء متحرک بالای سر و... نیز از رنگ زرد استفاده می‌شود.

۴.۳. رنگ سبز مخصوص شرایط اضطرار و ایمنی: برای نشان دادن وضعیت ایمنی، وسایل کمکهای اولیه، دوش و چشم شویهای ایمنی، برانکاردها، ماسکهای ضد گاز، راههای خروج اضطراری، اجازه عبور وسایل نقلیه، راههای نجات و تأسیسات حفاظتی به کار می‌رود.

۵.۳. رنگ آبی مخصوص دستور: برای احتیاط یا وسایل تحت تعمیر استفاده می‌شود ضمن اینکه برای نشان دادن ایمنی با اعمال یک طرفه، جلوگیری از شروع به کار و... نیز از این رنگ بهره گرفته می‌شود.

۶.۳. رنگ ارغوانی: به خطرات تشعشع اختصاص دارد. همچنین رنگ ارغوانی به همراه رنگ زرد روشن برای برچسب علایم و مارکها استفاده می‌شود و از رنگ ارغوان با پره های شکسته در یک زمینه برای نشان دادن اتاقهای رادیواکتیو استفاده می‌شود.

در تعیین حدود کف کارگاه ها به وسیله خط کشی از رنگ های زیر استفاده می‌شود:

۷.۳. رنگ سیاه و سفید: برای خطوط ترافیک و نشان گذاری خانه داری استفاده می‌شود. به عبارت دیگر برای نشان دادن نظم و نظافت کارگاهی، علامت گذاری عبور و مرور، سطلهای آشغال، معابر عمومی معمولی، خطوط جهت مشخص کردن راهها و ... از این دو رنگ و یا ترکیبی از آنها استفاده می‌شود.

۸.۳. رنگ زرد و سیاه: برای نشان هرگونه انسداد و یا وجود موانع بر سر راه مثل ستونها و سایر اشیاء ثابت معمولاً از خطوط مورب زرد و سیاه که کاملاً از یکدیگر متمایز باشند استفاده می‌شوند. ضمن اینکه برای نشان دادن محدودیتهای موجود مثل قرارگیری پالتها و محصور کردن حوزه هایی که از آنها نباید چیزی بیرون گذاشته شود نیز از این رنگ استفاده می‌شود.

۹.۳. خطوط سبز در کنار خطوط سیاه و سفید: برای نشان دادن مسیرهایی که به درب یا پله های اضطراری منتهی می‌شوند استفاده می‌شوند.

۱۰.۳. خطوط مورب زرد: برای نشان دادن سقوط اشیاء و گیرافتادن در بین ماشین آلات مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱۱.۳. رنگ سبز و سفید: برای نشان دادن محل عبور و رسیدن به درب اضطراری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷،۸].

۴ نتیجه‌گیری

رنگ در محیط کار نقش مهمی در ادراک و رفتار انسان به ویژه خلق وخو، رفاه و عملکرد دارد. استفاده از رنگ در محیط کار می تواند سبب افزایش روحیه مثبت، کمک به احساس بهزیستی و نتیجه مثبت منجر شود. دانستن چگونگی حداکثر تاثیرگذاری تفاوت رنگ در محل کار بر انسان ضروری است [۹]. سفید رنگی خنثی، باز و تمیز است که فضایی راحت تدارک می‌بینند. ضمن اینکه در کنار همه رنگ‌های دیگر به شفاف‌تر شدن اثر آنها کمک می‌کند و در فضاهای کوچک باعث بزرگ‌نمایی می‌شود. بهتر است از سفید یا دیگر رنگ‌های خنثی برای سطوح بزرگ و رنگ پس‌زمینه مثل دیوارها استفاده شود تا فضا از آشفتگی نجات یابد. رنگ‌های خنثی شامل طیف وسیعی می‌شوند که از سفید شروع شده و تمامی طیف‌های خاکستری را از روشن تا تیره در بر می‌گیرند و به سیاه ختم می‌شوند. قهوه‌ای نیز جزء رنگ‌های خنثی است که طیف آن از کرم روشن شروع و به بژ و قهوه‌ای تیره ختم می‌شود. رنگ‌ها براساس فاکتورهای مختلف دسته‌بندی می‌شوند. اما در مباحث هنری و کاربردی، اصلی‌ترین رنگ‌ها آبی، زرد و قرمز هستند که آنها را رنگ‌های اولیه می‌نامند. دیگر رنگ‌ها هر یک به ترتیبی، از ترکیب این سه رنگ به دست می‌آیند. سبز که از ترکیب زرد و آبی به دست می‌آید، نارنجی که از ترکیب زرد و قرمز حاصل می‌شود و بنفش که ترکیبی از آبی و قرمز است، رنگ‌های ثانویه نامیده می‌شوند. همچنین از ترکیب رنگ‌های ثانویه با رنگ‌های اولیه مجاورشان دوازده ترکیب جدید به دست می‌آید که رنگ‌های ثالث نام دارند. سفید از ترکیب همه رنگ‌ها به وجود می‌آید و سیاه از نبود رنگ حاصل می‌شود. براین اساس، سفید و سیاه و ترکیب آنها یعنی خاکستری رنگ به حساب نمی‌آیند، اما اصطلاحاً در طراحی به آنها عنوان رنگ اطلاق می‌شود.
ترکیب سفید با هر یک از رنگ‌های اولیه و ثانویه و ثالث، تینت یا روشن‌کننده نامیده می‌شود و ترکیب سیاه با آنها را شید یا سایه می‌نامند. اصطلاح تینت و شدی در واقع به سایه روشن‌های یک رنگ می‌گویند. همینطور از ترکیب هر رنگ با خاکستری، تون (طیف) آن رنگ به دست می‌آید که بسته به میزان استفاده از خاکستری، تنالیته آن رنگ متفاوت می‌شود. با این حساب می‌بینید که هزاران ترکیب رنگی می‌توان از ترکیب رنگ‌های مخلتف با یکدیگر و همچنین با سیاه و سفید به دست آورد که انتخاب‌های بی‌پایانی را در اختیار مصرف‌کنندگان و طراحان قرار می‌دهد. معمولاً این ترکیبات را به ترتیبی که می‌بینید بر روی یک دایره به نام چرخه رنگ نشان می‌دهند که بیرونی‌ترین رنگ بر روی محیط، رنگی با خلوص بالاست. دایره درونی‌تر، تینت‌های آن رنگ را نمایندگی می‌کند، لایه بعدی به نمایش تون پرداخته و داخلی‌ترین دایره شید یک رنگ را نشان می‌دهد. اما رنگ‌ها براساس فاکتور دیگری نیز تقسیم‌بندی می‌شوند و آن میزانی از انرژی است که تولید می‌کنند. بر این اساس رنگ‌ها به دو گروه سرد و گرم تقسیم‌بندی می‌شوند. رنگ‌های زرد، قرمز و نارنجی جزء رنگ‌های گرم به حساب می‌آیند و رنگ‌های آبی، سبز و بنفش در ردیف رنگ‌های سرد قرار می‌گیرند. البته رنگ های مابین آنها نیز براساس اینکه به کدامیک نزدیک‌تر هستند، تقسیم می‌شوند. رنگ‌های گرم در چرخه رنگ به چشم ما نزدیک‌تر به نظر می‌رسند تا رنگ‌های سرد، یعنی اجسامی که رنگ گرم دارند در فاصله مساوی، در مقایسه، اجسامی که رنگ سرد دارند، نزدیک‌تر می‌نمایند. از این خاصیت در طراحی داخلی برای بزرگتر یا کوچک‌تر نشان دادن فضاها استفاده می‌کنند به این ترتیب که مثلاً از رنگ‌های سرد برای محیط‌های کوچک استفاده می‌شود که آن را بازتر و بزرگتر نشان می‌دهد و بالعکس رنگ‌های گرم در محیط‌های باز و بزرگ به کار برده می‌شوند تا آنها را جمع‌تر و پوشیده‌تر نشان دهند. سیاه، سفید و خاکستری جزء رنگ‌های خنثی به شمار می‌روند. گاهی در نقاشی با طراحی، بژ و قهوه‌ای نیز خنثی نامیده می‌شوند. رنگ‌های خنثی از نظر دید، بر دیگر رنگ‌ها برتری ندارند [۱۰،۱۱].

۵ منابع

۱. صیفی، بهزاد و احدی، پریسا، ۱۳۹۵. تاثیر رنگ در محیط های اداری، چهارمین کنگره علمی پژوهشی افق های نوین در حوزه مهندسی عمران، معماری، فرهنگ و مدیریت شهری ایران، تهران، ۱۳ صفحه.

۲. لشکری، ا.، هاشمی، س.ز. و رنجبر، ب. ۱۳۹۷. بررسی واکنش های روانی و عاطفی به رنگ دکوراسیون محیط زندگی و کار. فصلنامه تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، ۳۴ (۱): ۱۳۹-۱۳۴.

۳. باقری، فاطمه و لعل بار، امیر حسین،۱۳۹۷، بررسی اثر ارگونومیک رنگ بر دکوراسیون محیط کار و روحیه و بهره وری کارکنان،دومین کنفرانس بین المللی دستاوردهای نوین پژوهشی در علوم انسانی و مطالعات اجتماعی و فرهنگی،کرج، ۱۰ صفحه.

4. Hon, David.S-N. Nobuya,minemura. 2001. color and discoloration. In: Wood and cellulose chemistry.David N-S Hon and Nubuo. Shiraishi , Ens. Mercel Dekkar, NewYork and B ASEL 914 PAGES.

5. Valdez P, Mehrabian A. Effects of color on emotions. Journal of experimental psychology: General. 1994 Dec;123(4):394.

۶. زارعی هیمن، شجاعی حسین، امانی حامد. رنگ و تاثیرآن بر روی عملکردهای روانشناختی افراد: یک مقاله مروری سیستماتیک. مجله مهندسی بهداشت حرفه ای. ۱۴۰۰; ۸ (۱) : ۱۸-۱۰.

7. Stone NJ, English AJ. Task type, posters, and workspace color on mood, satisfaction, and performance. Journal of Environmental Psychology. 1998 Jun 1;18(2):175-85.
8. Stone, N. J. (1993, October). Windows, environmental cues, performance, and mood. Poster session presented at the 37th annual meeting of the Human Factors and Ergonomics Society, Seattle, WA.
۹. امانی، ح.، شجاعی، س.ح. و زارعی، ه. ۱۳۹۹. رنگ و تاثیر آن بر افراد در محیط کار: مقاله مروری سیستماتیک. نشریه ارگونومی، ۸ (۱): ۱۱-۱.
10. Kwallek N, Lewis CM, Lin-Hsiao JW, Woodson H. Effects of nine monochromatic office interior colors on clerical tasks and worker mood. Color Research & Application. 1996 Dec;21(6):448-58.
11. Ainsworth, R. A., Simpson, L. & Cassell, D. (1993). Effects of three colors in an office interior on mood and performance. Perceptual and Motor Skills, 76, 235–241.

Preparation of eco-friendly and reusable nanocomposites using activated carbon and tartaric acid and their application in removing heavy metal ions from contaminated waters

Fatemeh Maghsoodi Goushki, Mohammad Reza Islami[1] and Vajihe Nejadshafiee
Chemistry Department, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract

In the present study, activated carbon was prepared from pistachio shells. Modification of activated carbon levels was performed to increase adsorption capacity using iron nanoparticles and tartaric acid derivatives. The thermal analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), TEM and vibrating sample magnetometer (VSM) were used to identify of the nanocomposites. Batch experiments were used to evaluate the ability of nanocomposites to remove heavy metal ions such as lead, cadmium, chromium from contaminated waters. The Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were utilized to evaluate the adsorption performance. High adsorption capacity, low cast, recyclability and easy separation are the advantages of this adsorbent.

Keywords*:* pistachio shell, biochar, adsorbent, nanoparticles, heavy metals

1- Introduction

Heavy metal pollution has become one of the most serious environmental problems nowadays. With the rapid development of various industries, a large amount of wastewater is produced from industrial processes and discharged into soils and water systems [1, 2]. Exposure to heavy metals, even at trace level, is known to be a danger for human beings.[3] Many technologies like adsorption, precipitation, membrane filtration, and ion-exchange have been used to remove metal pollutants from water.[4] However, these methods require expensive equipment or chemicals that may pollute the environment. [5] Among these techniques, adsorption is one of the most promising methods owing to its high-removal efficiency, operational simplicity, cost effectivity and recycling possibility. The key of adsorption technology lies in utilizing a fast and effective adsorbent with the high adsorption capacity [6, 7]. Activated carbon has shown to be an efficient adsorbent for the removal of a wide variety of organic and inorganic contaminants present in the aquatic environment [8]. However, its application is limited due to its high production costs. The use of low-cost wastes and agricultural by-products for production of activated carbon is economic solution to this problem [9, 10]. Here, we wish to report our investigation about the use of activated carbon for removing heavy metal ion containing Pb, Cd and Cr from contaminated water.

[1] Corresponding author
Tel: +98 034 31323117, E-mail address: mrislami@uk.ac.ir

2- Experimental

Material

Raw pistachio shells were obtained from pistachio trees in Rafsanjan City. Ferric chloride hexahydrate, $K_2Cr_2O_7$ were purchased from Merck Company. Sodium sulfit, tartaric acid, chlorosulfonyl isocyanate, ammonium (25%) were purchased from Sigma-Aldrich.

Preparation of adsorbent

At first, the hard skin of the pistachio was softened by grinding and then carbonized at a temperature of 500 °C. Then, the materials were placed in an activation furnace at a temperature of 900 °C for 2 hours in the presence of water vapor. The obtained AC was immersed in 0.05 M HCl for 48 h and then treated with 50% HNO_3 (69% HNO_3) solutions. Then they were thoroughly washed with deionized water and dried for 12 hours at 70 °C. For preparation of Fe_3O_4 NPs@AC, 50 mL of $FeCl_3$•$6H_2O$ (0.3 M) was added to 0.5 mL HCl (0.2 M) and the reaction flask was located in the ultrasonic probe for 5 min. Then 20 mL Na_2SO_3 (0.3 M) was added into 40 mL of above solution, and the color of solution changed from yellow to red. The reaction continues until the yellow color of the solution obtained again and then the AC powdered (1 g) was added to this mixture. The resulting solution was poured to 400 mL of water containing 60 mL of ammonium (25%) and followed by sonication for 30 min. After this time, the obtained magnetic dispersion was separated by a magnet, washed three times with water, and dried under vacuum at 60 °C for 12 h.

Adsorption experiments

In the batch adsorption experiment, 0.02 g of adsorbent was mixed with each sample of 50ml of initial concentration of Cr ions solutions (10−250 mg L^{-1}) and shook for 6.7-106.7 min at 25 °C. Then, the adsorbent was collected with external magnet. Residual Cr ions concentration was determined by using Atomic Adsorption Spectroscopy (AAs) instrument.

3- Results and Discussion

The Fe3O4 NPs@AC was prepared in three consecutive steps (Scheme 1). First, activated carbon was synthesized from pistachio shells. In the second step, the growth of magnetic nanoparticles onto the surface of produced AC. Finally, in the third step, the tartaric acid derivate was bonded to the MAC surface to produce the Fe3O4 NPs@AC nanocomposites. The adsorption structure of Fe3O4 NPs @ AC was completely confirmed by various methods. The various parameters such as pH value, amount of adsorbent, initial concentration of Cr ions and contact time were investigated and optimized.

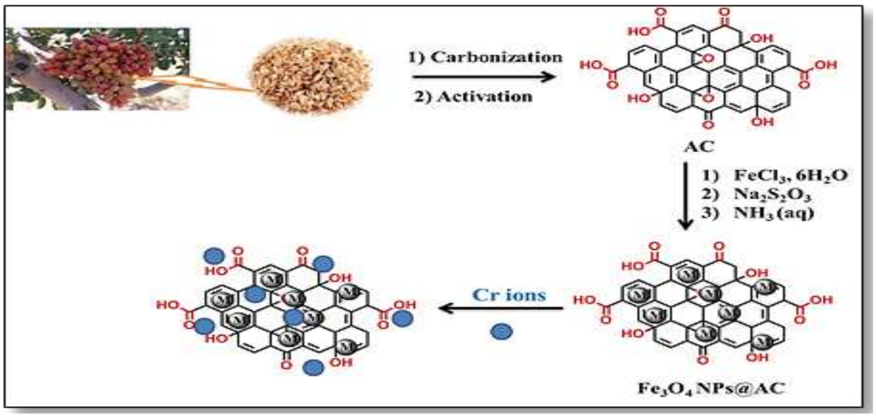


Figure 1. Schematic representation of preparation of Fe3O4 NPs@AC and heavy metal adsorption.

The maximum adsorption efficiency of Cr ions (96 %) onto Fe_3O_4 NPs@AC absorbent was obtained under the following conditions: amount of sorbent 0.05 g, Cr ions concentration of 80 mg L^{-1}, pH=6.5 and contact time of 60 min.

Adsorption Isotherms

An adsorption isotherm exhibits the relationship between adsorption capacity (qe, mg g^{-1}) and equilibrium concentration of metal ions (Ce, mg L-1). The isotherms of Cr ions adsorption onto Fe_3O_4 NPs@AC were shown in Fig. 1a. Langmuir and Freundlich models were applied to determine of the adsorption behavior (Fig.1b and c).

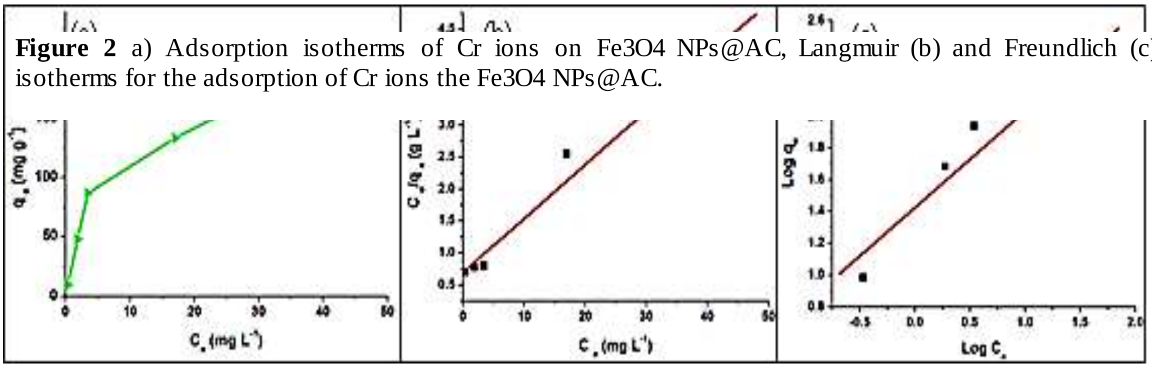


Figure 2 a) Adsorption isotherms of Cr ions on Fe3O4 NPs@AC, Langmuir (b) and Freundlich (c) isotherms for the adsorption of Cr ions the Fe3O4 NPs@AC.

4- Conclusion

A novel bio-adsorbent (Fe_3O_4 NPs@AC) was prepared from pistachio shell as natural a precursor, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and tartaric acid derivatives. The Fe_3O_4 NPs@AC exhibited high adsorption capacity and according to the Langmuir isotherm model, the maximum adsorption was 86.55 mg g^{-1}. Therefore, this adsorbent, which can be provided at a low cost, can be used as a tool to remove heavy metal ions from contaminated water and play an important role in improving the environment.

References

[1] S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, Low-cost adsorbents for waste and waste-water treatment—a review, Science of the Total Environment 116 (1992) 31–52.

[2] Wang, S.; Peng, Y. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. Chemical Engineering Journal. January 1, 2010, pp 11–24.

[3] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials 2008; 157: 220–229

[4] Chingombe P, Saha B, Wakeman R. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. Carbon 2005; 43:3132–3143.

[5] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dundar, Adsorption of chromium (VI) on pomace an olive oil industry waste: batch and column studies, Journal of Hazardous Materials 138 (2006) 142–151.

[6] B. Doušová, L. Fuitová, T. Grygar, V. Machovič, D. Koloušek, L. Herzogová, M. Lhotka, Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater, J. Hazard. Mater. 165 (2009) 134–140.

[7] Y. Li, X.J. Cai, J.W. Guo, S.M. Zhou, P. Na, Fe/Ti co-pillared clay for enhanced arsenite removal and photooxidation under UV irradiation, Appl. Clay Sci. 324 (2015) 179–187.

[8] Liu Q, Zheng T, Wang P, Jiang J, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. Chemical Engineering Journal 2010; 157:348–356.

[9] G. Cimino, R.M. Cappello, C. Caristi, G. Toscazo, Characterisation of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants, Chemosphere 61 (2005)947–955.
[10] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1966–2005.

سنتز چند جزئی سبز ترکیبات هتروسیکل بر اساس واکنش های کوجیک اسید در حضور کاتالیست های آلی

سید محمد امین موسوی نسب
کارشناسی ارشدرشته شیمی گرایش شیمی آلی،دانشگاه پیام نور اهواز
jeeex.2gmail.com

چکیده

ترکیبات هتروسیکلی از بزرگ ترین و متنوع ترین خانواده ترکیبات آلی هستند. در این میان هتروسیکل های دارای گروه اکسیژن جوشخورده به دلیل حضور در ساختار تعداد زیادی از ترکیبات طبیعی و کاربرد وسیع آن ها در صنایع دارویی و علم مواد همواره مورد توجه قرار داشته اند. شیمی ترکیبات هتروسیکل شاخه‌ای از شیمی آلی است که به سنتز، خواص و کاربردهای این نوع از ترکیبات می‌پردازد. بسیاری از ترکیبات دارویی مهم مانند آنتی‌بیوتیک‌ها هم جزء هتروسیکل‌ها هستند. در این مقاله تعدادی از مشتقات -۲آمینو پیرانو پیران- ۳- کربونیتریل با استفاده از واکنش سه جزئی بین کوجیک اسید، مالونونیتریل و آلدهید های آروماتیک در حضور در حضورL- پرولین به عنوان کاتالیزور آلی موثر و ارزان تهیه شد. محصولات توسط طیف ها C-NMR، H-NMR و نقطه ذوب شناسایی شدند.

واژگان کلیدی: سنتز، ترکیبات هتروسیکل، کوجیک اسید، کاتالیست، شیمی آلی

مقدمه

کوجیک اسید یک ماده شیمیایی است که از انواع مختلف قارچ ها تولید می شود و یکی از معروف ترین و پرکاربرد ترین اسید هاییست که در مواد آرایشی استفاده می شود. مشتقات کوجیک اسید ترکیبات شناخته شده ای هستند که به دلیل اهمیت بیولوژیکی و فارماکولوژیکی، تحقیق روی سنتز و خواص آنها از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد که از جمله آنها می توان به فعالیت های ضد ایدز، ضد قارچ، ضد تشنج، ضد التهاب و ضد باکتری اشاره نمود، با توجه به اینکه اجزای مورد استفاده در این تحقیق خواص دارویی متفاوتی دارند، انتظار میرود با اتصال این ترکیبات به یکدیگر اثرات دارویی جالب و قابل توجهی را مشاهده کنیم. همچنین همان طور که اشاره شد اغلب روش های سنتزی به سوی بهتر شدن شرایط واکنش ها و تحقق هر چه بیشتر اهداف دوازده گانه شیمی سبز سوق می یابد. لذا بر آن شدیم تا در این پروژه، با استفاده از کاتالیزگر طبیعی و غیر سمی L-پرولین که جزو اسید آمینه های غیر ضروری بدن می باشد. روشی برای سنتز مشتقات پیرانو پیران ارائه کنیم.

شیمی ترکیبات هتروسیکل

امروزه بخش گسترده ای از تحقیقاتی که در شیمی آلی صورت می گیرد به گونه ای به ترکیبات هتروسیکل مربوط می شوند. این ترکیبات دارای کاربردهای گسترده ای به ویژه در شیمی دارویی هستند که این امر باعث تسریع در کشف و توسعه ترکیبات هتروسیکل و روش های سنتز آنها شده است. هتروسیکل ها، سیستم های حلقوی حاوی حداقل یک هترواتم (یعنی اتمی غیر از کربن که اغلب شامل نیتروژن، اکسیژن و گوگرد است) می باشند. از آنجایی که اغلب ترکیبات هتروسیکل در طبیعت یافت می شوند و خواص دارویی دارند و از طرفی مبنای برخی از بررسی های شیمی آلی، مطالعه روی ترکیبات طبیعی است، سنتز این ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به ارزش ترکیبات هتروسیکل، در چند دهه گذشته کوشش های زیادی برای طراحی روش های ساده و مناسب جهت سنتز این ترکیبات انجام شده است. از جمله روش های برجسته و رو به گسترش، انجام واکنش های چند جزیی می باشد. طبق تعریف واکنش های

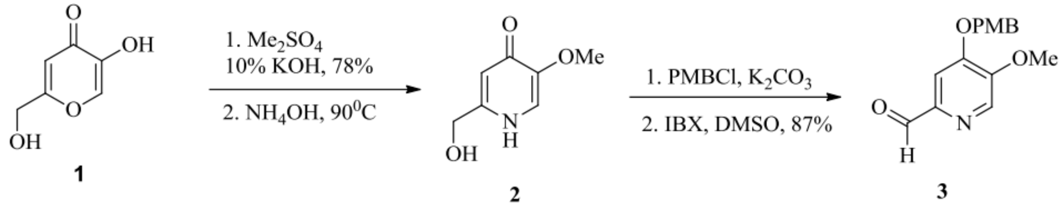
چند جزعی به دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی گفته می‌شود که طی آن بیش از دو ماده اولیه با یکدیگر واکنش داده و تشکیل یک محصول واحد را می‌دهد.

شیمی ترکیبات پیران و کرومن

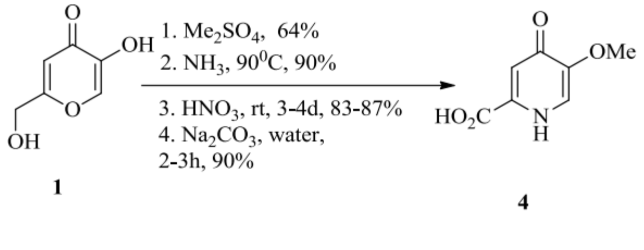
ترکیبات هتروسیکل در علوم زیستی و شیمی آلی از اهمیت خاصی برخوردار هستند. برخی از این ترکیبات مانند کرومن ها دسته ی مهمی از هتروسیکل های موجود در طبیعت می باشند که به دلیل فعالیت های بیولوژیکی آن ها مورد توجه قرار گرفته اند. مشتق های کرومن اولین بار از درخت کردیا آلیدوراکه گونه بومی آمریکا است، استخراج و به عنوان داروی ضد التهاب استفاده می شود.کرومن در نوعی گونه گیاهی دارای خاصیت دفع کننده حشرات می باشد. ماده اصلی دسته ی مهمی از رنگ های طبیعی به نام فلاون ها نیز دارای اسکلت کرومن است که دارای اهمیت ویژه ای می باشند.

واکنش های کوجیک اسید

کوجیک اسید چندین گروه عاملی دارد که می توان از هر یک از آن ها در واکنش های مناسب بهره آن یا به عنوان دهنده هیدروژن اسیدی می تواند به کار گرفته شود OH برد. به عنوان مثال گروه عاملی و یا طی فرآیندهایی به گروه های عاملی دیگر تبدیل شود. همچنین گروه انولی آن با از دست دادن هیدروژن اسیدی خود، از سر اکسیژن یا با برگشت بار منفی از اکسیژن به کربن انولی از سر این کربن تبدیل به یک هسته دوست شده و با حمله به الکترون دوست ها فراورده متنوعی را به دست می دهد که در زیر به برخی از واکنش های کوجیک اسید اشاره می شود. امالی۱و همکاران در سال ۲۰۰۶موفق به سنتز پیریدین-۲- کربالدهید شماره ۳شدند. سنتز این ترکیب طی ۴مرحله با استفاده از متیل دار کردن ترکیب کوجیک اسید توسط Me2SO4 در حضور KOH و سپس طی واکنش با NH4OH موفق به سنتز ترکیب شماره ۲شدند. از واکنش ترکیب شماره ۲ با پارا-متوکسی بنزیل کلراید و سپس اکسیداسیون توسط – O یدوکسی بنزوئیک اسید موفق به سنتز پیریدین-۲- کربالدهید شماره ۳شدند.



همچنین بیرمن۱و همکاران از واکنش بین کوجیک اسید با Me2SO4 و محلول آمونیاک ٪۲۲ طی اکسیداسیون توسط HNO3 موفق به سنتز پیریدینون-۲- کربوکسیلیک اسید های شماره ۴شدند.



روش عمومی سنتز ترکیبات دی هیدرو پیرانو (b-3,2) پیران -۴- اون توسط کاتالیزگر آلی ال-پرولین

در یک بالن مجهز به همزن مغناطیسی، ۱میلی مول از مشتقات بنزالدهید (۰/۱۴۰گرم)، ۱میلی مول مالونونیتریل (۰/۰۶۶گرم)، ۱میلی مول کوجیک اسید (۰/۱۴۲گرم) و کاتالیزگر - Lپرولین (۱۰میلی گرم) در حلال آب (۵میلی لیتر) در دمای ۱۰۰درجه سانتی گراد تحت شرایط رفلاکس قرار داده شد. اتمام واکنش با استفاده از TLCو تانک حلال – n هگزان : اتیل استا (۱۲:۸) مشخص گردید.

سپس مخلوط واکنش صاف شد و با آب مقطر و اتیل استات شستشو داده شد. ماده باقی مانده روی صافی مخلوط کاتالیزگر و محصول می باشد که با اتانول داغ جدا گردید. محلول زیر صافی محصول می باشد که بعد از تشکیل کریستال با اتانول کریستاله مجدد انجام شد.

شیمی سبز

شیمی سبز روشی برای وفق دادن صنعت با محیط زیست و تولید محصولات بهتر می باشد که اولین بار در آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا۱۱در دو دهه گذشته مطرح شد. طیف وسیعی از فرایند های کاتالیستی که در حلال های آلی به عنوان محیط واکنش استفاده میشوند نوعا مخرب محیط زیست هستند و این به دلیل سمیت و قابل اشتعال بودن آنها میباشد. به لحاظ مسائل محیطی و اقتصادی، عدم استفاده از حلال های گران و خطرناک آلی مقرون به صرفه است. یکی از دیدگاه های مهم در شیمی سبز حذف کامل حلال های نامطلوب آلی از فرایند های شیمیایی میباشد. آب به عنوان حلالی ارزان و ایمن و سازگار با محیط زیست که قابلیت اشتعال نداشته و بطور طبیعی با ظرفیت گرمایی بالا در دسترس قرار دارد، مورد توجه بسیار میباشد.

کاتالیزگر

امروزه نیاز به کاهش هزینه های تولید و جلوگیری از آلودگی در حال افزایش صنایع گوناگون کاری اجتناب ناپذیر میباشد. در این حالت باید علاوه بر بالا بودن کارایی واکنش، حلالها و واکنش گرهای سمی و خطرناک نیز بکار برده نشوند. شیوه های جایگزین باید از شرایط ایده آلی نسبت به روش های قدیمی و پرهزینه و آلاینده، برخوردار باشند. یکی از راهکار های علمی و کارا برای رسیدن به این هدف، جایگزین نمودن فرایند های استوکیومتری با کاتالیزوری است. کاتالیزگر یک ابزار قدرتمند و موثر در سنتز ترکیبات میباشد. مقدار بسیار کم کاتالیزگر، تبدیل مقادیر زیاد واکنشدهنده ها به فراورده ها را امکان پذیر میسازد. کاتالیزگر ها جایگاه حیاتی در بهبود کیفیت زندگی انسان به ویژه در روند اقتصادی دارند. بیش از ٪۹۰فرآیند ها در صنایع غذایی، پتروشیمی، نفت خام و تولید کود شیمیایی از نوع کاتالیزوری میباشند. کاتالیزگر مادهای است که سرعت یک واکنش شیمیایی را افزایش میدهد، در واقع واکنش را از مسیری پیش می برد که انرژی فعال سازی کمتر است، بدون آنکه خود در جریان واکنش مصرف شود. کاتالیزگر را میتوان بدون تغییر، در پایان واکنش بازیابی نمود.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت های مرک و فلوکا خریداری یا در آزمایشگاه سنتز شده اند. محصولات از طریق طیف های HNMR و CNMR شناسایی شده اند. برای بررسی پیشرفت واکنش ها و تعیین خلوص واکنشگرها از کروماتوگرافی لایه نازک با ضخامت لایه ۲/۰میلی متر، اندازه دانه ها ۲۵-۳۰میکرومتر و شناساگر فلورسانس نانومتر استفاده شده است. نقطه ذوب محصولات در لوله موئینه سرباز با استفاده از دستگاه Scientific Thermal 9100 اندازه گیری شده است. بازده واکنش ها بر اساس محصولات جدا سازی شده بدست آمده است. مخلوطی از مشتقات بنزآلدهید و مالونیتریل در حضور کاتالیست طی تراکم نووناگل واکنش داده و در مرحله بعد کوجیک اسید طی افزایش مایکل واکنش داده و مشتقات پیرانو (b-3,2) پیران سنتز و خالص سازی می شوند.

نتایج و بحث

با در نظر داشتن اهمیت مشتقات کوجیک اسید، آمینوپیران ها و پیرانو(b-3,2) پیران ها، در این مقاله سعی شد تا مشتقات جدیدی از این دسته ترکیبات، از واکنش سه جزیی و تک مرحله ای بین مشتقات مختلف آلدهید، مالونونیتریل و کوجیک اسید تهیه گردد. از آنجایی که شیمی سبز گام بزرگی در علوم و همچنین محافظت از محیط زیست پیدا کرده است توجه اغلب شیمیدان ها را به خود معطوف نموده است.همچنین از آنجا که در اغلب فرآیند های شیمیایی مقادیری از حلال های خطرناک و سمی به کار میرود لذا انتخاب حلال هایی با آلایندگی کم، همچنین اتخاذ روش هایی با اتلاف مواد شیمیایی کمتر و هزینه اقتصادی پایین تر و نیز به کارگیری فرآیند های سالم تر از نظر زیست محیطی از اجتناب ناپذیرترین دغدغه های محققان علم شیمی است. اجتناب از تولید آلوده کننده های خطرناک، صنعت را به سوی فرآیند های شیمیایی سبز سوق داده است که شامل استفاده از فرآیند های کاتالیز شده ناهمگن می باشد. این کاتالیزگر ها مشکل سمیت و خورندگی نداشته و در دما ها و فشار های بالا می توانند مورد استفاده قرار

گیرند. همچنین به راحتی از محصول جدا شده. بنابر عوامل نامبرده بر آن شدیم تا در این پروژه از کاتالیزگر آلی L– پرولین برای سنتز مشتقات دی هیدرو پیرانو (b-3,2) پیران- ۴ - اون استفاده کنیم.

منابع

سید محمد امین موسوی نسب.۱۳۹۹. ایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی سنتز چند جزئی سبز ترکیبات هتروسیکل بر اساس واکنش های کوچیک اسید در حضور کاتالیست های آلی.صفحه ۱تا۷۵.

Stinson, S. C. Chemical & engineering news. Delving into dendrimers. 1997, 75, 28-30.

Anwander, R., Immobilization of molecular catalysts. Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online 2008, 583-614.

Allsopp, M. W.; Vianello, G., Poly (vinyl chloride). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 1992.

Cardellina, J., II; Bokesch, HR; McKee, TC; Boyd, MR. Bioorg. Med. Chem. Lett 1995, 5, 1011-1014.

Zirak, M.; Eftekhari-Sis, B., Kojic acid in organic synthesis. Turkish Journal of Chemistry 2015, 39, 439-496.

Manzo, E.; Ciavatta, M. L. Tetrahedron. Chemical synthesis of funicone analogs. 2012, 68, 4107-4111.

Solano, F.; Briganti, S.; Picardo, M.; Ghanem, G. Pigment cell research. Hypopigmenting agents: an updated review on biological, chemical and clinical aspects. 2006, 19, 550-571.

McKee, T.; Fuller, R.; Covington, C.; Cardellina, I., JH; Gulakowski, RJ; Krepps, BL; McMahon, JB; Boyd, MRJ Nat. Prod. 1996, 59, 754

بررسی فلورین در شیمی دارویی

محمد امین الهدادی کولغانی
دانشجو کارشناسی ارشد شیمی دارویی، دانشگاه آزاد واحد شهریار
Mr.erfanalahdadi@gmali.com

چکیده

ترکیبات حاوی فلورین به صورت روتین در تحقیقات دارویی سنتز می شوند و بسیاری از ترکیبات موجود در بازار حاوی فلور هستند. فلورین یک هیدروکربن آروماتیک چند حلقه ای است. کریستال های سفید را تشکیل می دهد که بوی معطر و شبیه نفتالین را نشان می دهد. بررسی حاضر برخی از ترفند اغلب استفاده شده برای استفاده از جایگزین های فلور در شیمی دارویی را خلاصه می کند. ممکن است تأثیر قابل توجهی بر ترکیب یک مولکول داشته باشد. به طور فزاینده ای ، از فلور برای افزایش میل اتصال به پروتئین هدف استفاده می شود. تعیین ساختار سه بعدی اخیر کمپلکس های پروتئینی با لیگاندهای فلورین دار متصل، منجر به درک درستی از فعل و انفعالات پروتئین ± لیگاند غیر پیوند دهنده که حاوی فلوئور هستند، شده است. مقاله حاضر باجستجو در پایگاه های اصیل اطلاعاتی وبسایت شرکت های معتبر دارویی، پایگاه های اطلاعاتی بین المللی Web of Science، Springer، Scopus، Pubmed و موتور جستجوگر Google Scholar نگارش شده است.

واژگان کلیدی: فلورین، شیمی دارویی، مولکول، سنتز

مقدمه

اتم های فلوئور متصل به کربن در شیمی آلی بی نظیر هستند. فلورین یک اتم کوچک با قدرت منفرد پذیری بسیار بالا است. شیمی دارویی قدیمی بسیار مبتنی بر استفاده از ترکیبات طبیعی یا مشتقات نزدیک آن بود. به عنوان مثال ، داروهای چینی قدیمی ، حاوی مول های فلورین نیستند. در حال حاضر، چند نمونه را انتخاب می کنیم تا نحوه استفاده از جایگزینی فلور در شیمی دارویی امروزه را نشان دهیم. یک اتم فلوئور که نزدیک به یک گروه اساسی معرفی شده ، بنیادین بودن آن را کاهش می دهد. این منجر به نفوذ بهتر غشای یک ترکیب و در نتیجه بهبود فراهمی زیستی می شود. به طور روز افزون ، جایگزین های فلوئور برای افزایش میل اتصال یک ترکیب معرفی می شوند. ترکیبات چربی دوست تمایل به اکسید شدن توسط آنزیم های کبد دارند. چندین راهکار برای مقابله با این موضوع وجود دارد. یکی از موارد قطبی سازی مولکول است. یک مثال به خصوص خوب کشف مهارکننده جذب کلسترول-الی است. معرفی فلوریناتوم ها از اکسیداسیون حلقه فنیل به فنل و الدیلاسیون گروه متوکسی جلوگیری می کند. یکی دیگر از نمونه های جالب اخیر که نشان دهنده تأثیر شدید فلورین بر ثبات متابولیک است. در این حالت، توانایی متابولیکی بسیار بالا ترکیب سرب، که منجر به یک نیمه عمر بیولوژیکی بسیار طولانی می شود، می تواند با جایگزینی یک اتم فلوئور توسط یک گروه متیل با تحریک متابولیکی، به میزان قابل قبول تری کاهش یابد. جالب اینجاست که موارد معدودی نیز شناخته شده است که معرفی جایگزین فلورین از اکسیداسیون در آن محل جلوگیری نمی کند. این پدیده به ویژه برای حلقه های فنیل با یک جایگزین نیتروژن در محل تولید به جایگزین فلور مشاهده می شود.

تأثیر فلورین بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی

اغلب اوقات، تغییر در pKa تأثیر مهمی بر خصوصیات فارماکوکینتیک مولکول و میل اتصال آن دارد. ترکیب فلورین به طور قابل توجهی pKa ترکیبات را کاهش می دهد، و این کاهش پایه، همراه با تضعیف همزمان میل به گیرنده، نشان داده شده است که تأثیر بسیار خوبی بر جذب دارد. بسته به موقعیت جایگزین فلورین نسبت به گروه اسیدی یا پایه در مولکول ، یک تغییر pKa از چندین واحد مشاهده می شود. از آنجا که فلوئور منفی ترین عنصر الکترونیکی است، ورود آن به یک مولکول می تواند توزیع الکترون را تغییر دهد که می تواند بر pKa،

گشتاور دو قطبی و حتی واکنش شیمیایی و پایداری گروه های عملکردی همسایه تأثیر بگذارد. فلوئور می تواند پایه اولیه ترکیبات را کاهش دهد که می تواند فراهمی زیستی را در نتیجه نفوذ بهتر غشا در ترکیب بهبود بخشد.

تأثیر فلوئور بر چربی دوست بودن مولکولی

چربی دوست بودن یک پارامتر اصلی مولکولی در شیمی دارویی است. به طور معمول ، گروه های چربی دوست قابل توجهی در لیگاندار برای بدست آوردن میل اتصال خوبی به پروتئین هدف لازم هستند. با این حال، چربی دوست بودن بالا معمولاً منجر به حلالیت مجدد و تعدادی از خصوصیات نامطلوب دیگر برای یک ترکیب می شود . اثر جایگزینی یک هیدروژن توسط یک اتم فلوئورین روی چربی دوست بودن یک ترکیب بررسی شد. به عبارت دیگر ، موارد کاملاً زیادی وجود دارد که جایگزینی H به F باعث کاهش چربی دوستی می شود. فارتیل بنزن، جایگزین کننده فلوئور اثر کمی روی انرژی حلالیت چه در آب و چه در فرم کلرو دارد، در حالی که برای استوفنون، ماده فرعی حاوی فلورین انرژی حلال را در آب بیش از کلروفرم اعمال می کند. به نظر نمی رسد مفهوم افزایش چربی دوست بودن به دلیل تبادل H / F به طور کلی برقرار باشد و بنابراین باید با احتیاط استفاده شود.

داروهایی که حاوی فلورین هستند

تعویض فلورین مصنوعی از مولکولهای فعال بیولوژیکی بر خصوصیات و فعالیتهای آنها تأثیر می گذارد. جایگزینی یک اتم هیدروژن و / یا یک گروه هیدروکسیل با یک اتم فلورین از استراتژی های متداول در تولید دارو است. جایگزینی فلورین در یک مولکول دارو می تواند نه تنها بر خواص فارماکوکینتیک ، مانند جذب ، توزیع بافت ، ترشح ، و مسیر و میزان انتقال بیولوژیک بلکه بر روی فارماکودینامیک و سم شناسی آن تأثیر بگذارد. در موارد نادر، حتی گروه تری فلوئورومتیل ممکن است تحت فلوراسیون قرار گیرد.

نقش F در برهمکنش قطبی

آنالوگ های حاوی فلورین ترکیبات فعال بیولوژیکی از جمله اسیدهای آمینه ، اغلب فعالیت فیزیولوژیکی منحصر به فردی از خود نشان می دهند. تأثیر جایگزینی فلوئور بر روی تغییر شکل مولکولی کاملاً ظریف است و گاهی پیش بینی آن دشوار است. جالب است که ترکیبات پیچیده مشابه ای نیز برای گروه های دی فلوئورالایکلوکسی وابسته به آریل یافت می شود. از دیدگاه شیمی دارویی، این یافته بسیار جالبی است زیرا به دلیل بی ثباتی متابولیکی و پتانسیل ایجاد ژن در متابولیت های واکنشی، فوران مونو جایگزین شده به طور کلی یک گروه نامطلوب در نظر گرفته می شود. احتمالاً قوی ترین تأثیر غیرمستقیم فلوئور بر میزان اتصال ، تغییر میزان اساسی بودن یا اسیدیته مولکول لیگاند است.

فلورین به عنوان یک کلید اصلی در داروها است

همانطور که در مقدمه نشان داده شد، اکنون داروهای زیادی به بازار عرضه شده است که حاوی یک یا چند اتم فلوئور هستند. در بسیاری از موارد، فلورین برای تعدیل خواص مولکولی، معرفی شد. کشف فلوروکینولون ها به عنوان ضد باکتری مثال حیرت انگیزی از تأثیر قوی اتم های فلورین بر خواص مولکولی است.

جایگزینی فلورین برای افزایش نیمه عمر بیولوژیکی

پروستانوئیدها به طور معمول کمتر از ۵ دقیقه در داخل بدن نیمه عمر دارند. عامل تجمع پلاکت، ترومبوکسان دارای یک ساختار استانی اکسان غیرمعمول است که در pH 7.4 دچار تجزیه هیدرولیتیک می شود و نیمه عمر آن حدود ۳۰ ثانیه است. با وارد کردن فلوئور به داخل حلقه اکستان، سرعت هیدرولیز کاهش می یابد. استفاده از جایگزینی فلورین برای افزایش نیمه عمر بیولوژیکی، که توسط عامل تجمع پلاکت ترومبوکسان مشتق دی فلوئور و پروستاسیکلین طبیعی و پروستاسیکلین نشان داده شده است.

فلوروکینولون ها

ضد باکتری های فلوروکینولون پس از کشف اینکه اتم های فلوئور در موقعیت C-6 باعث افزایش فعالیت ضد باکتری می شوند. مهار این آنزیم می تواند منجر به مرگ سلول های باکتری شود. با مقایسه قدرت داروهای مادر فلوئوره شده با مشتقات غیر فلورینه شده، مشخص شد که یک اتم فلوئور در موقعیت C6، اتصال پیچیده را در گونه های مختلف باکتری بهبود می بخشد. علاوه بر افزایش میل اتصال ، به نظر می

رسد که اتم فلوئور نیز نفوذ سلول را ۱-۷۰ برابر افزایش می دهد ، که می تواند به دلیل افزایش چربی دوست بودن مولکول در نتیجه جایگزینی فلورین باشد.

نتایج و بحث

این بررسی به کاربردهای گسترده گروه های فلوئور قرار داده شده در شیمی دارویی و توسعه دارو می پردازد. در حال حاضر، فلوئور اغلب به صورت موقت وارد مولکول ها می شود اما می توان حدس زد که می تواند در یک رویکرد منطقی تر برای طراحی دارو درگیر شود که در آن می توان از تکنیک های مختلف برای تعیین محل جایگزینی اتمهای فلوئور برای به حداکثر رساندن فعالیت استفاده کرد. ترکیبات فلوئوره دار اغلب در شیمی دارویی مدرن ساخته می شوند و منجر به ایجاد تعداد زیادی داروی بسیار موثر می شوند. به طور فزاینده ، فلوئورین همچنین برای تعدیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و افزایش میل اتصال با بهره برداری از فعل و انفعالات خاص F با پروتئین هدف معرفی شده است. ما به طور مداوم از تأثیرات متنوع فیزیک وشیمیایی، بیوفیزیکی و فارماکولوژیکی جایگزینی H / F جدیدترین فرصت های جالب در شیمی دارویی را ارائه می دهد. بنابراین یکی از مهمترین کاربردهای فلورین در شیمی دارویی در آینده، احتمالاً استفاده از آن در PET و تولید داروهای رادیو دارویی و داروهای برچسب دار جدید برای اهداف تولید، تشخیص، درمان و پیگیری است.

منابع

Fried J, Sabo EF. 9α-fluoro derivatives of cortisone and hydrocortisone. J Am Chem Soc 1954; 76: 1455–1456.
Isanbor C, O'Hagan D. Fluorine in medicinal chemistry: a review of anti-cancer agents. J Fluorine Chem 2006; 127: 303–319.
Liehr JG. 2-fluoroestradiol. Separation of estrogenicity from carcinogenicity. Mol Pharmacol 1982; 23: 278–281.
Qiu J, Stevenson SH, O'Beirne MJ, Silverman RB. 2,6-Difluorophenol as a bioisostere of a carboxylic acid: bioisosteric analogues of γ-aminobutyric acid. J Med Chem 1999; 42: 329–332.
Withers SG, Ruptiz K, Street IP. 2-Deoxy-2-fluoro-D-glycosyl fluorides. A new class of specific mechanism-based glycosylase inhibitors. J Biol Chem 1988; 263: 7929–7932.
Ramachandran C, Kennedy BP. Protein tyrosine phosphatase 1B: A novel target for type 2 diabetes and obesity. Curr Top in Med Chem 2003; 3: 749–757.
Abeles RH, Alston TA. Enzyme inhibition by fluoro compounds. J Biol Chem 1990; 265: 16705–16708.
Vargas R, Garza J, Dixon DA, Hay BP. How strong is the C–H···O = C hydrogen bond?. J Am Chem Soc 2000; 122: 4750–4755.
Ledoussal B, Bouzard D, Coroneos E. Potent non-6-fluoro-substituted quinolone antibacterials: synthesis and biological activity. J Med Chem 1992; 31: 198–200.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Remove iron and manganese from groundwater using nano bio-sorbents by fixed bed continuous method

Allahyar Daghbandan [1]*, Behrouz Abbasi Souraki [2], Mohammad Akbari Zadeh[3]
* Corresponding Author's E-mail: daghbandan@guilan.ac.ir

Abstract

The presence of iron and manganese ions and of a rocky bed leads to groundwater pollution, the latter producing excessive metal taste and stains. In this study, rice straw char, tea leaves char and nanosilica were used to adsorb Mn and Fe ions from water sources. First, the effect of such parameters as contact time, Percentage of composition and particle size of bio-sorbents in a fixed-bed adsorption column were investigated. As for the study of Mn and Fe ions adsorption showed that with decreasing particle size, the amount of adsorption increased significantly. Also, the combination of nano bio-sorbents with nanosilica improved the adsorption. As the percentage of nano-silica increased, the absorption of iron and manganese from the aqueous solution increased too. According to Breakthrough curves, under best conditions (seventh mode), nano bio-sorbents can remove 98.05% and 97.92% of iron and manganese ions, respectively. Maximum equilibrium capacity of the adsorption column (mg/g) was 256.56 for iron, and 244.79 for manganese.

Keywords: Manganese, Iron, Rice straw char, Tea leaves char, nanosilica, fixed bed column.

1- Introduction

Iron and Manganese are two metals commonly found in wells water [1]. This is also due to the presence of a rocky bed in the groundwater, causing excessive metal taste and stains [2]. Due to environmental and health issues, the removal of Mn and Fe ions from water resources by surface adsorption and a low-cost adsorbent has been discussed [3]. Among various methods available for removal of metallic elements, the adsorption process is preferred owing to its flexibility, high efficiency, reproducibility and being economical [4]. Natural or modified biomaterials, by-products, or waste from industrial and agricultural operations are the most important sources of low cost adsorbents [5, 6]. The continuous system is inexpensive, cost effective and adaptable to the ongoing process [3, 7]. Himanshu Patel conducted a comprehensive study on the continuous fixed bed adsorption process in 2019, studying more than 100 titles of articles [4]. Rice straw and tea leaves or their derivatives are two major lignocellulosic-based bio-sorbents, mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin. Many studies has been conducted on the removal of metal ions from drinking water sources using char of rice straw, tea leaves and nanosilica; the superiority of modified adsorbents in the removal of disturbing ions in water has been proved [8-15]. In the present study, the adsorption of Mn and Fe from aqueous solution with low-cost adsorbent (rice straw char, tea leaves char and nanosilica) were performed. The experiments were performed in a fixed bed column. The results indicate the proper performance of nano bio-sorbents in the removal of iron and manganese from water sources.

1- Assistant Professor, University of Guilan
2- Associate Professor, University of Guilan
3 - PhD student of University of Guilan

2-Experimental

2-1- Preparation of metal solutions and nano bio-sorbants

For preparation of synthetic water solutions, analytical grades of Iron (III) chloride (with a chemical formula $FeCl_3.6H_2O$) and Manganese (II) sulfate (with a chemical formula $MnSO_4.H_2O$) were dissolved in tap water to give a concentration of 1000 mg/l and diluting when necessary [16]. The raw tea leaves (TL) and rice straw (RS) were used as bio-sorbents. Samples were collected from tea plants and rice paddies in the North of Iran. At first, samples were several times washed with tap water for removal of such all traces as oil and dirt. The material was dried at room temperature for 3 days; for more drying, raw adsorbents were placed into oven with a temperature of 70 ^oC until its weight became constant. The Planetary ball mill was used to reduce adsorbent particles sizes. The adsorbents were placed in a ball mill at 600 rpm for 20 min and ,then, in a furnace at 400 °C for three hours. After 24 hours passed, the bio-sorbents char were taken out of the furnace and stored in closed containers. Silicon oxide nano powder (nano-silica) with chemical formula SiO_2, amorphous structure, and hydrophilic type were purchased from Fine-Nano Company (Made By US-NANO) with 99.5 % purity [9].

2-2- Fixed Bed column studies

The adsorption process was carried out using Fe and Mn solution with a concentration of 5 ppm as an artificial sample and 0.1 gram of nano biosorbents. The process was conducted in a continuous adsorption process with a fixed bed column (diameter of 1 cm and a height of 50 cm). The sample was flowed into the vertical column using a variable flow pump (WS123) at a flowrate of 10 mL/min. The column was washed with distilled water after each test [1]. The schematic diagram of the column is presented in Figure 1.

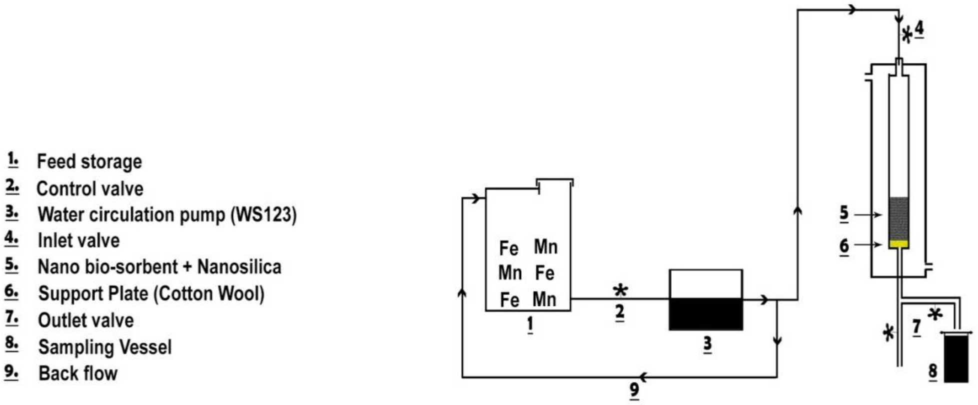


Figure 1. Schematic diagram of the lab-scale column

The breakthrough curve is usually described as the ratio of the ions concentration at the outlet to the column inlet ratio (C/C_i) in the function of time for the fixed-bed column. The amount of adsorbed Fe and Mn was calculated by Eq. (1): $q_{total} = \frac{Q*A}{1000} = \frac{Q}{1000}\int_0^{t_{total}} C_{ad}\,dt = \frac{Q}{1000}\int_0^{t_{total}}(C_0 - C)\,dt$ (1)

where q_{total} indicates the maximum absorbed mass from the column in mg, Q is the flow rate circulating through the column in ml/min, A is the area under the breakthrough curve in m^2, t_{total} is the total time in min, C_{ad} is the absorbed removal concentration in mg/l, and C_0 is the Fe and Mn ions initial concentration in mg/l. The area under the breakthrough curve indicates the absorbed metals total mass, i.e., q_{total}. Moreover, the column equilibrium capacity was obtained by Eq. (2): $q_{eq} = \frac{q_{total}}{m}$ (2)

where m is the dry adsorbent mass in g, and m_{total} is the total mass absorbed into the column in g, which is obtained using Eq. (3): $m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000}$ (3)

The percentage of the removed adsorption (%R) was calculated from Eq. (4): $\%R = \frac{q_{total}}{m_{total}} * 100$ (4)

3-Results and Discussion

3-1- Application of nano bio-sorbents with nanosilica

The effect of modified adsorbents and those combinations with nanosilica in the process of fixed bed continuous adsorption were investigated. In order to examine the effect of adsorption percentage and particle size of adsorbents on adsorption capacity, 7 different combinations of tea leaves char (TLC), rice straw char (RSC) ,and nanosilica (NS) adsorbents were studied. The percentages of iron and manganese ions removal at different times by different combinations of adsorbents are shown in Table 1. By plotting the ratio of ions concentration at the output to the input column (C_t / C_i) in terms of time, Breakthrough curves were obtained. When the ratio of the final concentration (C_t) to the initial concentration (C_i) is equal to 0.1, it is denoted by t_1, and when this ratio is equal to 0.9, it is denoted by t_2.

Table 1: Equilibrium capacity and percentage of Fe and Mn removal in a fixed bed column using different combinations of adsorbents

NO.	adsorbent	Absorbed	t_1(min)	t_2(min)	q_{eq}(mg/g)	%R
1	RSC (0.1 g)	Fe	2	720	225.92	88.59
		Mn	2	660	215.03	86.01
2	TLC (0.1 g)	Fe	1	540	130.03	72.24
		Mn	1	420	110.38	52.56
3	RSC (0.05 g) + NS (0.05 g)	Fe	20	800	245.29	95.14
		Mn	10	750	236.30	94.52
4	TLC (0.05 g) + NS (0.05 g)	Fe	1	600	156.41	75.19
		Mn	1	540	141.23	67.25
5	RSC (0.04 g)+ TLC (0.04 g) + NS (0.02 g)	Fe	1	660	191.03	81.64
		Mn	2	600	195.19	78.08
6	RSC (0.025 g)+ TLC (0.025 g) + NS (0.05 g)	Fe	10	750	237.37	91.74
		Mn	5	720	226.68	90.67
7	RSC (0.015 g)+ TLC (0.015 g) + NS (0.07 g)	Fe	40	900	256.56	98.05
		Mn	20	900	244.79	97.92

3-2- The effects of time remained

The results of Table 1 are illustrated in Figures 2 and 3. Regarding the adsorbents, during the first 60 minutes of contact, the amount of iron and manganese in solution decreased sharply. Over time, a gradual decrease in adsorption kinetics occurred. When the approximate time of 900 minutes was reached, the process was stopped and the final concentration was almost equal to the initial one.

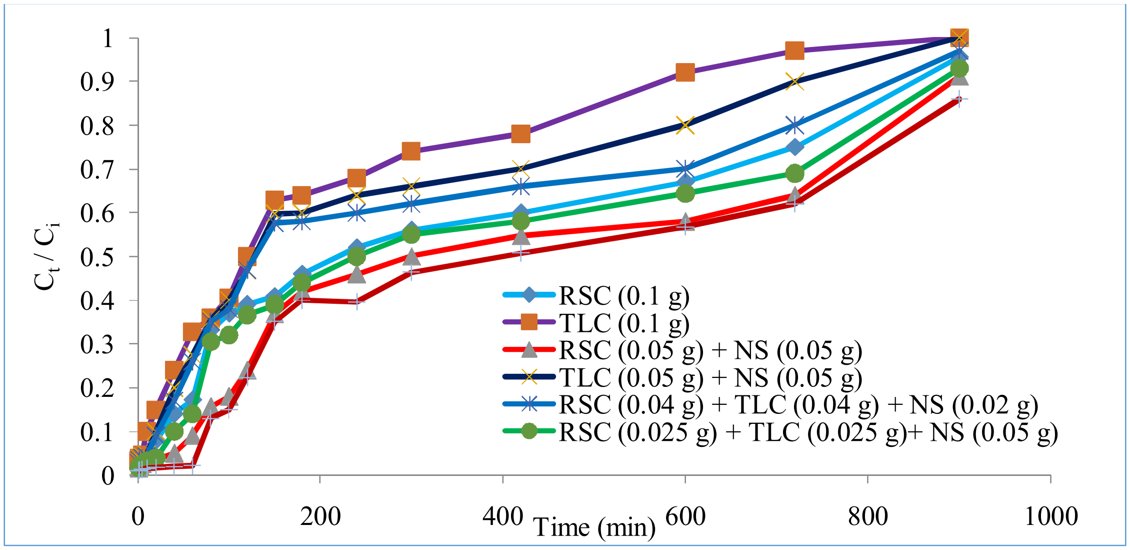


Figure 2. The effect of time on iron adsorption with different combinations of bio-sorbents

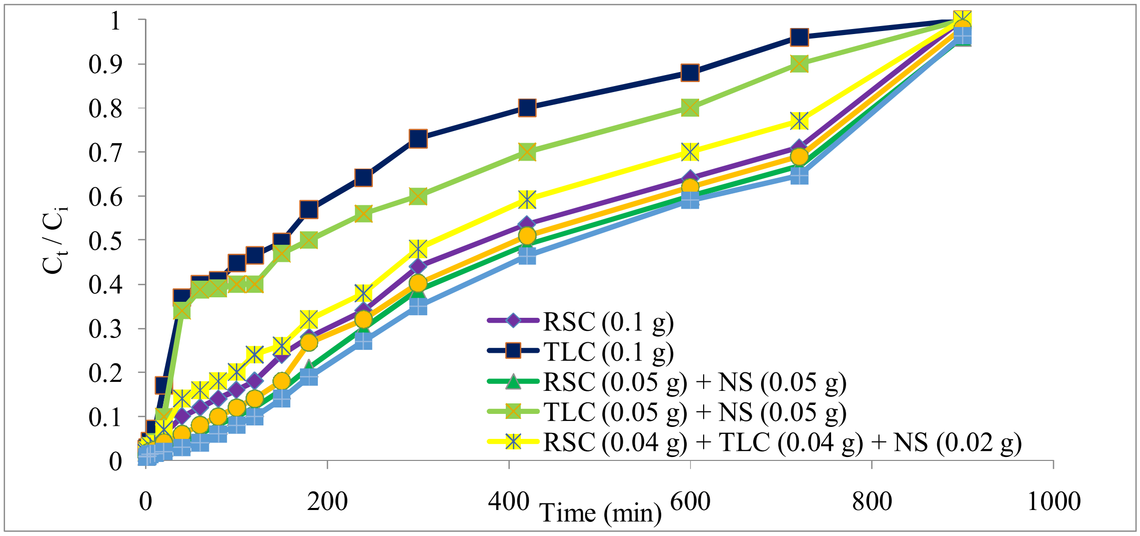


Figure 3. The effect of time on manganese adsorption with different combinations of bio-sorbents

To study the effect of adsorbent compound type and percentage in the fixed bed continuous adsorption process, 7 different nano bio-sorbents compounds were prepared and tested. The percentage of metal adsorption rises as nanosilica (NS) increase. The results show that the adsorbent performance of nanosilica (NS) with rice straw char (RSC) works more efficiently tea leaves char (TLC); this is due to higher specific surface area of rice straw char (RSC) [17].

4-Conclusions

Results from this study have proven the ability of rice straw char, tea leaves char and nanosilica in removing Fe and Mn ions. With more crushing of bio-sorbents by ball mill and placing them in the furnace, the specific surface area of TL increased from 0.29 to 3.45 and RS from 3.70 to 10.99 m2/g as well. Furthermore, based on the results of this experimental study, char made of tea leaves and rice straw with nanosilica is applicable to remove Fe and Mn ions from groundwater. As the percentage of nanosilica increased, the absorption of iron and manganese from the aqueous solution had a rise too. The results indicate that the impact of rice straw char is more significant than tea leaves char and nano bio-sorbents have more iron ion than manganese.

Acknowledgements

The authors sincerely thank the laboratory unit of the Faculty of Engineering of the University of Guilan for supporting this research.

References

[1] A. bin Jusoh, et al.," Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon", Desalination. 182, 347-353 (2005).
[2] M. M. Nassar, et al.," Fixed-bed adsorption for the removal of iron and manganese onto palm fruit bunch and maize cob", Adsorption Science & Technology. 21, 161-175 (2003).
[3] S. Maliki, et al. *Removal of Fe (Ii) in groundwater using rice husk-sourced biosorbent in continuous column adsorption*. in *Journal Of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
[4] H. Patel," Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review", Applied Water Science. 9, 45 (2019).
[5] C. K. Jain, D. S. Malik and A. K. Yadav," Applicability of plant based biosorbents in the removal of heavy metals: a review", Environmental Processes. 3, 495-523 (2016).
[6] S. Hussain, et al.," Waste tea as a novel adsorbent: a review", Applied Water Science. 8, 1-16 (2018).
[7] Renu, et al.," Continuous Fixed-Bed Adsorption of Heavy Metals Using Biodegradable Adsorbent: Modeling and Experimental Study", Journal of Environmental Engineering. 146, 04019110 (2020).
[8] F. Salimi, et al.," Preparation of modified nano-SiO2 by bismuth and iron as a novel remover of methylene blue from water solution", Journal of the Mexican Chemical Society. 61, 250-259 (2017).
[9] R. Rusdianasari, et al.," Application of Nanosilica from Rice Husk Ash as Iron Metal (Fe) Adsorbent in Textile Wastewater", IJFAC (Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry). 5, 7-12 (2020).
[10] M. Manyangadze, et al.," Adsorption of lead ions from wastewater using nano silica spheres synthesized on calcium carbonate templates", Heliyon. 6, e05309 (2020).
[11] J. Yang, et al.," Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater", Nanomaterials. 9, 424 (2019).
[12] T. H. Nguyen, et al.," Synthesis of iron-modified biochar derived from rice straw and its application to arsenic removal", Journal of Chemistry. 2019, (2019).
[13] G. Tan, et al.," Removal of Pb (II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar A low-cost and highly effective sorbent", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 84, 85-92 (2018).
[14] Y.-l. Zhang, et al.," Experimental study on pyrolysis tar removal over rice straw char and inner pore structure evolution of char", Fuel Processing Technology. 134, 333-344 (2015).
[15] M. Mondal," Removal of Pb (II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column", Journal of environmental management. 90, 3266-3271 (2009).
[16] M. E. Goher, et al.," Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H", The Egyptian Journal of Aquatic Research. 41, 155-164 (2015).
[17] S. Manjunath and M. Kumar," Simultaneous removal of antibiotic and nutrients via Prosopis juliflora activated carbon column: Performance evaluation, effect of operational parameters and breakthrough modeling", Chemosphere. 262, 127820 (2021).

Anti-bacterial behavior of 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione against S-mutan bacteria by docking method

Razieh Razavi[1], Mahnaz Amiri[2,3], Sayed Ali Ahmadi[4]

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, Iran

[2]Student Research Committee, Faculty of Allied Medicine, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

[3]Research Center of Tropical and Infectious Diseases Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

[4] Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran

Abstract

The interaction of the 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione with S-mutan bacteria was investigated. The docking data confirmed that 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione has antibacterial behavior and forms strong bond contacts with S- mutan bacteria. The docking energy for S- mutan @ 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione was calculated 8.77 kcal/mol. Drug data was obtained for 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione.

Keywords*:* Docking, Pyrazole, S-mutan, Anti-bacterial, Chemical bond.

Introduction

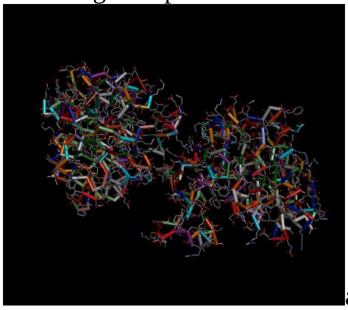
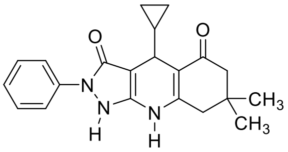
The intensive use of antibacterial and antifungal drugs has led to an increase in difficult-to-eradicate infections[1,2]. In recent years, the trend in reducing infectious disease mortality has been threatened by the emergence of strains of bacteria that are no longer susceptible to the currently available antimicrobial agents such as the Gram-negative Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa, or the Gram-positive Enterococcus faecium, or Staphylococcus aureus added to the multi- and extensively- drug-resistant Mycobacterium tuberculosis[3]. Regarding fungi, they are also a source of concern in antifungal chemotherapy because many fungi can be opportunistic pathogens seriously affecting immunocompromised patients, and some of them, such as Candida albicans, Cryptococcus neoformans, and Aspergillus spp. can cause complicated systemic infections that are associated with high mortality rates[4]. Quinoline derivatives, which widely occur in nature, especially alkaloids, have become an important skeleton in synthetic chemistry due to their variety of applications in medicinal, bioorganic, and industrial chemistry. Some hydrazone derivatives possessing a quinoline moiety have been well known as having a broad spectrum of biological activities such as antibacterial , anticancer, antitubercular, antifungal, anti-inflammatory, antimalaria, and antimicrobial[5]. Besides, pyrazole derivatives have been of great interest in medicinal chemistry for their role as potent antiparasitic, antimicrobial, and antitumor agents.in this study, for determining antibacterial behavior of 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione was investigated by docking method.

1-Computational method

Protein Data Bank (PDB) (www.rcsb.org) used for preparing crystal structures of S.mutan. Amber force field selected for minimizing the docking process. Molecular docking experiment was employed by AutoDock4 [6]. The grid box parameters values were used to as center 30.58, center 12.45, center 29.32 in x, y, and z direction respectively. Then binding energy of docking calculated by low RMSD evaluation by The Lamarckian genetic algorithm and graphical presentation has been done by using Discovery Studio (2.1.0) [7].

3-Results and Discussion

For docking, the structure of S-mutan and 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione Fig 1 applied. Hydrophobicity of proteins, amino acids and microbiological structure such as bacteria is hydrophobic effect that can appear ability of water proofing in biochemistry. This effect can indicate the hydrogen bonding in structure [8]. A hydrophilicity plots Figures Fig 2 are a quantitative analysis of the degree of hydrophobicity or hydrophilicity of amino acids of bacteria's that applied in this study. The Figure indicated all bacteria have interaction by polar solvents with special amino acids[9]. Electron density surface is a real place which chemical compounds have ability to accept the other structure. In Figure 3 surface of acceptor and donor electron of amino acids in bacteria indicated red color shows the negative place and blue color shows the positive place.


a


b

Fig 1 structure of S-mutan (a) and 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione(b)

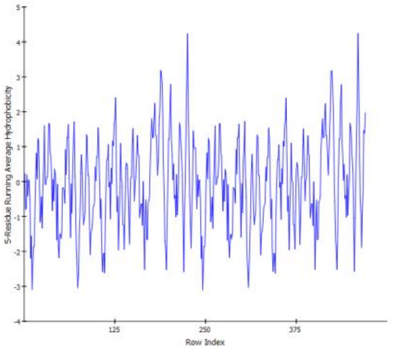


Fig 2 Hydrophilicity plot of S-mutan

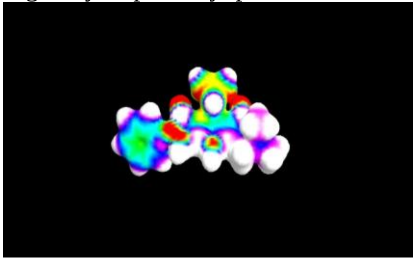
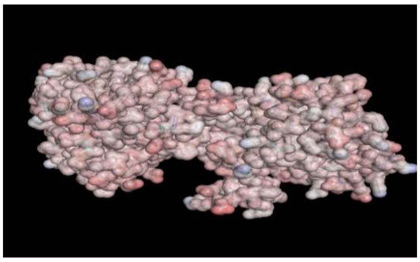

a

b

Fig 3 Electron density of 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione (a) and S-mutan (b)

In fact, for evaluating to predict the accuracy of binding ability between ligands and target bacteria, the binding free energies (ΔG) for the docking models and the crystal structures were calculated table 1 . The lower

binding energy value specify the binding strength of the ligands and docking model. Therefore, to calculate the binding strength of 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione, the 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione -bacteria docked complexes were analyzed based on minimum binding energy values and 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione interaction (hydrogen/hydrophobic) pattern Fig 4 . Docking results reported in Table 1 recognized that all bacteria had good interaction by bacteria and indicated antibacterial manner in solvent.

Table 1 Docking and drug properties of 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione

Properties	value
Surface areaÅ^2	453.83
VolumeÅ^3	998.32
Hydration Energy(kcal/mol)	-6.29
Logp	7.30
plarizabilityÅ^3	38.70
ΔG(kcal/mol)	-8.77

Fig 4 Docking structure and interaction on best dock place

Fig 5 demonstrated the HOMO and LUMO orbitals of each chemical compound. Important characters in chemical reactivity are HOMO and LUMO energy. Large amount of LUMO shows more electron accepting in molecule. HOMO and LUMO energy can recognize and predict the strength and stability of chemical compounds. According to the energies of these frontier orbitals which are the nearby orbitals with various levels of energy, the HOMO-LUMO band gap energy is where the most electron excitations can occur. When there is a large chemical aromatic system in particular, small HOMO-LUMO band gaps cause to π electrons that is mobile, therefore it is easy for the electron to jump to a higher level of energy which is close in energy. The higher mobility of π electrons in large conjugated π orbital systems caused the greater distribution of the energy throughout the molecule which make stability. Hence, smaller HOMO-LUMO gaps correspond to better stability. In the physical sciences, a partition coefficient (*P*) or distribution coefficient (*D*) is the ratio of concentrations of a compound in a mixture of two immiscible solvents at equilibrium table 1 . This ratio is therefore a comparison of the solubilities of the solute in these two liquids. The partition coefficient generally refers to the concentration ratio of un-ionized species of compound, whereas the distribution coefficient refers to the concentration ratio of all species of the compound (ionized plus un-ionized). In the chemical and pharmaceutical sciences, both phases usually are solvents.

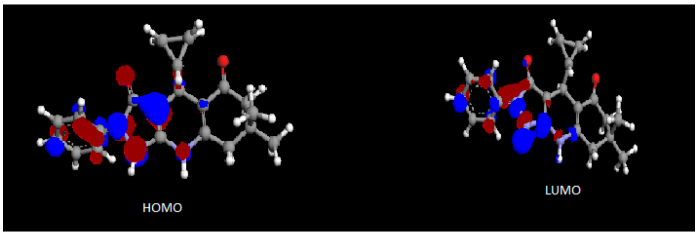


Fig 5HOMO and LUMO orbitals of 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione

.

4-Conclusions

In this analysis, S-mutan was targeted utilizing rational approach accorded with in silico predictive capacity for reacting on the the 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione. The investigation harnessed the potential of pharmacophore modeling in exploring the molecules with strong binding affinity and biologically relevant interactions and H bonding interaction. Docking studies were acted in the wake of signifying the screened compounds over the recorded compounds as well as data set utilized to build pharmacophore sample. Molecular dynamics simulation is acted to verify the constancy of the bactria complex structures. All reported data obtained good biological and pharma logical behavior.

References

[1] Heard, A.W. and Goldup, S.M. (2020) Synthesis of a Mechanically Planar Chiral Rotaxane Ligand for Enantioselective Catalysis. *Chem* 6, 994–1006

[2] Le, T.D. *et al.* (2018) Preparation and Antibacterial Activity of Some New 4-(2-Heterylidenehydrazinyl)-7-chloroquinoline Derivatives. *J. Chem.* 2018,

[3] Bazine, I. *et al.* (2021) Potential antibacterial and antifungal activities of novel sulfamidophosphonate derivatives bearing the quinoline or quinolone moiety. *Arch. Pharm. (Weinheim).* 354,

[4] Dorababu, A. (2021) Recent update on antibacterial and antifungal activity of quinoline scaffolds. *Arch. Pharm. (Weinheim).* 354,

[5] Senerovic, L. *et al.* (2020) Quinolines and quinolones as antibacterial, antifungal, anti-virulence, antiviral and anti-parasitic agents. *Adv. Exp. Med. Biol.* 1282, 37–69

[6]. Morris, G.M.; Huey, R.; Lindstrom, W.; Sanner, M.F.; Belew, R.K.; Goodsell, D.S.; Olson, A.J. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. J. Comput. Chem. 2009, 30, 2785–2791.

[7]. Accelrys Software Inc. D. Studio, Version 4.1, Accelrys Software Inc, San Diego, CA, 2007.

[8] *Ahmad, Rizwan (2012). Protein Purification. InTech.* ISBN 978-953-307-831-1.

[9] Kyte, J; Doolittle, R. F. (1982). "A simple method for displaying the hydropathic character of a protein". Journal of Molecular Biology. **157** (1): 105–32. *CiteSeerX* *10.1.1.458.454*. *doi*:*10.1016/0022-2836(82)90515-0*. *PMID* *7108955*

.

2[nd] National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Adsorption of 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione on fullerene as drug carrier

Razieh Razavi

[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, Iran

Abstract

The interactions of the 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione with carbon bucky balls were studied on the basis of density functional theory. All calculations were accomplished using the B3LYP/6-311G exchange-correlation functional. Considering the highest and lowest energy occupied molecular orbitals of 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione, calculations were made to. The results were then used to evaluate the 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione–buckyball interactions. The basic chemical interaction between the two was examined via a computational chemistry simulation

Keywords*:* DFT , Dione structure, C60, Anti-bacterial, Chemical bond.

Introduction

The rapid development of nanotechnology provides new prospects for solving the existing limitations in biomedicine. The increased number of researchers dedicated to using nanomaterials and biotechnology and genetic engineering to diagnose, treat and prevent diseases. Fullerenes, since being discovered in many literature[1] , have aroused widespread attention because of their excellent antioxidant properties. It is a kind of hollow molecule composed entirely of carbon and its shape is spherical, ellipsoidal, cylindrical or tubular. In addition, it contains not only six membered rings, but also five membered rings and occasionally seven membered rings[2]. Fullerenes is an efficient "free radical sponge", because it has obvious electrophilicity (the ability to accept up to six electrons)[3]. The solubility of pure fullerene in water is very low. In order to improve the biocompatibility of fullerenes, researchers made some modifications to fullerenes. Proper chemical modification of fullerenes dramatically improves their water solubility and biocompatibility, making these compounds extremely multi-use[4].in this study adsorption of 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione on C60 was investigated.

1-Computational method

4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione adsorption onto the C60 surface was explored through calculations of the structural properties of the C60 on the basis of quantum mechanics and using the Gaussian 03 software package . The equilibrium structure of the fullerene was geometrically optimized, and total energy and electron density were calculated with DFT as grounding using 6-311G basis sets. The 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione- C60 adsorption energies based on the most active site were computed using the following equation:

$$E_{ads} = E_{T(\mathrm{Ecomp-C60})} - \left(E_{TC60} - E_{Tcomp}\right) \qquad (1)$$

where ET (comp) and ET (C60) are the total energy of a 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione molecule and a C60, respectively. ET (Ecomp-C60) represents the total energy of the 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione -C60 complex. The lack of imaginary frequencies in the vibrational spectrum pattern of the studied structure indicated its stability. Reactivity descriptors based on DFT were analyzed using frontier molecular orbital theory.

3-Results and Discussion

For docking, the structure of S-mutan and 4-cyclopropyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,7,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione Fig 1 applied. Hydrophobicity of proteins, amino acids and microbiological structure such as bacteria is hydrophobic effect that can appear ability of water proofing in biochemistry. This effect can indicate the hydrogen bonding in structure [8]. A hydrophilicity plots Figures Fig 2 are a quantitative analysis of First, with the making of different configurations of the 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione-C60 complex, the most stable adsorption geometry was evaluated via quantum computations (Fig. 1).

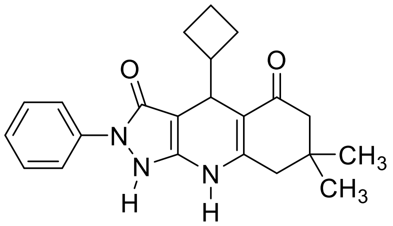
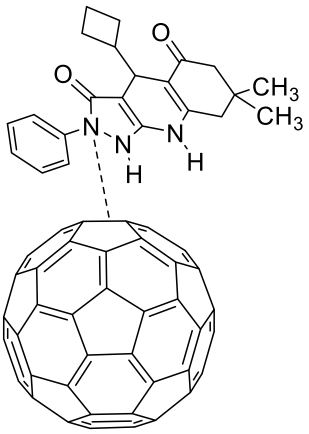


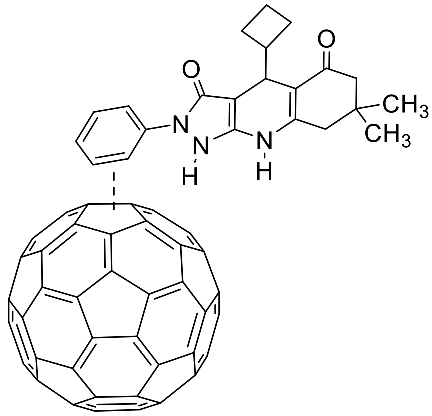
Fig 1. 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione

For this purpose, 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione molecules were placed at different points on the exterior surface of the C60, with parallel and vertical orientations based on hydrogen and oxygen atoms. After structural optimization, in some configurations, the drug molecules were predicted to be rearranged. Subsequently, the most stable configuration was identified. The optimized geometry of 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione, the C60, and the combination resulting in the complex (4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione –C60) are presented in Fig. 2. These schemes reflect the geometric parameters, interaction distances, and binding energies of all the desired systems at the gas phase. A quantitative analysis of the investigated molecule reactivity has been performed by determining the global reactivity descriptors by frontier orbitals Fig 4.

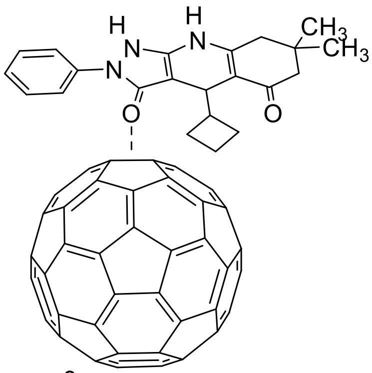
The computed binding energy in most adsorption configurations examined in the gas phase was negative, indicating that the adsorption process was exothermic and favorable. The data showed that 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione was physically adsorbed onto the C60. As can be seen in the structure, a normal hydrogen bond (HB) O H· · ·C was formed between the hydrogen in 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione and the oxygen in the carbon group of the C60. In the HB system O H· · ·O, the hydroxyl group (OH) of free 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione functioned as a proton donor, and the carbon group of the C60 served as a proton acceptor. Moreover, in this hydrogen bond, 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione acted as a proton donor, and the oxygen in the functional group of the C60 functioned as a proton acceptor. Examination of the structural parameters of the most stable complex showed that because of the intermolecular interactions, the lengths of the molecular bonds in 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione and the C60 changed. The 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione geometry was not altered significantly by the intermolecular reactions, suggesting that C60s are suitable drug carriers (Table 1). The polarizability of molecules measures the relative tendency of charge distribution. In other words, system electronic cloud can be distorted from its normal shape in the presence of a weak external electric field . This parameter relates to how the susceptibility of system electrons can be influenced by approaching of a charge Fig 3 , whereas several factors have an effect on it, such as compound complexity, size of molecular systems, and number of electrons.



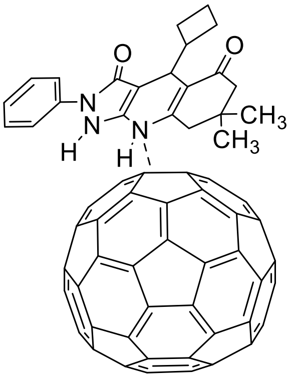
1



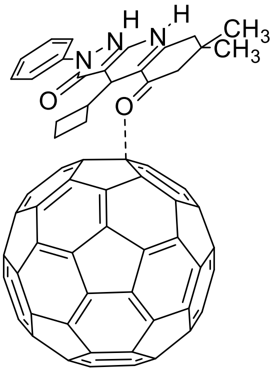
2



3



4

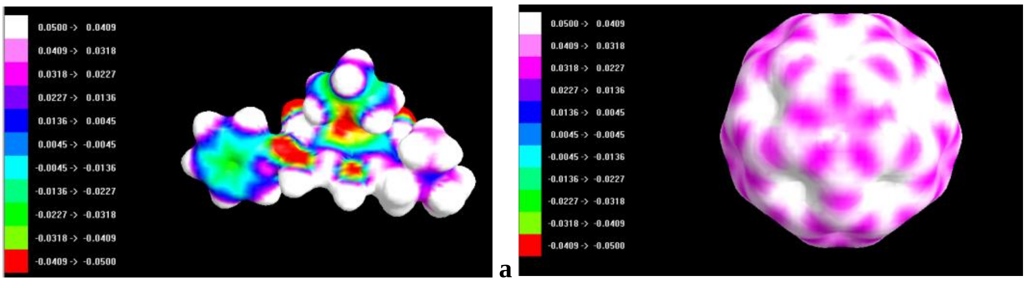


5

Fig 2 All situation of 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione on C60

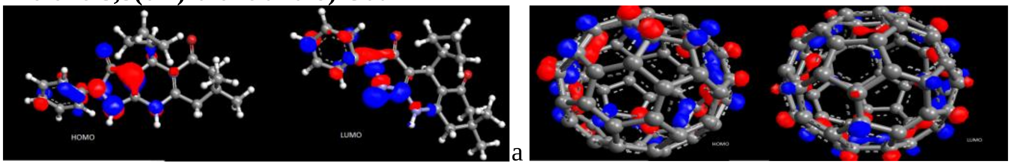
Table 1: Energy (kcal) of 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione, C60, and 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione /C60 complex by 6-311g

	E (6-311g)
Compound	-46.08
C60	-205.08
Comp/C60(1)	-1300.62
Comp/C60(2)	-1266.54
Comp/C60(3)	-1144.66
Comp/C60(4)	-1468.71
Comp/C60(5)	-1936.07



a b

Fig 3 Charge of a) 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione and b) C60



a b

Fig 4 frontier orbital of 4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione and b) C60

4-Conclusions

The electronic and structural effects of ***4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione*** and C60 interactions in the gas phase were studied on the basis of DFT. The computational data demonstrated that all the stable configurations of the ***4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione*** –C60 complex were generated via exothermic adsorptions. The HB between ***4-cyclobutyl-7,7-dimethyl-2-phenyl-1,2,4,8,9-hexahydro-3H-pyrazolo[3,4-b]quinolone-3,5(6H)-dione*** and the C60 significantly affected the stability of complexes obtained from the physical absorption.

References

[1] Ye, L. *et al.* (2021) Antitumor activity and potential mechanism of novel fullerene derivative nanoparticles. *Molecules* 26,

[2]Pieńko, T. *et al.* (2017) Adsorption of Antifungal Drugs Inside Pristine and Functionalized Fullerenes and Nanotubes: DFT Investigation. *Curr. Comput. Aided. Drug Des.* 13,

[3] Xu, H. *et al.* (2020) Adsorption properties study of boron nitride fullerene for the application as smart drug delivery agent of anti-cancer drug hydroxyurea by density functional theory. *J. Mol. Liq.* 318,

[4] Ghasemi, A.S. *et al.* (2019) Adsorption behavior of metformin drug on boron nitride fullerenes: Thermodynamics and DFT studies. *J. Mol. Liq.* 275, 955–967

.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Synthesis and characterization $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO Magnetic Nanocomposites: Investigation of photocatalytic activity for the Degradation of Congo red under visible light irradiation

Azam Zamani [1], Mirabdullah Seyed Sadjadi[1,*] , Alireza Mahjoub [2,*], Mohammad Yousefi [1], and Nazanin Farhadyar[3]

[1]Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran (Email: m.s.sadjad@gmail.com)

[2]Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran (Email: mahjouba@modares.ac.ir)

ABSTRACT

In the present investigation, $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO magnetic nanocomposites were fabricated via facile hydrothermal method and were calcined at 300 °C for 3 h. Synthesis of $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO magnetic nanocomposites optimized by the different weight percentages. The synthesized photocatalyst was characterized by (XRD), (FT-IR), (VSM), EDAX, (DRS) and (FESEM). The $ZnFe_2O_4$@MnO nanoparticles were found to have of 20-50 nm. Magnetic studies revealed that the $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO nanocomposites can be easily separated from the solution by an external magnetic field. The results demonstrated that the degradation efficiency of $ZnFe_2O_4$@MnO nanocomposite(98.5%) was better than that of $MnFe_2O_4$@ZnO nanocomposite(90.32%) in Congo red (CR) aqueous solution in 35 min of visible light irradiation, which is due to the presence of narrow band gap energy of $ZnFe_2O_4$@MnO.Kinetics studies have displayed that the degradation of CR by the prepared of photocatalysts follows the pseudo-first-order kinetics and the rate constant achieved for $ZnFe_2O_4$@MnO ($k = 0.0371\ min^{-1}$) was much greater than of $MnFe_2O_4$@ZnO ($k = 0.0321\ min^{-1}$). The synthesized $ZnFe_2O_4$@MnO nanocomposite can be potentially applied as a magnetically separable photocatalyst to deal with water pollution problems.

Keywords: Magnetical nanocomposites, hydrothermal method, Congo Red, Visible light, photocatalytic activity

Introduction

Dyes are one of the largest groups of organic compounds that exhibit an increasing environmental risk. Textile industries are the most common sectors in the world which uses dye to color the fabrics [1-3]. Waste waters generated by the textile industries contain significant amounts of non-fixed dyes, especially of azo dyes, and huge amount of inorganic salts. In addition to the drinkable water shortage and drought in the various region of the global, such as water contamination threats to human health [4]. Hence the removal of these dyes from waste water is a main environmental trouble because conventional physicochemical and biological treatment methods are ineffective for decolorization and degradation. Many chemical and physical techniques containing adsorption, coagulation, precipitation, filtration, electrodialysis, membrane separation and oxidation have been utilized efficiently for removal of dye pollutants [5]. Nonetheless, they are nondestructive, since they transfer organic compounds from water to another phase, thus causing secondary pollution [6]. Currently, Advanced oxidation processes (AOP's) in which heterogeneous photocatalysis emerges as an appearing harmful method, leading to

---

1- Azam Zamani Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2- Mohammad Yousefi Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam khomeini(RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3- Nazanin Farhadyar Department of Chemistry, Varamin Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

mineralization of organic water pollutants is widely used [7]. Despite a large number of studies published on nanocomposites photocatalytic activity, fabrication of $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO magnetic nanocomposites via facile hydrothermal method has not yet been reported. And also, we investigated the photocatalytic activity of magnetic nanocomposites for degradation of Congo red dye under the visible light irradiation In the present study, the magnetic nanocomposites display a high photocatalytic activity under the influence of visible light irradiation at a shorter irradiation time. Furthermore, we have fabricated $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO nanocomposites by hydrothermal method and samples were calcined at 300 °C for 3 h with smaller particle size. Our synthesis of $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO nanocomposites modified by the different weight percentages of the prepared samples. And also, Effect of reaction time and pH on degradation of CR was investigated.

Experimental
Materials

All the chemicals that were employed in the experiments were reagent grade such as 20% NaOH (Merck, Germany), Mn $(NO_3)_2$ (Merck, Germany), Zn $(NO_3)_2$ (Merck, Germany) and Fe $(NO_3)_3$ (Merck, Germany). All the experiments were performed in aqueous media.

Synthesis of the $MnFe_2O_4$@ZnO nanoparticles

The fabrication of $MnFe_2O_4$@ZnO was carried out by hydrothermal method [8]. In this regard, 4.75 g Mn $(NO_3)_2$,5.87 g Fe $(NO_3)_3$ and 10% NaOH dissolved in 40 ml of distilled water were mixed under magnetic stirring for 30 min. Then, transferred to 50 ml of Teflon lined autoclave and heated to 150 °C for 3 h under autogenous pressure. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature. Finally, the precipitated solution was washed several times with distilled water and ethanol. Then the brown precipitates were collected and dried at 70°C for 3 hours in hot air oven. Moreover, 1 g of ZnO was calcined at 500 °C for 3 h, followed by dropwise addition of 10% NaOH solution in calcined ZnO and magnetically stirred for 10 min. After the Mn–Fe precursor solution was added to the suspension, the new mixture was stirred for 30 min in the dark at 90 °C for 2 h. In the following stage, the obtained precipitate was filtered and washed with ultrapure water for various times and was allowed to dry in a vacuum oven at 80 °C for 5h. Finally, the product was calcined at 300 °C for 3 h to form $MnFe_2O_4$@ZnO nanoparticles.

Synthesis of the $ZnFe_2O_4$@MnO nanoparticles

$ZnFe_2O_4$@MnO nanoparticles are synthesized by a hydrothermal method [8]. In this consideration, 3.75 g Zn $(NO_3)_2$,4.87 g Fe $(NO_3)_3$ d and 10% NaOH dissolved in 50 ml of distilled water were mixed under magnetic stirring for 30 min. Then, Then, transferred to 50 ml of Tteflon lined autoclave and heated to 150 °C for 3 h under autogenous pressure. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature. Finally, the precipitated solution was washed several times with distilled water and ethanol. Then the solution was collected and dried at 70°C for 3 hours in hot air oven. Furthermore,1 g of MnO was calcined at 400 °C for 5 h. Then, the calcined MnO was added to 10% NaOH solution and magnetically stirred for 10 min. After the Zn–Fe precursor solution was added to the suspension, the new solution was stirred for 30 min in the dark at 90 °C for 2 h. The resulting precipitate was filtered, followed by washing with ultrapure water for several times and was allowed to dry in a vacuum oven at 80 °C for 5h. Finally, the obtained product calcined at 300 °C for 3 h to form $ZnFe_2O_4$@MnO nanoparticles.

Results and discussion

Structural study

XRD patterns of synthesized $MnFe_2O_4$@ZnO and $ZnFe_2O_4$@MnO was studied by X-ray diffraction Philips Xpert XRD. **Fig. 1** displays the X-ray diffraction patterns in the 2θ ranges from 5 to80° for $MnFe_2O_4$@ZnO and $ZnFe_2O_4$@MnO. The average crystallite size for prepared samples from the range of 20 nm to 50 nm was computed by using standard Debye-Scherrer equation $D=0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$ [9], where D demonstrates the diameter of the nanoparticles, λ (Cu Kα) =1.5406 A° and β represents the full-width at half maximum of the diffraction lines. **Fig.1a and Fig.1b** illustrates the X-ray diffraction pattern of the $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO, respectively. As portrayed in **Fig.1a**, diffraction peak of $ZnFe_2O_4$@MnO was observed at the angles of 18.24, 57.42 and 75.50° , which corresponds to the (111), (511) and (171), respectively. Based on the results, The peaks centered at the angles of 35.34, 56.79, 62.36 and 73.76° indicated (311), (511), (400) and (533) corresponded to the cubic phase of $ZnFe_2O_4$. These diffraction peaks were remarkably resembled with the standard JCPDS No. 98-003-0547. The peaks centered at the angles of 29.96,33.52,37.88, 42.19, 57.84, 64.43and 65.38° indicated (023), (113), (006), (220), and (212) concurred to the cubic phase of MnO which were directly indexed to JCPDS No. 01-075-0257. The X-ray diffraction pattern of $MnFe_2O_4$@ZnO was observed in Fig.1b. The peaks centered at the angles of 35. 39, 42.93 and 62.30° indicated (113), (004) and (022) respectively, which corresponded to $MnFe_2O_4$@ZnO. Based on the results, The peaks centered at the angles of 18.23, 29.99, 35.33,53.26, 56.77, 70.71 and 74.73 ° indicated (111), (022), (113), (224), (115), (026) and (226) where the $MnFe_2O_4$ belongs to the cubic phase and diffraction peaks were directly indexed to JCPDS No. 98-006-2998. The peaks centered at the angles of 36.94,42.92,62.31, 74.70and 78.64° indicated (111), (002), (022), (113) and (222) corresponded to the cubic phase of ZnO which were directly indexed to JCPDS No. 98-011-6320. Furthermore, as shown in **Fig.2a and Fig.2b** , the surface morphology and its chemical composition of the synthesized photocatalyst were examined by using FESEM image. Based on the results reveal the agglomerated spherical shape of $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO nanocomposites with an average particle size of < 100 nm, respectively.

Photocatalytic degradation activities of $MnFe_2O_4$@ZnO and $ZnFe_2O_4$@MnO nanocomposites

The photocatalytic activity of synthesized $MnFe_2O_4$@ZnO and $ZnFe_2O_4$@MnO nanocomposites was investigated by using CR dye solutions as a model organic pollutant under visible illumination, as shown in Figures 3a and3b. In this regard, 100 ml of 50 mg/l CR solution under pH=13-14 with the presence of 0.10g $MnFe_2O_4$@ZnO and $ZnFe_2O_4$@MnO nanocomposites were exposed to the visible light for 35 min. The experiments demonstrated that the percentage of maximum dye degradation in the presence of 0.10g $MnFe_2O_4$@ZnO and $ZnFe_2O_4$@MnO nanocomposites were 90.32 % and 98.50 % respectively. The Congo red (CR) main absorption peak happens at 498 nm. The degradation rate was calculated by decreasing in peak intensity at 498 nm in Figures 7 and 8. When $MnFe_2O_4$@ZnO and $ZnFe_2O_4$@MnO nanocomposites are added into solution and exposed to sunlight for 35 minutes, peak intensity gradually decreases. The degradation rate for $ZnFe_2O_4$@MnO is much higher than $ZnFe_2O_4$@MnO.

Conclusion

In conclusion, magnetically separable $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO photocatalysts were successfully synthesized through a facile hydrothermal method. The photocatalysts were investigated by FESEM, EDAX, XRD, UV-DRS and VSM. The effect of reaction time, pH, and and loading of $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO nanocomposites on degrading the CR were studied. Regarding the results of photocatalytic, the amount of the catalyst (0.1 g L^{-1}) and initial concentration of CR (50 mg L^{-1}) with pH=13-14 was considered as the best for Congo red degradation. The experimental data were adequated by calculating the pseudo-first-order kinetic. The prepared $ZnFe_2O_4$@MnO catalyst revealed significantly enhanced photocatalytic performance toward CR degradation in 35 min of under visible light irradiation compared to that of $MnFe_2O_4$@ZnO catalyst. The photocatalytic experimental results demonstrated that in the presence of 0.10g $ZnFe_2O_4$@MnO and $MnFe_2O_4$@ZnO degrade Congo red dye as a hazardous pollutant under visible light irradiation in the same reaction condition by 98.50 % and 90.32 % respectively. VSM measurements confirmed the superparamagnetic behavior

of the synthesized samples at room temperature and the effect of crystallite size on the magnetic properties. The plot of the Kubelka-Munck function revealed the optical bandgap energy of $ZnFe_2O_4$@MnO is relatively less than that of $MnFe_2O_4$@ZnO nanoparticle. Thus, the present work concludes that the magnetic and optical properties of synthesized $ZnFe_2O_4$@MnO nanoparticles and the photocatalytic property of $ZnFe_2O_4$@MnO nanoparticles makes the nanocomposites promising candidates for the solution of a variety of environmental problems.

Acknowledgement

We thank science and research Branch, Islamic Azad University, Tehran, for supporting this study and Iran Nanotechnology Initiative.

References

1. Houas A., Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C and Herrmann J. M. (2001), Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental 31 :145-157.

2. Konstantinou I. K and Albanis T. A. (2004), TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. Applied Catalysis B: Environmental 49 : 1-14.

3. Zhu H, Jiang R, Xiao L, Chang Y, Guan Y., Li X and Zeng G (2009), Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. Journal of Hazardous Materials, 169 : 933-940.

4. Feng Q, Li S, Ma W, Fan H. J, Wan X., Lei Y and Qin B, (2018), Synthesis and characterization of Fe3O4/ZnO-GO nanocomposites with improved photocatalytic degradation methyl orange under visible light irradiation. Journal of Alloys and Compounds, 737: 197-206.

5. Özacar, M and Şengil I. A. (2003), Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. Journal of hazardous materials, 98 :211-224.

6. Lam S. M, Sin J. C, Abdullah A. Z, and Mohamed A. R. (2012), Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. Desalination and Water Treatment, 41:. 131-169.

7. Hisaindee S, Meetani M. A , and Rauf M. A.(2013), Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 49 :31-44.

8. Sinthiya M. M. A., Ramamurthi K., Mathuri S., Manimozhi T., Kumaresan N., Margoni M. M., & Karthika P. C. (2015), Synthesis of zinc ferrite (ZnFe2O4) nanoparticles with different capping agents. Int. J. Chem Tech Res, 7: 2144-2149

.9 . Aslibeiki B., Kameli P., Salamati H. (2013), The role of Ag on dynamics of superspins in $MnFe_{2-x}Ag_xO_4$ nanoparticles. Journal of nanoparticle research, 15(2): 1430.

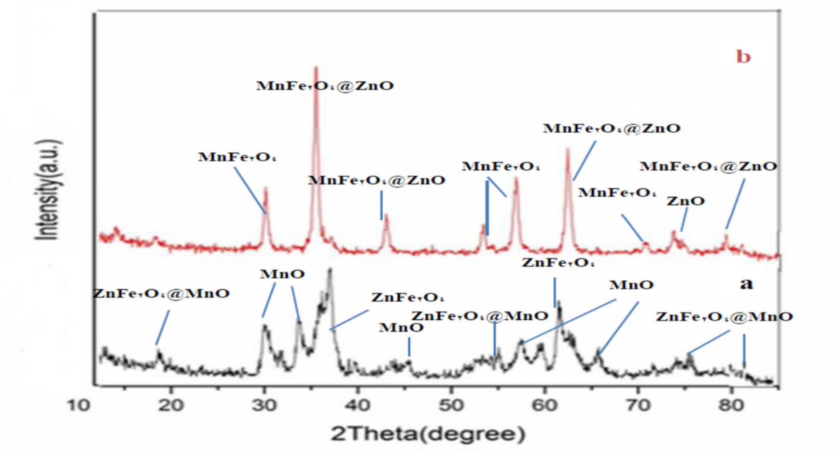


Fig. 1 XRD patterns for (a) $ZnFe_2O_4$@MnO and (b) $MnFe_2O_4$@ZnO

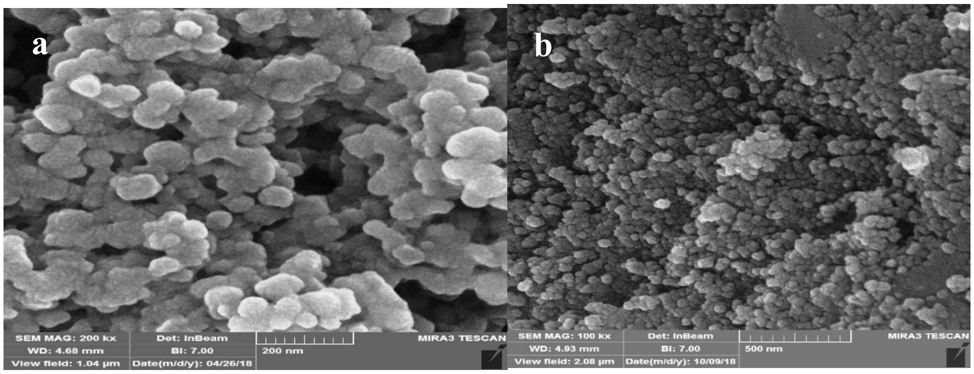


Fig.2 FESEM image of (a)$ZnFe_2O_4$@MnO nanoparticles and (b)$MnFe_2O_4$@ZnO nanoparticles

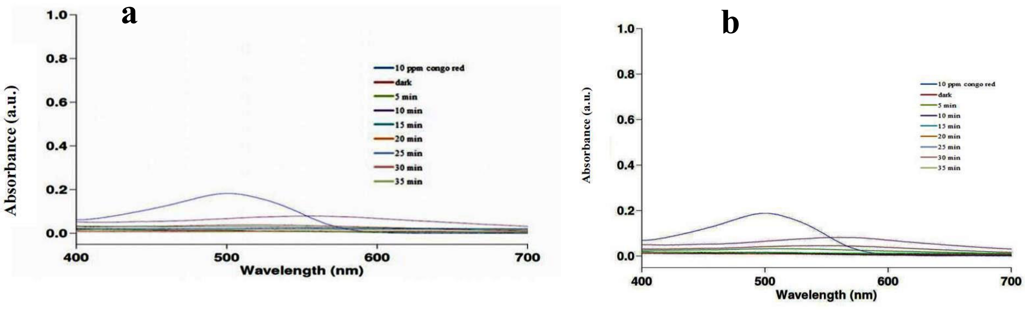


Fig.3 Photocatalytic degradation of Congo red under visible light in presence of (a)$ZnFe_2O_4$@MnO and (b) $MnFe_2O_4$@ZnO

2nd National Conference on
Development in Science and
Chemical industry (NCDSCI)

Modification of Metallic Ions Adsorption onto Chitosan

Somaye Shahraki
Department of Chemistry, University of Zabol, Zabol, Iran

E-mail addresses:

S. Shahraki*: s-shahraki@uoz.ac.ir, somaye_shahraki@yahoo.com

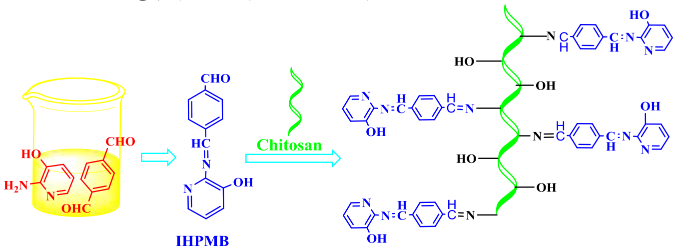
Abstract

Magnetic modified chitosan, MCS-IHPMB, was synthesized and applied in aqueous solution to remove Hg(II) ion. MCS-IHPMB structural characteristics were studied by spectroscopic analysis. In the process of metal ion uptake, various parameters include the initial value of metal ion, pH, time, and the adsorbent dose is influenced. These parameters were also studied. The adsorbent performance was in good agreement with the Langmuir isotherm. The adsorption capacity exhibited by the MCS-IHPMB towards Hg(II) was 200.1 mg g^{-1}. The adsorption/desorption experiments were also done, and the results showed that the MCS-IHPMB still had a good adsorption performance after five times reuse.

Keywords*:* Chitosan, Adsorption, Schiff base, Hg(II) ion

1- Introduction

Water pollution via heavy metals has been a critical universal subject due to toxicity, non-degradability, bio magnification, and accumulation nature of them through a food chain. Heavy metals are inorganic compounds that exist in marine, ground, industrial and even treated wastewaters [1]. Such toxic substances have devastating effects on human health and the environment. Including metals such as lead, mercury, cadmium, nickel, copper, and cobalt noted [2]. Among the metals mentioned above, Hg(II) ion is one of the most harmful metals as it could cross the protective blood-brain barrier.
In a continuation of our studies in the synthesis of new adsorbent for pollutants uptake from aqueous systems [3, 4], we herein reported the synthesis of a novel Schiff base ligand by condensation reaction of 2-amino-3-hydroxypiridine and terephthaldehyde (IHPMB). This ligand forms a C=N double bond (an imine) with chitosan and can increase the metal bonding sites in the structure of chitosan. Our previous studies have shown that the presence of an aromatic ring in the adsorbent structure can be very effective in improving the adsorption capacity. Here, in the synthesized ligand (IHPMB), in addition to the aromatic ring, hydroxyl and imine functional groups are present to make the adsorption property more desirable. The new magnetic chitosan nanocomposite was characterized and the adsorption capacity of it evaluated towards Hg(II) ion (Scheme 1).



Scheme 1 An overview of the CS-IHPMB synthesis

2- Experimental

IHPMB: Schiff base ligand 2-imino-3-hydroxypiridine methyl benzaldehyde (IHPMB) was synthesized by reacting terephthaldehyde with amine. Briefly, 4.02 g (30 mmol) terephthaldehyde was dissolved into 100 mL ethanol, then to this, 50 mL ethanol solution of 3.30 g (30 mmol) 2-amino-3-hydroxypiridine was added drop wise. The reaction mixture was then stirred at reflux condition for 3 h. after that, the yellow solution was stirred slowly at 30–35 °C until all solvent evaporated. The obtained yellow precipitate was washed by ethanol and then acetone.

Schiff base modified chitosan (CS-IHPMB): 0.5 g of IHPMB precipitate was dissolved in 10 mL ethanol, and then added to the 70 mL chitosan solution. This mixture was rigorously stirred for 10 h. Finally the product was separated by centrifugation and thoroughly washed with deionized water and ethanol.

MCS-IHPMB nanocomposite: Firstly, a co-precipitation method was applied for the synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. To prepare the MCS-IHPMB, 0.3 g of Fe_3O_4 nanoparticles was added to 70 mL acetic acid and dispersed by ultrasonic wave for 15 min. Then, 1.0 g of the CS-IHPMB was added to this solution with stirring. After stirring the above mixture for 5 hours, the product was separated by centrifugation and thoroughly washed with water and ethanol and then dried at 60 °C.

Adsorption tests: In order to determine the best adsorption conditions for the prepared adsorbent, the parameters that could be effective on the MCS-IHPMB such as amount of adsorbent, time, pH and initial amount of Hg(II) were investigated using batch equilibration technique.

3-Results and Discussion

3-1- Characterization of MCS-IHPMB

The FT-IR spectra of all compounds including chitosan, CS-IHPMB and MCS-IHPMB are shown in Fig. 1. In the case of pure chitosan (Fig. 1a), the overlapping of O−H and N−H stretching bands are shown as a broad and strong peak around 3387 cm^{-1}. For CS-IHPMB and MCS-IHPMB (Fig. 1b and 1c), most important chitosan peaks appear with less intensity which was attributed to the addition of Schiff base ligand and Fe_3O_4 in the modified chitosan structure [5]. In Fig. 1b, two new peaks have appeared around 1600 cm^{-1}; these peaks can be due to the presence of various functional groups that absorb in the range of 1650-1500 cm^{-1}, including: amine groups of non-cross linked units of CS, acetamide groups (from acetylated units of CS), imine groups and substituted aromatic rings. The FT-IR spectrum of MCS-IHPMB is presented in Fig. 1c. The existence of a new small peak in 599 cm^{-1}, confirms the presence of Fe_3O_4 nanoparticles in the adsorbent structure [6]. To evaluate the morphology of pure CS, CS-IHPMB and MCS-IHPMB, the scanning electron microscopy was used. As can be seen in Fig. 2, the surface of the chitosan and the modified chitosan products are quite different. Chitosan has a flat and nonporous surface while CS-IHPMB and MCS-IHPMB have a complicated three dimensional highly porous structures. The surface of the CS-IHPMB shown in Fig. 2 is porous but with significant differences in appearance with MCS-IHPMB. Some magnetic Fe_3O_4 nanoparticles were embedded inside the modified chitosan (MCS-IHPMB), while some were mounted on the surface of the MCS-IHPMB. The porous surface of the adsorbent can greatly improve the adsorption efficiency due to the presence of more adsorption active sites. XRD patterns of the CS and MCS-IHPMB are shown in Fig. 3. The less intense broad peaks of CS at 2θ = 20° is the characteristic of the amorphous nature of this polymer. The peaks of MCS-IHPMB at 2θ = 20.5 °, 30.3 °, 35.8°, 43.4° , 53.8°, 57.3°, 63.0° and 74.6 °correspond to the characteristic peaks of magnetite (Fe_3O_4, 01-1111). This observation confirms that the crystal structure of Fe_3O_4 was not destroyed in MCS-IHPMB and Fe_3O_4 can magnetize the structure of adsorbent.

3-2- Effect of different factors on absorption capacity

Effect of pH: To investigate the effect of pH on the adsorption capability of Hg(II) by MCS-IHPMB, the pH range between 2.5-7.5 was considered. As can be seen in Fig. 4A, the capacities of adsorption of MCS-IHPMB on Hg(II) is lower at low pH and higher at high pH.
In the structure of MCS-IHPMB, the nitrogen and oxygen atoms which have free electron lone pair are convenient sites for coordination of various metal ions. The MCS-IHPMB exhibits the highest adsorption for Hg(II) ions at pH 4.5.

Effect of adsorbent dosage: The removal of Hg(II) ion from the aqueous medium was evaluated at six different dosages (0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 g/L) (Fig. 4B). The MCS-IHPMB at a dose of 0.2 g/L showed the highest efficiency in adsorption of Hg(II) ions.
Effect of contact time: To investigate the effect of time on the adsorption of Hg(II) by MCS-IHPMB, the time range of 0-60 minutes was used (Fig. 4c). As can be seen in Fig. 4c the most of the Hg(II) ions in the liquor were adsorbed in the first 30 min.

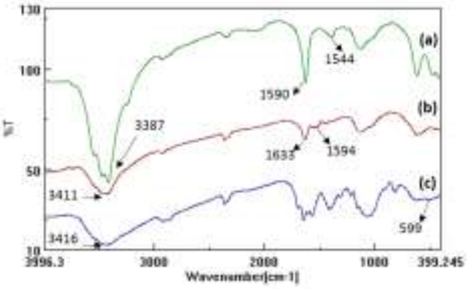


Figure. 1 FTIR spectra of (a) CS (b) CS-IHPMB and (c) MCS-IHPMB.

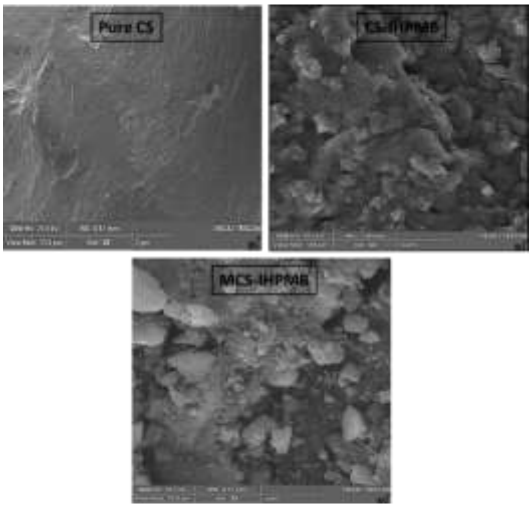


Figure. 2 SEM micrographs of CS, CS-IHPMB and MCS-IHPMB.

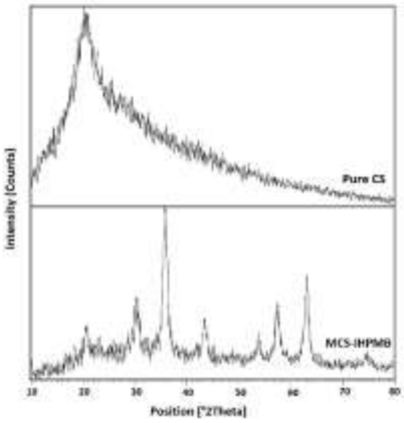


Figure. 3 XRD pattern of CS and MCS-IHPMB.

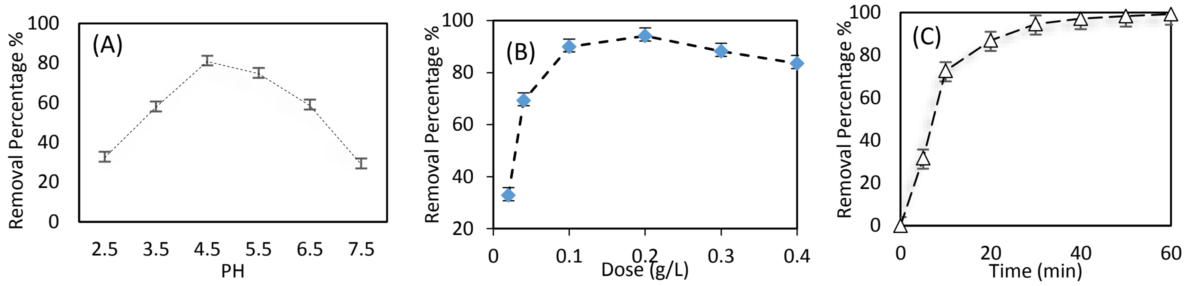


Figure. 4 Effect of pH(A), adsorbent dosage (B) and contact time (C) on the adsorption of Hg(II) ion onto MCS-IHPMB at 303 K.

4-Conclusions

The aim of this study was to synthesize a low cost adsorbent with high removal efficiency which can be easily synthesized, regenerated as well as environmentally friendly. Therefore chitosan modification was performed using a Schiff base ligand and the modification process was confirmed by characterization technique. This adsorbent, MCS-IHPMB, has more binding sites for metal ions than that of chitosan due to the presence of additional imine, hydroxyl groups and aromatic rings. The adsorption analysis showed the monolayer adsorption on the MCS-IHPMB and well expressed by Langmuir model. The maximum adsorption capacity for Hg (II) was found to be 200.1 mg/g.

References

[1] A. Mahvi, Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution, International Journal of Environmental Science & Technology 5 (2008) 275-285.

[2] J. Lakatos, S. Brown, C. Snape, Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams, Fuel 81 (2002) 691-698.

[3] S. Shahraki, et.al. Synthesis and characterization of an adsorptive Schiff base-chitosan nanocomposite for removal of Pb (II) ion from aqueous media, International journal of biological macromolecules 139 (2019) 577-586.

[4] S. Shahraki, H.S. Delarami, Magnetic chitosan-(d-glucosimine methyl) benzaldehyde Schiff base for Pb+ 2 ion removal. Experimental and theoretical methods, Carbohydrate polymers 200 (2018) 211-220.

[5] L. Lv, N. Chen, C. Feng, J. Zhang, M. Li, Heavy metal ions removal from aqueous solution by xanthate-modified cross-linked magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) particles, RSC Advances 7 (2017) 27992-28000.

[6] A. Shahzad, W. Miran, K. Rasool, M. Nawaz, J. Jang, S.-R. Lim, D.S. Lee, Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites, RSC Advances 7 (2017) 9764-9771.

نانومواد و کاربرد آنها در تصفیه و ضدعفونی آب

امیر شریفی[۱]، نادیا جفایی[۲]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد ، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران ، شرکت کیمیا پژوهان آسیا ، تهران ، ایران
۲- دانشجوی کارشناسی ، دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب ، شرکت کیمیا پژوهان آسیا ، تهران ، ایران
*Email: en.amir.sharifi@gmail.com

چکیده

تصفیه آب با استفاده از فناوری نانو از مواد نانوسکوپی مانند نانولوله های کربنی و الیاف آلومینا برای نانوفیلتراسیون انجام می‌شود. همچنین از وجود منافذ نانوسکوپی در غشاهای فیلتراسیون زئولیت و همچنین نانوکاتالیست ها و نانوذرات مغناطیسی ، نانوحسگرهایی مانند نانوسیم های اکسید تیتانیوم یا نانوذرات پالادیوم برای تشخیص تحلیلی آلاینده ها در نمونه های آب استفاده می شوند. ناخالصی هایی که فناوری نانو می تواند برطرف کند بستگی به مرحله تصفیه آب دارد که این تکنیک در آن اعمال می شود. می توان از آن برای حذف رسوبات ، پساب های شیمیایی ، ذرات باردار ، باکتری‌ها و سایر عوامل بیماری زا استفاده کرد. عناصر کمیاب سمی مانند آرسنیک و ناخالصی های مایع چسبناک مانند روغن نیز می توانند با استفاده از فناوری نانو حذف شوند. مزایای اصلی استفاده از نانوفیلترها ، برخلاف سیستم های معمولی ، این است که برای عبور آب از طریق فیلتر به فشار کمتری نیاز است ، آنها کارآمدتر هستند و دارای سطوح فوق العاده بزرگی هستند و با شستشوی مجدد در مقایسه با آنها راحت تر تمیز می شوند.

واژگان کلیدی : آلاینده‌ها ، بسترنانوذرات ، پک نانوذرات ، تصفیه پساب ، نانومواد

۱ مقدمه

فناوری نانو به طیف گسترده ای از ابزارها ، تکنیک ها و برنامه های کاربردی اشاره دارد که به سادگی ذرات را در مقیاس اندازه تقریبی چند تا صدها نانومتر در قطر شامل می شود. ذرات این اندازه دارای ویژگی های فیزیک ، شیمیایی و سطحی منحصر به فردی هستند که آنها را برای استفاده های جدید متناسب میکند. در واقع ، طرفداران فناوری نانو پیشنهاد می کنند که این حوزه از تحقیقات می تواند به حل برخی از مشکلات عمده ای که در مقیاس جهانی با آن روبرو هستیم ، مانند اطمینان از تامین آب آشامیدنی سالم برای جمعیت رو به رشد و همچنین حل مسائل پزشکی ، انرژی و کشاورزی کمک کند. این فناوری نانو در مقیاس نانو (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) ، پتانسیل نانومواد جدیدی را برای تصفیه آبهای سطحی ، آبهای زیرزمینی و فاضلاب آلوده به یونهای فلزی سمی ، املاح آلی و معدنی و میکروارگانیسمها ارائه می دهد. بسیاری از نانومواد به دلیل فعالیت منحصر به فرد خود در برابر آلاینده های چسبناک و انعطاف پذیری کاربرد ، هم اکنون تحت تحقیق و توسعه هستند. بر این اساس ، تحقیقات جاری در مورد نانومواد مختلف (غشاهای کاتالیزوری نانوساختار ، نانوجاذب ها ، نانوکاتالیست ها و نانوذرات زیست فعال) و کاربرد آنها در تصفیه و ضدعفونی آب در این مقاله بررسی شده است.

۲ مواد و روش‌ها

این مقاله به روشها و ترکیباتی برای حذف آلاینده ها از مایعات مانند فاضلاب ، به روشها و ترکیباتی برای حذف آلاینده ها از فاضلاب با استفاده از بسته های ذره ای که با اندازه نانو تصفیه شده اند ، مربوط می‌شود. فرآیندهای تحت انجام با نانوذرات ، مانند بسترهای ماسه ای ، ممکن است مایعاتی مانند فاضلاب را به طور موثر فیلتر و تصفیه کنند. هنگامی که ذرات آلاینده ریز در فاضلاب از طریق بسته ذرات عبور می کنند ، نانوذرات به دلیل نیروهای سطحی نانوذرات ، از جمله ، اما لزوماً محدود به واندروالس و نیروهای الکترواستاتیک ، ذرات ریز آلاینده را درون بسته نمی گیرند و نگه می دارند. عوامل پوششی مانند الکل ها ، گلیکول ها ، پلیول ها ، روغن های گیاهی و روغن های معدنی ممکن است به اعمال نانوذرات بر روی سطوح ذرات موجود در تخت های فیلتر یا بسته ها کمک کنند. بسیاری از روشها و فرایندها برای پاکسازی ، تصفیه ، شفاف سازی و در غیر این صورت عملیات بر روی مایعات برای دفع مناسب ، مصرف ، استفاده و سایر نیازها شناخته شده است. این روشها شامل سانتریفیوژ و فیلتراسیون برای حذف ذرات ، تصفیه های شیمیایی برای استریل کردن آب ، تقطیر برای تصفیه مایعات ، تخلیه دو مرحله از مایعات ، اسمز معکوس برای نمک زدایی مایعات ، الکترودیالیز برای نمک زدایی مایعات ، پاستوریزاسیون ، اما لزوماً به این موارد محدود نمی شود. استریل کردن مواد غذایی و فرآیندهای کاتالیزوری برای تبدیل واکنش دهنده‌های نامطلوب به محصولات مفید. هر یک از این روشها برای کاربردهای خاص مناسب است و معمولاً ترکیبی از روشها برای محصول نهایی استفاده می‌شود. بسیاری از فناوری‌های شناخته شده مختلف برای تصفیه مایع وجود دارد. جذب ، تصفیه شیمیایی ، ضد عفونی ازن و اشعه ماوراء بنفش (UV) همه برای حذف میکروبهای بیماری زا بسیار خوب عمل می کنند. با این حال ، هر یک از این فناوری ها دارای محدودیت هایی هستند ، از جمله کارآیی کلی ، هزینه سرمایه اولیه ، هزینه عملیاتی ، ریسک محصول جانبی ، پیش تصفیه لازم مایعات ، ترکیبات خطرناک مورد استفاده یا تولید شده و بنابراین باید به درستی دفع شوند و سایر محدودیت ها. اگرچه روشهای شیمیایی بیشترین استفاده را دارند ، اما دارای کمی و کاستی‌هایی نیز هستند. چنین اشکالاتی شامل افزایش سازگاری میکروبیولوژیکی با اثرات مخرب آنها ، خطرات ایمنی مرتبط با استفاده و ذخیره سازی کلر و تأثیرات زیست محیطی است. اشعه ماوراء بنفش یک روش رایج است ، اما مایع باید تاثیرپذیری داشته باشد چون این روش هیچگونه تشکیل بیوفیلم را از بین نمی برد. همچنین نصب و راه اندازی آن بسیار گران است. در کاربردهای صنعتی و شهری مانند کارخانه های آب و فاضلاب ، سه روش پرکاربرد برای تصفیه مایع عبارتند از: ازن ، تصفیه کلر و تابش اشعه ماوراء بنفش. نمک زدایی مایعات، برای آب آشامیدنی ، مایعات بیولوژیکی ، داروها ، مواد شیمیایی ، نفت و مشتقات آن و بسیاری مایعات دیگر بسیار مفید است. نانوذرات ممکن است اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی ، هیدروکسیدهای قلیایی خاکی ، اکسیدهای قلیایی فلزات ، هیدروکسیدهای فلزات قلیایی ، اکسیدهای فلزهای گذار ، هیدروکسیدهای فلزهای گذار ، اکسیدهای فلزات پس از گذار ، هیدروکسیدهای فلزات پس از گذار ، کریستالهای پیزوالکتریک و یا کریستالهای پیرالکتریک باشند، نانوذرات به مقدار موثر برای تصفیه مایع موجود هستند. علاوه بر این یک روش برای تصفیه مایعات ارائه شده است که شامل تعدادی ذرات بستر تحت فرآیند با افزودنی ذرات است که نسبتاً کوچکتر از ذرات بستر هستند. ذرات موجود در بسته ذرات ممکن است شامل ، ماسه ، شن ، گرانولهای سرامیکی ، گرانولهای شیشه ای و ترکیب آنها نباشد اما لزوماً محدود به این موارد نیز نیست. اندازه ذرات اضافی ممکن است ۱۰۰۰ نانومتر یا کمتر باشد. افزودنی نانوذرات ممکن است شامل اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی ، هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی ، اکسیدهای فلزات قلیایی ، هیدروکسیدهای قلیایی ، اکسیدهای فلز گذار ، هیدروکسیدهای فلز گذار ، اکسیدهای فلز پس از گذار ، هیدروکسیدهای فلز پس از گذار ، بلورهای پیزوالکتریک و یا کریستال های پیرالکتریک. نانوذرات ممکن است در مقداری از حدود ۱ قسمت افزودنی ذرات برای ۲۰۰ تا ۵۰۰۰ قسمت وزنی ذرات موجود در بسته ذرات وجود داشته باشند. افزودنیهای ذرات ، که در اینجا به آنها ذرات نانو یا نانوذرات نیز گفته می شود (به عنوان مثال MgO و یا $Mg(OH)_2$ ، و دیگر موارد مشابه) ، به نظر میرسد آلاینده هایی مانند رس و غیر رسوب را تثبیت کرده ، متصل کرده و یا به نحوی دیگر جذب می کنند. ذرات رس ،

شامل ذرات باردار و بدون بار. حداقل به دلیل اندازه کوچک آنها ، نیروهای سطحی (مانند واندروالس و نیروهای الکترواستاتیک) نانوذرات به آنها کمک می کند تا ذرات ریز آلاینده را در مجموعه‌ها ، تداخل‌ها یا تجمع های بزرگتر به هم متصل کرده ، گروه بندی کرده یا نشانه‌گذاری کنند. چنین گروه بندی ها یا انجمن هایی به جذب آلاینده ها در محل و جلوگیری از حرکت و عبور آنها با مایع کمک می کند و در نتیجه مایع تصفیه شده ایجاد می شود. در بسیاری از موارد ، توانایی تصفیه بسته ذرات ممکن است با استفاده از افزودنیهای ذرات در مقیاس نانو که اندازه آنها بسیار کوچکتر از آلاینده ها است ، بهبود یابد. افزودن اکسیدهای فلزی قلیایی خاک ، مانند اکسید منیزیم ؛ هیدروکسیدهای قلیایی خاکی مانند هیدروکسید کلسیم ؛ اکسیدهای فلز گذار ، مانند اکسید تیتانیوم و اکسید روی ؛ هیدروکسیدهای فلز گذار ؛ اکسیدهای فلزی پس از گذار ، مانند اکسید آلومینیوم ؛ هیدروکسیدهای فلزی پس از گذار ؛ کریستالهای پیزوالکتریک و یا کریستالهای پیرالکتریک مانند ZnO و $AlPO_4$ ، به یک مایع آبی ، یک مایع مبتنی بر حلال مانند گلیکول ، یا مایع پایه روغن ، به عنوان مثال. روغن معدنی ، ممکن است برای درمان بسته ذرات مانند بستر ماسه ای استفاده شود ، که به نوبه خود انتظار می رود مایع را تصفیه ، شفاف و تمیز کند.

۳ نتایج و بحث

روشها و ترکیبات بسترهای شن و ماسه تحت عملیات با نانوذرات برای تصفیه فاضلاب مفید شناخته شده است. هنگامی که ذرات آلاینده ریز در فاضلاب از طریق بستر ماسه تحت عملیات با نانوذرات عبور می کنند ، نانوذرات ذرات ریز آلودگی را در بستر ماسه توسط نیروهای سطحی نانوذرات ، شامل واندروالس و نیروهای الکترواستاتیک جذب کرده و نگه می دارند. ، در نتیجه آنها را از مایع خارج می کند. آلاینده ها یا ناخالصی ها ممکن است شامل رسوبات ، ذرات خاک ، ذرات معدنی ، ذرات تصفیه آب و موارد مشابه باشد.ذرات با اندازه نانو مانند اکسید منیزیم (MgO) ممکن است برای حذف آلاینده هایی مانند خاک رس و ذرات غیر رس از مایعات مورد استفاده قرار گیرند ، به عنوان مثال ، برای حذف ، کاهش یا از بین بردن آنها در مایع ، مانند آب برخی از ذرات با اندازه ، نه تنها مساحت بالایی در مقایسه با اندازه های کوچک خود دارند ، بلکه بارهای سطحی نسبتاً بالایی نیز دارند که به آنها اجازه می دهد ذرات دیگر ، از جمله سایر ذرات باردار ، را به هم متصل کرده ، به هم پیوند دهند یا متصل کنند. سایر ذرات بدون بار این ارتباطات بین ذرات آلاینده و ذرات با اندازه نانو به دلیل جاذبه های الکتریکی و سایر نیروها یا اثرات بین مولکولی است. مخلوطی از یک عامل پوشش و نانوذرات حداقل تا حدی بستر ماسه انتخاب شده یا سایر محیط های متخلخل (ذرات بستر) را می پوشاند. اگر ماسه یا شن حداقل تا حدی با عامل پوشش و نانوذرات پوشانده شده باشد ، ممکن است آلودگی ها و ناخالصی ها از سیال خارج شوند در نتیجه مایع تصفیه شود. عامل پوشش ممکن است یک مایع حامل باشد که الکل ، گلیکول ، پلیول ، روغن گیاهی ، روغن ماهی و ترکیبات آنها را شامل می شود.یک مایع حامل مناسب ممکن است مونوپروپیلن گلیکول باشد. نانوذرات بر روی ذرات پک ذرات در درجه اول توسط الکترواستاتیک و بارهای دیگر بین سطح نانوذرات و ذرات باقی می مانند ، با این حال ، ممکن است جاذبه های دیگر یا نیروهای جفت کننده برای حفظ پوشش نانوذرات روی سطح ذرات بستر پک یا بستر. در بیشتر شرایط مایع حامل تنها به فرآیند پوشش اولیه نانوذرات به ذرات بستر پک یا بستر کمک می کند. با این حال ، ممکن است عوامل دیگری به مایع حامل اضافه شوند که ممکن است جاذبه اولیه و یا بلند مدت نانوذرات را در ماسه (سیلیس ، کوارتز یا فلدسپات) ، شیشه ، سرامیک و ذرات مشابه افزایش دهد.ذرات نانو از اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی ، هیدروکسیدهای قلیایی خاکی ، اکسیدهای قلیایی فلزات ، هیدروکسیدهای فلزات قلیایی ، اکسیدهای فلزهای گذار ، هیدروکسیدهای فلزهای گذار ، اکسیدهای فلزی پس از گذار و هیدروکسیدهای فلزی پس از گذار ، کریستالهای پیزوالکتریک ، کریستالهای پیرالکتریک ، و مخلوط های آن مشخص شده است که دارای مزایای خاصی برای تصفیه و اتصال ناخالصی ها و آلاینده ها و در نتیجه تصفیه مایعات است.

از ذرات اکسید منیزیم و پودرها به طور مناسب برای فیلتر کردن مایعات استفاده شده است. با این حال ، اگرچه ذرات MgO به عنوان یک نوع مناسب از اکسید فلز قلیایی خاکی و یا ذرات هیدروکسید فلزات قلیایی خاکی ، سایر اکسیدهای فلزی قلیایی خاکی و یا هیدروکسیدهای قلیایی خاکی و یا اکسیدهای فلز گذار ، هیدروکسیدهای فلز گذار ، اکسیدهای فلز پس از گذار و هیدروکسیدهای فلز پس از گذار ، کریستالهای پیزوالکتریک ، کریستالهای پیرالکتریک ، ممکن است در روشها و ترکیبات استفاده شوند. علاوه بر این ، اکسیدهای فلزی قلیایی و یا هیدروکسیدها ممکن است به تنهایی یا در ترکیب با اکسیدها و هیدروکسیدهای قلیایی خاک ، و یا همراه با یک یا چند اکسید فلز گذار ، هیدروکسید فلز گذار ، اکسید فلز پس از گذار ، پس از هیدروکسید فلز گذار ، کریستال پیزوالکتریک و کریستال پیرالکتریک. منظور از "فلز پس از گذار" یک یا چند آلومینیوم ، گالیوم ، ایندیوم ، قلع ، تالیم ، سرب و بیسموت است. مواد افزودنی ذرات در اندازه نانو نیز ممکن است ذرات کریستال پیزوالکتریک (که شامل ذرات کریستال پیرالکتریک هستند) باشند. کریستال های پیرالکتریک هنگام گرم شدن بارهای الکتریکی تولید می کنند و کریستال های پیزوالکتریک هنگام فشردن ، فشرده سازی یا فشردن بار الکتریکی تولید می کنند. اگر سیال تحت فشار باشد ، ممکن است بارهای سطحی تولید شوند. این بارهای سطحی به ذرات کریستال اجازه می دهد تا ناخالصی ها و آلاینده ها را به هم متصل کرده ، پیوند بزنند ، یا آنها را به یکدیگر متصل کرده و همچنین به سطوح ذرات اطراف یا سطوح شن و ماسه متصل شوند. تصور می شود که ارتباط ناخالصی ها یا آلودگی ها بسیار شبیه به اتصال عرضی مولکول های پلیمری توسط خطوط عرضی است.

در مشخصات فوق ، بدیهی است که تغییرات مختلفی ممکن است بدون خروج از بطن یا دامنه وسیعتر که بیان شده است ، اعمال شود. بر این اساس ، مشخصات باید در یک مفهوم و نه یک مفهوم محدود کننده در نظر گرفته شود. به عنوان مثال ، ترکیبات خاصی از اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی ، هیدروکسیدهای قلیایی خاکی ، اکسیدهای قلیایی فلزات ، هیدروکسیدهای فلزات قلیایی ، اکسیدهای فلز گذار ، هیدروکسیدهای فلز گذار ، اکسیدهای فلزی پس از گذار ، هیدروکسیدهای فلزی پس از گذار ، کریستالهای پیزوالکتریک و کریستالهای پیرالکتریک ، در اندازه های مختلف ؛ آب نمک ؛ مایعات پایه ؛ ذرات بستر و بسته (ماسه ، مهره های سرامیکی یا شیشه ای ، شن) ؛ عوامل پوشش دهنده (گلیکولها ، الکلها ، روغنهای معدنی) و سایر اجزای موجود در پارامترهای مدعی ، اما به طور خاص مشخص نشده یا در ترکیب خاصی آزمایش نشده اند ، در محدوده این مقاله پیش بینی می شود.

منابع

همت اسفه، محمد؛ شریفی، امیر؛ سادات‌ابراهیمی، سیدمرتضی؛ کتاب کاربرد فیلتراسیون در تصفیه آب و پساب، دانشگاه امام حسین (ع)، موسسه چاپ و انتشارات، رده بندی کنگره: TD۴۳۰، رده بندی دیویی:۶۲۸/۱۶۲، شماره کتابشناسی ملی: ۴۲۹۴۲۴۷ ، ۱۳۹۹.

Tianping HuangJames B. Crews, Patent citations (٦٥) Non-patent citations (٢) Cited by (١٣) Legal events Similar documents Priority and Related Applications

Chapter ٥ - Case Studies, The MBR Book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment, ٢٠٠٦, Pages ٢٠٧-٢٧٢

Chapter ١ – Introduction, The MBR Book (Second Edition), Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, ٢٠١١, Pages ١-٥٤

MukeshDoble, Anil KumarKruthiventi, CHAPTER ٩ - Industrial Examples, Green Chemistry and Engineering, ٢٠٠٧, Pages ٢٤٥-٢٩٦

Chapter ٣ - Design, Operation and Maintenance, The MBR Book (Second Edition), Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, ٢٠١١, Pages ٢٠٩-٢٨٨

J.S.Knapp, K.C.A.Bromley-Challoner ,٣٤ - Recalcitrant organic compounds, Handbook of Water and Wastewater Microbiology, ٢٠٠٣, Pages ٥٥٩-٥٩٥

Inderscience Publishers, Nanotechnology for water purification, sciencedaily, July ٢٨, ٢٠١٠.

I. Tlili; Tawfeeq Abdullah Alkanhal, Nanotechnology for water purification: electrospun nanofibrous membrane in water and wastewater treatment, Journal of Water Reuse and Desalination (٢٠١٩) ٩ (٣): ٢٣٢–٢٤٨.

جداسازی مخلوط روغن و آب با استفاده از فناوری نانو

امیر شریفی[۱] ، نادیا جفایی[۲]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد ، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران ، شرکت کیمیا پژوهان آسیا ، تهران ، ایران
۲- دانشجوی کارشناسی ، دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب ، شرکت کیمیا پژوهان آسیا ، تهران ، ایران
en.amir.sharifi@gmail.com

چکیده

روشهای استخراج روغن از مایع چند فازی ارائه شده است. این روش می تواند شامل موارد زیر باشد: معرفی مایع چند فازی به تعداد زیادی نانوذرات ، و اجازه می دهد روغن موجود در مایع چند فازی توسط پوسته پلیمری جذب شود. نانوذرات شامل یک هسته و یک پوسته پلیمری هستند. این روش می تواند شامل حذف نانوذرات از مایع چند فازی و یا بازیابی روغن جذب شده توسط پوسته پلیمری پس از حذف نانوذرات از مایع چند فازی باشد. مایع چند فازی می تواند شامل روغن و آب (به عنوان مثال ، روغن و آب دریا ، مانند آب دریا در ناحیه ای که روغن نشت کرده است) ، مایع معده و یک روغن غذایی (مانند روغن زیتون ، روغن نباتی ، روغن کانولا یا مخلوطی از آن) یا مایعات چند فازی که دارای جزء روغن هستند.

واژگان کلیدی : آب ، تصفیه ، جداسازی ، روغن ، نانوفناوری

۱ مقدمه

آلاینده های آلی از ترکیبات آلی فرار (VOC) ، ترکیبات آلی مصنوعی (SOC) ، نشت روغن و دفع زباله ، آب و زنجیره غذایی ما را به میزان قابل توجهی آلوده کرده است. علم و مهندسی تصفیه آب ، به ویژه جداسازی روغن از آب ، در پنج سال گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده است. همانطور که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است ، از شیمی آلی و فناوری نانو برای جداسازی روغن و آب استفاده شده است. این را می توان با استفاده از موادی با قابلیت ترشوندگی خاص به دست آورد. سه رویکرد کلی : ۱) تکنیک فیلتراسیون با استفاده از قابلیت تر شدن خاص که فقط اجازه نفوذ روغن یا آب را می دهد ، ۲) روش جذب با استفاده از اسفنج های متخلخل ، الیاف و آئروژل هایی که می توانند روغن یا آب را به صورت انتخابی جذب کنند و ۳) فیلتراسیون یا جذب فناوری قابل تغییر و کنترل از نظر عملکرد از سوی دیگر ، افزایش استفاده از نانومواد در تصفیه آب ، تجهیزات ورزشی و محصولات صنعتی و خانگی باعث نگرانی در مورد آلودگی آب توسط نانوذرات شده است. این نگرانی در پایان بررسی مورد بحث قرار می گیرد. اهداف این مقاله ۱) ارائه یک مرور جامع در مورد جداسازی روغن و آب با فناوری نانو و شیمی آلی و ۲) افزایش آگاهی از نگرانی های زیست محیطی در مورد استفاده از فناوری نانو برای تصفیه آب است.

۲ مواد و روش‌ها

نشت نفت فاجعه بار مانند Deepwater Horizon۲۰۱۰(۲۱۰ میلیون گالن) ، اولین جنگ خلیج فارس (۱۹۹۰ ، ۴۲۰ میلیون گالن) ، Exxon Valdez۱۹۸۹ (، ۱۱ میلیون گالن) ، و IXTOC ۱۹۷۹ (، ۱۴۰ میلیون گالن) از مهمترین عوامل محیط زیستی هستند. تهدیدها صدمات قابل توجهی به

اکوسیستم دریایی به شکل پرندگان دریایی مرده ، سمور ، لاک پشت های دریایی ، پستانداران دریایی ، پلانکتون های آلوده و مرجان های آسیب دیده قابل مشاهده است. علاوه بر این ، روغن موجود در آب لوله کشی ، نشت روغن صنعتی از تعمیرات تاسیسات و عملکرد عادی روزانه منابع ثابت آلودگی هستند. یکی دیگر از خطرات احتمالی زیست محیطی ناشی از فاضلاب تولید شده از طریق فراکینگ است. تکنیک های استخراج مدرن مانند حفاری جهت دار و شکستن هیدرولیک اغلب برای دسترسی به گاز طبیعی محبوس در ذخایر شیل استفاده می شود. آب مخلوط هیدروکربن مربوط به استخراج گاز شیل به طور قابل توجهی سطح آلاینده ها را در چاه ها و سفره های مجاور تحت تأثیر قرار می دهد. تاثیر مخرب درازمدت آلودگی های مختلف نفتی بر زنجیره غذایی یک نگرانی بزرگ است. برای کاهش اثرات زیست محیطی ناشی از انتشار سریع روغن ، حذف سریع روغن از سطح آب مهم است. روشهای مختلف پاکسازی نشت نفت مانند جذب فیزیکی از طریق جاذب های متخلخل ، بازیابی مکانیکی با کفگیرها ، سوزاندن درجا ، انتشار فیزیکی با واسطه پراکندگی و تجزیه بیولوژیکی به این منظور استفاده شده است. با این حال ، وضعیت فعال نشت نفت در آبهای اقیانوس ، هزینه و زمان ، چالش های بالقوه برای روشهای پاکسازی موجود است. بعلاوه ، برخی از روشها مانند پراکندگی و شناورهای ساخته شده از مواد غیرقابل تجدید بار اضافی برای محیط زیست ایجاد می کند. این محدودیت ها باعث انگیزه علمی اخیر را برای توسعه نانومواد جدید برای حذف موثر روغن شده است.

۳ نتایج و بحث

به عنوان مثال ، نانو کامپوزیت های مغناطیسی برای رفع مشکل جمع آوری جاذب های کربن فعال معمولی طراحی شده اند. نانوذرات هسته پوسته ۳O۲Fe با روکش پلی سیلوکسان (NPs) برای افزایش انتخاب پذیری در جداسازی آب و روغن استفاده شده است. در یک نانوبیوکامپوزیت اکسید آهن-کلاژن که اخیراً گزارش شده است ، کلاژن حاصل از ضایعات صنعتی به عنوان یک عامل جاذب روغن عمل می کند و هسته اکسید آهن باعث فعال شدن مغناطیسی می شود. کالکانیل و همکاران NP های اکسید آهن ضعیف را در فوم پلی اورتان اصلاح شده با سطح پلی تترا فلورو اتیلن آبگریز برای تسهیل جذب روغن گنجانیده شده است. نانو پرکنهای مگنتیتی که در لاستیک طبیعی طبیعی با میزان کمی اکسیداسیون تزریق شده اند ، قابلیت جذب بالایی برای روغن بنزین نشان دادند. غلظت بالای NP های اکسید آهن در یک بیوپلیمر رزین آلکی ، ظرفیت جذب روغن کامپوزیت را افزایش داد. این مطالعات پتانسیل NP های اکسید آهن را برای حذف روغن برجسته می کند. این امر بسیار جذاب است زیرا NP های اکسید آهن به طور گسترده در کاربردهای زیستی مورد استفاده قرار می گیرند و به دلیل پوشش شیمیایی پایدار اکسیدی به دلیل سمیت کم شناخته شده اند. با این حال ، اکثر مطالعات بر اساس نمونه های روغن همگن بوده و مواد آبگریز برای روغنهای غوطه ور نامناسب بوده و اغلب سمی هستند. به تازگی ، پلی آکریلیک اسید پلی استایرن با پلیمرهای محصور شده ، آمفیفیلیک اکسیدهای آهن برای تصفیه نفت خام برای رفع این محدودیت ها طراحی شده است. NP های اکسید آهن در اکثر این مطالعات تحت شرایط پیچیده با درجه حرارت بالا و بدون هوا سنتز شدند و نیاز به پروتکل های پیچیده ، گران و زیست محیطی دارند. مراحل تبادل لیگاند اضافی لازم بود تا NP های آبگریز زیست سازگار شوند. برای به حداقل رساندن تأثیرات زیست محیطی و تسهیل افزایش آسان برای کاربردهای تصفیه نفت ، یک مسیر مصنوعی آسان برای تولید مستقیم NP های پایدار و محلول در آب مورد نیاز است. به طور کلی روش هایی برای استخراج روغن از مایع چند فازی ارائه شده است. این روش شامل: معرفی مایع چند فازی به تعداد زیادی نانوذرات است و اجازه می دهد روغن در مایع چند فازی توسط پوسته پلیمری جذب شود. به طور کلی ، نانوذرات شامل یک هسته و یک پوسته پلیمری هستند. این روش شامل موارد خاص ، حذف نانوذرات از مایع چند فازی (به عنوان مثال ، استفاده از نیروی مغناطیسی ، عبور از فیلتر و غیره) است. در موارد خاص ، این روش می تواند شامل بازیابی روغن جذب شده توسط پوسته پلیمری پس از حذف نانوذرات از مایع چند فازی باشد. معرفی مایع چند فازی به تعدادی از نانوذرات با جریان مایع چند فازی از طریق یک کارتریج به دست می آید ، در حالی که کارتریج شامل تعداد زیادی نانوذرات است. مایع چند فازی می تواند شامل روغن و آب (به عنوان مثال ، روغن و آب دریا ، مانند آب دریا در ناحیه ای که روغن نشت کرده است) ، مایع معده و یک روغن غذایی (مانند روغن زیتون ، روغن نباتی ، روغن کانولا یا مخلوطی از آن) یا مایعات چند فازی که دارای جزء روغن هستند.

تعاریف

عناصر شیمیایی در مقاله حاضر با استفاده از اختصار شیمیایی رایج آنها مورد بحث قرار می گیرد ، مانند آنچه معمولاً در جدول تناوبی عناصر یافت می شود. به عنوان مثال ، هیدروژن با اختصار شیمیایی رایج H نشان داده می شود. هلیوم با اختصار شیمیایی رایج He نشان داده می شود. پیشوند "نانو" مقیاس حدود ۱ نانومتر تا حدود ۱۰۰ نانومتر را نشان می دهد. به عنوان مثال ، ذرات دارای قطر متوسط در مقیاس نانومتری (به عنوان مثال ، از حدود ۱ نانومتر تا حدود ۱۰۰ نانومتر) "نانوذرات" نامیده می شوند. ذرات دارای قطر متوسط بیش از ۱۰۰۰ نانومتر (یعنی ۱ میکرومتر) عموماً "ریزذرات" نامیده می شوند ، زیرا مقیاس میکرومتر به طور کلی شامل موادی با اندازه متوسط بیشتر از ۱ میکرومتر است. همانطور که در اینجا مشاهده می شود ، اصطلاح "پلیمر" عموماً شامل هموپلیمرهای بدون محدودیت است. کوپلیمرها ، به عنوان مثال ، کوپلیمرهای بلوک ، پیوند ، تصادفی و متناوب. و ترپلیمرها ؛ و ترکیب و تغییرات آن علاوه بر این ، مگر اینکه به طور خاص محدود شده باشد ، عبارت "پلیمر" باید شامل همه تنظیمات هندسی ممکن مواد باشد. این پیکربندی ها شامل ، اما محدود به تقارن های ایزوتاکتیک ، سندیا تاکتیک و تصادفی نیست. اصطلاح "روغن" به طور کلی به هر مایعی که با آب مخلوط نشود و به طور خاص مایعاتی که شامل هیدروکربن ها با وزن مولکولی مختلف و سایر ترکیبات آلی است ، اشاره دارد. به طور کلی روش هایی برای استفاده از نانوذرات برای حذف کمی روغن از یک مایع چند فازی (به عنوان مثال ، مخلوط روغن و آب) ارائه شده است. این برنامه به طور بالقوه برای بازیابی روغن پس از نشت و تخلیه و همچنین برای حذف روغن از مایعات دیگر مناسب است. روغن های خوراکی مایعات معده و روده بازیابی بعدی روغن امکان پذیر است. همچنین ، روش هایی به طور کلی برای تشکیل نانوذرات ارائه شده است که پیکربندی آنها برای حذف کمی روغن از مخلوط روغن و آب است. این روشها به منظور حذف روغن ، نه پراکندگی روغن ، با پتانسیل بازیابی نفت و در حالی که از نانومواد سمیت کم استفاده می کنند که می توانند از طریق یک فرآیند سنتز آسان و ارزان با استفاده از انرژی کم و ورودی مواد تشکیل شوند ، استفاده می شود. روشهای فعلی گفته شده در غلظت روغن مربوط به روغن های ریخته شده کار می کند و در شرایط محیطی از جمله شوری آب دریا و وجود ماکرومولکولهای آلی طبیعی مانند مواد هیومیک موثر عمل می کند. از طریق روشهای فعلی ،تقریباً حذف روغن را می توان در ۴۰-۶۰ دقیقه پس از تماس با مخلوط ، به دست آورد. در نهایت ، این روشها به طور کلی در برابر تغییرات پویا در محیط به دلیل اکسیداسیون ، سولفیداسیون ، تجمع و تشکیل اکوکرون مقاوم هستند. نانوذرات به طور کلی از یک هسته و پوسته پلیمری تشکیل شده اند که هر کدام در ادامه با جزئیات بیشتری مورد بحث قرار می گیرد.

هسته نانوذرات

روشهای فعلی را می توان در انواع مختلف هسته های نانوذرات استفاده کرد. نانوذرات ممکن است شامل ، به عنوان مثال ، نانورسهای طبیعی یا مصنوعی (از جمله آنهایی که از رسهای بی شکل یا ساختار یافته ساخته شده اند) ، اکسیدهای فلزی معدنی ، نانولاتکسها ، نانوذرات آلی و غیره باشد. ، اکسید تیتانیوم ، اکسید قلع ایندیوم (ITO) ، (CdSe) و غیره یا مخلوطی از آنها. نانوذرات آلی مناسب شامل نانوذرات پلیمری ، کربن ، گرافیت ، گرافن ، نانولوله های کربنی ، نانوذرات ویروسی و غیره یا مخلوطی از آنها می باشد. هسته نانوذرات می تواند خود یک نانوذره هسته ای باشد. به عنوان مثال ، هسته نانوذرات می تواند شامل هسته ای از اولین فلز (به عنوان مثال ، هسته Au) با پوسته فلز دوم (به عنوان مثال ، پوسته نقره ای) باشد. هسته نانوذرات می تواند یک هسته نانوذرات اکسید فلز باشد ، مانند اکسید آهن ، سیلیس ، اکسید آلومینیوم (به عنوان مثال ، آلومینا) ، اکسید مس ، اکسید روی ، اکسید قلع ایندیوم ، اکسید تیتانیوم ، اکسید نیکل ، اکسیدهای کبالت یا مخلوط آنها. چنین اکسیدهای فلزی می توانند در هر شکلی از ترکیب فلز ، اکسیژن و اختیاری عنصر دیگری (به عنوان مثال ، فلز دیگر) باشند. به عنوان مثال ، اکسیدهای آهن مناسب می تواند شامل آهن (II) اکسید (FeO) ، آهن (II، III) اکسید (Fe_3O_4 یا Fe_4O_5) ، آهن (III) اکسید (Fe_2O_3) و غیره باشد. به طور مشابه ، اکسیدهای تیتانیوم مناسب می توانند شامل دی اکسید تیتانیوم باشند. (TiO_2) ، تیتانیوم (II) اکسید (TiO) ، تیتانیوم (III)

اکسید (Ti_2O_3) ، و غیره. به همین ترتیب ، اکسیدهای مس مناسب می توانند شامل اکسید کوره (Cu_2O) ، اکسید کاپریک (CuO) و غیره باشند. نانوذرات اکسید آهن بسیار مناسب ، برای استفاده به عنوان هسته در نانوذرات پوشش داده شده حاصله ، می توانند دارای قطری بین ۱ نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر بوده و در درجه اول از مگنتیت (Fe_3O_4) و شکل اکسید شده آن ماگمیت (γ-Fe_2O_3) تشکیل شوند. . چنین هسته های اکسید آهن دارای خواص فوق پارامغناطیسی (معروف به SPION) هستند که می توانند برای استفاده های خاصی مناسب باشند. هسته می تواند مغناطیسی باشد (به عنوان مثال ، هسته اکسید آهن مگنتیت) تا امکان جداسازی/حذف/استخراج نانوذرات از مایع چند فازی با استفاده از نیروی مغناطیسی فراهم شود. البته می توان از سایر مواد مغناطیسی مناسب مانند اکسیدهای نیکل ، اکسیدهای کبالت و غیره استفاده کرد. هسته می تواند ، در موارد خاصی ، دارای قطر متوسط حدود ۱۰۰ نانومتر یا کمتر باشد ، مانند حدود ۱۵ نانومتر تا حدود ۵۰ نانومتر. چنین اندازه نسبتاً کوچکی می تواند سطح بالایی را برای پوسته پلیمری ایجاد کند تا قابلیت جذب روغن کافی ایجاد کند. هسته را می توان از یک نانوذره واحد یا تجمع/تجمع نانوذرات تشکیل داد. به این ترتیب ، هنگامی که تعداد کمی از نانوذرات هسته را تشکیل می دهند ، اندازه آن می تواند بین ۱۵ نانومتر تا حدود ۵۰ نانومتر باشد (یا ۱ تا حدود ۱۰ نانوذره) یا زمانی که هسته از تجمع بزرگتری از نانوذرات تشکیل می شود ، بزرگتر باشد (به عنوان مثال ، دارای اندازه هسته ای حدود ۵۰ نانومتر تا حدود ۵۰۰ نانومتر که از تعداد زیادی نانوذرات تشکیل شده است). تجمع در حضور روغن و محلولهای قدرت بالای یونی تا حدودی افزایش می یابد. از نظر علمی ، هسته را می توان از یک کریستال (یعنی آرایش منظم سه بعدی اتم ها) ، ذرات (تک کریستال یا کریستال های متعدد) یا ذرات تشکیل شده از توده ها یا سنگدانه ها (به هم پیوسته ضعیف و قوی) تشکیل شده است.

پوسته نانوذرات پلیمری

یک پوسته نانوذرات پلیمری عموماً در اطراف هسته نانوذرات قرار گرفته است ، به طوری که یک نانوذره پوسته هسته ای را تشکیل می دهد. پوسته نانوذرات پلیمری را می توان در اطراف هسته ای که از یک نانوذره یا تجمع نانوذرات تشکیل شده است ، تشکیل داد. غلاف پلیمری می تواند ضخامت حدود ۱ نانومتر تا حدود ۵۰ نانومتر بر روی هسته داشته باشد. غلاف پلیمری ممکن است از نظر شیمیایی به هسته متصل شود و یا بسته به تعامل بین ماده پلیمری خاص مورد استفاده و هسته خاص موجود ، به صورت مکانیکی به هسته متصل شود.

منابع

همت اسفه، محمد؛ شریفی، امیر؛ ساداتابراهیمی، سیدمرتضی؛ کتاب کاربرد فیلتراسیون در تصفیه آب و پساب، دانشگاه امام حسین (ع)، موسسه چاپ و انتشارات، رده بندی کنگره: TD۴۳۰، رده بندی دیویی:۶۲۸/۱۶۲، شماره کتابشناسی ملی: ۴۲۹۴۲۴۷ ، ۱۳۹۹.

Chee Huei Lee, Bishnu Tiwari, Dongyan Zhang, Yoke Khin Yap, Water purification: oil–water separation by nanotechnology and environmental concerns, Environmental science. Nano. ٤(٣), January ٢٠١٧

Jamie Lead, Separation of Oil-Water Mixtures Using Nanotechnology, University of South Carolina, ٢٠١٤

Fabrication of graphitic carbon nitride by starch and V_2O_5 for the treatment of industries effluent

Mahdieh Chegeni[1], Noshin Eftekhari[1], Mousa Soleymani[1]

E-mail: mahdieh.chegeni@abru.ac.ir

Abstract

The V-doped on starch/graphitic carbon nitride was synthesized for the removal of MB as an organic pollutant in industries effluent. This novel photocatalyst was illustrated by various techniques including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis. The RSM-CCD design was used to determine the important factor and their interactions. According to the results, the best percentage for MB removal was obtained at pH of 9.4, 0.088 of adsorbent dose, 12 ppm MB concentration, 194.52 min, and 40.56 °C. After the adsorption, the photocatalytic activity of V-doped on starch/graphitic carbon nitride was considered at optimum condition under Ultraviolet (UV) irradiation. Finally, the findings were investigated, that the as-prepared composite can be employed for the removal of MB dye with 89 % yield. The advantage of V-doped on starch/graphitic carbon nitride is the use of natural and ecofriendly materials for the pollutant removal.

Keywords*:* Graphitic carbon nitride, photocatalyst, V-doped on starch/graphitic carbon nitride, RSM.

1- Introduction

The discharge of wastewater including dyes is an important subject in the environment issue. Today, different types of pigments are produced in the word during manufacturing and processing operations in as industrial effluents. Industries such as leather, plastics, and paper are generated many dyes, which the removal of dyes is necessary. Among dyes, methylene blue (MB) is frequently used in many factories, while the degradation of MB is an important process to solve the environment problems. Several methods are employed to decrease of pollutant including physical, chemical, and biological strategy. Some of the applied methods are expensive, low yield, and they can produce many amounts of by-product. As a result, the use of benefit method is valuable to help worldwide [1].

One of the clean methods is used photocatalysis phenomenon, which are applied in many fields such as sensor, water treatment, and photocatalytic disinfection photosynthesis. A large number of semiconductors have been used as a photocatalyst such as TiO_2, , CeO_2, SnO_2, ZnO [2]. And so on, but its low response forward visible light and self-oxidation can be limited their performance. Meanwhile, the construction of novel photocatalyst is a valuable study, so scientists try to discover new structure. Polymeric graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) is considered as a new generation of photocatalyst, because of its properties including chemical and thermal stability, band gap, ecofriendly, resistant toward chemical compounds [3]. Notably, the pure g-C_3N_4 can be suffered some disadvantages including limitation in recombination rate of photon-generated carriers and electrical conductivity. For the improvement of g-C_3N_4 properties, several strategies were served such as atom doping [4], morphology modification [5], and formation of composite [6].

For improving the environmental concerns, this study was focused the formation of novel composite by using starch as a polysaccharide and g-C_3N_4, then atom-doping was applied as an interesting protocol to solve the limitation of g-C_3N_4 [7], and V_2O_5 was used as a n-type semiconductor. To evaluate the effective parameters, the optimization study is necessary to find the best yield. Notably, the response surface methodology (RSM) is used for the optimization of experiments by using mathematical techniques such as linear, quadratic, and it can be

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran

demonstrated the interaction of parameters, decrease the cost by design of experiment. Further, Central Composite Designs (CCD) is used as an attractive model to determine the experimental runs and condition.

2-Experimental

Synthesis of V-doped on starch/g-C_3N_4

For the synthesis of starch/g-C_3N_4, g-C_3N_4 was prepared according to Ref [3], then the ratio of starch/g-C_3N_4 (1:2) was mixed and heated in crucible at 150 °C for 1 h. Second, starch/g-C_3N_4 and NH_4VO_3 (2:1) were placed in an alumina crucible at 500 °C for 1h.

RSM is used as a common factorial design for the evaluation on MB removal, and the removal efficiency (%) was determined by CCD design by using Design-Expert 7.0 with 50 runs. The influence parameters were demonstrated including concentration of MB, dose of photocatalyst, pH, time. From the view of pH, the pHpzc (point of zero charge) was determined 7.8. when the pH>7.8, the yield of removal was increased, due to the MB as a cationic due was adsorbed at the negative value of adsorbent surface. The MB amount was calculated by the data of absorption at λ_{max}=651 nm.

3-Results and Discussion

The V-doped on starch/g-C_3N_4 was synthesized by a simple method, and its formation was characterized by various techniques. The functional group of compounds were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy, which providing as shown in Figure 1. Starch spectrum is assigned by the peaks at 3100-3500 cm^{-1}, which corresponding to the stretching vibration of -O-H bond. In the FTIR spectrum of g-C_3N_4, the absorption bands at 3100-3500 cm^{-1} are attributed to the stretching vibrations of –NH_2 or =NH groups. The peaks at 1250 ~1400 cm^{-1} correspond to the stretching modes of aromatic C-N bonds, and the carbon nitride heterocycle is determined by the peak at 808 cm^{-1}. For the V-doped on starch/g-C_3N_4, the peaks at 479, 634, and 1015 cm^{-1} are belonged to the stretching modes of (V=O) bonds, and the bands at 3000-3428 cm^{-1} are relieved hydrogen bonds among components of composite, which the peak at 808 cm^{-1} is confirmed carbon nitride heterocycle.

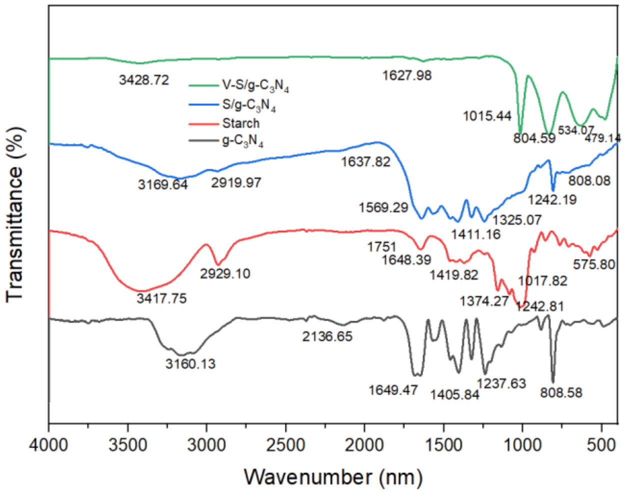


Figure 1. FTIR spectra of g-C_3N_4, starch, starch/g-C_3N_4, and V-doped on starch/g-C_3N_4.

The X-ray powder diffraction (XRD) was carried out to determine the crystal structure of g-C_3N_4, starch/g-C_3N_4, and V-doped on starch/g-C_3N_4 (Figure 2). As shown in XRD pattern of starch/g-C_3N_4, the peaks at 2θ 15.2°, 18.4°, 20.2°, and 23.3°, that determining A-type crystallite of starch [8], which the presence of g-C_3N_4 peaks can be illustrated the formation of the as-prepared composite. For the XRD pattern of V-doped on starch/g-C_3N_4, the peak at 27.9° is assigned by graphitic carbon nitride, and the 2θ 17°, 21.9°, 23.4°, 32.8°, 34°, and 36° are evidenced the presence of starch and V_2O_5 (orthorhombic structure), which the decrease of intensity represents the thin layer thick.

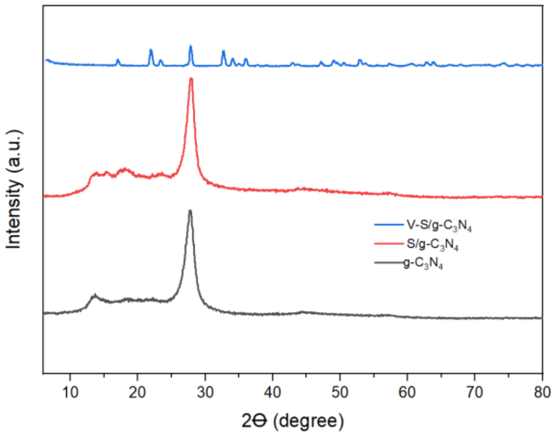


Figure 2. XRD patterns of g-C_3N_4, starch/g-C_3N_4, and V-doped on starch/g-C_3N_4.

Scanning Electronic Microscopy (SEM) was applied to obtain the morphology of g-C_3N_4, starch/g-C_3N_4, and V-doped on starch/g-C_3N_4. Further, the starch/g-C_3N_4 structure is shown the layer of g-C_3N_4 and starch beads, as shown in Figure 3a. In addition, the interaction of starch/g-C_3N_4 and vanadium particles are shown by distribution of particles on starch/g-C_3N_4 surface, in Figure 3(b).

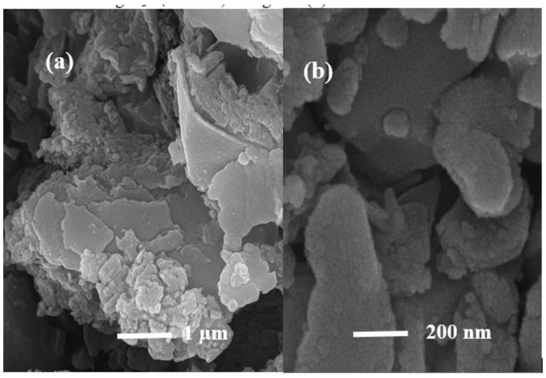


Figure 3. SEM images of (a) starch/g-C_3N_4, (b) V-doped on starch/g-C_3N_4.

Based on the data, the quadratic model was selected as suitable model, due to the value of p was less than 0.05. Further, the predicted R^2 (0.9855) was corresponded to the adjusted R^2 (0.4907), and the A_{deq} Precision was obtained 8.048 as a suitable design model. Furthermore, V-doped on starch/g-C_3N_4 dose pH, and temperature were shown the high effect on the performance of MB removal. The quadratic method was shown the suitable model, which the correspond between the experimental and predicted values (residual) without clustering, as shown in Figure 4. The best percentage for MB removal was obtained at pH of 9.4, 0.088 of adsorbent dose, 12 ppm MB concentration, 194.52 min, and 40.56 °C.

Photocatalytic studies

After the adsorption process, the photocatalytic degradation of MB was investigated at the optimum condition under dark, UV and LED light. Based on the data, the efficient MB removal was carried out under UV light compared to that of other conditions.

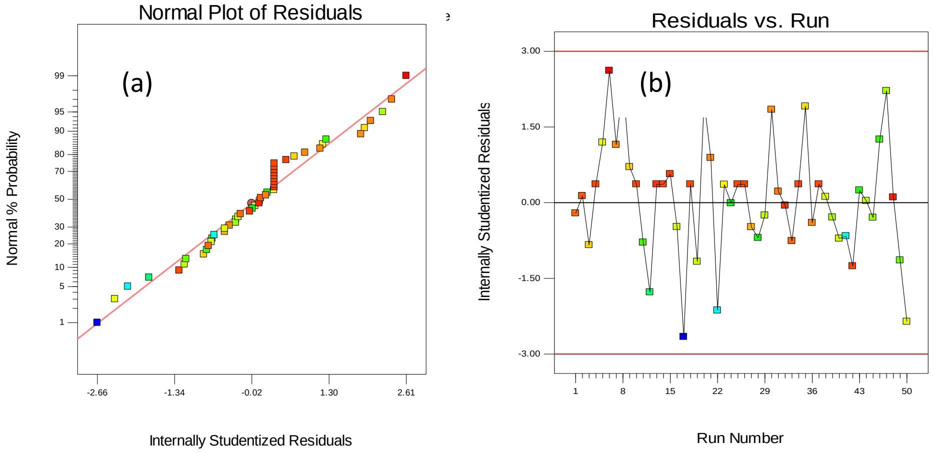


Figure 4. RSM diagnostic plots for (a) Normal plot of residual (b) Residuals vs. Run for the MB adsorption by V-doped on starch/g-C_3N_4 composite.

4-Conclusions

In this regard, the application of V-doped on starch/g-C_3N_4 as a novel photocatalyst was investigated to MB degradation from aqueous solution by using RSM-CCD design. The main parameters including pH, MB and V-doped on starch/g-C_3N_4 amounts, temperature, and time, then the interaction of parameters was obtained. Then the photocatalytic application of V-doped on starch/g-C_3N_4 was investigated for the removal of MB under UV condition. The findings show the application of natural compounds for the preparation of V-doped on starch/g-C_3N_4 as a novel photocatalyst for the MB removal.

References

[1] X. Chen, R. Shi, Q. Chen, Z. Zhang, W. Jiang, Y. Zhu and T. Zhang,:" Three-dimensional porous g-C_3N_4 for highly efficient photocatalytic overall water splitting", Nano Energy, 59, 644-650.

[2] M. M. Khan, S. F. Adil and A. Al-Mayouf,:" Metal oxides as photocatalysts", Journal of Saudi Chemical Society, 19, 462-464.

[3] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan and J. Qiu,:" A fantastic graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 20, 33-50.

[4] Y. Huang, L. Ning, Z. Feng, G. Ma, S. Yang, Y. Su, Y. Hong, H. Wang, L. Peng and J. Li,:" Graphitic carbon nitride nanosheets with low O N1-doping content as efficient photocatalysts for organic pollutant degradation", Environmental Science: Nano, 8, 460-469.

[5] L. Luo, K. Wang, Z. Gong, H. Zhu, J. Ma, L. Xiong and J. Tang,:" Bridging-nitrogen defects modified graphitic carbon nitride nanosheet for boosted photocatalytic hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy, 2021.

[6] H. Shen, D. P. Durkin, A. Aiello, T. Diba, J. Lafleur, J. M. Zara, Y. Shen and D. Shuai,:" Photocatalytic graphitic carbon nitride-chitosan composites for pathogenic biofilm control under visible light irradiation", Journal of Hazardous Materials, 408, 124890.

[7] S. K. Jayaraj, V. Sadishkumar, T. Arun and P. Thangadurai,:" Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity", Materials Science in Semiconductor Processing, 85, 122-133.

[8] C. Pozo, S. Rodríguez-Llamazares, R. Bouza, L. Barral, J. Castaño, N. Müller and I. Restrepo,:" Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis", Journal of Polymer Research, 25, 266.

بررسی تاثیر نوع پلیمر و قدرت یونی محیط بر روی میزان جذب آب رزین های مورد استفاده در صنایع دریایی

حمیدرضا موحد[1]*، مصیب رضایی[2]، ذکریا فرهادی[2]
۱- دکتری، گروه مهندسی شیمی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد مجتمع دانشگاهی یادگار امام شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی ، تهران ، ایران
۲- فوق لیسانس، مجتمع دانش بنیان، شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم، همدان، ایران
sobabse@gmail.com

چکیده

در این تحقیق میزان جذب آب رزین های مختلف شامل اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع که در صنایع دریایی و ساخت لوله های انتقال آب مورد استفاده هستند، مورد بررسی قرار گرفت. کمترین میزان جذب آب در ۲۴ ساعت اول مربوط به رزین اپوکسی وینیل استر و بعد از گذشت ۴۲ روز مربوط به وینیل استر نوالاک می باشد. افزایش میزان قدرت یونی باعث کاهش میزان جذب آب شد. با افزایش میزان جذب آب، سختی بارکول نمونه ها کاهش می یابد. کمترین میزان تغییر سختی نمونه ها مربوط رزین وینیل استر اپوکسی نوالاک می باشد. داده های این پژوهش برای انتخاب بهتر نوع رزین استفاده شده در صنعت و همچنین جلوگیری از آلودگی محیط زیست می تواند استفاده شود.

واژگان کلیدی: رزین پلی استرغیر اشباع، رزین اپوکسی وینیل استر، رزین وینیل استر نوالاک، جذب آب، سختی بارکول.

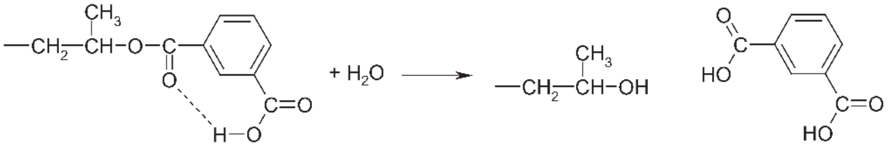
۱ مقدمه

رزین های پلی استر غیر اشباع از نوع رزین های گرما سخت بوده و قابلیت پخت از حالت مایع به جامد را مشروط به احراز شرایط مناسب دارا می باشند. رزین های پلی استر غیر اشباع پر مصرف ترین نوع رزین در دنیا می باشند. این رزین با منومر استایرن رقیق می شود که خود آن نیز در فرآیند پخت شرکت می کند و باعث ایجاد اتصالات عرضی می شود. رزین وینیل استر رزینی ترموست است که از استریفیکاسیون رزین اپوکسی با اکریلیک اسید یا متاکریلیک اسید به دست می آید. گروه وینیلی این ترکیب به نوع استر مصرفی بستگی دارد و باعث پلیمریزاسیون می شود (Devi. et al. 1985). رزین های وینیل استر شامل سه خانواده رزین های وینیل استر بر پایه بیسفنل A ، اپوکسی نوولاک و اپوکسی برمینه شده می باشند. استفاده از اپوکسی نووالاک در ساخت آن خواص مطلوب تری را ارائه می دهد. رزین های وینیل استر خواص چقرمگی و مقاومت شیمیایی بسیار بهتری نسبت به رزین‌های پلی استر دارند. تغییر شکل حرارتی بالا (HDT) و استحکام چسبندگی خوب از دیگر خواص این رزین ها می باشد(Apicella. et al., 1983).

از مهمترین کاربردهای رزین های پلی استری و وینیلی استفاده در مخازن، لوله های انتقال آب و شناورها گرفته تا کشتی سازی یا استخرهای شنای روباز می باشد. بنابراین بررسی آن ها وقتی در دراز مدت در مجاورت آب قرار می گیرند از اهمیت بالایی برخوردار است. دو پارامتر اصلی تعامل آب با پلیمر را توصیف می کند: ۱-میل پلیمر به آب (آب دوست بودن یا حلالیت) ۲- میزان نفوذ آب به ماتریس پلیمر (نفوذ)

مجاورت با آب باعث تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی رزین های پخت شده می شود. نفوذ آب یا سایر مولکول های کوچک به داخل پلیمر باعث کاهش شدید خواص مکانیکی آن می شود (Stamatakis, et al., 2010). بدترین تاثیری که آب بر روی رزین پلی استر غیر اشباع یا کامپوزیت های آن می گذارد شامل، تجزیه ماتریس با کاهش مقاومت برشی سطحی، لایه لایه سازی کامپوزیت و هیدرولیز عوامل اتصال دهنده می باشد.

برهم کنش رزین پلی استر غیر اشباع و رزین های بر پایه اپوکسی با آب منجر به افزایش وزنی شده که مربوط به آب جذب شده می باشد. اما با گذشت زمان شاهد کاهش جرم که مربوط به شستشوی واحدهای مولکولی ریز از سطح قطعه می باشد. عوامل دیگری نیز می تواند در این مورد دخیل باشد که از جمله آن می توان به موارد زیر اشاره کرد: (۱) اثر کوپلیمر، (۲) اثرات اتوکاتالیستی، (۳) اثر انتهای زنجیر پلیمر یا عوامل فیزیکی (۴) تغییر در آب دوستی نمونه با درجه پیری، (۵) اثرات مرتبط با انتشار آب (Stamatakis, et al., 2010). هیدرولیزشدن نمونه رزین پلی استر غیر اشباع باعث تولید اسید کربوکسیلیک می کند که خود می تواند به عنوان کاتالیزور برای انجام هیدرولیز بیشتر عمل کند. لازم به ذکر است، انتهای زنجیره واکنش پذیرتر از واحدهای سازنده واقع در وسط زنجیرها هستند (Autran, el al., 2002). مکانیسم واکنش هیدرولیز شدن رزین پلی استر غیر اشباع را در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: مکانیسم واکنش هیدرولیز شدن رزین پلی استر غیر اشباع

در طی فرآیند جذب آب، استرها (با قطبیت متوسط) به گونه های آب دوست تر (کربوکسیلیک اسید یا الکل) تبدیل می شوند. همچنین آب در یک رقابت بین واکنش هیدرولیز و انتشار از لایه های سطحی به لایه های عمیق تر شرکت می کند.
قدرت یونی یک محلول به وسیله میزان یون های محلول اندازه گیری می شود. کمیت قدرت یونی (I) به عنوان میزانی برای رفتار غیرایده ال محلولهای الکترولیت، اولین بار بوسیله لوویس و رندال مطرح شد:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \qquad (۱)$$

که درآن C_i و Z_i به ترتیب غلظت و باریون i می باشد و مجموع برای تمام محلول محاسبه می شود. در این تحقیق میزان جذب آب سه نوع رزین شامل رزین پلی استر غیر اشباع، رزین وینیل استر و رزین اپوکسی وینیل استر نوولاک و همچنین تاثیر قدرت یونی محیط بر روی آن مورد بررسی قرار گرفته و داده های بدست آمده در بخش های بعد ارائه خواهد شد.

۲ مواد و روش‌ها

رزین های مورد استفاده در این تحقیق از تولیدات شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم می باشد. چهت پخت رزین پلی استر از کبالت اکتوات ۱/۰ درصد (Farapol C 9010) تولیدی فراپل جم به عنوان شتابدهنده و کاتالیست متیل اتیل کتون پراکسید برند Akprox A60 شرکت Alpa ترکیه استفاده شد. برای پخت رزین اپوکسی وینیل استر و اپوکسی نوالاک علاوه بر کبالت اکتوات و کاتالیست Akprox A60 از دی متیل آنیلین نیز استفاده شد. به منظور انجام تست تعیین میزان درصد جذب آب، قالب ها تهیه و پخت شد و درون آب مقطر، آب با قدرت یونی متفاوت (تهیه ششده با انحلال پتاسیوم کلراید در آب) و آب دریا قرار گرفت و در بازه های زمانی مورد نظر وزن شدند. با استفاده از فرمول زیر که بر اساس استاندارد ایزو ISO 62 2008: Plastics - Determination of water absorption تدوین شده است. شماتیک قالب مخصوص تهیه نمونه در شکل ۲ اورده شده است.

$$\text{درصد جذب آب} = \frac{W2-W1}{W1} \qquad (۲)$$

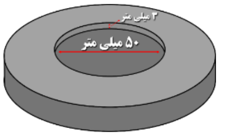
(W1=وزن اولیه نمونه W1=وزن ثانویه نمونه)

ساختار رزین های مورد استفاده در شکل ۳ آورده شده است.

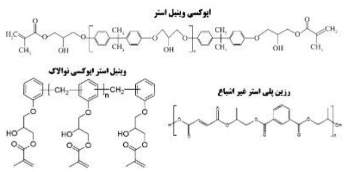
۳ نتایج و بحث

۳-۱- میزان درصد جذب آب بر اساس نوع رزین

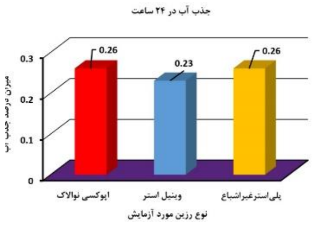
برای بررسی اثر نوع رزین، سه نوع رزین اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع مورد بررسی قرار گرفت. نتایج میزان جذب آب با قرارگیری نمونه ها در آب مقطر در شکل ۴ آورده شده است.



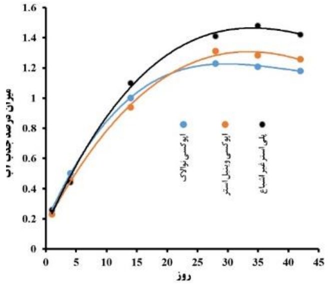
شکل ۲: شماتیک قالب جهت تهیه نمونه های مورد بررسی



شکل ۳: ساختار رزین های اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع



شکل ۴: میزان درصد جذب آب رزین های اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع

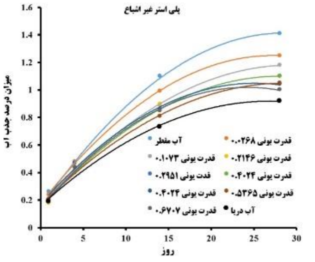


شکل ۵: میزان درصد جذب آب رزین های اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع در طی ۴۲ روز در آب مقطر

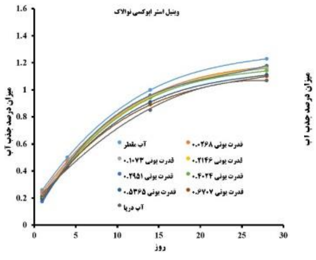
نتایج نشان می دهد کمترین میزان جذب آب مربوط به رزین وینیل استر می باشد. لازم به ذکر است امروزه این نوع رزین برای پوشش داخلی لوله های انتقال آب نیز استفاده می شود که یکی از دلایل اصلی آن کم بودن میزان درصد جذب آن می باشد. همچنین میزان درصد جذب آب طی ۴۲ روز مورد بررسی قرار گرفت. تغییر میزان درصد جذب آب برای رزین های اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع در دوره مورد بررسی در شکل ۵ آورده شده است. سه مرحله در نمودارها وجود دارد. ۱- جذب آب در مرحله اول و افزایش وزن ۲-افزایش وزن با کاهش شیب افزایش ۳- کاهش وزن نمونه. در هنگام قرارگیری نمونه ها در آب هر دو پدیده ، جذب آب و دفع مواد تخریب شده به طور همزمان اتفاق می افتد. افزایش وزن به این معنی است که جذب فرآیند غالب است. و هنگام کاهش وزن فرآیند دفع غالب می باشد. دلیل مرحله ۱ و ۲ مربوط به جذب مولکول آب باشد. دلیل مرحله ۳ مربوط به استخراج مولکول ها با وزن مولکولی کم از رزین می باشد. همانطور که مشاهده می شود این تغییر میزان وزن نمونه ها در طی ۴۲ روز، برای رزین پلی استر غیر اشباع بیشترین مقدار و برای رزین وینیل استر اپوکسی نوالاک کمترین مقدار می باشد. نتایج برای رزین اپوکسی وینیل استر نزدیک به نتایج رزین وینیل استر اپوکسی نوالاک بدست آمد.

۳-۲- تاثیر میزان قدرت یونی محیط بر روی درصد جذب آب نمونه رزین

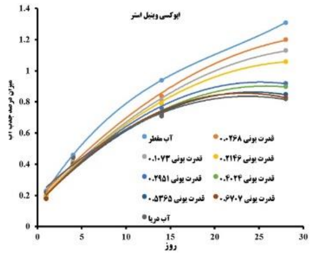
با توجه به استفاده از رزین های مختلف در صنایع دریایی و کشتی سازی و همچنین تهیه لوله های انتقال آب شیرین و شور، میزان جذب آب سه نمونه رزین در قدرت یونی مختلف و همچنین آب دریای خلیج فارس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل های ۶، ۷ و ۸ آورده شده است.



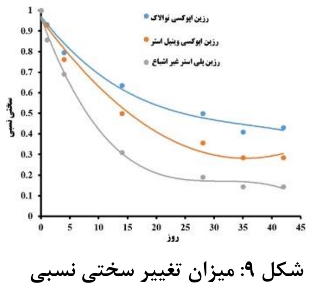
شکل ۶: میزان درصد جذب آب رزین پلی استر غیراشباع



شکل ۷: میزان درصد جذب آب رزین وینیل استر اپوکسی نوالاک



شکل ۸: میزان درصد جذب آب رزین اپوکسی وینیل استر



شکل ۹: میزان تغییر سختی نسبی در طی ۴۲ روز

مشاهده می شود با افزایش میزان غلظت نمک و افزایش قدرت یونی محیط، میزان جذب آب برای هر سه نوع رزین کاهش می یابد. با مقایسه داده های بدست آمده، میزان کاهش درصد جذب آب برای رزین پلی استر غیر اشباع و بعد از آن مربوط به رزین

اپوکسی وینیل استر می باشد. شکل ۷ نشان می دهد، تغییرات میزان جذب آب برای نمونه های تهیه شده از وینیل استر اپوکسی نوالاک به هم نزدیک بوده و تغییرات آن کم می باشد که نشان از استقلال نسبی این نوع رزین به شرایط محیطی می باشد.
با توجه به این نتایج، رزین بر پایه اپوکسی نوالاک و اپوکسی وینیل استر مناسب ترین نوع برای استفاده در صنایع مذکور و محیط های مرتبط با آب می باشند.

۳-۳- تاثیر میزان قدرت یونی محیط بر روی سختی نسبی نمونه رزین

با توجه به اینکه با جذب آب احتمال تغییر خواص مکانیکی نمونه رزین های مورد بررسی وجود دارد، سختی نسبی بارکول نمونه های ساخته شده با هر سه نوع رزین مورد بررسی قرار گرفت. روش تست بر اساس استاندارد ASTM D 2538-13 می باشد. در جدول ۱ سختی بارکول نمونه ها بعد از پخت و قبل از قرارگیری در معرض آب آورده شده است.

جدول ۱: تاثیر نوع رزین بر روی سختی بارکول اولیه

نوع رزین	وینیل استر اپوکسی نوالاک	اپوکسی وینیل استر	پلی استر غیر اشباع
سختی بارکول	۴۴	۴۲	۴۲

با قرار گرفتن در معرض آب، سختی بارکول نمونه ها کاهش می یابد. نتایج بدست آمده برای قرار گیری نمونه ها در آب مقطر در مدت ۴۲ روز در شکل ۹ آورده شده است. با توجه به نفوذ آب در نمونه ها و ایجاد پیوند با سطح رزین و همچنین متورم شدن نمونه ها، میزان سختی آن ها کاهش میابد. با گذشت زمان به دلیل کاهش میزان جذب آب و همچنین شسته شدن لایه اولیه، سختی افت کمتری داشته و در انتهای دوره به میزان ثابتی رسید.

۴ نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که با تغییر نوع رزین و همچنین محیط قرار گیری نمونه ها از لحاظ میزان قدرت یونی که توسط انحلال نمک پتاسیم کلراید ایجاد شده بود، میزان درصد جذب تغییر می کند. همچنین افزایش میزان قدرت یونی باعث کاهش میزان جذب آب شد. سختی بارکول نمونه ها هم تحت تاثیر میزان جذب آب متغییر می باشد.

قدردانی

نویسندگان از شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم برای فراهم کردن امکانات و مواد لازم برای انجام پروژه قدردانی می کنند.

مراجع

Apicella, A., Migliaresi, C., Nicolais, L., Iaccarino, L., and Roccotelli, S. (1983). The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure. *Composites*, 14(4), 387.

Autran, M., Pauliard, R., Gautier, L., Mortaigne, B., Mazeas, F., Davies, P. (2002). Influence of mechanical stresses on the hydrolytic aging of standard and low styrene unsaturated polyester composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2185.

Devi, M.S., Murugesan, V., Rengaraj, K., and Anand, P. (1998). Utilization of flyash as filler for unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(7), 1385.

Stamatakis, G., Knuutinen, U., Laitinen, K., and Spyros, A. (2010). Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(7), 3203.

بررسی اثر pH بر مکانیسم جذب آب و فرآیند تخریب رزین های مورد استفاده در صنایع مختلف

حمیدرضا موحد[۱]*، مصیب رضایی[۲]، ذکریا فرهادی[۲]

۱- دکتری، گروه مهندسی شیمی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد مجتمع دانشگاهی یادگار امام شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی ، تهران ، ایران

۲- فوق لیسانس، مجتمع دانش بنیان، شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم، همدان، ایران

sobabse@gmail.com

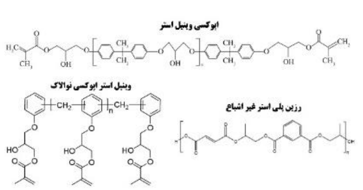
چکیده

فرآیند جذب آب و تخریب رزین های مورد استفاده در صنعت به عوامل مختلفی همچون نوع رزین مورد استفاده و pH محیط بستگی دارد. نتایج بررسی ها نشان داد که محیط قلیایی با pH بسیار بالا باعث تخریب ساختار رزین های پلی استر غیر اشباع و اپوکسی وینیل استر بر پایه بیس فنل A یا نوالاک می شود که در این محیط ها رزین های اپوکسی وینیل استر و رزین اپوکسی نوالاک نسبت به محیط های قلیایی مقاومت بیشتری دارد. همچنین برای هر سه نمونه رزین های اپوکسی وینیل استر، وینیل استر نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع تخریب در محیط بازی بیشتر از محیط اسیدی بدست آمد. داده های این پژوهش برای انتخاب بهتر نوع رزین استفاده شده در صنعت و همچنین جلوگیری از آلودگی محیط زیست می تواند استفاده شود.

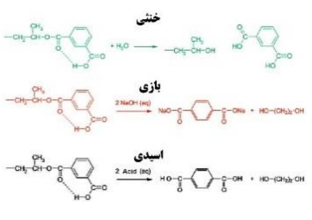
واژگان کلیدی: رزین پلی استرغیر اشباع، رزین اپوکسی وینیل استر، رزین وینیل استر نوالاک، فرآیند تخریب رزین، جذب آب.

۱ مقدمه

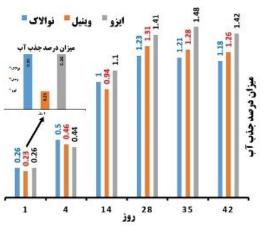
رزین ها می تواند در تولید پلاستیک، رنگ و بسیاری از مواد مشابه مصرف شود (Arias, et al., 2018). انواع رزین عبارتند از: رزین پلی‌استر، رزین اپوکسی، رزین وینیل‌استر و رزین فنولیک. رزین‌های پلی استر غیر اشباع بطور گسترده در سراسر دنیا استفاده می شوند (Gupta, et al., 2015). ساختار رزین های مورد استفاده در شکل ۱ آورده شده است. تخریب رزین های ترموست در طول فرآیند جذب آب می تواند از طریق فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی ایجاد شود. در مرحله اول، مولکول های آب به سطح، حفره ها و ترک های موجود در نمونه جذب می شود. پس از یک دوره جذب آب در ترک ها و حفره ها، آب جذب شده شروع به متورم کردن رزین می کند، در نتیجه حجم آزاد افزایش و دمای انتقال شیشه کاهش می یابد، همچنین آب با پیوندهای هیدروژنی دوگانه می تواند به عنوان یک عامل فیزیکی پیوند عرضی عمل کند. واکنش هیدرولیز و اکسید شدن توسط گروه های هیدروکسیل و کربونیل در طول فرایند پیری با جذب آب انجام می شود.



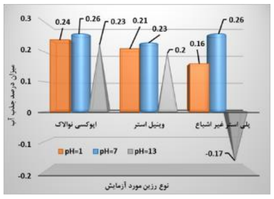
شکل ۱: ساختار رزین های مورد استفاده



شکل ۲: فرآیند هیدرولیز پلی استر غیر اشباع



شکل ۳: میزان جذب آب نمونه ها در آب مقطر با pH برابر با ۷



شکل ۴: میزان جذب آب در آب مقطر با pH برابر با ۱، ۷ و ۱۳

فرآیند تر شدن یک رزین پلی استر غیر اشباع با یک واکنش شیمیایی یا متورم شدن پلیمر همراه است. فرآیند پیری طولانی مدت در مجاورت رطوبت منجر به آسیب جبران ناپذیر به ساختار شبکه ی رزین مانند اکسیداسیون و رشد حفره های کوچک می شود و در نتیجه، خواص مکانیکی را به شدت تحت تأثیر قرار می دهد. برای درک بهتر پدیده جذب آب در پلیمرها، مهم است

بدانید که آب جذب شده از نوع آب آزاد یا از نوع محدود تشکیل شده است. آب آزاد توسط مولکول های آبی است که قادر به حرکت مستقل از طریق شکاف ها و ترک ها هستند، در حالی که آب محدود شده مولکول های آبی است که از طریق پیوند به گروه های قطبی پلیمر جذب شده اند. تخریب ساختار انواع پلیمر می تواند تحت تاثیر شرایط محیطی از جمله pH محیط باشد. برای مثال هیدرولیز پلی استرها می تواند توسط اسید و باز کاتالیز شود. فرآیند هیدرولیز در سه محیط خنثی، بازی و اسیدی در شکل ۲ آورده شده است.

با توجه به مکانیسم مشاهده در شکل ۲، در محیط اسیدی هیدرولیز پلی استر غیر اشباع با یون هیدروژن کاتالیز شده و این یون با چسبیدن به OR– یک گروه ترک شونده مناسب را ایجاد می کند (H-OR). در ادامه هر واحد گروه کربونیل یک واحد – OH از آب گرفته و خارج می شود. از طرفی برای هیدرولیز در محیط بازی، -OH بازی به گروه کربونیل حمله کرده و یک الکل از مولکول خارج و آنیون اسید بصورت نمک باقی می ماند. این نمک براحتی در آب قابل حل بوده و باعث تخریب راحتتر پلی استر می شود. بنابراین می توان گفت در تخریب پلی استر غیر اشباع در محیط اسیدی فقط عامل کاتالیز شدن هیدرولیز با یون هیدروژن و در محیط بازی علاه بر کاتالیز شدن پلی استرغیر اشباع با عامل بازی، تشکیل نمک و انحلال آن در آب را نیز داریم که هرچه غلظت اسید و باز بیشتر باشد این تخریب بیشتر خواهد بود (Autran, et al., 2002). در این پژوهش، میزان جذب آب، تخریب و افزایش/کاهش وزن سه نوع پلیمر رایج مورد استفاده در صنایع در محیط های خنثی، اسیدی (قوی و متوسط) و بازی (قوی و متوسط) در طی مدت ۴۲ روز مورد بررسی قرا گرفت.

۲ مواد و روش‌ها

رزین های مورد استفاده در این تحقیق از تولیدات شرکت صنایع شیمیایی فراپل جم می باشد. جهت پخت رزین پلی استر از کبالت اکتوات ۱/۰ درصد محلول در استایرن (Farapol C 9010) تولیدی فراپل جم به عنوان شتابدهنده و کاتالیست متیل اتیل کتون پراکسید برند Akprox A60 شرکت Alpa ترکیه استفاده شد. برای پخت رزین اپوکسی وینیل استر و اپوکسی نوالاک علاوه بر کبالت اکتوات و کاتالیست Akprox A60 از دی متیل آنیلین ۱۰٪ (AKQUICK T100) محلول در استایرن نیز استفاده شد.

قالب های استاندارد بصورت دایره با قطر ۵۰ میلی متر و ضخامت ۳ میلی متر تهیه و پخت شد و در بازه های زمانی مورد نظر وزن شدند. با استفاده از فرمول زیر که بر اساس استاندارد ایزو ISO 62 2008: Plastics - Determination of water absorption تدوین شده است میزان تغییرات وزنی به عنوان جذب آب ثبت شد.

$$\frac{W2-W1}{W1}$$ = آب جذب درصد (W1=وزن اولیه نمونه W1=وزن ثانویه نمونه)

بر اساس استاندارد(DNV (DNVGL-CP-0083 Edition March 2016 مدت زمان تست دوره ۲۸ روز می باشد که در این مقاله در مدت زمان ۴۲ روز ارزیابی ها انجام شد.

۳ نتایج و بحث

۳-۱- میزان درصد جذب آب بر اساس نوع رزین در محیط خنثی

برای بررسی اثر نوع رزین، سه نوع رزین اپوکسی وینیل استر، وینیل استر اپوکسی نوالاک و رزین پلی استر غیر اشباع مورد بررسی قرار گرفت. نتایج میزان جذب آب با قرارگیری نمونه ها در آب مقطر با pH برابر با ۷ طی ۲۴ ساعت و طی ۴۲ روز در شکل ۳ آورده شده است. نتایج نشان می دهد کمترین میزان جذب آب مربوط به رزین وینیل استر می باشد. همچنین میزان درصد جذب آب طی ۴۲ روز مورد بررسی قرار گرفت. سه مرحله در نمودارها وجود دارد. ۱- جذب آب در مرحله اول و افزایش وزن ۲-افزایش وزن با کاهش شیب افزایش ۳- کاهش وزن نمونه. دلیل مرحله ۱ و ۲ مربوط به جذب مولکول آب باشد. دلیل مرحله ۳ مربوط به استخراج مولکول ها با وزن مولکولی کم و حتی استایرن از رزین می باشد. همانطور که مشاهده می شود این تغییر میزان وزن نمونه ها در طی ۴۲ روز، برای رزین پلی استر غیر اشباع بیشترین مقدار و برای رزین وینیل استر اپوکسی نوالاک کمترین مقدار می باشد.

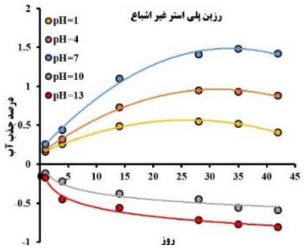
نتایج برای رزین اپوکسی وینیل استر نزدیک به نتایج رزین وینیل استر اپوکسی نوالاک بدست آمد.

۲-۳- تاثیر pH محیط بر روی درصد جذب آب نمونه رزین های مختلف

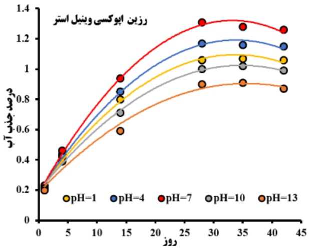
با توجه به استفاده از رزین های پلی استر غیر اشباع، اپوکسی وینیل استر و وینیل استر اپوکسی نوالاک در صنایع مختلف و قرار گیری در معرض pH مختلف، میزان جذب آب سه نمونه رزین در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل های ۴ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود در رزین پلی استر غیر اشباع رفتار متفاوتی نسبت به دو نوع رزین دیگر دارد. بگونه ای که در محیط خنثی با pH برابر با ۷ با گذشت زمان ۲۴ ساعت وزن نمونه افزایش می یابد و میزان درصد جذب آب برابر با ۰/۲۶ درصد بدست آمد. در محیط اسیدی و بازی، با توجه به توجیه های آورده شده در بخش قبل، هیدرولیز شدن افزایش می یابد. در محیط اسیدی، در هنگام قرارگیری نمونه ها در آب هر دو پدیده، جذب آب و دفع مواد تخریب شده به طور همزمان اتفاق می افتد. اما افزایش وزن نمونه می تواند به این معنی باشد که فرآیند جذب آب بردفع غالب است. با بررسی رفتار نمونه ها در pH برابر با ۱۳، مشخص شد با گذشت ۲۴ ساعت وزن نمونه ها کاهش می یابد. این رفتار نشان می دهد در این محیط فرآیند دفع مواد تخریب شده بر فرآیند جذب آب غالب می باشد. بررسی وزنی نمونه های ساخته شده از اپوکسی وینیل استر و وینیل استر اپوکسی نوالاک در pH های مختلف نشان داد در هر سه pH ۱، ۷ و ۱۳ با گذشت ۲۴ ساعت وزن های نمونه ها افزایش می یابد. با وجودی که اختلاف خیلی زیادی بین نمونه ها در محیط های مختلف وجود نداشت، بیشترین میزان جذب آب در محیط خنثی و پس از آن در محیط اسیدی می باشد. داده ها نشان می دهد که در محیط بازی، فرآیند غالب جذب آب می باشد، اما نسبت به pH برابر با ۱ و ۷، میزان بیشتری ماده تخریب شده از سطح نمونه جدا شده است.

۳-۳- تاثیر pH محیط بر روی تغییرات وزن و درصد جذب آب نمونه رزین

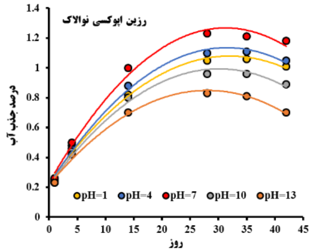
در شکل ۵ تغییرات وزن رزین پلی استر غیر اشباع با قرار گیری در pHهای مختلف طی ۴۲ روز آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود برای رزین پلی استرغیر اشباع که در شکل ۵ آورده شده است، در pH خنثی، بیشترین میزان جذب آب بدست آمد. با توجه به شکل ۵، سه مرحله در نمودارها وجود دارد. ۱- جذب آب در مرحله اول و افزایش وزن (در روزهای ۱ تا ۲۸ام) ۲- افزایش وزن با کاهش شیب افزایش (روزهای ۲۸ تا ۳۵ام) ۳- کاهش وزن نمونه (روزهای ۳۵ تا ۴۲ام). در هنگام قرارگیری نمونه ها در آب هر دو پدیده، جذب آب و دفع مواد تخریب شده به طور همزمان اتفاق می افتد. افزایش وزن به این معنی است که جذب فرآیند غالب است و هنگام کاهش وزن فرآیند دفع غالب می باشد. دلیل مرحله ۱ و ۲ مربوط به جذب مولکول آب باشد. دلیل مرحله ۳ مربوط به استخراج مولکول ها با وزن مولکولی کم از رزین می باشد. در pH اسیدی برابر با ۱ و ۴ فرآیندی مشابه با حالت خنثی داریم، با این تفاوت که میزان افزایش وزن در مدت مشابه نسبت به محیط خنثی کمتر بود. همچنین میزان افزایش وزن نمونه ها در pH برابر با ۴ بیشتر از ۱ بود. این تغییرات می تواند ناشی از این باشد که در محیط اسیدی با pH برابر با ۱ هیدرولیز شدن نمونه بیشتر و تولید مولکول ها با وزن کم حاصل از تخریب ساختار بیشتر بوده، در نتیجه تغییرات وزن، که حاصل تعادل بین آب جذب شده که باعث افزایش وزن نمونه می شود و جدا شدن مواد حاصل از تخریب نمونه که باعث کاهش وزن نمونه می شود، به سمتی است که وزن نمونه ها در مقایسه با نمونه های بررسی شده در pH برابر با ۴ کمتر می باشد. رفتار متفاوت پلی استر غیر اشباع در pHهای قلیایی ۱۰ و ۱۳ اتفاق می افتد. در این شرایط، با توجه به مکانیسم ارائه شده در شکل ۲، از ابتدا نمونه ها تخریب می شوند و مکانیسم غالب جدا شدن گونه ها با وزن مولکولی کم است. علاوه بر این نمک ایجاد شده که محلول در آب می باشد نیز باعث کاهش وزن زیاد نمونه ها و غالب بودن این مکانیسم است. نتایج نشان میدهد با افزایش pH تشکیل نمک و تخریب نمونه بیشتر می شود.



شکل ۵: میزان جذب آب نمونه های پلی استر غیر اشباع



شکل ۶: میزان جذب آب نمونه های رزین اپوکسی وینیل استر



شکل ۷: میزان جذب آب نمونه های رزین اپوکسی نوالاک

برای نمونه ی ساخته شده از رزین اپوکسی وینیل استر و رزین اپوکسی نوالاک، تغییرات وزن در pHهای مختلف شامل ۱، ۴، ۷، ۱۰ و ۱۳ در طی ۴۲ روز مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات وزن و میزان جذب آب رزین اپوکسی وینیل استر و رزین اپوکسی نوالاک در شکل ۶ و ۷ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود این دو نوع رزین در برابر با محیط بازی مقاومت بالاتری نسبت به رزین پلی استر غیر اشباع دارند. تغییرات وزن نمونه رزین اپوکسی وینیل استر نسبت به رزین اپوکسی نوالاک نشان می دهد، در pH برابر ۱۳ و ۱۰ (محیط بازی) مقاومت نمونه ها بیشتر بوده و تشکیل گونه های حاصل از هیدرولیز با وزن مولکولی کم، کمتر است. در نمونه رزین اپوکسی نوالاک در pH برابر با ۱۳ میزان کاهش وزن نمونه ها بعد از ۲۸ روز تا روز ۴۲ام نسبت به رزین اپوکسی وینیل استر بیشتر می باشد. با توجه به شکل ۶، در نمونه های رزین اپوکسی وینیل استر در pHهای اسیدی فرآیند جذب آب نسبت به دفع مواد حاصل از هیدرولیز غالب بوده و در pH برابر با ۴ میزان جذب آب نسبت به pH برابر با ۱ بیشتر می باشد. در pHهای بازی برابر با ۱۰ و ۱۳ نسبت به pHهای اسیدی میزان تخریب نمونه ها بیشتر بوده و در نتیجه افزایش وزن نمونه ها در اثر قرار گیری در مجاورت آب، کمتر می باشد. تغییرات وزن نمونه تهیه شده از رزین اپوکسی نوالاک که در شکل ۷ آورده شده است نشان می دهد، رفتاری همانند نمونه های رزین اپوکسی وینیل استر دارد. با مقایسه نمونه های این دو رزین در pHهای مشابه، مشخص شد میزان تخریب نمونه ی ساخته شده از رزین اپوکسی نوالاک بیشتر می باشد و فرآیند تخریب در pHهای بالا و در مدت زمان بیشتر به شدت افزایش می یابد.

۴ نتیجه‌گیری

فرآیند جذب آب وابسته به عوامل مختلفی همچون نوع رزین مورد استفاده و pH محیط قرارگیری نمونه می باشد. محیط قلیایی با pH بسیار بالا می تواند باعث تخریب ساختار رزین پلی استر غیر اشباع می شود، در حالی که رزین های اپوکسی وینیل استر و رزین اپوکسی نوالاک نسبت به محیط های قلیایی مقاومت بیشتری دارد.

مراجع

Arias, J. P. M., Bernal, C., Vázquez, A., Escobar, M. M. (2018). Aging in water and in an alkaline medium of unsaturated polyester and epoxy resins: experimental study and modeling. *Advances in Polymer Technology*, 37 (2), 450.

Autran, M., Pauliard, R., Gautier, L., Mortaigne, B., Mazeas, F., Davies, P. (2002). Influence of mechanical stresses on the hydrolytic aging of standard and low styrene unsaturated polyester composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (12), 2185.

Gupta, D., Chaudhary, H., Gupta, C., (2015). Sericin based bioactive coating for polyester fabric. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. 40 (1), 70.

بررسی تاثیر نوع کربن اکتیو استخراج شده در خواص فیزیکی و شیمیایی بتن های سبک تولید شده

نرگس احمدآقایی [a]_آتنا شفیع بیک محمدی[b]

a- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی دانشگاه یادگار امام

b- دانشجوکارشناسی مهندسی معماری دانشگاه تهران - مرکز

Atena.shafie89@gmail.com

چکیده :

با توجه رشد روز افزون ساخت سازه های بتنی مرتفع، وزن بالای این سازه ها عاملی است که محققان را وادار به بررسی این موضوع جهت کاهش وزن بتن بدون تاثیر زیاد بر خواص مهندسی بتن کرده است. یکی از این راهکارها استفاده از بتن سبک است.

بتن به عنوان یکی از پرمصرفترین مواد در جهان می باشد که تأثیرات زیادی بر انسان و محیط زیست گذاشته است. امروزه محیط زیست به موضوعی مهم در جوامع بشری تبدیل شده و دارای جایگاه ویژه ای است و صنعت بتن یکی از صنایع تأثیر گذار بر محیط زیست می باشد.

کربن فعال یا کربن اکتیو به گروهی از مواد کربنی با پوکی و سطح داخلی بالا اطلاق می‌شود که به‌دلیل مساحت داخلی قابل توجه، ساختار پوک و منفذی، ظرفیت جذب بالا، قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح دارند و کربن اکتیو اگر وارد بتن شود میتوانیم از آن بتن سبک درست کنیم و در عین حال خاصیت چسبندگی سیمان را هم داشت .

ما برای استخراج کربن اکتیو از هسته هلو و پوست گردو استفاده کردیم ، زیرا این مواد ها دورریز میباشد و صرفه اقتصادی زیادی را دارا است به همین دلیل میتواند جایگزین خوبی برای سیمان باشد .

ما در این پروژه کربن اکتیو استخراج شده از هسته هلو را جایگزین ۵۰ درصد سیمان کردیم و بار دیگر کربن اکتیو استخراج شده از پوست گردو را جایگزین ۵۰ درصد سیمان کردیم و دو نوع بتن سبک تولید کردیم . زمانی که بتن را با روش های شبیه سازی شده در آزمایشگاه تولید کردیم ،برای بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن را به مراکز علمی معتبر ارسال کردیم.

کلیدواژه : بتن ، سیمان ،کربن اکتیو ، کربن فعال

مقدمه :

بتن کاربردی ترین و پرمصرفترین مصالح مورد استفاده در جهان است. هزینه نسبتاً پایین، آسانی کاربرد و مقاومت فشاری بالای بتن از دلایل اصلی مقبولیت این ماده در دنیا به شمار میآید. از جمله مواردی که از همه با اهمیت تر است مواد اولیه این ماده ساختمانی بوده که به وفور در همه جای دنیا یافت میشود. بتن سبک با توجه به استفاده از مصالح سبکتر باعث کم شدن وزن و قطر ستون های سازه و درنتیجه صرفه جویی در مصرف مصالح ساختمانی میشود.

بتن[۱]در مفهوم وسیع به هر ماده یا ترکیبی که از یک ماده چسبنده با خاصیت سیمانی شدن تشکیل شده باشد گفته می‌شود. بتن ممکن است از انواع مختلف سیمان و نیز پوزولان‌ها، سرباره کوره‌ها، مواد مضاف، گوگرد، مواد افزودنی، پلیمرها، الیاف و غیره تهیه شود.بتن به‌طور کلی محصولی است که از

[۱] bitune

مخلوط آب با سیمان آبی و سنگدانه‌های مختلف در اثر واکنش آب با سیمان در شرایط محیطی خاصی به حاصل می‌شود و دارای ویژگی های خاص است.

علل انجام تحقیق بر روی بتن سبک

بتن معمولی یکسری نقاط ضعف در این نوع بتن وجود دارد از جمله مهمترین آنها میتوان به وزن بالای آن به خصوص در ساختمان های بلند اشاره کرد. تلاش برای کاهش وزن بتن منجر به نوآوری جدید و ساخت بتن های سبک شده است. اعضای بتنی به علت مقاومت کمتر بتن نسبت به فولاد، در مقایسه با اعضای فولادی دارای ابعاد بزرگتری هستند و از اینرو وزن اعضا در ساختمان های بتنی بخش قابل توجه ی از بار وارده به ساختمان را تشکیل میدهد. دردهه های اخیر تحقیقات زیادی توسط محققین بر روی سبکسازی با استفاده از بتن با سنگدانه های سبک در ساخت بناها معطوف شده است به طوری که استفاده از مصالح طبیعی و مصنوعی سبک وزن، به عنوان یک راه حل مؤثر در جهت کاهش ابعاد سازه و به حداقل رساندن نیروی زلزله وارد بر ساختمان و در نهایت افزایش سرعت و سهولت اجراءو اقتصادی شدن طرح مورد توجه است .طبق تحقیقات به عمل آمده در بتن سبک دانه نسبت بتن معمولی، پیوند بین سنگدانه و ماتریس قویتر است. خمیر سیمان به دلیل طبیعت متخلخل سنگدانه ها، به داخل آن نفوذ میکند؛ بنابراین ناحیه انتقالی واسطه بین سنگدانه ها و ماتریس وجود ندارد و یا در صورت وجود خیلی کوچک است. این موضوع از حیث پایایی بتن از اهمیت بالایی برخوردار است به دلیل اینکه این ناحیه در بتن معمولی ضعیفترین ناحیه است. لذا در سالهای اخیر و با بررسی دوام سازه های بتنی مسلح به ویژه در مناطق خورنده برای بتن، نظر اکثر کارشناسان و سازندگان سازه های بتنی به این مسئله جلب شده است که مقاومت بتن هایی نمیتواند جوابگوی کلیه خواص مربوط به بتن بخصوص دوام آن باشد و الزم است در طراحی بتن برای مناطق مختلف علاوه بر مسئله مقاومت و تحمل بارها در طول مدت بهره دهی، پایایی و دوام آن نیز مدنظر قرار گیرد .اگر از دید دیگر نیز به مسئله توجه شود ملاحظه می گردد که مسئله محیط زیست و آلودگی آن نیز در سالهای اخیر نظر جهانیان را به خود معطوف ساخته است. کاربرد مواد و مصالحی که در ساخت آن آلودگی کمتری به محیط منتقل گردد و همچنین برداشت مصالح طبیعی که کمتر محیط را تخریب نماید، مورد توجه خاص قرار دارد. در ضمن تخریب بتن های سبک دانه نسبت به بتن معمولی انرژی کمتری میطلبد چون میتوان از ماشین آلات کوچکتری استفاده کرد. جدای از این موضوع، چون این بتن ها حاوی هوا هستند، حجم نخاله در هنگام تخریب کمتر از هنگامی است که از بتن معمولی استفاده میشود.

بتن سبک چیست؟

بتن سبک در واقع بتنی است که چگالی آن کم شده ولی مقاومت آن به فشار کاهش پیدا نکرده و یا کم کاهش پیدا کرده است. روش‌های مختلفی برای ساخت بتن سبک وجود دارد. به کار بردن افزودنی‌هایی مانند فوم و گاز و استفاده از سنگ‌دانه‌های سبک از راه‌های ساخت بتن سبک است. بتن سبک کاربرد زیادی می‌تواند در ساختمان سازی داشته باشد. بتن سبک به دو روش میزان چگالی و جنس آن دسته بندی می‌شود .

مزایای بتن سبک

کاهش وزن مرده ساختمان _ کاهش هزینه سرمایه گذاری در اسکلت فلزی _ کاهش هزینه ساخت و افزایش بهره وری _ مقاومت بسیار بالا در برابر آتش سوزی_ کاهش سرمایه گذاری تجهیزات برودتی و حرارتی_کاهش مصرف انرژی_ افزایش چشم گیر مقاومت حرارتی و صوتی_تکمیل سریع‌تر پروژه‌ها و سازه‌ها_ اجرای آن به نیروی کار ماهر نیاز ندارد._ هزینه حمل و انتقال ارزان‌تر به دلیل وزن کمتر_ قابلیت برشکاری و نیز شکل پذیری بهتر (در بتن‌های هوادار)

کربن اکتیو (کربن اکتیو) یا زغال فعال چیست؟

اصطلاح زغال فعال شده یا کربن اکتیو نشان دهنده یک سری از مواد جذب کننده سطحی , با جنسی زغالی و شکل کریستالی می باشد که در ساختار داخلی آن روزنه های زیادی وجود دارد.

کربن فعال بّه گروهی از مواد کربنی متخلخل و سطح داخلی بالا اطلاق می‌شود که به دلیل مساحت داخلی قابل توجه، ساختار متخلخل و منفذی ، ظرفیت جذب بالا، قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح و همچنین قیمت پایین در مقایسه با جاذب‌های غیر آلی مانند زئولیت یک ماده منحصربه‌فرد می‌باشد. کاربرد مهم و قابل اهمیت آنها در جداسازی بو، رنگ، مزه‌های غیر دلخواه از آب در عملیات خانگی و صنعتی، بازیافت حلال، تصفیه هوا به‌ویژه در رستوران‌ها، صنایع غذایی و شیمیائی می‌باشد.

ساختار، عملکرد و ویژگی های کربن فعال تولید شده وابسته به نوع ماده اولیه انتخابی و نوع روش تهیه کربن فعال می باشد. در فرایند تولید کربن فعال از مواد خام مختلف حاوی کربن مانند زغال سنگ، کک نفتی، قیر، قطران زغال سنگ، ضایعات گیاهی و ضایعات کشاورزی شامل پوست میوه ها، هسته میوه ها (مانند هسته زیتون)، چوب و ... استفاده می شود. محصولات نهایی شامل کربن فعال پایه گیاهی، کربن فعال پوست نارگیل نارگیل (کربن فعال کوکونات)، کربن فعال چوبی، کربن فعال پایه گیاهی مانند پوست بادام و گردو، پرتقال، هسته هلو، کربن فعال مینرال و ... هستند.

ویژگی هایی کربن اکتیو به شرح زیر می باشد:

-ساختار متخلخل و سطح فعال بالا

-ظرفیت جذب بالا

-قابلیت بازیافت و فعالسازی مجدد

-هدایت الکتریکی بالا

-پایداری زیاد

-هزینه مناسب و مقرون به صرفه

روش کار :

اولین مرحله آزمایش ما ، استخراج کربن اکتیو از هسته هلو است (از آن جایی که پوست گردو یک ضایعه چوبی است و می‌توان از آن لیگنین استخراج کرد):

ابتدا مواد را(هسته هلو)خرد می کنیم و سپس با استفاده از شیشه ساعت و ترازو دیجیتال اندازه گیری میکنیم.در یک بشر ۵۰ گرم از نمونه خرد شده را با ۵ گرم سدیم هیدروکسید و ۳۰ میلی لیتر اتانول مخلوط میکنیم.محلول را روی چراغ الکلی گذاشته و حرارت میدهیم که در نتیجه دوغاب سدیم و مواد تشکیل می شود .در نتیجه به آن اجازه میدهیم تا در دمای محیط سرد شود و کربن اکتیو آماده و قابل استفاده است.

لازم به ذکر است همین مراحل را بار دیگر برای استخراج کربن اکتیو از پوست گردو انجام دادیم . مرحله بعد تولید بتن به صورت جایگزینی ۵۰ درصدی کربن اکتیو با سیمان است .

بتن ترکیبی از سیمان ، آب و سنگدانه (اغلب شن و ماسه یا سنگ شکسته) می باشد. برای تولید بتن ، مواد اولیه را که شامل آب ، شن ، ماسه و سیمان با نسبت ۱،۳،۳،۱ به ترتیب از آب تا سیمان با یک دیگر مخلوط می‌کنیم ، سپس صبر می کنیم تا بتن ما سفت شود و بتن ما آماده است. در مرحله بعد، نصف استوانه سیمان و نصف دیگر کربن اکتیو استخراج شده از هسته هلو می‌ریزیم. پس مواد اولیه ما آب، ماسه، شن، سیمان و کربن اکتیو استخراج شده از هسته هلو به نسبت ۱ ,۳ ,۳ , ۰,۵ , ۰,۵ می‌باشد ، سپس صبر می کنیم تا بتن ما سفت شود و بتن ما آماده است.لازم به ذکر است همین مراحل را بار دیگر برای تولید بتن سبک با کربن اکتیو استخراج شده از پوست گردو انجام دادیم .

---

[۲] Activated carbon

نتیجه گیری:

بعد از تولید بتن سبک آن را به مراکز علمی برای بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی ارسال کردیم و نتایج به صورت زیر حاصل شد:

ردیف نوع آزمون	یکا	شماره استاندارد ملی	حدود مجاز	نتایج بتن سبک از کربن اکتیو (هسته هلو)	نتایج بتن سبک از کربن اکتیو (پوست گردو)
۱.سطح مخصوص	Cm^2/g	۳۹۰	۳۲۰۰	۲۸۵۰	۲۱۰۰
۲.انبساط در آزمایش اتوکلاو	درصد	۳۹۱	۰/۸	۰/۰۰۴	۰/۰۵
۳.زمان گیرش اولیه	Min	۳۹۲	۵۰_۴۵	۴۸	۴۶
۴.زمان گیرش نهایی	Min	۳۹۳	۶	۴/۲	۳/۵
۵.گرمای آبگیری ۶ روزه	Col/g	۳۹۴	۷۰	۶۷	۶۲
۶.حرارت هیدراسیون	Col/g	۳۹۴	۷۰	۴۸	۴۵
۷.انبساط سولفات ۱۴ روزه	درصد	۳۹۱	۰/۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۶
۸.مقاومت فشاری نمونه در ۱ روز	N/mm^2	۳۹۳	۱۲/۵	۱۲/۸	۱۱/۵
۹.مقاومت فشاری نمونه در ۲ روز	N/mm^2	۳۹۳	۳۰	۲۹	۲۷
۱۰.مقاومت فشاری نمونه در ۳ روز	N/mm^2	۳۹۳	۳۴	۴۲	۳۳
۱۱.مقاومت فشاری نمونه در ۷ روز	N/mm^2	۳۹۳	۴۰	۴۴	۳۴
۱۲.مقاومت فشاری نمونه در ۲۸ روز	N/mm^2	۳۹۳	۴۲_۶۴	۶۱	۶۵
۱۳.میزان کاهش وزن در آزمایشگاه لس آنجلس	درصد	۴۴۸	۵۰	۴۹	۴۳
۱۴. میزان افت وزنی در آزمایشگاه سلامت با سولفات منیزیم	درصد	۴۴۸	۱۸	۵	۶
۱۵. مصالح ریز تر از الک شماره ۲۰۰	میکرون	۴۴۶	۳-۵	۲	۳
۱۶. مقدار مجاز آب	درصد	۴۴۸	۰/۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۶

بعد از تولید بتن سبک با استفاده از کربن اکتیو استخراج شده از هسته هلو و کربن اکتیو استخراج شده از پوست گردو به بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن پرداختیم. این بررسی ها در مراکز علمی معتبر انجام شد و ۱۶ پارامتر از استاندارد های ملی مورد بررسی قرار گرفت ، که همگی پارامترها از لحاظ استاندارد ملی ، در حد استاندارد و ایده آل بودند . بنابراین حضور این پلیمر طبیعی نه تنها باعث سبک شدن بتن شد ، بلکه خواص فیزیکی و شیمیایی آن را هم بهبود بخشید . لازم به ذکر است این بتن دوستدار محیط زیست و حافظ سلامت انسان ها میباشد و با توجه به این که کربن اکتیو از مواد دورریز هم استخراج میشود ،از لحاظ اقتصادی کمک بزرگی به کشورکرده و همچنین حافظ انسان ها در بلاهای طبیعی می باشد .

کربن فعال یا کربن اکتیو به گروهی از مواد کربنی با پوکی و سطح داخلی بالا اطلاق می‌شود که به‌دلیل مساحت داخلی قابل توجه، ساختار پوک و منفذی، ظرفیت جذب بالا، قابلیت فعال‌سازی مجدد سطح دارند و پس از مطالعات بیشتر متوجه شدیم که اگر کربن اکتیو وارد بتن شود میتوانیم از آن بتن سبک درست کنیم و در عین حال خاصیت چسبندگی سیمان را هم داشت .

با توجه به پارامتر های بررسی شده ، هر دو بتن سبک تولیدشده خواص ایده آل و استانداردی دارد اما بتن سبک تولید شده از کربن اکتیو استخراج شده از هسته هلو خواص بهتری را دارا است.

بنابراین ما به سایر پژوهشگران پیشنهاد میکنیم از سایر منابع غنی کربن اکتیو که در کشور ما منابع آن خیلی زیاد میباشد ، به استخراج کربن اکتیو و به تولید بتن سبک بپردازند.

امیدواریم روزی شاهد مرگ عزیزانمان دراثر بلاهای طبیعی اعم از زلزله و .... نباشیم و بتوانیم با سازه های سبک حافظ جان عزیزانمان باشیم .

منابع:

[1] xG Liu, WP Zhang, XL Gu, et al., Probability distribution model of stress impact factorfor corrosion pits of high-strength prestressing wires, Engineering Structures 230(2021), 111686.

[2] Z.C. Wang, Y. Xie, J.X. Lai, et al., Designing an innovative support system in loess tun-nel, Geomech. Eng. 24 (2021) 1–15.

[3] Z.C. Wang, Y.L. Xie, H.Q. Liu, et al., Analysis on deformation and structural safety of anovel concrete-filled steel tube support system in loess tunnel, Eur J. Environ Civ En25 (1) (2021) 39–59.

[4] Y.W. Zhang, T. Yang, T. Liu, et al., Seismic performance of mortise-grooveprefabricated metro station based on dynamic constitutive model, Shock. Vib.2021 (2021), 8873212.

[5] H. Li, E.L. Ma, J.X. Lai, et al., Tunnelling-induced settlement and Treament techniquesfor a loess metro in Xi'an, Adv Civ Eng2020 (2020) 1854813.

[6] W. Li, N. Yang, Y. Mei, et al., Experimental investigation of the compression-bendingproperty of the casing joints in a concretefilled steel tubular supporting arch fortunnel engineering, Tunn. Undergr. Space Technol. 96 (2020) 103184.

[7] Z.C. Wang, X.L. Su, H.P. Lai, et al., Conception and evaluation of a novel type of sup-port in loess tunnels, J. Perform Constr Fac35 (1) (2020), 04020144.

[8] G. Wu, W. Chen, X. Tan, et al., Performance of new type of foamed concrete insupporting tunnel in squeezing rock, Int J. Geomec20 (2020), 04019173.

[9] Y. Mei, W. Li, N. Yang, et al., Failure mechanism and optimization of arch-bolt com-posite support for underground mining tunnel, Adv Civ Eng 2020 (2020) 1–18.

تولید دو نمونه پلاستیک زیستی و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن و تاثیر نقش یک ماده اولیه آن

نرگس احمدآقایی[1]

۱)دانشجوی دکتری شیمی کاربردی دانشگاه یادگار امام

Atena.shafie89@gmail.com

چکیده:

ما در این پروژه به دنبال تولید یک پلاستیک زیستی هستیم ،که با توجه به اینکه بیوپلاستیک ها با پایه فیبر و نشاسته هستند ما تصمیم گرفتیم از فیبر استفاده کنیم و ما فیبر را از پوست موز و ضایعات سبزی استخراج کردیم ، زیرا پوست موز و ضایعات سبزی مواد دورریز هستند و ما بتوانیم به اقتصاد کشور کمک کرده باشیم . مرحله بعد به آن کیتوسان اضافه کردیم . کیتوسان یک پلیمر زیستی میباشد و خاصیت آنتی باکتریال دارد و استفاده از آن در بیوپلاستیک ، باعث خواص کشتسانی و استحکام و... پلاستیک میشود و با خاصیت آنتی باکتریالی که دارد ، میتواند خواص بیوپلاستیک را ارتقا دهد . سپس ما تصمیم به استخراج ژلاتین از استخوان مرغ گرفتیم . مرحله بعد ما از آویشن و پودر پوست لیمو ، مواد طبیعی که دارای خاصیت آنتی باکتریالی هستند ، استفاده کردیم . در نهایت خمیر بیوپلاستیک را تولید کردیم ،قالب زدیم و روی فرایند تجزیه پذیری آن و خواص فیزیکی و شیمیایی آن ر اندازه گیری کردیم . از لحاظ پوشش غذایی ما آن را روی انواع مواد غذایی امتحان کردیم. بیوپلاستیک تولید شده ، توانست تاثیر خوبی روی حفظ مواد غذایی داشته باشد .

کلمات کلیدی: آنتی باکتریال ، بیوپلاستیک ، ژلاتین ، کیتوسان ، فیبر

مقدمه :

۱ــ پلاستیک چیست؟

پلاستیک به دست های از مواد مصنوعی یا نیمه مصنوعی گویند که از فرایند بسپارش یا پلیمرزاسیون بدست می آیند[۳۵]. پلاستیک ها دست های از بسپار های افزایشی یا تراکمی هستند .پلاستیک جزء مواد مصنوعی است و به صورت طبیعی یافت نمی شود[۱۲] .پلاستیک ها را میتوان به شکل های مختلف درآورد .اصولاً یکی از ویژگی های پلاستک ها شکل پذیری خوب آنهاست[۱۲] . پلاستیک ها را میتوان تحت فرایند های حرارتی و مکانیکی به شکلهای مختلف و گوناگون درآورد[۶].

۱ــ۲ ویژگی و کاربرد پلاستیک ها

پلاستیک‌ها ویژگی فیزیکی و مکانیکی جالب و جذابی دارند و این باعث توسعه روزافزون کاربرد این مواد در صنایع گوناگون و همچنین زندگی روزمره شده است[۲۰] . این ویژگی ها عبارتند از:

۱. سبکی آن‌ها نسبت به موادی چون فلزات که مصرف پلاستیک‌ها را در شرایط و مکان های مختلف امکان‌پذیر نموده است[۳۳].

۲. عایق بودن پلاستیک‌ها در برابر الکتریسته که موجب استفاده فراوان از این پلیمردرصنایع الکتریکی و الکترونیکی مانند روکش انواع سیم ها، کابل‌ها، وسایل و ابزارالکتریکی، ساخت انواع مختلف کلید، سرپیچ، پریز و... شده است.

۳. به علت شفافیت برخی از پلاستیک‌ها، می توان آن‌ها را حتی جایگزین شیشه نمود.

۴. قابلیت رنگ پذیری، که به خاطر آن می‌توان از پلاستیک‌ها درتولید قطعاتی استفاده کرد که نیاز به رنگ آمیزی نداشته باشد[۲۸].

۵. به علت مقاومت بالای برخی از این نوع پلیمرها، قابلیت استفاده از آن‌ها در شرایط مختلف جوی وجود دارد. مقاومت بالا در برابر خوردگی مواد شیمیایی، ویژگی دیگری است که کاربرد آن‌ها را در صنایع شیمیایی، غذایی و بهداشتی میسر نموده است[۱۸].

۶. پلاستیک‌ها در ساخت وسایل پزشکی و جراحی، دندانپزشکی، صنایع داروسازی و... می‌توانند استفاده شوند چرا که میکروب‌ها، باکتری‌ها، انگل‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها، توانایی رشد روی پلاستیک‌ها را ندارند[۱۱].

7. عایق بودن در برابر حرارت کاربرد این نوع پلیمر را افزایش داده، چرا که از آن در ساخت اشیایی که در مجاورت حرارت قرارگرفته، اما خود نباید گرم شوند مانند فرمان اتومبیل، دسته ظروف و... می‌توان استفاده کرد [۳۱].

8. و سرانجام ارزانی، سرعت بالای ساخت و قیمت پایین مواد اولیه است که باعث استفاده گسترده از پلاستیک‌ها می‌شود[۱۱].

۱ـ۳ معایب پلاستیکها

-بیثباتی ابعادی
-محدودیت در تحمل دما
-شکنندگی (ممکن است بشکند، ترک بردارد یا به آسانی خراشیده شود).
-قابلیت سوختن (برخی به آسانی میسوزند)
-جذب رطوبت[۳۸]
-غیرقابل تخریب (برخی تجزیه نمیشوند)
-در معرض حمله مواد شیمیایی (مقاومت شیمیایی اندک)
-ایجاد بود و بخارهای شیمیایی در هنگام تولید
-مشکلاتی در بازیابی
–هزینه تولید (متغیر در گروههای مختلف)[۴۰].

۲ـ پلاستیک زیستی چیست؟

بیوپلاستیک‌ها مواد پلاستیکی هستند که از منابع زیست‌توده تجدیدپذیر، مانند روغن‌ها و چربی‌های گیاهی، نشاسته ذرت، کاه، خرده چوب، خاک اره، ضایعات مواد غذایی بازیافت شده و غیره تولید می‌شوند[۳۷].بیوپلاستیک را می‌توان از محصولات جانبی کشاورزی و همچنین از بطری‌های پلاستیکی استفاده شده و سایر ظروف با استفاده از میکروارگانیسم‌ها تهیه کرد. پلاستیک‌های متداول (مانند پلاستیک‌های سوخت-فسیلی که پلیمرهای پایه نفتی نیز خوانده می‌شوند) از نفت یا گاز طبیعی ساخته می‌شوند[۳].

تولید این نوع از پلاستیک نه تنها در روند تولیدشان به طبیعت آسیب می‌رسانند، بلکه در روند بازگشت به طبیعت بازه زمانی بسیار طولانی خواهند داشت که آسیب‌های زیست‌محیطی زیادی در پی دارد. از دلایل اصلی روند طولانی تجزیه این مواد، طول بلند زنجیره‌های ملکولی و قوی بودن پیوند میان واحدهای سازنده پلیمر(مونومر) می‌باشد[۲۹]. دانشمندان با ارائه راه حل تولید پلاستیک‌های زیستی مشکلات زیادی را در این زمینه حل کرده‌اند. بدین صورت که تجزیه و روند برگشت این نوع پلاستیک‌ها در طبیعت بسیار سریع تر می‌باشد[۱۴].

۳ـ ژلاتین چیست ؟

ژلاتین ماده ای پروتئینی است که از کلاژن در قسمت های مختلف بدن حیوانات به دست می آید. این ماده به دلیل بالا بردن خاصیت چسبندگی در محصولاتی مانند مربا، ژله ها، آب نبات ها مورد استفاده قرار می گیرد. این ماده بدون طعم و بی رنگ است و به صورت پودر یا صفحه ورقه ای موجود می باشد[۹].

معمولا ماده ی فوق از پوست، استخوان ها و بافت های پیوندی حیوانات به دست می آید .این ماده می تواند موجب تقویت غضروف ها، بافت ها و بهبود قابلیت ارتجاعی اندام ها شود. در نتیجه ی مصرف ژلاتین درد مفاصل را تا حدود زیادی کاهش می دهد. همچنین تحقیقات نشان داده است که مکمل های ژلاتین برای سلامت روده شما مفید هستند و پارگی های موجود در آستر روده را ترمیم می کنند[۲۰].

۴ـ کیتوسان چیست ؟

کیتین از فراوانترین بیوپلیمرها بعد از سلولز میباشد.کیتین یک پلی ساکارید طبیعی است وبه طور برجسته در پوسته سخت پوستانی مثل خرچنگ ومیگو،کوتیکول حشرات ودیواره سلولی قارچ ها یافت میشود. کیتین و کیتوسان به عنوان یک آمینو پلی ساکارید طبیعی که دارای ساختمان بی نظیر و خصوصیاتی چند منظوره هستند به طور وسیعی در پزشکی و صنعت مورد استفاده قرار میگیرند[۴۹].

از جمله خصوصیات بارز آنها میتوان به سازگاری زیستی بالا ،زیست تخریب پذیری قابل قبول پایین سمیت کناردر،همچنین آنتی خواص ضدحساسیت وباکتریال کرد. کیتوسان با فرمول شیمیایی ($C_6H_{11}NO_4$) از استیل زدایی کیتین بدست می‌آید که به دلیل غیر سمی بودن، خاصیت جذب بالا، امکان تجزیه در طبیعت، سازگاری با محیط زیست[۴۴]، مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، توانایی حذف محدوده وسیعی از رنگ‌ها و فلزات، سینتیک سریع و در نهایت امکان تهیه مشتقات فراوان از آن، بسیار مورد توجه است .خصوصیات کیتوسان اغلب به طبیعت شیمیایی آن بستگی دارد[۱۰].

۵- پوشش های خوراکی

این پوشش ها لایه های نازکی از مواد هستند که سدی در مقابل انتقال رطوبت- اکسیژن و مواد حل شده در غذا ایجاد می کنند و می توانند توسط مصرف کننده خورده شوند. کاهش عمده در کیفیت و کمیت میوه جات تازه بین برداشت و مصرف رخ می دهد[۳۱].

با فهم بهتر فرایند تنفس میوه جات تازه چندین تکنیک برای افزایش قابلیت ماندگاری وجود دارد. انبار اتمسفر کنترل شده برای نگهداری میوه جات به وسیله کاهش تغییرات کیفی آنها و کاهش کمیت در طول نگهداری مصرف می شوند. پوشش های خوراکی روی میوه جات تازه یک روش جایگزین برای انبار اتمسفر اصلاح شده به وسیله دادن تغییرات کیفی و کاهش کمیت از طریق اصلاح و کنترل اتمسفر داخلی میوه جات می تواند استفاده شود[۲۳].

مواد و روش ها

در ابتدا ما کیتوسان را از فلس ماهی استخراج کردیم . ابتدا فلس ماهی را کامل شسته و سپس آن را زیر نور افتاب خشک میکنیم . بعد از خشک شدن آن هارا آسیاب میکنیم . ۱۰ گرم از پودر فلس ماهی را به مدت ۴ ساعت در اسید سالیسیلیک به صورت غوطه ور قرار می دهیم . سپس آن محلول را صاف کرده و محلول روی کاغذ صافی را مجدد با ۱۰۰۰ میلی لیتر کلریدریک اسید در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور می‌کنیم و بعد از عبور از کاغذ صافی محلول روی کاغذ صافی را با آب مقطر شسته و تا حد خنثی شدن شستشو را ادامه می‌دهیم . سپس محلول روی کاغذ صافی را جهت پروتوئین زدایی با ۱۰ گرم سدیم هیدروکسید که در آب حل شده ، در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور می‌کنیم . بعد از عبور از کاغذ صافی محلول روی کاغذ را مجدد با آب مقطر تا حد خنثی شدن شستشو داده وبرای حذف مواد محلول در چربی ها و به دست آوردن کیتوسان خالص مواد باقی مانده روی کاغذ صافی را در ۲۵۰ میلی لیتر اتیل به مدت ۶ ساعت قرار میدهیم و مجدد از صافی عبور می‌دهیم.مواد باقی مانده روی کاغذ صافی را دوباره با اب مقطر تا حد خنثی شدن شستشو می‌دهیم .حال برای خشک شدن آن را حرار میدهیم سپس کیتوسان ما استخراج می‌شود.

سپس ژلاتین را از استخوان مرغ استخراج میکنیم . مقدار ۵۰۰ گرم استخوان مرغ را با ترازو وزن کرده، داخل ظرف میریزیم. مقدار ۱ لیتر آب را به آن اضافه میکنیم و ۸ ساعت به آن حرارت می دهیم. در نهایت ماده ای ژلاتینی تولید می شود و آن را از استخوان ها جدا می کنیم.داخل یخچال قرار می دهیم تا خود را بگیرد.سپس لایه ی نازکی از آن را در سینی می ریزیم و در هوای آزاد آن را خشک می کنیم. پودر به دست آمده ژلاتین استخراج شده از استخوان مرغ خواهد بود.

مرحله بعد استخراج فیبر از پوست موز و ضایعات سبزی میباشد. ابتدا مقداری از پوست موز و ضایعات سبزی را پودر می کنیم. سپس ۱۰۰ گرم از آن را وزن کرده و با ۳۰۰ سی سی آب مقطر که با استوانه مدرج اندازه گیری کردیم را داخل بشر می ریزیم و روی یترمیکسر حرارت می دهیم سپس به مقدار ۲۰ گرم کربنات سدیم وزن کرده و ۱۵ دقیقه بعد بعد به محلول روی آن به ۸/۵ برسد. سپس به مدت ۴۰ دقیقه حرارت میدهیم و سپس پی اچ هیترمیکسر را اضافه می کنیم و پی اچ اسید سیتریک را با استوانه مدرج اندازه می گیریم و به محلول اضافه می کنیم تا کاغذ مقدار ۴ را نشان دهد. سپس مقداری حرارت می دهیم و محلول را از کاغذ صافی رد می کنیم. به مقدار محلول زیر صافی به آن اتانول اضافه می کنیم. سپس آن را در سانتیریفیوژ قرار می دهیم تا ناخالصی را از بین ببرد و سپس آن را خشک می کنیم.لازم به ذکر است ما این فرایند را یک مرتبه برای پوست موز و یک مرتبه برای ضایعات سبزیجات انجام دادیم .

از دیگر اقداماتی که در این پروژه انجام شد ، بررسی خواص آنتی باکتریالی آویشن و پودر پوست لیمو ترش بود . که به روش کشت میکروبی با روش دیسک کاغذی انجام شد و با ایجاد هاله خاصیت آنتی باکتریالی آن به اثبات رسید. درنهایت به تولید بیوپلاستیک میپردازیم . ژلاتین استخراج شده از استخوان مرغ ، فیبر استخراج شده از پوست موز ، کیتوسان استخراج شده از فلس ماهی ،آویشن و پودر پوست لیمو را با گلیسیرین، آب جوش و اسید سیتریک مخلوط می کنیم. بعد از تولید خمیر آن را قالب میزنیم و بیوپلاستیک را تولید میکنیم . بعد از تولید بیوپلاستیک به روش سنتی یکی از راه های بررسی تجزیه پذیری این است که آن را در طبیعت دفن کنیم و پس از مدتی تجزیه پذیری آن را مورد بررسی قرار می دهیم ، که دیدیم بیوپلاستیک ما تجزیه شده بود و محافظ محیط زیست بود .

جدول۱. ماندگاری مواد غذایی مختلف با محافظ تولیدشده و صنعت

غذا / نوع محافظ	ماکارانی - محیط	ماکارانی - یخچال	مرغ پخته - محیط	مرغ پخته - یخچال	سبزی خام - محیط	سبزی خام - یخچال	سیب - محیط	سیب - یخچال	قارچ - محیط	قارچ - یخچال
تولید شده	۵ روز	۱۵ روز	۸ روز	۲۰ روز	٤ روز	۱۰ روز	۵ روز	۱۸ روز	٦ روز	۲۰ روز
صنعتی	۳ روز	۱۲ روز	۵ روز	۱۷ روز	۳ روز	۸ روز	٤ روز	۱۵ روز	٤ روز	۱۵ روز

نتیجه گیری:

بعد از تولید بیوپلاستیک ها آن ها را به مراکز علمی معتبر فرستادیم ، و برای بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن و مقایسه آن با استاندارد های ملی پرداختیم و نتایج به صورت زیر حاصل شد :

جدول ۲. بررسی نتایج دریافت شده

ویژگی / نمونه	روش آزمون	استاندارد	نمونه تولید شده با فیبر (پوست موز)	نمونه تولید شده با فیبر (ضایعات سبزی و پوست موز)
چگالی	استاندارد ملی ۱-۷۰۹۰ ۲-۷۰۹۰	>۰,۹٤۱g/m	۱۲۰۰	۱۴۰۰
دوده	ISO6964	۲ تا ۲/۵ درصد وزنی	۲	۲,۱
آب	ISO15512	<۳۰۰g/kg	۱۰۵	۹۵
مواد فرار	EN12099	<۳۵۰mg/kg	۳۷	۳۰
زمان القا اکسایش	استاندارد ملی ۷۱۸٦-٦	>۲۰ min	۹۷	۹۵
نرخ جریان جرمی	استاندارد ملی ٦۹۸۰-۱	$0.15 \leq MFR \leq 0.7$	۰,۱۰	۰,۹
استحکام کششی	13953ISO	110 mm	۱۰۶	۱۰۸
مقاومت در برابر هوازدگی	1687ISO	>۷GJ/m	۷۲	۸۷

همان طور که دیده می شود ، بیوپلاستیک های تولید شده از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی ایده آل و استاندارد است. لازم به ذکر است استفاده از فیبر پوست موز و فیبر سبزیجات در خواص فیزیکی و شیمیایی تاثیر آنچنانی نداشت و هر دو ایده آل و استاندارد بود ولی اگر بخواهیم با دقت بیشتری نتایج را بررسی کنیم ، ضایعات سبزی خواص ایده آل تری را ایجاد کرده است . پس ما به سایر پژوهشگران پیشنهاد میکنیم که از این مواد برای تولید بیوپلاستیک استفاده کنند .

بعد از تولید هر دو بیوپلاستیک به صورت محافظ مواد غذایی ، آن را روی مواد غذایی مختلف مورد بررسی قرار دادیم .همان طور که دیده میشود ماندگاری با محافظ تولید شده نسبت به صنعتی چه در محیط و چه در یخچال افزایش یافته است و علاوه بر آن تست میکروبی مواد غذایی هم انجام شد و با استفاده از محافظ بیوپلاستیکی تولید شده ما ، میزان میکروب ها به شدت نسبت به صنعتی کاهش یافته بود .

منابع :

[1]. V. Sanko, I. Sahin, U. A. Sezer and S. Sezer,Polym. J., 2019,51, 637–647.

[2]. Selected recent workon ROPs by LPs:a)E.Piedra-Arroni,C.Ladaviere, A. Amgoune ,D.Bourissou,J. Am.Chem.Soc.2013,135,13306–13309;b)P.Walther, A.Krauß,S. Naumann ,Angew .Chem.Int. Ed.2019,58,10737–10741;Angew.Chem.2019,131,10848–10852.

[3]. X. Liao, M. Dulle, J. M. de Souza e Silva, R. B. Wehrspohn,S. Agarwal, S. Förster, H. Hou, P. Smith and A. Greiner,Science, 2019,366, 1376–1379.

[4]. V. Mazzanti, R. Pariante, A. Bonanno, O. Ruiz deBallesteros, F. Mollica and G. Filippone,Compos. Sci.Technol., 2019,180,51–59.

[5]. Y. Han, M. Yu and L. Wang,Ind. Crops Prod., 2018 ,117,252–259.

[6]. A. Sebaey, G. Catalanotti and N. P. O’Dowd ,Compos. Sci.Technol., 2019,183, 107793.

[7]. B. Huang, H. He, H. Liu, W. Wu, Y. Ma and Z. Zhao,Biomacromolecules, 2019.

[8]. World agricultural production, Circular Series WAP07–20 July 2020, United States Department of Agriculture.

[9]. W. Chen, J. Ding, X. Yan, W. Yan, M. He and G. Yin,Polymers, 2019,11, 2096–2112

[10]. M. He, M. Chen, Y. Dou, J. Ding, H. Yue, G. Yin, X. Chenand Y. Cui,Polymers, 2020,12, 305 .

دومین همایش ملی توسعه در
علوم و صنایع شیمیایی

چسب پایه طبیعی زیست تخریب پذیر

نرگس احمدآقایی [a]_پریسا عطاپور[b]

[a]_دانشجوی دکتری شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی یادگار امام

[b]_ کارشناسی شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی کرمان

Atena.shafie89@gmail.com

چکیده :

چسب ها احتیاجات زندگی ما هستند که کمک بزرگی برای ترمیم وسایل مورد استفاده و علاقه ما بوده اند. در سال های اخیر ، چسب های پایه نشاسته به دلیل ضرورت حفظ محیط زیست از طریق کاهش مصرف منابع نفتی، کاهش انتشار فرمالدهید و استفاده از منابع طبیعی تجدیدپذیر مورد استقبال قرار گرفته اند .این چسب ها به دلیل هزینه کم، محتوای هیدروکسیل بالا و فرآورش آسان برای کاربرد در صنایع چوب و کاغذ ایده آل هستند . با این وجود، دو چالش اساسی چسب های پایه نشاسته ، یعنی مقاومت کم در برابر آب و ماندگاری کم ناشی ازافزایش گرانروی را، می توان از راه مختلفی مانند اکسایش، استری کردن پیوندزنی نشاسته و افزودن مواد شیمیایی، نانو ذرات و سطح فعال ها به چسب پایه نشاسته بهره برد .همه چسب ها ی گیاهی برپایه نشاسته و دکسترین هستند ، از منابع گیاهی بدست می آیند. ما در این پروژه سعی بر درست کردن چسب ارگانیک با استفاده از ژلاتین استخراج شده از استخوان مرغ ، پکتین استخراج شده از پوست سیب و نشاسته استخراج شده از پوست موز داشتیم و در نهایت برای بررسی خواص آن را به مراکز علمی معتبر ارسال کردیم .

کلمات کلیدی : پکتین ، هیدرات‌های کربن ، چسب طبیعی، ژلاتین ، نشاسته

۱_مقدمه :

کاربردهای متنوع چسب از قرن نوزدهم بتدریج با پیدایش چسب های سنتیک ساخته شده در صنعت پلیمر، چسب های سنتی وگیاهی و حیوانی از صحنه خارج شده است. از چسب ها برای اتصال دادن پلاستیک ها، چوبها، کاغذ، سرامیک و فلزات استفاده فراوانی می شود. خاصیت چسبانندگی یک بسپار به نیروهای چسبندگی آن بستگی دارد. بعضی از بسپارها به خاطر داشتن گروه هایی با جاذبه های واندروالسی بیشتر چسبندگی خوبی دارند. بسپارهایی که چسبندگی خوبی نداشته باشند با افزودن یک اسید آلی یا موادی که گروههایی با جاذبه واندروالسی دارند، به صورت قابل اتصال در می آید. برای هر ماده ای با توجه به جنس و ساختار و نوع استفاده باید چسب مناسبی انتخاب کرد[۱۲].

امکانات بشر می تواند بوسیله چسب ها اصلاح گردد. این مطلب، شامل استفاده از سیمان های سخت شده توسط UV در دندانپزشکی و سیمان های پیوند آکریلیک در جراحی استخوان می باشد. پیشرفت جدیدی که اخیرا در کاربرد چسب حاصل گشت، اتصال ریل های فولادی و تراموای جدید شهر منچستر بود. چسب ها نه تنها برای موادی که بایستی چسبانده و بهم پیوسته شوند، بلکه در ایجاد چسبندگی برای موادی از قبیل جوهر تحریر، رنگها و سایر سطوح پوششی، وسایل بتونه کاری و وجوه میانی در مواد ترکیبی از قبیل فولاد یا بافت پارچه، در تایرهای لاستیکی و شیشه یا الیاف در پلاستیک ها ضروری هستند[۲۰].

اجزای تشکیل دهنده چسب ها مواد پلیمری چسب ها، همگی حاوی پلیمر هستند یا پلیمرها در حین سخت شدن چسب ها بوسیله واکنش شیمیایی پلیمر شدن افزایشی یا پلیمر شدن تراکمی حاصل می شوند. پلیمرها به چسب ها قدرت چسبندگی می دهند .می توان آنها را به صورت رشته هایی از واحدهای شیمیایی همانند که بوسیله پیوند کووالانسی به هم متصل شده اند، در نظر گرفت[۱۲].

دو نیرو در مکانیسم اتصال چسبها دخالت دارد که عبارت اند از نیروهای واندرلانسی و پیوندهای شیمیایی. نیروهای واندروالسی اساس اکثر فرایندهای چسبندگی هستند .این نیروهای جاذبه بین چسب و جسم مورد نظر عمل می کنند. پیوندهای شیمیایی قویترین نوع چسبندگی را ایجاد می کنند. این نوع اتصال وقتی رخ می دهد که جسمی که چسب روی آن استفاده می شود دارای گروه های شیمیایی واکنش دهنده با چسب باشد[۱۷].

برخی از گروه های شیمیایی در پدید آوردن نیروهای واندروالسی خیلی مؤثر هستند و در صورت وجود در چسب یا جسم مورد نظرسبب ایجاد پیوند خوبی می شوند. از این گروه ها می توان گروه های نیتریل، هیدروکسیل، کربوکسیل و آمید را نام برد.

چسب ماده ای است که میتواند بین دو سطح اتصال چسبی بوجود آورد. یک اتصال چسبی دو سطح جامد به هم اتصال یافته است که لایه نازکی از یک چسب را شامل می شود.

خصوصیات اصلی یک چسب مرغوب

ـ نباید رنگ موادی که می خواهند چسبانده شوند را تغییر دهد .

ـ نباید لخته شود و باید دارای غلظت متناسب با مصرف باشد.

ـ باید طوری تهیه شود که پس از استعمال به سرعت سخت شود.

ـ باید خاصیت ارتجاعی داشته باشد و در برابر رطوبت نیز مقاوم باشد[۸]۰

ژلاتین

ژلاتین ماده ای پروتئینی است که از کلاژن در قسمت های مختلف بدن حیوانات به دست می آید. این ماده به دلیل بالا بردن خاصیت چسبندگی در محصولاتی مانند مربا، ژله ها، آب نبات ها مورد استفاده قرار می گیرد. این ماده بدون طعم و بی رنگ است و به صورت پودر یا صفحه ورقه ای موجود می باشد.

معمولا ماده ی فوق از پوست، استخوان ها و بافت های پیوندی حیوانات به دست می آید. با این حال این ماده در انواع گیاهی از جلبک های قرمز آگار و پکتین نیز تولید می گردد[۱۵]۰

پکتین:

پکتین در واقع یک فیبر قدرتمند می باشد، که به‌طور طبیعی در بسیاری از گیاهان و سبزیجات یافت می شود، که عامل پیوند بین سلول‌های گیاهی عمل می‌کند یک پلیمر اشتقاقی قندی- اسیدی است که از ساختارهای ژلاتینی گیاهی موجود در میوه‌جات و سبزیجات به دست می‌آید. حداکثر پکتین موجود در میوه‌های نارس یافت می‌شود که پس از فرارسیدن مرحله رسیدن میزان و حتی کیفیت پکتین استحصال شده کاهش می‌یابند. اسید گالاکترونیک اصلی‌ترین بلوک سازنده شیمیایی پکتین موجود در میوه و سبزی می‌باشد که خود جزو گروه پلیمرهای اسید انهیدرو گالاکترونیک می‌باشد. اسیدهای موجود در پلیمر ممکن است به صورت اسیدهای متیل شده دربیایند یا به شکل اسیدهای آزاد مثل پروتوپکتین، اسید ژلاتینی، اسید پکتینی و پکتین در بیاید[۱۰]۰

منابع پکتین:

پوست مرکبات و تفاله سیب، مواد اولیه اصلی برای تولید پکتین هستند. با این وجود تحقیقات زیادی در جهت یافتن مواد اولیه حاوی پکتین و هم چنین بهبود تکنیک های استخراج پکتین از مواد اولیه انجام شده است.

در این راستا محققان زیادی پکتین را از منابع گیاهی مختلف مثل تفاله چغندر قند، دانه های انگور، ریشه کاسنی، طبق آفتابگردان، پوست کاکائو، پوست سویا، تفاله هلو، پوست انبه و به، پوست پیاز و سیر، پالپ و پوست سیب زمینی، کیوی و ... جداسازی و ویژگی های آن را بررسی کرده اند[۳]۰

نشاسته چیست؟

نشاسته خالص یک پودر سفید، بدون طعم و بدون بو است که در آب سرد یا الکل محلول نیست. نشاسته، ترکیب اصلی برای ذخیره گلوکز در گیاهان بوده که از هزاران واحد تکرار گلوکز تشکیل شده است. نشاسته، در اصل به گیاهان تعلق دارد و در حیوانات سنتز نمی‌شود اما محصولاتی که سرشار از نشاسته هستند منبع اصلی تغذیه انسان و سایر حیوانات هستند.مولکول‌های نشاسته در گیاهان به صورت گرانول‌های نیمه کریستاله هستند .سایز گرانول‌های نشاسته، در گیاهان مختلف متفاوت است. نشاسته برنج تقریبا کوچک و حدود ۲ میکروکتر قطر دارد در حالی که نشاسته سیب‌زمینی به صورت گرانول‌هایی به بزرگی بیش از ۱۰۰ میکرومتر هستند[۱۱]۰

۲ـمواد و روش ها :

چسب ها یا سریشم حیوانی درصد خلوص گلوبین پایینی دارند. این چسب ها بر پایه پروتئین بوده و از ژلاتین استخراج شده از کلاژن اعضای حیوانات بدست می آیند. ابتدا ما استخراج ژلاتین به روش اسیدی از استخوان مرغ را انجام میدهیم .

طبق روش Lefebvre برای استخراج ژلاتین به روش اسیدی ، حدود۵۰۰ گرم از استخوان مرغ را در دمای اتاق از حالت انجماد خارج کرده سپس آن را به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آبی که شامل محلول آب به همراه پراکسید هیدروژن است ، قرار می دهیم که نقش پراکسید هیدروژن جلوگیری از فساد میکروبی استخوان مرغ است . سپس با آب تمیز به مدت ۱۵ شست وشو داده و بعد حمام اسیدی را با اضافه کردن مقداری آب و اسید استیک به مدت ۵ ساعت حمام را ادامه میدهیم . در طول این ۵ ساعت ترکیبات نامطلوب از بافت استخوان مرغ خارج شده وبافت جهت استخراج بهتر ژلاتین نرم می گردد . بهتر است از اسیدهای آلی مانند اسیداستیک با اسید لاکتیک به جای اسید سولفوریک و اسید کلر به ریک استفاده شود زیرا اسید قوی پروتین های کلاژن را از بین میبرد و در نتیجه ژلاتینی با کیفیت پایین تر به دست می آید .اگرچه امکان دارد مقدار ژلاتین بیشتری با اسید بعد از گذشت ۵ ساعت استخوان را با آب تمیز در دو ۹۰ درجه سانتی گراد رسانده و نمونه ها را داخل آن قرار میدهیم و به مدت ۴ ساعت د حمام آب تا ۵۰ درجه سانتی

گراد قرار میدهیم و PH را روی۵/۴ _۵ و درجه حرارت را روی ۵۰ ثابت نگه میداریم . محلول حاصل از کربن اکتیو عبور داده درجه حرارت ۵۰ و ۶۰ ایده آل برای تولید ژلاتین است. دردمای پایین تر ژلاتین کمتر را استخراج می شود و در دمای بالاتر فیز کیفیت ژلاتین تولیدی را کاهش میدهد .

سپس ما میدانیم استفاده از پلیمرهای طبیعی میتواند در بهبود عملکرد چسب کمک کند. آزمایش بعدی ما استخراج پکتین از پوست سیب بود . ابتدا سیب را برای استخراج عصاره سلولی رنده کرده و سپس مقداری از مواد رنده شده را به آب مقطر اضافه کردیم. محلول را روی منبع گرما قرار دادیم. (با دمای ۸۵ درجه سانتیگراد)پس از آنکه محلول کاملا غلیظ شد آن را صاف کردیم و به آن حدود ۸۰٪ الکل اضافه کردیم. آن را به مدت یک روز در دمای اتاق قرار دادیم تا خشک شود. در پایان رسوب خشک شده را از آن جدا کردیم.

طبق مطالعات انجام شده میدانیم همه چسب ها ی گیاهی تقریباً برپایه نشاسته و دکسترین هستند (دکسترین " از مشتقات نشاسته" است) که از منابع گیاهی موجود در دنیا بدست می آیند. از عمده ترین منابع تهیه نشاسته می توان ذرت ، گندم ، سیب زمینی و برنج را نام برد. این چسب ها به دو صورت مایع و جامد تولید می شوند.

سپس آزمایش بعد ما استخراج نشاسته از پوست موز بود . نمونه پوست موز را به وسیله دستگاه خردکن کاملا خرد کرده ، سپس به میزان ۳ برابر وزن پالپ با آب مخلوط شده ، ۲۰ میلی لیتر محلول متابی سولفیت ۰/۱ درصد اضافه نموده و به وسیله پارچه توری صاف گردید . پس از دو فاز شدن محلول ، توسط کاغذ صافی و قیف بوخنر نشاسته جدا گردید. نشاسته به دست آمده چندین بار با آب شسته شده و در نهایت در ۳۰ درجه سانتی گراد خشک شد .

در نهایت به تولید چسب پرداختیم . ژلاتین استخراج شده از استخوان مرغ ، نشاسته استخراج شده از پوست موز ، پکتین استخراج شده از پوست سیب ، جوش شیرین و کتیرا را به صورت پودر با هم ترکیب می کنیم .

چسب تولید شده به صورت پودری مانند و جامد است که قبل از استفاده باید با مقدار مشخصی آب جوش یا ولرم مخلوط شود و سپس در سطح خارجی اجسام استعمال شود.

جدول بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی چسب تولید شده

ردیف	شرح آزمون	مقدار استاندارد	یکا	نمونه چسب تولید شده
۱-	وضعیت ظاهری	به رنگ سفید شیری ، یکنواخت عاری از هر گونه ذره و لخته	-	به رنگ سفید شیری ، یکنواخت عاری از هر گونه ذره و لخته
۲-	PH	۳-۸	-	۵
۳-	گرانروی	۸۰-۱۰۰	کمینه	۹۰
۴-	مقدار ماده جامد	۳۰-۴۰	درصد وزنی	۳۵
۵-	وضعیت ظاهری فیلم خشک	یکنواخت ، عاری از ذره ،شفاف سفید شیری	-	یکنواخت ، عاری از ذره ،شفاف سفید شیری
۶-	پایداری در برابر یخ زدگی	عدم تغییر در ویژگی های چسب پس از یک تا سه مرحله انجماد	C	عدم تغییر در ویژگی های چسب پس از سه مرحله انجماد
۷-	حداقل دمای تشکیل فیلم	۵-۸	C	۶
۸-	استحکام چسبندگی	۳۰-۱۶۰	Kg/cm^2	۱۵۰
۹-	عمر نگهداری	شش ماه	-	۲۴

۳_نتیجه گیری :

همانطور که دیده می شود ، نمونه چسب تولید شده از لحاظ خواص فیزیکی شیمیایی در حد استاندارد های ملی است و ما می توانیم با قاطعیت از این مواد برای تولید چسب ارگانیک استفاده کنیم .با امید داشتن محیط زیستی سالم و استفاده بیشتر از مواد ارگانیک پیرامون خود

منابع

۱- Wang Z., Hua Z., Huang J., Ge Z., Guo J., Feng X., Xu Q., Improvement of the Bonding Properties of Cassava Starch-Based Wood Adhesives by Using Different Types of Acrylic Ester, International Journal of Biological Macromolecules, 126, 603-611, 2019.

2- Gadhave R., Mahanwar P., Gadekar P., Starch-Based Adhe-sives for Wood/Wood Composite Bonding: Review, Polymer Chemis try, 7, 19-32, 2017.

3_ Sun Y., Gu J., Tan H., Zhang Y., Huo P.,Physicochemical Properties of Starch Adhesives Enhanced by Es terification Modification with Dodecenyl Succinic Anhydride, Interna- tional Journal of Biological Macromolecules, 112, 1257-1263, 2018.

4_Sun J., Li L., Cheng H., Huang W., Preparation, Characteri- zation and Properties of an Organic Siloxane Modified Cassa-va Starch-BasedWood Adhesive, The Journal of Adhesion, 94, 278-293, 2018.

5_ Chen L., Wang Y., Din Z., Fei P., Jin W., Xiong H.,Wang Z., Enhancing the Performance of Starch-Based Wood Adhesive by Silane Coupling Agent (KH570), International Journal of Biological Macromolecules, 104, 137-144, 2017.

6_ F. Ramezani, M.R. Ayatollahi, A. Akhavan-Safar, and L.F.M. da Silva 2020 Int. J. Adhes. Adhes.102 102674.

7_Din Z., Xiong H., Wang Z., Fei P., Ullah I., Javaid A., Wang Y., Jin W., Chen L., Effects of Sucrose Fatty Acid Esters on the Stability andBonding Performance of High Amylose Starch-Based Wood Adhesive, International Journal of Biological Macromolecules, 104, 846-853, 2017.

8_Gadhave R., Kasbe P., Mahanwar P., Gadekar P., To Study the Effect of Boric Acid Modification on Starch–Polyvinyl Al-cohol Blend Wood Adhesive, Journal of the India Academy of Wood Science, 15, 190–198,2018.

۹ _ F. Ramezani, M.R. Ayatollahi, A. Akhavan-Safar, and L.F.M. da Silva 2020 Int. J. Adhes. Adhes.102 102674.

10_ Yohanes and Y. Sekiguchi 2018 J. Dyn. Behav. Mater. 4 190-200.

11_ Sano, H.; Chowdhury, A.F.-M.A.; Saikaew, P.; Matsumoto, M.; Hoshika, S.; Yamauti, M. The microtensile bond strength test: Its historical background and application to bond testing. Jpn. Dent. Sci. Rev.2020, 56, 24–31.

12_ Zhang, Z.-Y.; Tian, F.-C.; Niu, L.-N.; Ochala, K.; Chen, C.; Fu, B.-P.; Wang, X.-Y.; Pashley, D.-H.; Tay, F.-R. Defying ageing: An expectation for dentine bonding with universal adhesives. J. Dent. 2016, 45, 43–52.

13_ Wang, R.; Shi, Y.; Li, T.; Pan, Y.; Cui, Y.; Xia, W. Adhesive interfacial characteristics and the related bonding performance of four self-etching adhesives with different functional monomers applied to dentin. J. Dent. 2017, 62, 72–80.

14_ Kharouf, N.; Haikel, Y.; Ball, V. Polyphenols in Dental Applications. Bioengineering2020,7,72.

15_ Sauro, S.; Makeeva, I.; Faus-Matoses, V.; Foschi, F.; Giovarruscio, M.; Maciel Pires, P.; Martins Moura, M.E.; Almeida Neves, A.;Faus-Llácer, V. Effects of Ions-Releasing Restorative Materials on the Dentine Bonding Longevity of Modern Universal Adhesives after Load-Cycle and Prolonged Artificial Saliva Aging. Materials 2019, 12, 722.

16_ Kharouf, N.; Mancino, D.; Naji-Amrani, A.; Eid, A.; Haikel, Y.; Hemmerle, J. Effectiveness of Etching by Three Acids on the Morphological and Chemical Features of Dentin Tissue. J. Contemp. Dent. Pract. 2019, 20, 915–919.

17_ Mancino, D.; Kharouf, N.; Cabiddu, M.; Bukiet, F.; Haïkel, Y. Microscopic and chemical evaluation of the filling quality of five obturation techniques in oval-shaped root canals. Clin. Oral. Investig. 2020, 26, 1–9.

18_ rmak, Ö.; Yaman, B.-C.; Orhan, E.-O.; Ozer, F.; Blatz, M.-B. Effect of rubbing force magnitude on bond strength of universal adhesives applied in self-etch mode. Dent. Mater. J. 2018, 37, 139–145.

19_ Hardan, L.; Bourgi, R.; Kharouf, N.; Mancino, D.; Zarow, M.; Jakubowicz, N.; Haikel, Y.; Cuevas-Suárez, C.-E. Bond Strength of Universal Adhesives to Dentin: A Systematic Review and Meta-Analysis. Polymers 2021, 13, 814.

20_ Yamauchi, K.; Tsujimoto, A.; Jurado, C.-A.; Shimatani, Y.; Nagura, Y.; Takamizawa, T.; Barkmeier, W.-W.; Latta, M.-A.; Miyazaki, M. Etch-and-rinse vs self-etch mode for dentin bonding effectiveness of universal adhesives. J. Oral. Sci. 2019, 61, 549–553.

21_ Elkaffas, A.-A.; Hamama, H.-H.; Mahmoud, S.-H. Do universal adhesives promote bonding to dentin? A systematic review and meta-analysis. Restor. Dent. Endod. 2018, 43, e29.

22_ Imai, A.; Takamizawa, T.; Sai, K.; Tsujimoto, A.; Nojiri, K.; Endo, H.; Barkmeier, W.-W.; Latta, M.-A.; Miyazaki, M. Influence of application method on surface free-energy and bond strength of universal adhesive systems to enamel. Eur. J. Oral. Sci. 2017, 125,385–395.

23_ Kharouf, N.; Mancino, D.; Rapp, G.; Zghal, J.; Arntz, Y.; Haikel, Y.; Reitzer, F. Does Etching of the Enamel with the Rubbing Technique Promote the Bond Strength of a Universal Adhesive System. J. Contemp. Dent. Pract. 2020, 21, 1117–1121.

24_ Kharouf, N.; Rapp, G.; Mancino, D.; Hemmerlé, J.; Haikel, Y.; Reitzer, F. Effect of etching the coronal dentin with the rubbing technique on the microtensile bond strength of a universal adhesive system. Dent. Med. Probl. 2019, 56, 343–348.

25_ Pagano, S.; Lombardo, G.; Balloni, S.; Bodo, M.; Cianetti, S.; Barbati, A.; Montaseri, A.; Marinucci, L. Cytotoxicity of universal dental adhesive systems: Assessment in vitro assays on human gingival fibroblasts. Toxicol. In Vitro 2019, 60, 252–260.

26_ Saikaew, P.; Matsumoto, M.; Chowdhury, A.; Carvalho, R.-M.; Sano, H. Does Shortened Application Time Affect Long-Term Bond Strength of Universal Adhesives to Dentin. Oper. Dent. 2018, 43, 549–558.

دومین همایش ملی توسعه در علوم و صنایع شیمیایی

تولید نمونه های بایودیزل و خالص سازی الکل و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن

نرگس احمدآقایی [a]_آتنا شفیع بیک محمدی[b]

a_دانشجوی دکتری شیمی کاربردی دانشگاه یادگار امام

b_دانشجوکارشناسی مهندسی معماری دانشگاه تهران _ مرکز

Atena.shafie89@gmail.com

چکیده

بحران آلودگی هوا یکی از نخستین و مهمترین مشکلات زیست محیطی به شمار میرود. ایران یکی ازکشورهایی بوده که با آغاز روند صنعتی شدن و رشد شهرنشینی معضل آلودگی هوا را تجربه کرده است ، به همین علت ضرورت سالم نگهداشتن محیط زیست، کاهش آلودگی هوا و استفاده از انرژی های نو مانند، انرژی آب ، انرژی باد، انرژی خورشید و...می توانیم به اهمیت استفاده از سوخت های سبز پی ببریم.

بررسی تاثیر دما در تولید بایودیزل از لحاظ اقتصادی نیز دارای اهمیت است . ما در این پروژه در دمای پایین نیز به تولید بایودیزل استاندارد و ایده آل پرداختیم.

با توجه به اینکه بیودیزل ها را از روغن ها بدست می آیند. ما دراین پروژه از مواد بازیافت و ضایعات حیوانی به تولید محصولی با ارزش پرداختیم و بعد با ترکیب آن ها به بیودیزل با کیفیت و خواص بالاتری رسیدیم.

بررسی دو نوع کاتالیزور آلومینیوم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید در دو سرعت پایین و بالا پرداختیم.

بعد از تولید بایودیزل و ترکیب درصد آن ها ، متوجه شدیم که ممکن است برخی از الکل ها در فرایند تولید بایودیزل وارد واکنش نشده باشد . به همین ترتیب به خالص سازی الکل در این مقاله پرداختیم .

کلمات کلیدی : آلومینیوم هیدروکسید ، بایودیزل ، پتاسیم هیدروکسید ، زیست محیطی ، خالص سازی الکل

مقدمه

امروزه مشکلاتی همچون آلودگی های زیست محیطی ناشی از مصرف سوخت های فسیلی که سبب برهم خوردن شرایط اکولوژیک و ایجاد خطرهای زیست محیطی گردیده همچنین محدود بودن ذخایرسوخت های فسیلی باعث شده تا ازسوی کشورهای جهان به این نوع انژی ها بیش از پیش توجه شود.

استفاده روز افزون از سوخت های فسیلی افزایش قیمت محصولات نفتی و کاهش ذخایر موجود محققان را در جهت یافتن منابع جدید انرژی غیر نفتی ترغیب نموده. در حال حاظر میزان تقریبی حجم ذخایر نفتی جهان به اندازه ای است که چنانچه روند تکیه برسوخت های فسیلی ادامه یابددر آینده نزدیک جهان با مشکلات زیادی در موارد زیست محیطی و کمبود مواد اولیه مواجه خواهد شد.

باتوجه به رشد صنایع وجمعیت جهانی و نیازروزافزون به منابع انرژی باتوجه به افزایش بهاء قیمت جهانی نفت وضرورت سالم نگه داشتن محیط زیست، کاهش آلودگی هوا، محدودیتهای برق رسانی، تامین سوخت برای نقاط روستایی دور افتاده، تولید سوختی دوست دار محیط زیست برای کشتی ها و... استفاده از انرژی های نو مانند انرژی آب و باد و انرژی خورشیدو... باعث شده است که توجه زیادی به سوخت های زیست سازگار و زیست تخریب ناپذیر جلب شود.

در بین سوخت های زیستی بیودیزل مورد توجه بیشتری قرار گرفته است چرا که دارای مزایای تولید دی اکسید کربن کمتر به میزان ۷۸٪ نسبت به سوخت های فسیلی مرسوم عدم ایجاد آلودگی گوگرد و سولفات و کاهش میزان منواکسید در هنگام سوختن است.

به دلیل اهمیت روز افزون نقش انرژی درجهان از یک طرف و تجدید ناپذیری سوخت های فسیلی و مسائل زیست محیطی ناشی از این دسته از سوخت ها از طرف دیگر در سال های اخیر سرمایه گذاری و مطالعات چشم گیری به منظور تامین منابع مناسبی ازسوخت های جایگزین در کشورهای مختلف جهان صورت گرفته است.

در این میان سوخت های زیستی یکی از مطلوب ترین مواد جایگزینی معرفی شده است. سوخت زیستی بیودیزل مشابه سوخت گازوئیل قابلیت استفاده در موتور های دیزل را دارد و در راندمان سوخت بیودیزل اصلاحات بسیاراندکی است.

از سوی دیگر راندمان سوخت بیودیزل مشابه سوخت دیزل می باشد. استفاده از بیودیزل منجر به کاهش محسوسی در میزان هیدروکربن سوخته و ذرات معلق خروجی از اگزوز می گردد. با توجه به اینکه میزان آلودگی تهران بسیار زیاد است استفاده از بیویزل یک ضرورت انکار ناپذیر است.

بر اساس آمار رسمی آلودگی هوا عامل مرگ ۲۹۰۰ تا ۴۰۰۰ نفر در سال تنها در شهر تهران است. عامل اصلی این آلودگی گازها ی خروجی از اگزوز وسایل نقلیه است. یکی از مشکلات زیست محیطی در دنیا پیامدهای ناشی از مصرف بی رویه سوخت فسیلی است. در بسیاری از کشورها جایگزین منابع سوختی پاک و عاری از آلودگی به عنوان یکی از راهکارهای اصلی برای مقابله با پیامدهای زیست محیطی مورد بررسی قرار گرفته است.

بیودیزل(منو اکلیل استر) یک سوخت گازوئیلی پاک و جایگزین سوخت دیزل می باشد که از منابع طبیعی و تجزیه پذیر مانند روغن های گیاهی ساخته می شود. این سوخت سبز همانندگازوئیل و نفت در هرگونه موتور احتراقی فشاری کارائی دارد. بیودیزل ظرفیت و دامنه کار گازوئیل را حفظ می نماید. بیودیزل هیچ گونه مواد نفتی ندارد اما می تواند به منظور افزایش کیفیت تولید ، مخلوط بیودیزل به هر نسبتی با دیزل نفتی ترکیب شود.

لازم است بدانیم که در پاره ای موارد بیودیزل کیفیت بالاتری از دیزل دارد همچون عدد ستان و نقطه ابری شدن و خاصیت بهتری نسبت به بیودیزل دارد . زیست تجربه پذیر ، غیرسمی و اساسا عاری از سولفور و ترکیبات آروماتیک می باشد.

اثرهای استفاده از بیودیزل نسبت به سوخت دیزل

از مزیت های بیودیزل نسبت به سوخت دیزل می توان به این موارد اشاره کرد :تجزیه پذیری بیشتر، کاهش انتشارآلاینده های اکسید گوگرد و منواکسید کربن و ذرات معلق، کاهش بو، دوده و ایمنی بیشتر به هنگام استفاده و افزایش روانکاری موتور .

استفاده از بیودیزل در یک موتور گازوئیلی معمولی منجر به کاهش اساسی هیدروکربن های نسوخته، منوکسید کربن و و ذرات معلق می‌شود.

با بکار بردن این سوخت، از سهم کربن موجود و ذرات معلق کاسته می‌شود. (چون اکسیژن موجود در بیودیزل احتراق کامل به۲ کربن دی اکسید را ممکن می‌سازد)، اما قسمت محلول با هیدروکربن به همان صورت باقی می‌ماند یا افزایش پیدا می‌کند .

باوجود این‌که ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بیودیزل بسیار شبیه گازوئیل معمولی است، اما با این حال ویژگیهای خروجی اگزوز و بیودیزل بهتر از گازوئیل معمولی است.

استفاده ازبیودیزل علاوه براین که سبب کاهش انتشارآلاینده های حاصل از موتور دیزلی می شود، می تواند بازار جدیدی برای کشاورزان ایجاد کند.

روش کار

اولین مرحله از آزمایش ما استخراج روغن از پوست َمرغ و میگو که باروش سنتی و با استفاده از حرارت روغن را استخراج کردیم.

مرحله بعدی آزمایش ما بررسی تاثیر دما در فرایند تولید بایودیزل که ما ۵ دمای ۱۱۰،۹۰،۷۰،۵۰،۳۰ درجه را انتخاب کردیم .دمای زیر ۳۰ درجه شرایط لازم برای انجام واکنش را فراهم نکرده؛حداقل دما برای انجام واکنش ۵۰ درجه است. دمای بالای ۱۱۰ درجه را هم میتوانستیم انتخاب کنیم ، ولی ما از ۳۰درجه شروع کردیم و به ۱۱۰درجه رسیدیم . لازم به ذکر است ما ۲۰ درجه ، ۲۰ درجه دمارا بالا بردیم .

در تولید بایودیزل با استفاده از پوست مرغ و میگو به صورت جداگانه یعنی ۱۰ تا بایودیزل (۵تا بایودیزل از روغن استخراجی از پوست مرغ ، ۵ تا بایودیزل از روغن استخراجی از پوست میگو) در این دماها با استفاده از روش ترانس استریفیکاسیون تولید کردیم و بعد به بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی بایودیزل ها پرداختیم .

بهترین بایودیزلی که بهترین خواص را داشت (بهترین دما برای پوست میگو دمای ۷۰ درجه و بهترین دما برای پوست مرغ ۹۰ درجه است . ما کمترین دما ، دمای ۷۰ درجه را انتخاب کردیم تا به این منظور کمکی به اقتصاد کشور کرده باشیم.) این هارا با همدیگر به صورت ترکیب درصدی مخلوط کردیم و بایودیزل تولید کردیم .

در این مرحله ۹عدد بایودیزل تولید کردیم. بایودیزل های تولید شده به صورت ترکیب درصدی (ترکیب ۱۰درصد پوست میگو و ۹۰ درصد پوست مرغ الی ترکیب ۹۰درصد پوست میگو و ۱۰ درصد پوست مرغ) تولید کردیم.

در این مرحله ما به بررسی کاتالیزگر آلومینیوم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید پرداختیم و با توجه به آزمایش قبل پس از بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی بایودیزل های تولید شده ، متوجه شدیم ترکیب ۲۰درصد پوست میگو و ۸۰ درصد پوست مرغ نسبت به بقیه ترکیب ها ایده آل تر است.

سپس با استفاده ار آن روغن ترکیبی(۲۰درصد پوست میگو و ۸۰ درصد پوست مرغ) با دو نوع کاتالیزگر آلومینیوم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید یک مرتبه سرعت همزن را در دور بالا (۳۰۰) و بار دیگر در دور پایین (۵۰) چهار نوع بایودیزل دراین مرحله تولید کردیم .

با توجه به این که در نهایت بایودیزل تولید شده از روغن ترکیبی ۲۰در صد پو ست میگو و ۸۰ در صد پو ست مرغ آن ایده آل ترین بایودیزل بود. ما تصمیم گرفتیم که الکل را از آن جداسازی کنیم و درصد خلوص آن را به دست آوریم . زیرا در فرایند تولید بایودیزل مقداری الکل در آن نمونه باقی می ماند که اگر ما بتوانیم آن را استخراج کنیم در مراحل بعد تولید بایودیزل از آن ا ستفاده کنیم و به اقت صاد ک شور کمک کنیم . ما بعد از۵ مرتبه تبخیر به در صد خلوص ۷۰ برای بایودیزل روغن ترکیبی ۲۰در صد پو ست میگو و ۸۰ در صد پوست مرغ دست یافتیم .

درمرحله بعد از ۱۰مرتبه تبخیر به درصد خلوص ۸۲ برای بایودیزل روغن ترکیبی ۲۰درصد پوست میگو و ۸۰ درصد پوست مرغ دست یافتیم .

درمرحله بعد از ۱۵مرتبه تبخیر به درصد خلوص ۹۰ برای بایودیزل روغن ترکیبی ۲۰درصد پوست میگو و ۸۰ درصد پوست مرغ دست یافتیم .

درمرحله بعد از ۲۰مرتبه تبخیر به درصد خلوص ۹۵ برای بایودیزل روغن ترکیبی ۲۰درصد پوست میگو و ۸۰ درصد پوست مرغ دست یافتیم .

به بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی تمامی بایودیزل های تولید شده پرداختیم . برخی از خواص را با استفاده از دستگاه هایی که در دانشگاه تربیت مدرس دیده بودیم ، فرایند آن ها را شبیه سازی کردیم و برای اندازه گیری دقیق تر ، تمامی مقادیر مربوط به خواص فیزیکی و شیمیایی در مراکز علمی انجام شد.

نتیجه گیری

در حقیقت میتوان گفت این پروژه یک پروژه کامل از لحاظ بررسی همه جانبه متغییرهای موجود در تولید یک بایودیزل است که میتواند دما و سرعت انجام واکنش و نوع کاتالیزگر و نوع روغن و ترکیب درصدی آن را انجام بدهیم و کمک بسیار بزرگی از لحاظ اقتصادی به کشور کرده زیرا سالیانه مقدار زیادی از پوست مرغ و میگو دور ریخته می شود .امیدواریم که با انجام این تحقیق توانسته باشیم ،هر چند که کوچک ، کمکی در حفظ محیط زیست و سلامت انسان ها انجام داده باشیم .

منابع

[1]. Khammee, P., Ramaraj, R., Whangchai, N., Bhuyar, P., Unpaprom, Y., 2020. The immobili-zation of yeast for fermentation of macroalgae Rhizoclonium sp. for efficient conver-sion into bioethanol. Biomass Convers. Biorefin.

[2] Idris, N.A., Loh, S.K., Lau, H.L.N., Yau, T.C., Mustafa, E.M., Vello, V., Moi, P.S., 2018. Palm oilmill effluent as algae cultivation medium for biodiesel production. J. Oil Palm Res.

[3]. Bhuyar, P., Sathyavathi, S., Math, R.K., 2020d. Production of bioethanol from starchy tuber(Amorphophallus commutatus) and antimicrobial activity study of its extracts. Afr.J. Biol. Sci. 2, 70–76.

[4]. Vo, H.N.P., Ngo, H.H., Guo, W., Nguyen, K.H., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Liu, Y., Ding, A.,Bui, X.T., 2020. Micropollutants cometabolism of microalgae for wastewater remedi-ation: effect of carbon sources to cometabolism and degradation products. WaterRese183, 115974.

[5]. Rohit, M.V., Venkata Mohan, S., 2018. Quantum yield and fatty acid profile variations withnutritional mode during microalgae cultivation. Front. Bioeng. Biotechnol. 6.

[6]. Nithin, B.R., Bhuyar, P., Trejo, M., Hasbi, M., Rahim, A., Pragas, G., 2020. Culturing of greenphotosynthetic microalgae (Chlorella sp .) using palm oil mill effluent (POME) forfuture biodiesel production.

[7]. Nor, A., Ramli, M., Wansuhada, N., Manap, A., Bhuyar, P., Izyan, N., Azelee, W., 2020. Pas-sion fruit (Passiflora edulis) peel powder extract and its application towards anti-bacterial and antioxidant activity on the preserved meat products. SN Appl. Sci.

[8]. Renuka, N., Guldhe, A., Prasanna, R., Singh, P., Bux, F., 2018. Microalgae as multi-functionaloptions in modern agriculture: current trends, prospects and challenges. Biotechnol.Adv. 36, 1255–1273.

[9]. Bhuyar, P., Rahim, M.H.A., Maniam, G.P., Ramaraj, R., Govindan, N., 2020c. Exploration ofbioactive compounds and antibacterial activity of marine blue-green microalgae(Oscillatoria sp.) isolated from coastal region of west Malaysia. SN Appl. Sci. 2.

[10]. Alia, E.N., Taya, C.I.,2013. Characterization of Biodiesel Produced from Palm Oil via Base Catalyzed Transesterification. Procedia Engineering 53, 7 –12.

[11]. Z. Wang, L. Li, J. Wang, and R. D. Reitz, “Effect of biodiesel saturation on soot formation in diesel engines,”Fuel, 175, 2016, pp. 240-248.

[12]. Alptekin, E., Canakci, M., 2011. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat, Fuel 90, 2630-2638.

[13] .Encinar J., Sanchez N., MartnezG., "Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content", Bioresource Technology, Vol. 102, pp. 10907_١٠٩١٤, ٢٠١١.

[14].Schoiz,v,and-silva,J,N,D.(2008).Prospcctsand risks of the use of castcr oil an afucl.Journal of Biomass and Bioenergy.32_95_100

[15]. Kılıç, M., Burcu Uzun, B., Pütün, E., Pütün, A.E., 2013. Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. Fuel Processing Technology 111, 105-110.

[16]. Godiganur, SH., Murthy, CH.H., Reddy, R.P., (2010). Performance and emission characteristics of a Kirloskar HA394 diesel engine operated on fish oil methyl esters, Renewable Energy, 35,355–359.

[17]. Taxes and incentives for renewable energy, KPMG international, September 2013.

[18]. Energy Policies of IEA Countries 2013, Review Sweden, 2013.

[19].Nagebdranna , P,study of synethic complex eslers as automotive gearlubricants.(2008);25:131-136.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

The docking of selected ligands against crystal structure of E-cadherin with Molegro Virtual Docker software

Sanaz Mohammadzadeh-Koumleh[1*], Reza Hasanzadeh[2]
S.mohammadzadeh.k1390@gmail.com

Abstract

Molegro virtual docker, a program for the prediction of protein-ligand interactions, manages all aspects of the docking process from molecules preparation to the prediction of the binding modes of the ligands. The altered expression and the signaling disruption of cadherins, lead to permanent or temporary tumors disaggregation promoting the metastasis of such cells. In this research, we studied the virtual interaction between two sets of ligands and E-cadherin protein, as the most known cadherin which its restore can be as a possible approach in cancer therapy. The lowest energy of docking (-82.995) was achieved with a substructure of triethylene glycol.

Keywords*:* E-cadherin, docking, molegro virtual docker

1- Introduction

Novel medicinal chemistry techniques such as molecular modeling, as promising tools to study the structure-activity relationships (SAR), have been widely employed by the research-based pharmaceutical industries [1]. The combination of experimental and computational methods plays an important role in the identification as well as the development of new favorable compounds [2]. Molecular docking technology is a technique analyzing the pose (orientation and conformation) of molecules into the macromolecular binding site [3]. As it is obvious, the process of drug development is expensive and long. To save money and time, the interaction of designed analogues toward specific receptors can be predicted by docking studies (Figure 1) [4]. So far, various software programs have been introduced including AutoDock4, Vina, GEMDOCK, DockThor, Molegro virtual docker, etc. The first stage in docking is to attain the target structure. They are commonly large biological molecules such as DNA, protein, and RNA which their structure can be easily obtained from the Protein Data Bank (PDB) [3].

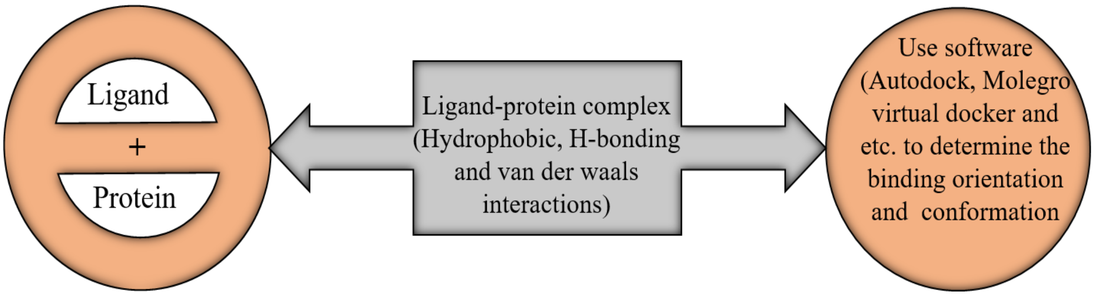


Figure 1. The receptor interaction with ligand as a drug. Ligand-protein complex is the result of the hydrogen bonding, van der waals, and hydrophobic interactions.

1-Faculty of chemistry, Shahrood university of Technology, Shahrood, Iran, Dina Pharmed Exir Salamat (dp), Pharmaceutical Co., Tehran, VS 36-2, Iran
2-Assistant professor, Department of organic chemistry, Faculty of chemistry, Urmia University, Urmia, Iran, Dina Pharmed Exir Salamat (dp), Pharmaceutical Co., Tehran, VS 36-2, Iran

To control the cell-cell adhesion, classical cadherins can be taken into account as the key molecules. However, they are not just the "glue" keeping the cells together. Transducing adhesive-related signals to a complicated system of transcriptional programs and signaling effectors, they are able to regulate the tissue homeostasis governing many facets of cellular development and function [5]. E-cadherin, a master regulator of the epithelial phenotype, is crucial for the overall homeostasis and maintenance of polarized epithelial monolayers [6]. Van Roy et al. [7] reviewed the role of the cadherins in cancer in which E-cadherin is introduced as a cadherin type with tumor-suppressing activity in many kinds of carcinomas and tumor-promoting activities in ovarian, breast, squamous cell carcinoma.
E-cadherin loss is common in epithelial-originated cancers. The E-cadherin downregulation can lead to decreased cell polarity and less intercellular contact, which promotes epithelial cells transformation to mesenchymal stem cells. This is the epithelial-mesenchymal transition (EMT), as seen in cancer cell invasion and carcinogenesis process [8] E-cadherin deregulation or deletion can be related to the metastatic and infiltrative ability of tumors, as a result of the disruption of the cadherin-catenin complex which consequently leads to cell adhesion loss and increased cell motility. In gastric carcinoma, especially, E-cadherin's defective mechanisms are connected to the cancer metastases; with every somatic change in E-cadherin presenting a worse prognosis and reduced chance of overall survival [9]. Also, in breast cancer metastases, the deregulation of E-cadherin function can play a pivotal role with less overall survival and worse prognosis [10]. So, the expression restoring of the E-cadherin may be a possible approach for cancer therapy [8]. In the current work, we studied the Docking results of selected ligands against the crystal structure of E-cadherin with Molegro Virtual Docker software. Based on the specific energy related to each ligand, the results have been compared. Finally, the best ligand structure for every docking has been identified.

2-Experimental

After searching the name of the considered protein in the PDB, protein structure is selected based on the X-ray resolution as well as the conditions under which the structure of protein crystal is achieved. The low-resolution structures (3 Å or higher) can represent merely the basic profile of the protein chain and the atomic structure should be deduced. While structures with higher resolution (1 Å or so) represent the highly ordered electrons and it is not difficult to follow every atom in the electron density map [4]. As it is recommended to choose protein structures with resolution lower than 2 Å, we selected the one with 1.80 Å. In the current study, the MVD 6.0.1 software is applied to dock selected ligands with the given protein. The crystal structure of E-cadherin protein (3QRB) with the classification of cell adhesion has been selected. The organism where this protein has been expressed is mus musculus and it is discovered and identified with X-ray diffraction in 2011. There are three unique ligands for this crystal protein structure. In this research, 1,2-ethanediol ($C_2 H_6 O_2$,100 substructure) and triethylene glycol ($C_6 H_{14} O_4$, 100 substructure) have been docked with the given protein. The crystal structure of E-cadherin (PDB format) and selected ligands (SDF format) were downloaded to the MVD workspace from the PDB and Zinc 15 database, respectively. For accurate docking, the imported structures should be prepared correctly, that is the partial atomic charges are assigned or bond orders and atom connectivity are correct. The PDB file format is not able to modify bond order information and they often include poor or missing assignment of explicit hydrogens. Next, if there is an error in residues, it should be corrected. The potential binding sites known as cavities can be automatically identified by MVD using the algorithm of cavity detection.

3-Results and Discussion

Docking with each ligand and its substructures finished in 4 hours which is in total 8 hours. To see the docking results, in this stage, they need to be converted to the Molegro molecular viewer software. Initially, the Protein is imported into the workspace and the structure has been converted to the protein secondary structure to see the protein backbone. Instead of ligands, after docking, the poses should be imported. Because there are many poses for every ligand, we selected only top poses with lower energies for each ligand. The docking complex has been displayed in Figure 2.

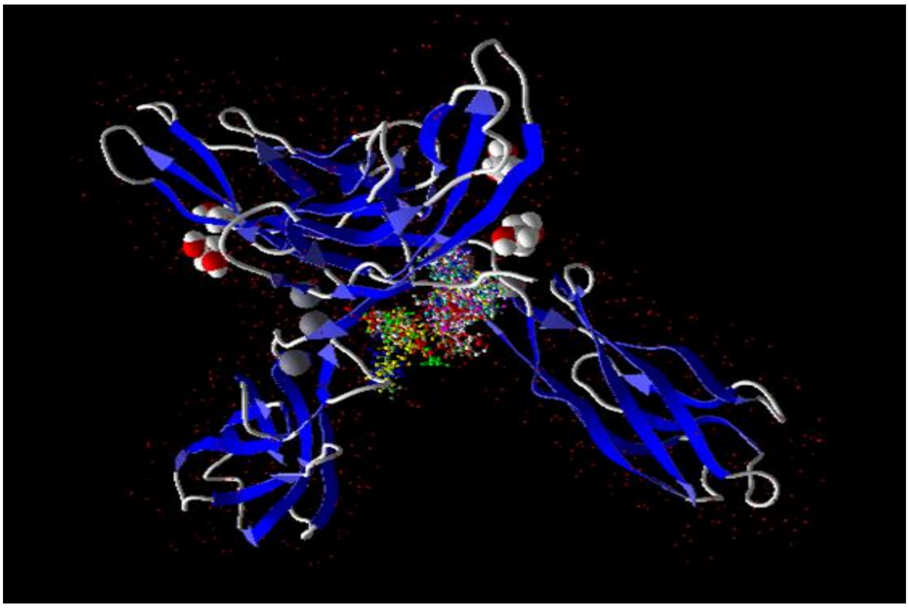


Figure 2. The docking complex of selected ligands against crystal structure of E-cadherin in the workspace of MVD.

Based on the energy of poses, the results for triethylene glycol were more promising than 1,2-ethanediol. The best ligand for the first and second docking has been shown in Figure 3A and 3B respectively. According to the ligand map, the best docking results has been achieved with the energies of -82.995 and -76.6494 for triethylene glycol and 1,2-ethanediol sets of ligands.

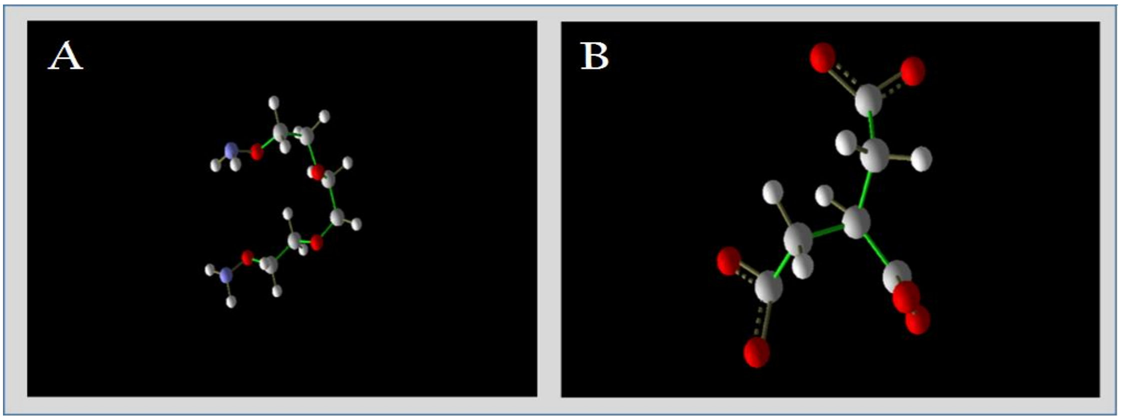


Figure 3.The best ligands based on the ligand map results for A: the first docking and B: the second docking.

4-Conclusion

It has been understood that cadherins along with other extra factors are linked to the formation as well as the growth of some cancers. E-cadherin (cadherin-1), known as the epithelial cadherins plays an essential role in cellular adhesions. Loss of this role has been connected to the enhanced invasiveness and tumor metastasis. So, E-cadherins can be taken into account as a target for cancer therapy. An in silico study has been done to investigate the docking between the E-cadherin as a receptor and ligands as probable drugs to pave the way for in vitro studies. In this study, two sets of ligands have been docked with the given E-cadherin protein. The results showed better energy levels for triethylene glycol and its substructures.

References

[1] J.P. Hughes, S. Rees, S.B. Kalindjian, K.L. Philpott. Principles of early drug discovery. British Journal of Pharmacology. , 162, 1239–1249.

[2] L.G. Ferreira, R.N. Dos Santos, G. Oliva, A. D. Andricopulo. Molecular Docking and Structure-Based Drug Design Strategies. Molecules, 20, 13384-13421.

[3] P. H. M. Torres, A. C. R. Sodero, P. Jofily, and F. P. Silva-Jr.:“Key topics in molecular docking for drug design", International Journal of Molecular Sciences, 20, 1–29.

[4] M. Gupta, R. Sharma, and A. Kumar.: “Docking techniques in pharmacology: How much promising? ”, Computational Biology and Chemistry, 76, 210–217.

[5] H. C. Bruner and P. W. B. Derksen.: “Adhesion and the Development and Progression of Cancer", Cold Spring Harbor Perspectives in Biology, 10, 1–22.

[6] A. Kourtidis, R. Lu, L. J. Pence, and P. Z. Anastasiadis.:“A central role for cadherin signaling in cancer", Experimental Cell Research, 358, 78–85.

[7] F. Van Roy.:“Beyond E-cadherin: Roles of other cadherin superfamily members in cancer", Nature Reviews Cancer, 14, 121–134.

[8] Y. Song, M. Ye, J. Zhou, Z. wei Wang, and X. Zhu.:“Restoring E-cadherin Expression by Natural Compounds for Anticancer Therapies in Genital and Urinary Cancers", Molecular Therapy - Oncolytics, 14, 130–138.

[9] G. Corso and F. Roviello.:“Germline mutations of the E-cadherin gene (CDH1) in early onset gastric cancer", Seminars in Oncology, 47, 125–126.

[10] G. Corso, J. Figueiredo, S. De Angelis, F. Corso, A. Girardi, J. Pereira, R. Seruca, B. Bonanni, P. Carneiro, G. Pravettoni, E. Guerini Rocco, P. Veronesi, G. Montagna, V. Sacchini, S. Gandini.:“E-cadherin deregulation in breast cancer"Journal of Cellular and Molecular Medicine, 24, 5930–5936.

بررسی ضایعات حاصل از واحد تولید کارخانجات رب گوجه‌فرنگی

سیده فاطمه انتظاری اسکوئی[1]، بهاره دائی [2]،مهدیه محدث کامرانشاهی[3]، هدا جعفری‌زاده مالمیری[4]*

۱-دانشجو، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

۲-مدرس، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

۳-کارشناس، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

۴-دانشیار، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

گروه صنایع غذایی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

*نویسنده مسئول مکاتبات h_jafarizadeh@yahoo.com

چکیده

با توجه به محدودیت مکان‌های مناسب دفع انواع زباله‌ها و از سویی اثرات نامطلوب دفن زباله‌ها و سایر روش‌های حذف و یا کنترل زباله‌ها بر سلامت عمومی و محیط زیست، حرکت در جهت مدیریت بهینه پسماندها با نگاهی به توسعه پایدار از اهداف اصلی جوامع توسعه یافته و در حال توسعه می‌باشد. یکی از بهترین روش‌های دفع زباله ها در مراکز بازیافت تبدیل آنها به کمپوست است. تولید کمپوست در واقع یک فرایند تجزیه بیولوژیکی است که در طی آن مواد زائد آلی فساد پذیر تحت شرایط هوازی یا بی هوازی به مواد مفید برای گیاهان تبدیل می‌شوند. پر مصرف‌ترین بخش‌های کارخانه رب گوجه‌فرنگی از نظر میزان مصرف آب، بخش شست و شو و سورتینگ گوجه‌های ورودی می‌باشد، استفاده از سیستم NF در تصفیه پساب این بخش به طور چشمگیری باعث کاهش فاضلاب خروجی می‌گردد. در این مقاله به تجزیه و تحلیل بکارگیری ضایعات حاصل از تولید رب گوجه‌فرنگی در کارخانه در تولید کمپوست خواهیم پرداخت. برای این کار نخست روند استفاده از ضایعات حاصل از تولید رب گوجه‌فرنگی در کارخانه در تولید کمپوست را مورد بررسی قرار داده و راهکارهای سالم سازی و بهبود این فرآیند، همچنین روش‌های ارتقای کیفیت کمپوست تولیدی ارائه خواهد گردید.

واژگان کلیدی: کمپوست، رب گوجه‌فرنگی، ضایعات

مقدمه

همه مواد زاید جامد چه فسادپذیر و چه فسادناپذیر که در منازل، مراکز تهیه وتوزیع و فروش مواد غذایی، مؤسسات صنعتی و تجاری وکشاورزی و بیمارستانها و مراکز درمانی تولید میشود را زباله می‌نامند. که دور ریختن این زباله‌ها علاوه بر آلودگی محیط زیست، بخش عظیمی از منابع تجدید پذیر را از بین خواهد برد. صنعت بازیافت امروزه یکی از راهکارهای ایجاد ارزش افزوده و بهره وری بیشتر در جامعه محسوب می‌شود. انسان و بسیاری از موجودات به شیوه‌های مختلف زباله تولید می‌کنند که تولید زباله بطور چشمگیری رو به افزایش است. این افزایش و تولید موجب بحران‌هایی در زمینه محیط زیست گردیده است که حیات موجودات کره زمین را با مشکلات جدی روبرو ساخته است (Socaci et al,2017). موج مصرف گرایی در دنیای کنونی همگام با پیشرفت فن آوری باعث تولید مواد زائد متنوع با طیف وسیعی در جهان گردیده‌است. به گونه‌ای که آهنگ رشد آن در همه کشورها از جمله ایران بطور چشمگیری در حال افزایش است. این افزایش روزافزون زباله‌های شهری و صنعتی و رها نمودن آن‌ها در زمین‌های اطراف شهرها، رودخانه‌ها، جنگل‌ها و مزارع، منجر به آلودگی اکوسیستم آبی خاکی شده و زندگی انسان‌ها، حیوانات و گیاهان را به خطر انداخته است. برای رفع این مشکل چاره‌ای باید اندیشیده شود و با استفاده از روش‌های مناسب نسبت به برگشت این مواد به چرخه تولید اقدام نمود، در دیگر صورت در آینده‌ای نه چندان دور با مشکلات زیست محیطی روبرو خواهیم شد (ابراهیمی وهمکاران، ۱۳۸۹). تولید کمپوست در واقع یک فرایند تجزیه بیولوژیکی است که در طی آن مواد زائد آلی فساد پذیر تحت شرایط هوازی یا بی هوازی

به مواد مفید برای گیاهان تبدیل می‌شوند. بیوکمپوست، کود کمپوستی که فقط از پسماندهای آلی شامل بخش آلی زباله ها منشأ می‌گیرد مواد زائد خانگی جدا شده عمدتاً باقی مانده برگ‌ها و شاخه‌ها می‌باشد (ابراهیمی و نجف‌پور،۱۳۹۰).

بخش‌های تشکیل دهنده خطوط تولید کود کمپوست از ضایعات حاصل از تولید رب گوجه فرنگی در کارخانه شامل واحد هوادهی و همزدن کود، خط سرند و بوجاری کمپوست تولیدی و خطوط تغییر شکل و بسته‌بندی کود می‌باشد. در خطوط تولید کود کمپوست واحد هوادهی و همزدن کود از ضروریات بخش بوده و معمولا این کار توسط دستگاه کمپوست ترنر انجام می‌گردد. قسمت دوم و سوم براساس میزان زباله ورودی و نیز بازار مصرف به اختیار، انتخاب می‌گردد. دقت در تفکیک زباله و جلوگیری از ورود مواد غیرقابل تبدیل به کود کمپوست مانند پلاستیک، فلزات و شیشه به خط تولید کود کمپوست کمک شایانی به افزایش کیفیت کود تولیدی می‌کند. در خطوط تولید کود کمپوست محصولات مختلف از لحاظ شکل، نوع بسته بندی و آنالیز مواد می‌توان تولید کرد که از آنها می‌توان کود کمپوست فله درجه دو، کود کمپوست فله یا کیسه‌گیری شده درجه ۱، کودهای کمپوست با ترکیباتی مانند گوگرد و بنتونیت به صورت فله یا کیسه‌گیری شده، کودهای کمپوستی به صورت گرانول (کروی شکل) و کودهای کمپوستی به صورت پلت را نام برد.

ضایعات کارخانه رب گوجه فرنگی به دو بخش جامد و مایع تقسیم بندی می شود. ضایعات جامد مربوط به تفاله های ایجاد شده ناشی از بخش استخراج آب گوجه می باشد که می توان از آن برای استخراج لیکوپن یا خوراک دام استفاده کرد. ضایعات مایع خود از چندین بخش از جمله پساب ایجاد شده ناشی از شستشو و حرکت گوجه فرنگی ها (۴۷٪ میزان پساب کل)، پساب ایجاد شده ناشی از پوست گیری گوجه فرنگی ها (۳۲٪ میزان پساب کل)، پساب ناشی از فرآیند قوطی کردن (۱۹٪ پساب کل)، پساب ناشی از شستشو (۲٪ میزان پساب کل) تشکیل شده است. یک کارخانه متوسط فراوری گوجه فرنگی در هر روز به طور میانگین ۳۰۰ متر مکعب پساب تولید می کند (Gupta et al, 2007). بنابراین نحوه بکارگیری ضایعات حاصل از تولید رب گوجه‌فرنگی در تهیه کمپوست و همچنین راهکارهای سالم سازی و بهبود این فرآیند مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

یافته‌های پژوهش

طی یک قرن گذشته مصرف کودهای شیمیایی علی رغم افزایش تولید محصولات کشاورزی، چالش‌های زیادی را باعث شده‌اند که یکی از این اثرات کاهش مواد آلی و افت فعالیت‌های بیولوژیک خاک می‌باشد. از طرف دیگر کاربرد کودهای شیمیایی آلودگی‌های زیست محیطی و اکولوژیکی را به همراه دارد که خود هزینه تولید را افزایش می‌دهد. امروزه کشاورزی ارگانیک به عنوان یکی از روش‌های مناسب مورد توجه روز افزون تولیدکنندگان و مصرف کنندگان می‌باشد و درصد بالایی از سطح زیر کشت مزارع جهان را به خود اختصاص داده‌است. این روش تولید پراکنش زیستی چرخه‌های بیولوژیکی و فعالیت‌های بیولوژیکی خاک را بهبود می‌بخشد. برای بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک می‌توان از کودهای آلی و بیولوژیک نظیرکود دامی، ورمی کمپوست و میکروارگانیسم- های مؤثر بر رشد گیاه در راستای تولید پایدار استفاده کرد. برای بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک می‌توان از کودهای آلی و بیولوژیکی خاک را بهبود می‌بخشد. مصرف کودهای آلی علاوه بر تامین عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان باعث بهبود خصوصیات خاک می‌گردد. از آنجایی که بیش از هشتاد درصد از زباله‌های تولید شده در شهرها، مواد آلی و قابل تبدیل به کمپوست است و از سویی دیگر سادگی، هزینه‌های تولید نسبتا پایین و قابلیت عمومی سازی فرایند تولید کمپوست در جهت بازیافت زباله‌ها جای آن دارد که تحقیق و بررسی بیشتری جهت کاربرد این روش زیستی که اثرات قابل توجهی بر سلامت محیط زیست دارد، انجام گیرد (Gupta et al, 2007).

کمپوست نوعی کود آلی مخلوط از مواد طبیعی حاصل از یک فرآیند زیستی است. در این فرآیند زیستی، زباله‌های جامد خانگی با منشاء آلی مانند پسماندهای غذایی و بقایای گیاهی تجزیه می‌شوند و به حالت ثابتی در می‌آیند. این نوع کود، علاوه بر داشتن مواد غذایی برای رشد و نمو گیاهان می‌تواند با جذب میزان قابل توجهی آب، در مواقع لزوم آب مورد نیاز گیاه را تامین نماید. کمپوست در مقایسه با کودهای آلی حیوانی به علت بالا رفتن دما در طول دوره فرآوری آن، عاری از ریز جانداران زیان بار و بذر علف‌های هرز

می‌باشد. از دیگر ویژگی‌های کمپوست، ایجاد تخلخل در خاک و اصلاح همزمان بافت فیزیکوشیمیایی خاک است که ریشه دوانی و ریشه زایی مطلوب‌تر گیاه را باعث می‌گردد. همچنین کمپوست به علت برخورداری از هوموس، وفور مواد غذایی آلی و حضور ریز مغذی‌ها باعث افزایش کمی و کیفی محصول می‌شود. کمپوست می‌تواند علاوه بر استفاده مستقیم، بصورت ماده پایه در تولید بسیاری از کودهای آلی گرانوله نیز مورد استفاده قرار گیرد. موارد استفاده از کمپوست، می‌توان به باغبانی و زراعت، چمنکاری فضای سبز شهرها، اصلاح اراضی جنگلکاری ملاچ و جلوگیری از فرسایش اشاره نمود. مزایای کمپوست نظیر اصلاح فیزیکی خاک و کاهش فشردگی و جلوگیری از فرسایش، افزایش ریشه زایی و ریشه دوانی، تسهیل در تنفس ریشه و افزایش نفوذ هوا، مرطوب نگه داشتن زمین و افزایش درجه اشباعی ، سبب شده تا کشاورزان سالیان متمادی از آن استفاده نمایند. در چین بیش از دو هزار سال است که بقایای گیاهی را از راه مخلوط کردن با فضولات انسانی و حیوانی مورد استفاده قرار می‌دهند. در اروپا استفاده از کمپوست ضایعات به منظور افزایش حاصلخیزی خاک به زمان رومی ها بر می‌گردد و این امر در بین کشاورزان رواج زیادی داشت (Beirouti et al,2011). کمپوست شدن فرآیند پیوسته‌ای است که در آن مواد آلی توسط میکروارگانیسم‌ها شکسته می‌شود و به ماده پایداری تبدیل می‌شود که هوموس یا کمپوست نامیده می‌شود و کمپوست اثرات سو نیز بر روی رشد گیاه و محیط زیست باقی نمی‌گذارد. بعضی از محققان از کلمه کمپوست هم برای فرآیندهای هوازی و هم بی هوازی استفاده می‌کنند ولی در اروپا کلمه کمپوست فقط برای فرایندهای هوازی بکار می‌رود. به بیان دیگر کمپوست عبارت است از بقایای گیاهی و حیوانی زباله‌های شهری یا لجن فاضلاب، که تحت شرایط پوسیدگی قرار گرفته‌باشند. بطوری که مواد سمی آن از بین رفته مواد پودر شده و شکل اولیه خود را از دست داده باشند. بطور کلی کمپوست از نظر ارزش غذایی ضعیف است. کمپوست محصول یک فرآیند بیوتکنولوژیکی و به عبارت دیگر استحاله مو اد آلی است که توسط تعداد کثیری میکروارگانیسم‌های هوازی گرما دوست در داخل توده‌ای زباله در مجاورت حرارت و رطوبت و اکسیژن انجام می‌گیرد و با ایجاد ۶۰ تا ۷۵ درجه سانتیگراد گرما و تشکیل آنتی‌بیوتیک‌ها در حین عمل پاستوریزاسیون انجام گرفته و عوامل بیماری زا و بذر علف‌های هرز از بین می‌رود. به عبارت دیگر کمپوست محصول نهایی و نمونه‌ای پیچیده از فرآیند تغذیه است که شامل صدها موجود زنده متفاوت مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، کرم‌ها و حشرات می‌باشد. آنچه که پس از مواد آلی تجزیه شده این موجودات باقی می‌مانند، ماده است که برای رشد گیاهان بسیار مناسب است (Lessel,2001).

ضایعات کارخانجات صنایع غذایی

یکی از مشکلات اساسی پیش روی جوامع بشری افزایش ضایعات حاصل از کارخانجات صنایع غذایی می‌باشد که موجب نگرانی‌های زیست محیطی نیز شده است. بسیاری از این ضایعات به عنوان منابع پروتئینی و نیز انرژی به شمار می‌رود تفاله گوجه فرنگی یکی از محصولات فرعی می‌باشد که درطی فرایند تولید رب سس و پوره گوجه‌فرنگی به دست می‌آید و دارای ۴۹/۶ مگاژول انرژی قابل سوخت و ساز ۱/۲۴تا ۴/۲۲ درصد پروتئین ۵/۱۴ تا ۷/۱۵ درصد چربی و ۸/۲۰ تا ۵/۳۰ درصد فیبر می‌باشد. ارزش تغذیه‌ای تفاله گوجه فرنگی برای طیور توسط محققین گزارش شده است. استفاده از تفاله خشک شده گوجه فرنگی به میزان ۶/۱۱ درصد بدون هیچ آثار جانبی را می‌توان به جیره جوجه‌های گوشتی اضافه نمود، همچنین افزودن بذر گوجه فرنگی یا پوست درمقایسه با جیره شاهد به غذا مصرفی مرغ‌ها از نظر تولید تخم مرغ و درصد جوجه آوری سبب بهبود بازدهی درمرغهای تخم گذار می‌گردد.

یکی از روش‌های بسیار موثر در مدیریت و خنثی کردن آثار نامطلوب پسماندها، تبدیل آنها به کمپوست و بهره‌گیری بهینه از آنها به عنوان کود آلی در کشاورزی است. تهیه کمپوست از زباله مخلوط با توجه به ترکیبات فیزیکی و شیمیایی آن، موضوع مهمی است که می‌بایست توجه خاصی به آن شود. عدم رعایت استانداردها در تهیه کمپوست و نادیده گرفتن کیفیت آن از نظر میکروارگانیسمه‌ای پاتوژن، سموم آلی و معدنی به ویژه فلزات سنگین، باعث کندی در روند رو به رشد صنعت کمپوست و بازنگری در فرآیندهای آن شده است (Cheftz, 2006). علاوه براین، می‌توان با استفاده از آنزیم پکتیناز مقدار اولئورزین و لیکوپن به دست آمده از ضایعات گوجه‌فرنگی را افزایش داد. با افزایش زمان اثر آنزیم مقدار اولئورزین به دست آمده نیز افزایش می‌یابد اما این افزایش بعد از زمان ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت باقی می‌ماند که این نشان دهنده زمان اثر بهینه ۶۰ دقیقه برای مقدار ۲ میلی لیتر آنزیم به ازای هر کیلوگرم نمونه در مورد استخراج بیشترین مقدار اولئورزین می‌باشد. با اثر آنزیم بر دیواره سلولی و تجزیه پکتیناز، مقدار آزاد سازی لیکوپن

نسبت به نمونه‌های بدون تیمار آنزیمی افزایش می‌یابد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که برای به دست آوردن بیشترین مقدار لیکوپن می‌توان از زمان ۳۰ دقیقه برای تیمارآنزیمی۲میلی لیتردر هر کیلوگرم نمونه استفاده نمود. در مورد استخراج بیشترین مقدار اولئورزین، زمان ۶۰ دقیقه و در مورد بازیابی بیشترین مقدار لیکوپن، زمان ۳۰ دقیقه بهترین زمانها به حساب می‌آیند اما در مورد میزان حضور لیکوپن در مقدار معینی از اولئورزین، زمان ۳۰ دقیقه بهترین حالت است. با توجه به نتایج نشان داده شده و از آنجا که ضایعات صنایع تبدیلی گوجه فرنگی به مصرف خوراک دام می‌رسند، و با توجه به اینکه این ضایعات منبع لیکوپن طبیعی می‌باشند، استفاده از آنها برای استخراج این ترکیب زیست فعال که امروزه توجه جهانی را به خود معطوف داشته است، بسیار توصیه می شود. به این ترتیب می‌توان در کنار صنایع تبدیلی گوجه فرنگی، صنعت استخراج لیکوپن از ضایعات را نیز مد نظر قرار داد.

اهمیت بکارگیری ضایعات حاصل از تولید رب گوجه فرنگی در کارخانه در تولید کمپوست

تفاله میوه‌ها یا سبزی‌ها که اکثرا در منابع با عنوان Pomace از آن یاد شده است از منابع بسیار مهم در تغذیه دام به حساب می‌آیند چراکه بسته به نوع میوه و سبزی، بخش قابل توجهی از میوه‌ها یا سبزی‌ها در صنایع مختلف تبدیلی غیر قابل استفاده بوده و به عنوان ضایعات غیر قابل مصرف از مسیر تولید خارج می‌گردد. استراتژی یک واحد تولیدی در زمینه صنایع غذایی در اولین قدم به حداقل رساندن ضایعات است و پس از آن محافظت از ضایعات تولید شده به شکلی که قابلیت مصرف انسانی خود را ازدست ندهند و بتوان از آن‌ها در تولید فرآورده‌های پرارزش غذایی، دارویی، آرایشی و .... استفاده نمود.

در اولویت بعدی و در صورت عدم امکان حفظ درجه غذایی، درجه بندی خوراک دام وجود دارد به این معنی که این ضایعات را به شکل مستقیم یا فرآوری شده به مصرف خوراک دام برسانیم. تفاله گوجه فرنگی حاوی دانه، پوست و پالپ می‌باشد که با توجه به حجم عظیم گوجه فرنگی دریافت شده توسط کارخانجات تولید رب گوجه فرنگی، جریان وسیعی از این ضایعات در خروجی این واحدها به چشم می‌خورد. استفاده از این تفاله‌ها به عنوان خوراک دام، ابتدایی‌ترین کاربرد این ضایعات است. استفاده دوباره از پسماندها باعث کاهش استفاده از منابع طبیعی می‌شود. زیرا روزی خواهد آمدکه ذخیره منابع طبیعی به اتمام برسد. بازیافت باعث کاهش آلودگی حاصل از دستگاه‌های زباله سوز، زباله‌دانی‌ها و معادن می‌گردد در ضمن پسماند کمتری دفن و یاسوزانده شده و همینطور مواد خام کمتری از دل خاک بیرون کشیده می‌شود (Nowak, 2000).

نتیجه‌گیری

به طور کلی، فرآوری گوجه فرنگی منجر به تولید محصولات فرعی متعددی می گردد. علاوه براین ضایعات حاصل از کارخانجات گوجه فرنگی به عنوان منبع مورد اعتماد از مواد زیست فعال همچون لیکوپن می‌باشد که بسیار مورد استفاده دیگر واحدهای صنایع غذایی است. بنابراین بازیافت این ضایعات و استخراج موادی همچون لیکوپن از آن و یا تبدیل آن به کمپوست از طرفی باعث تحقق امر بازیافت و سلامت محیط‌زیست می‌گردد و از طرفی دیگر مواد استخراجی به عنوان مواد افزودنی طبیعی و یا آنتی‌اکسیدان در دیگر واحدهای صنایع غذایی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند.

منابع

ابراهیمی، آ.، نجف پور، ق. (۱۳۹۰). شناخت فاضلاب صنایع لبنی و بررسی انواع روشهای تصفیه بیولوژیکی آن. سومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، ایران.

عبادی، ز.، محمدی، ا.، سامی، ک. (۱۳۸۹). تبدیل ضایعات کارخانجات مواد غذایی به منظور تولید ورمی کمپوست و خوراک دام .دومین همایش ملی مدیریت پسماند و جایگاه آن در برنامه ریزی شهری. ایران.

Beiroti, Z., Pourzamani, H. R., Samani, S., Vahdatpoor, A. R., & Jafari, M. R. (2011). A Review of Compost quality standards and guidelines. *Health system research*, 6(4), 810-820.

Cheftz, B. (2006). Chemical and Biological charactrization of organic matter during composting of municipal solid waste. *Environ. Qual*, 25, 776-785.

Gupta, R., Mutiyar, P.K., Rawat, N.K., Saini, M.S., & Grag, V.K. (2007). Development of a water hyacinth based vermireactor using an epigeic earthworm Eisenia foetida.*Bioresource Technology*, 98(13), 2605-2610.
Lessel, t.h. (2001). first practical experience with submerged rope-type bio-film reactors for upgrading & nitrification. *Water science & technology*, 23, 852-834.
Nowak, O. (2000). Upgrading of wastewater treatment plants equipped with Rotating biological contactors to nitrification and removal. *Water Sci Techonol*, 41(1), 145-153.
Socaci, S.A., Socaciu, C., Muresan, C., Fărcas, A.C., Tofană, M., Vicas, S., Pintea, A. (2014). Chemometric discrimination of different tomato cultivars based on their volatile fingerprint in relation to lycopene and total phenolics content. *Phytochemical Analysis*, 25(2), 161–169.

رنگدانه لیکوپن: بررسی منابع، خواص، کاربرد و روش‌های استخراج آن در صنایع غذایی

بهرام عاشقی[۱]، بهاره دائی[۲]، مهدیه محدث کامرانشاهی[۳]، هدا جعفری‌زاده مالمیری[۴]*

۱-دانشجو، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

۲-مدرس، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

۳-کارشناس، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

۴-دانشیار، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز

گروه صنایع غذایی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

*نویسنده مسئول مکاتبات h_jafarizadeh@yahoo.com

چکیده

در سال‌های اخیر با وجود اثرات سوء رنگ‌های مصنوعی، توجه خاصی به استفاده از رنگدانه‌های طبیعی شده است. در این بین، کاروتنوئیدها بدلیل پراکندگی وسیع در منابع حیوانی و گیاهی و هم‌چنین دارا بودن ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی کاربرد وسیعی در رنگ‌دهی به مواد غذایی دارند. از جمله پرمصرف‌ترین رنگدانه‌های کاروتنوئیدی، لیکوپن[1]است. با استخراج این رنگدانه می‌توان علاوه بر کاهش نیاز صنعت غذا به رنگدانه‌ها و آنتی‌اکسیدان‌های سنتتیک، کیفیت تغذیه‌ای را نیز افزایش داد. روش‌های جدید استخراج لیکوپن با مصرف کم حلال نسبت به روش‌های کلاسیک توسعه بیشتری داشته اند. در این میان روش‌های استخراج به‌کمک آنزیم‌ها و استخراج با سیال فوق بحرانی و استخراج با اولتراسونیک رایج است و از محبوبیت خوبی برخوردار می‌باشد. با اینکه روش آنزیمی برای استخراج بیشتر مورد توجه قرار گرفته اما یکی از مشکلات آن هزینه بالای این روش است. هم‌چنین راه‌های مختلفی برای بهینه‌سازی استخراج لیکوپن وجود دارد. یکی از این راه‌ها استفاده از روش ترکیبی با کمک آنزیم-اولتراسونیک از ضایعات گوجه‌فرنگی می‌باشد. برای این‌کار معمولاً از آنزیم سلولاز[2]استفاده می‌شود. در این تحقیق منابع، خواص، روش‌های استخراج رنگدانه لیکوپن از مواد غذایی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژگان کلیدی: لیکوپن، روش‌های استخراج لیکوپن، آنتی‌اکسیدان، رنگدانه

مقدمه

لیکوپن یک عضو از کاروتنوئیدها از خانواده فیتوکمیکال‌ها و یک رنگدانه طبیعی است که بر خلاف دیگر کاروتنوئیدها، به ویتامین A تبدیل نمی‌شود. لیکوپن مسئول رنگ قرمز در بسیاری از میوه‌ها و مخصوصاً گوجه فرنگی است. این ماده به بتا کاروتن شباهت زیادی دارد. ثابت شده است که لیکوپن یکی از قوی‌ترین آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی است. لیکوپن زیرگروه کاروتن‌ها می‌باشد. کاروتن‌ها شامل بتا کاروتن، آلفاکاروتن، کریپتوزانتین، گاما کاروتن، زاکسانتین، لوتئین و لیکوپن هستند. جذب و عملکرد این ماده در بدن زمانی که با اندکی چربی همراه باشد، بهتر و موثرتر خواهد بود (Ellinger et al,2016). جایگزین نمودن لیکوپن به‌عنوان عامل رنگ‌دهنده به‌جای رنگ‌های مصنوعی به‌کار رفته در مواد غذایی که تهدیدی برای سلامتی مصرف‌کنندگان آن‌ها محسوب می‌شود، دارای اهمیت فراوانی است. به‌همین علت تقاضای مصرف لیکوپن در جهان روز به روز در حال افزایش می‌باشد (Borguini & Torres,2009).

پوست گوجه‌فرنگی در طی فرآوری رب گوجه‌فرنگی بیشترین هدر رفت را به‌دنبال دارد و بدین ترتیب لیکوپن زیادی از دست می‌رود. این پوست‌های دور ریز شده حاوی مقادیر زیادی لیکوپن است که می‌تواند پس از بازیابی در صنعت غذا و دارو مورد استفاده قرار گیرد. به‌علاوه تهیه مکمل‌های غذایی جدید حاوی لیکوپن رو به افزایش است. در حال حاضر لیکوپن به‌عنوان یک عامل رنگ‌دهنده طبیعی با خواص فراسودمند (غذا-دارو) مورد توجه صنعت غذا و دارو قرار گرفته است و آگاهی مردم از کاربرد آن نیز در حال افزایش

[1] Lycopene
[2] Cellulase

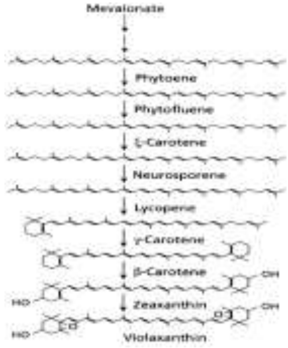
است. با توجه به قدرت رنگ‌دهندگی بالا، این رنگدانه می‌تواند جایگزین مناسبی برای بسیاری از رنگ‌های مصنوعی به‌کار رفته در تنقلات غذایی و نوشیدنی‌ها باشد. لیکوپن نقش آنتی‌اکسیدانی دارد، بنابراین برخلاف دیگر اجزای کاروتنوئیدها، لیکوپن دارای نقش پروویتامین A یی نمی‌باشد. به‌عبارت دیگر لیکوپن تبدیل به ویتامین A نمی‌شود؛ در نتیجه اصولا فواید سلامتی لیکوپن به توانایی عملکرد آنتی‌اکسیدانی‌اش نسبت داده می‌شود. تحقیقات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که خواص آنتی‌اکسیدانی لیکوپن از دیگر کاروتنوئیدها مثلا بتا-کاروتن بیشتر می‌باشد. به‌دلایل ذکر شده در بالا، مطالعه و بررسی لیکوپن، منابع و خواص، روش‌های استخراج آن بسیار حائز اهمیت است که در این مقاله به آن پرداخته شده‌است.

لیکوپن

لیکوپن، کاروتنوئید قرمز رنگی است که توسط برخی گیاهان و میکروارگانیسم‌ها سنتز می‌شود. این کاروتنوئید پیش‌ساز ویتامین A نیست ولی به‌خاطر وجود ۱۱ پیوند دوگانه مزدوج خاصیت آنتی‌اکسیدانی بسیار قوی دارد که موجب حذف رادیکال‌های آزاد می‌گردد. لیکوپن، کاروتنوئید غالب موجود در سرم خون انسان است که با حفاظت از بیومولکول‌های مهم سلولی نظیر DNA، پروتئین‌ها و چربی‌ها از اکسیداسیون و تخریب رادیکالی آن‌ها ممانعت به‌عمل آورده و نقش مهمی در پیشگیری و درمان بیماری‌های پروستات، قلبی، استخوانی و گوارشی ایفا می‌کند (Omoni & Aluko, 2005). گوجه‌فرنگی و فرآورده‌های آن به‌عنوان مهم‌ترین منابع غذایی لیکوپن در رژیم غذایی مطرح می‌باشند که با توجه به تنوع مصرف و قابلیت دسترسی بالا از اهمیت ویژه‌ای در سلامتی انسان برخوردار است. با توجه به افزایش تقاضای مصرف کاروتنوئیدهای طبیعی، تولید انواع کاروتنوئیدها از منابع میکروبی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌است. برخی از میکروارگانیسم‌ها قادر به تولید لیکوپن بوده که با استفاده از انواع محیط کشت، محرک‌ها و ممانعت‌کننده‌های متابولیکی، عوامل جهش‌زا، عوامل محیطی و مهندسی ژنتیک میزان تولید لیکوپن در آن‌ها افزایش یافته است (Di Mascio, 1989).

تاریخچه لیکوپن

لیکوپن یک آنتی اکسیدان قوی است که در مسیر سنتز کاروتنوئیدها ساخته می‌شود. شکل ۱ مسیر سنتز کاروتنوئیدها را نشان می‌دهد. ساختار لیکوپن در سال ۱۹۳۰ توسط کرر[3] و همکارانش تعیین شد (Khachik,1992).



شکل۱: مسیر سنتز کاروتنوئیدها

ساختار شیمیایی لیکوپن

لیکوپن یک کاروتنوئید ($C_{40}H_{56}$) با ۱۱ پیوند مزدوج و ۲ پیوند غیرمزدوج با وزن مولکولی ۸۵/۵۳۶ دالتون و غالب در پلاسمای انسان است که این رنگدانه طبیعی توسط گیاهان و یا میکروارگانیسم‌ها سنتز می‌شود. هم‌چنین یک ترکیب لیپوفیلیک و نامحلول در آب است، از آنجا که لیکوپن فاقد حلقه P-ionone در ساختار خود می باشد بنابراین فاقد فعالیت ویتامین A است. شکل ۲ساختار شیمیایی لیکوپن را نمایش می‌دهد (Stahl & Sies, 2003).

---

[3] Karrer

شکل۲: ساختار شیمیایی لیکوپن

لیکوپن مستعد تخریب اکسیداتیو است. بنابراین استخراج، ذخیره‌سازی، فرآوری، تجزیه وتحلیل از لیکوپن باید تحت شرایط محیطی کنترل شده انجام شود. حضور زنجیره طولانی پیوند دوگانه مزدوج کربن-کربن باعث می‌شود که به محض قرار گرفتن لیکوپن در معرض نور دچار تغییرات شیمیایی می‌گردد (Chasse et al,2002).

منابع و خواص لیکوپن

مواد غذایی حاوی لیکوپن از سلول‌های شما در برابر آسیب رادیکال‌های آزاد، حفاظت و مراقبت می‌نماید. به پیشگیری از اکسیداسیون کلسترول کمک می‌کند؛ در نتیجه پیشرفت آترواسکلروزیس یا همان گرفتگی عروق را کمتر می‌نماید. گوجه‌فرنگی، گریپ‌فروت صورتی رنگ، هندوانه و پرتقال قرمز مواد غذایی خوبی هستند که حاوی لیکوپن می‌باشند. از مواد غذایی دیگری که حاوی لیکوپن کمتری هستند می‌توان به خرمالو و زردآلو اشاره کرد (Toma et al, 2008). جدول ۱ لیکوپن موجود در برخی از مهم‌ترین منابع غذایی لیکوپن را در هر ۱۰۰ گرم ماده غذایی نشان می‌دهد.

جدول ۱: میزان لیکوپن موجود در برخی منابع غذایی مهم

هندوانه	۹/۳ -۷/۴
گریپ فروت	۰/۳ -۳/۵
گوآوا	۵/۲ -۵/۵
پاپایا	۰/۱ - ۵/۳
هویج	۰/۶۵ -۰/۷۸
کدو تنبل	۰/۳۶ - ۰/۴۶
سیب زمینی شیرین	۰/۰۲ - ۰/۱۱
پالپ سیب	۰/۱۱ - ۰/۱۸
زردآلو	۰/۰۱ - ۰/۰۵
گوجه فرنگی پخته شده	۳۷۰
گوجه فرنگی	۱ -۲۰
رب گوجه فرنگی (غلظتهای مختلف)	۵۴۰۰-۱۵۰۰۰
سس کچاپ	۹۹۰-۱۳۵۰
پودر گوجه فرنگی	۱۱۲۰۰-۱۲۶۰۰
آب گوجه فرنگی	۵۰۰-۱۱۶۰

میزان لیکوپن در قسمت‌های مختلف گوجه‌فرنگی متفاوت است به طوری‌که میزان لیکوپن در پوست گوجه‌فرنگی به مراتب بیشتر از پالپ و هسته‌اش می‌باشد و البته میزان ویتامین‌ها و سایر آنتی‌اکسیدان‌ها هم در پوست بسیار بیشتر است به‌همین دلیل توصیه می‌شود که به‌هنگام مصرف گوجه‌فرنگی، پوست آن دور انداخته نشود.عواملی هم‌چون واریته، میزان رسیدگی، شرایط محیطی رشد و انبارداری بر میزان لیکوپن و آنتی‌اکسیدان‌های گوجه‌فرنگی تاثیر دارد (Giovannocci et al,1995). رسیدگی گوجه‌فرنگی به شش مرحله تقسیم می‌شود که در شکل ۳ نمایش داده می‌شود.

شکل ۳: مراحل رسیدگی گوجه فرنگی

میزان لیکوپن موجود در گوجه‌فرنگی قرمز کاملا رسیده حدود ۳۰۰ برابر گوجه‌فرنگی نارس می‌باشد و هم‌چنین لیکوپن گوجه‌فرنگی گلخانه‌ای کمتر از گوجه مزرعه‌ای است و کاروتنوئیدها به‌صورت کمپلکس در ماتریکس سلولی میوه و سبزیجات وجود دارند و فرایندهایی هم‌چون خرد کردن و پختن موجب آزاد شدن لیکوپن از ماتریکس گوجه فرنگی می‌شود، به‌طوری‌که پختن و جوشاندن اثر بسیار اندکی در کاهش لیکوپن اولیه دارد و قابلیت جذب لیکوپن موجود در گوجه‌فرنگی را بالا می‌برد ولی سرخ کردن موجب از بین رفتن بیش از نیمی از لیکوپن اولیه موجود در واریته‌های مختلف گوجه‌فرنگی می‌شود (Giovannocci et al,1995).

اثرات فرآوری بر لیکوپن

از آنجائی‌که لیکوپن کاروتنوئید اصلی در گوجه‌فرنگی و عامل رنگ قرمز گوجه‌فرنگی رسیده و فعالیت آنتی‌اکسیدانی آن می‌باشد، افت لیکوپن طی فرآوری و نگه‌داری محصول مهم است. به‌ویژه که طی سال‌های اخیر تقاضا برای محصولات آماده برای مصرف که مزایای سلامت بخشی مشابه با محصولات خام اولیه دارند رو به افزایش است و لذا متخصصان تمایل دارند مقدار لیکوپن را در فرآورده‌های گوجه فرنگی تا حد ممکن حفظ نمایند و شرایط فرآوری مثل دمای بالا، زمان طولانی، نور، اکسیژن و عوامل مکانیکی اثرات مخرب بر روی لیکوپن دارند. و شدت افت لیکوپن طی فرآوری به نوع تیمار، دما، زمان ،حضور اکسیژن، نور و فعالیت آبی وابسته می‌باشد. علت اصلی افت لیکوپن طی فرآیند، اکسیداسیون و ایزومریزاسیون می‌باشد. شرایط فرآوری مثل دمای بالا، زمان طولانی، نور و اکسیژن و عوامل مکانیکی می‌توانند سبب تخریب لیکوپن و لذا افت ارزش تغذیه‌ای گردند (Franceschi et al,1994). در فرآیند پاستوریزاسیون یک اثر مثبت دما بر قابلیت استخراج لیکوپن وجود دارد. در دهیدراسیون گوجه‌فرنگی به‌روش اسمزی مقدار لیکوپن اساساً ثابت باقی می‌ماند. خشک کردن گوجه‌فرنگی‌ها به‌روش سنتی و متداول بیشترین افت لیکوپن را به همراه دارد. در خشک کردن به‌روش پاششی با افزایش دمای هوای ورودی و افزایش سرعت جریان هوای خشک کن میزان افت لیکوپن گوجه فرنگی‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین جهت به‌حداقل رساندن افت لیکوپن طی فرآوری در گوجه فرنگی و محصولات آن می‌توان اشاره نمود که دهیدراسیون به روش اسمزی، نگهداری در دمای ۳۰- درجه سانتی‌گراد و تکنولوژی فشار بالا با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال حداقل افت لیکوپن را به همراه دارند (Landriault et al,2003).

روش‌های مختلف استخراج لیکوپن

روش های سنتی دستیابی به ترکیبات طبیعی گیاهان مثل تقطیر آبی یا بخار آب و استخراج با حلال آلی معایبی مانند اتلاف ترکیبات فرار، بازده پایین، زمان استخراج طولانی، تخریب ترکیبات غیراشباع و باقی ماندن حلال سمی را به‌دنبال دارد (Dean et al,1993). کاربرد گسترده، قیمت بالا و حساس بودن اسانس‌ها نسبت به شرایط استخراج، منجر به پیدایش و گسترش روش‌های نوین استخراج گردیده است. این روش‌ها علاوه بر حفظ خصوصیات کیفی اسانس، سریع‌تر و ارزان‌تر می‌باشند. به‌طور معمول استخراج سوکسله که با نفوذ متقابل نمونه با بخارات دوباره کندانس‌شده حلال به‌دست می‌آید، یکی از پراستفاده‌ترین روش‌های استخراج ترکیبات گیاهی بوده و در حال حاضر این روش، مرجع اصلی است. استخراج سوکسله دارای مزایای غیرقابل‌انکار از قبیل استخراج پیوسته با نفوذهای مکرر حلال تازه، عدم نیاز به مرحله تصفیه و امکان بازگردانی حلال است (Landriault et al,2003).

بعضی از مزایای اصلی استخراج با کمک امواج مایکروویو برای استخراج محصول از مواد گیاهی نسبت به روش‌های سنتی شامل زمان استخراج کوتاه‌تر، کاهش اندازه دستگاه استخراج، انتقال انرژی سریع‌تر، کاهش گرادیان حرارتی، کنترل آسان گرمایش نمونه، کاهش میزان حلال مصرفی، بهبود بازده استخراج، انجام فرایند به‌صورت اتوماتیک، ایجاد تلاطم در طی استخراج، سادگی انجام فرایند و هزینه کم می‌باشد. از معایب این روش، این است که کارایی امواج مایکرویو زمانی‌که ترکیبات هدف و حلال غیرقطبی باشند و یا زمانی‌که آن‌ها فرار باشند، بسیار کم و ضعیف است (Sporring et al,2005).

نتیجه‌گیری

جایگزین نمـودن لیکوپن بـه‌عنوان عامل رنـگ‌دهنده بـه‌جای رنگ‌های مصنوعی به‌کار رفته در مواد غذایی که تهدیدی برای سلامتی مصرف‌کنندگان آن‌ها محسوب می‌شود، دارای اهمیـت فراوانی است. لیکوپن به‌عنوان یکی از کاروتنوئیدهای طبیعی که در انواع میوه و سبزیجات وجود دارد به خاطر داشتن ۱۱ پیوند دوگانه مزدوج دارای خاصیت آنتی‌اکسیدانی قوی می‌باشد. گوجه‌فرنگی و فراورده‌های آن به‌دلیل دسترسی در همه فصول و در همه نقاط به‌عنوان منبع اصلی تامین لیکوپن مطرح است و مصرف روزانه آن به علت نقشی که در سلامتی انسان دارد توصیه می شود. در ایـن مقاله سـعی شـد تـا بـه بررسی منابع غذایی حاوی لیکوپن، خواص و روش‌های استخراج لیکـوپن از منابع غذایی مختلف پرداخته شود. علاوه بر این، مزایا و معایب هر روش استخراج لیکوپن ذکر گردید.

منابع

Borguini, R.G., Torres, E.A.F.D., (2009). Tomatoes and tomato products as dietary sources of anti oxidants. *Food Rev Int*, 25(313),25.

Chasse, G.A., Mak, M., Deretey , E.,Farkas, I.,Torday, A., Papp,j., Sarma,. D., Agarwal, A., Chakravarthi, S., Agarwal, S., and Rao , A.V. (2001). Ana bitio computational study on selected

Dean, J.R. (1993). Application of Supercritical Fluid in Industrial Analysis; 1sted , the USA and Canada,.

Di Mascio, P., Kaiser, S., Sies, H., (1989). Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. *Arch. Bichem. Biophys*, 274, 523-538.

Effect of food preparation on qualitative and quantitative distribution of major carotenoids constiuents of Water melons and several green vegetables. *J. Agric. Food Chem*, 40,390-398.

Ellinger, S., Ellinger, J., Stehle, P.,(2006). Tomatoes, Tomato products and lycopene in the prevention and treatment of prostate cancer:do we have the evidence from intervention studies?. curr opinclin nutr metab care,9(7),722.

Franceschi, S., Bidoli, E., LaVeccia, C., Talamini, R., D'Avanzo, B., and Negri, E., (1994). Tomatoes and risk of digestive-tract cancers. *Int. J. Cancer*, 59, 181-184.

Giovannocci, E., Ascherio, A., Rimm, E.B., Stampfer, M.J., Colditz, G.A., and Willet, W.C., (1995). Intake of carotenoids and retinol in relation to risk of prostate cancer. *J. Nat. Cancer Inst*, 87, 1767–1776.

Landriault, Li, K., Fingas, M., Liompart, M. M., (2003). Accelerated solvent extraction of environmental organic compounds in soils using a modifield supercritical fluid extractor. *Journal of hazardous materials*, Vol.102, 93-104.

Omoni, A.O., Aluko, R.E., (2005). The anti-carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: a review. *Trends Food Sci Technol*, 16(344),50.

Sporring, S., Bowadt, S., Svensmark, B., Bjorklund, E., (2005). Comprehensive comparison of classic soxhlet extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction and accelerated solvent extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil. *journal of chromatography A*, Vol.1090, 1-9.

Stahl, W., & Sies, H. (2003). Antioxidant activity of carotenoids. Mol. Aspects Med, 24, 345–351.

Toma, R.B., Frank, G.C., Nakayama, K., Tawfik ,E., (2008). Lycopene content in raw tomato varieties and tomato products. *J. Foodservice*, 19 (2), 127–132.

بررسی نحوه استخراج پکتین از ضایعات آبمیوه و کنسانتره

هادی جلیل‌وند[1]، مریم خوش‌منظر[2]، مهدیه محدث‌کامرانشاهی[3]، هدا جعفری‌زاده مالمیری[4*]

۱-دانشجو، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز
۲-مدرس، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز
۳-کارشناس، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز
۴-دانشیار، گروه صنایع غذایی، دانشگاه علمی کاربردی مرکز شیرین‌عسل، واحد استان آذربایجان شرقی، تبریز
گروه صنایع غذایی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند، تبریز
*نویسنده مسئول مکاتبات h_jafarizadeh@yahoo.com

چکیده

پکتین در دیواره سلولی میوه‌ها از جمله مرکبات و گیاهان وجود دارد و باعث سفت شدن میوه و سبزی می‌شود. در میوه‌های نارس مواد پکتینی صورت پروتوپکتین است که باعث سفت شدن بافت میوه می‌گردد و طی رسیدن میوه پروتوپکتین هیدرولیز شده و سلولز و همی سلولز از آن جدا می‌شود و پکتین به وجود می آید. قسمت اعظم پکتین ساختار پکتین، اتصالات آلفا ۱ به ۴ گالاکترونیک اسید بوده که به طور جزئی با اتانول یا استیک اسید استری شده‌است. به دلیل خواص مهم پکتین از جمله خواص ژل کنندگی، پایدار کنندگی و قوام دهندگی در صنایع غذایی و دارویی کاربرد فراوان دارد. بنابراین استخراج پکتین امری مهم و ضروری می‌باشد. در این مقاله سعی شده است که روش‌های مختلف استخراج پکتین و نحوه استخراج پکتین از بعضی از مرکبات یا میوه ها ارائه شود. روش‌های بیان شده هر کدام مزیت و معایب منحصر به خود را دارند که می‌توانند به نوبه خود برای استخراج پکتین مفید باشند. در استخراج پکتین باید به مواردی مانند بازده، درجه استریفیکاسیون، درصد گالاکترونیک اسید توجه کرد که جز شاخص‌های استخراج می‌باشند.

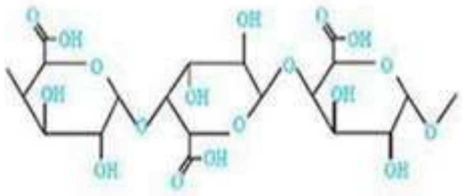
واژگان کلیدی: استخراج پکتین، درجه استریفیکاسیون، گالاکترونیک اسید

مقدمه

پکتین یک پلیمر اشتقاقی قندی- اسیدی و یک مخلوط پیچیده و مهم از پلی ساکاریدها محسوب میشود که از ساختارهای ژلاتینی گیاهی موجود در میوه جات و سبزیجات استحصال می‌شود. اهمیت اقتصادی این محصول به توانایی آن در تشکیل ژل در ترکیب با شکر(قند) و اسید برمی‌گردد. میزان این ماده در هر نوع سبزی و یا میوه با توجه به وزن کل آن از ۰/۱ تا ۴ درصد متفاوت میباشد (Maran et al,2014). حداکثر پکتین موجود در میوه‌های نارس یافت میشود که پس از فرارسیدن مرحله رسیدن میزان وحتی کیفیت پکتین استحصال شده کاهش مییابد. اسید گالاکترونیک اصلی‌ترین بلوک سازنده شیمیایی پکتین موجود در میوه و سبزی میباشد که خود جزو گروه پلیمرهای اسید انیدرو گالاکترونیک میباشد. ۸ نوع پکتین وجود دارد مانند هموگالاکتورونان، رامنوگالاکتورونان نوع ۱و ۲ و مقدار کمتری زیگوگالاکتورونان که از این بین هموگالاکتورونان عمومی‌ترین نوع پکتین بوده و در حدود ۵۰ تا ۹۰ درصد کل پکتین را شامل می‌شود. اسیدهای موجود در پلیمر ممکن است به صورت اسیدهای متیل شده دربیایند و یا به شکل اسیدهای آزاد مثل پروتوپکتین، اسید ژلاتینی، اسید پکتینی و پکتین در بیاید (Tang et al,2011; Grima, Worko,2016). پکتین به رغم داشتن خواصی نظیر ژل کنندگی، ثبات دهندگی، امولسیفایری کاربردهای زیادی در صنعت غذایی و دارویی دارد. به همین دلیل استخراج پکتین و بهینه‌سازی روش‌های استخراج پکتین همواره مورد توجه بوده‌است. روش‌های متنوعی برای استخراج پکتین به کار برده شده‌است که هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خود را دارا هستند. البته باید ذکر شود که برای بهینه‌سازی این روش‌ها نیز پیشنهاداتی انجام شده‌است. باید به نکته نیز توجه کرد که هزینه مصرفی برای استخراج پکتین نیز باید به مقرون به صرفه باشد. از این رو انتخاب روش مناسب برای استخراج به گونه‌ای که هم مقرون به صرفه باشد و هم از نظر کیفی و کمی نیز بهتر باشد سخت می‌باشد.

ساختار پکتین

در سال ۱۹۷۰ برای اولین بار ماهیت شیمیایی پکتین توسط وکولین بیان شد و خاصیت ایجاد ژل توسط برانکوت مطرح و نام آن را پکتین نهاد (Berck, 1976). پکتین در واقع از اسید گالاکترونیک و قندهای طبیعی مانند L-رامنوز، L-آرابینوزو D-گالاکتوز تشکیل شده‌است (Axelos et al,1989 & Basanta et al, 2012). این اجزای تشکیل دهنده توسط پیوند های α(1-4) به هم متصل می‌شوند. پکتین‌ها براساس درجه استریفیکاسیون آنها به پکتین‌های کم‌استر و پکتین‌های پراستر تقسیم‌بندی می‌شوند. معمولا پکتین‌هایی که بیشتر از نصف گروه‌های کربوکسیل آن‌ها به شکل استر متیل باشد، پکتین‌های پراستر و به پکتین‌هایی که کمتر از نصف گروه‌های کربوکسیل در آن‌ها استریفیه شده‌باشد پکتین‌های کم استر گفته می‌شود. نسبت گروه‌های کربوکسیل استریفیه شده به کل گروه‌های کربوکسیل موجود در ساختمان شیمیایی پکتین درجه استریفیکاسیون نامیده می‌شود. درجه استریفیکاسیون عامل کلیدی در خواص رئولوژی و فیزیکوشیمیایی پکتین می‌باشد. توانایی پکتین در تشکیل ژل به درجه استریفیکاسیون آن بستگی دارد (Yapo,2011). از روش‌های تولید پکتین کم‌استر می‌توان به استفاده از محلول آمونیاک متانول در هیدرولیز گروه‌های استری پکتین‌های پراستر اشاره کرد که در آن بسیاری از گروه‌های استر متیل به کربوکسامید تبدیل می‌گردد که اصطلاحا پکتین‌های کماستر آمیداته نامیده می‌شوند. همچنین مقدار اسید گالاکترونیک بالاتر در پکتین نشان دهنده خلوص آن می‌باشد. پکتین به دست آمده از گیاهان خالص نیست و پلی ساکاریدهای دیگر مانند آرابان و گزیلان به آن متصل هستند که در مرحله استخراج از مولکول پکتین جدا می‌شوند. شکل ۱ ساختار پکتین را به خوبی نمایش می‌دهد.



شکل۱: ساختار پکتین

خواص مهم پکتین

خواص شیمیایی

حضور گروه های کربوکسیل آزاد باعث می‌شود که محلول‌های پکتین pH اسیدی نشان دهند. محلول۱٪ پکتین در صورتی که توسط کربنات سدیم بافری شده باشد و استخراج آن با اسید صورت گرفته‌باشد داری pHحدود ۲/۷- ۳ می‌باشد. بنابراین برای حفظ کیفیت پکتین در طول نگه داری از کربنات سدیم جهت افزایش pH و جلوگیری از هیدرولیز احتمالی استفاده می‌گردد (Singthong et al,2005). تاثیر قلیا در دمای بالا باعث صابونی شدن خیلی سریع پکتین می‌شود. حتی در دمای اتاق، محلول رقیق قلیایی سریعا گروه‌های متیل استر را هیدرولیز می‌نماید. شکستن اتصالات گلیکوزیدی پکتین به وسیله قلیا در گرما از طریق بتا-لامیناسیون صورت می‌گیرد. حضور گروه‌های استیل در ساختمان شیمیایی پکتین در منابع مختلف ذکر شده‌است که این می‌تواند بر خواص ژلی پکتین اثر بگذارد.

ویسکوزیته

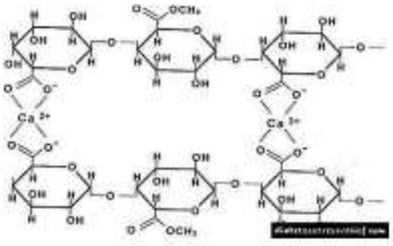
ویسکوزیته محلول‌های پکتین در آب از یک سری عوامل مانند درجه استریفیکاسیون، غلظت الکترولیت، pH و درجه حرارت و وجود ترکیباتی مانند مواد قندی تبعیت می‌کند. غلظت قند و نوع آن به طور متفاوتی روی ویسکوزیته محلول‌های پکتین اثر می‌گذارند. افزایش ویسکوزیته به وسیله پکتین‌های پراستر یکی از موارد مهم استفاده از آنها در صنایع غذایی و دارویی است. همچنین یکی از روش‌های اندازه گیری وزن مولکولی پکتین براساس اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول‌های آن و استفاده از رابطه زیر می‌باشد:

$$M = \frac{(\eta^{\frac{1}{p}} - 1) \times P}{CK}$$

در این معادله M: وزن مولکولی، C: مقدار غلظت اسید گالاکترونیک (g/100mm)، η: ویسکوزیته نسبی، K: عدد ثابت برابر $۴/۷\times۱۰^{-۵}$ و P: عدد انحراف از ویسکوزیته مطلق برابر ۶ می‌باشد.

مکانیسم تشکیل ژل

ژل یک شبکه سه بعدی به هم پیوسته از مولکول‌های پلیمری می‌باشد که حجم زیادی از فاز مایع را در برگرفته‌است. در ژل‌های پکتین و دیگر سیستم‌های غذایی حاوی پکتین این مایع آب می‌باشد (Kratchanova et al, 2012). لازم به ذکر است که نواحی اتصال بین زنجیره‌های پکتین بدون انشعاب و منظم، وقتی بارهای منفی روی گروه‌های کربوکسیل با اضافه کردن اسید برداشته می‌شوند و یا وقتی توانایی هیدارته شدن مولکول با اضافه کردن شکر کاهش داده شود یا وقتی زنجیرهای پلیمری اسید پکتینیک با کاتیون های کلسیم پل ایجاد شود تشکیل میشوند. با توجه به موارد گفته شده، عوامل موثر در تشکیل ژل ایجاد نواحی اتصال می‌باشد که عوامل موثر آن پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش‌های هیدروفوبوکی هستند.



شکل۲: تشکیل ژل در پیوندهای پکتینی

از آنجایی که پیوندهای هیدروژنی ضعیف می‌باشند می‌توانند پایداری ترمودینامیکی مهمی به شبکه ژل بدهند. بنابراین افزودن ساکارز به محلول‌های پکتین برای تشکیل ژل باعث رقابت بین ساکارز و پکتین در پیوند با مولکول‌های آب می‌گردد همین مسئله باعث می‌شود که تعداد زیادی از مولکول‌های آب با ساکارز درگیر شده و از پیوند آن‌ها با بخش‌های هیدروژنی پکتین جلوگیری شود و درنتیجه زنجیرهای پکتین، بخش‌های هیدروژنی آزاد بیشتری جهت اتصال با سایر زنجیرهای پکتین داشته باشند و در نتیجه ژل از نظر قوام بهتر باشد.

منابع مهم پکتین

همه میوه‌ها و گیاهان نظیر سیب، گلابی، توت حاوی پکتین هستند اما درصد وجود این ماده در آن‌ها متفاوت است و برخی از آن‌ها مقدار بیشتری از این فیبر را در خود دارند. اصلی‌ترین منابع غنی از پکتین میوه‌جات و سبزیجاتی از جمله سیب، مرکبات، گلابی، انگور، زیره، هویج، گیلاس و توت فرنگی می‌باشند. برای به صرفه بودن استخراج بیشتر از ضایعات و تفاله این میوه‌ها استفاده می‌گردد (درویشی، یزدان پناه،۱۴۰۰). جدول ۱ درصد پکتین برای چند منبع مهم و غنی این ماده را نشان می دهد.

جدول۱: منابع مهم استخراج پکتین و درصد آن

منبع	درصد پکتین
سیب	۱۵-۲۵
پوست لیمو	۲۰-۳۰
پوست نارنج	۲۰-۳۰
تفاله چغندر	۱۵-۲۵

کاربردهای پکتین در صنعت

پکتین به عنوان یک ماده افزودنی در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد و خواصی نظیر ثبات‌دهندگی، بافت‌دهندگی، امولسیفایری و ایجاد ژل را داراست. استفاده از این پکتین برای تهیه انواع مربا، مارمالاد و ژله بسیار رایج بوده و قوام و خاصیت ژلی خوبی به این فرآورده‌ها می‌بخشد. گاهی اوقات نیز تولیدکنندگان صنایع غذایی پکتین را با شکر و مقداری اسید سیتریک مخلوط می‌کنند و آن را به عنوان شکر مربا و یا به صورت پودر آماده برای تهیه مربای خانگی عرضه می‌کنند. به غیر از موارد گفته شده از پکتین در تهیه برخی از نوشیدنی‌ها و آب میوه‌ها، ماست و محصولات پخت شده مثل شیرینی نیز استفاده می‌کنند تا حس بهتر و دلنشین‌تری در دهان ایجاد شود (Zouambia et al,2014).

فواید پکتین

مطالعات نشان داده‌اند که مرکبات پکتین ۶-۷ درصد کلسترول خون را کاهش می‌دهد. پکتین با ورود به دستگاه گوارش، به ماده‌ای مانند ژل تبدیل می‌شود که به کند شدن روند هضم کمک می‌کند (Liew et al,2014). این اثر به افراد این امکان را می‌دهد تا مدت زمان بیشتری احساس سیری کنند، این امر به ویژه برای افرادی که برای کاهش وزن از رژیم کم کالری پیروی می‌کنند بسیار مهم است. علاوه براین، خواص ژل پکتین در درمان اسهال کمک می‌کند. همچنین، توانایی پکتین در جذب مواد سرطان زا از بدن به کاهش خطر ابتلا به سرطان کمک می‌کند.

روش‌های استخراج پکتین

روش‌های سنتی مانند روش آبی و روش استفاده از اسید زمان‌بر بوده و نیز راندمان پایینی دارند. درنتیجه استفاده از روش‌های جدید مثل استفاده از امواج مایکرویو یا فراصوت و نیز استخراج به روش آنزیمی برای افزایش راندمان استخراج پیشنهاد شده‌است. در نحوه استخراج پکتین باید مواردی مانند بازده استخراج، درجه استریفیکاسیون و درصد گالاکترونیک اسید به طور مطلوبی باشد.

استخراج پکتین با روش آبی

استخراج پکتین با استفاده از این روش بسیار زمانبر بوده و راندمان پایینی نیز نسبت به سایر روش‌های استخراج پکتین دارد. پکتین استخراج شده از این روش دارای کیفیت قابل قبول می‌باشد. در این روش فاکتورهای مختلفی در بازده وکیفیت پکتین استخراج شده موثر می‌باشند. از جمله این عوامل می‌توان به دمای استخراج، زمان و نسبت مایع به جامد محلول اشاره کرد.

استخراج به روش استفاده از اسید

عوامل شیمیایی مورد استفاده در استخراج پکتین به چهار گروه تقسیم بندی می‌شوند که این چهار گروه عبارت اند از آب و بافرها، کلاتورهای یونی کلسیم، اسیدها و پایه‌ها می‌باشند. گروه اسیدها به دلیل تسهیل کردن استخراج پکتین متصل شده به ماتریس سلول گیاهی و نیز دارا بودن بازده بیشتر جز روش‌های مورد توجه است (Liew et al,2014). این نتیجه به دست آمده است که افزایش قدرت اسید یعنی کاهش pH نقش مهمی در افزایش اسید گالاکترونیک دارد. علاوه براین نوع اسید و غلظت آن بر بازده، خصوصیات فیزیکوشیمایی و عمکرد پکتین تاثیر دارد. (Grima, 2016).

استفاده ازامواج مایکروویو جهت استخراج پکتین

استخراج با استفاده از امواج مایکروویو شامل گرمایش دی الکتریک مولکول‌های گیاه موقعی است که در معرض امواج مایکروویو قرار می‌گیرد و باعث تولید گرما در داخل بافت‌های گیاه می‌شود (Sandarani,2017). همچنین برای کاهش زمان و انرژی استخراج از این امواج استفاده شده‌است. وقتی قدرت امواج مایکروویو افزایش پیدا می‌کند به دلیل افزایش انرژی تابش مایکروویو، بازده استخراج پکتین افزایش می‌یابد. علاوه بر این، تابش مایکروویو با افزایش ناگهانی دما و افزایش فشار داخلی در داخل سلول‌های نمونه گیاه، پارگی سلول را تسریع می‌کند، که باعث تخریب سطح نمونه می‌گردد و در نتیجه ترشح پکتین درون سلولهای گیاه به حلال‌های اطراف آن افزایش می‌یابد. علاوه براین، پکتین استخراج شده با استفاده از روش سنتی نه تنها از نظر کمی بلکه کیفیتی نیز به دلیل قرار گرفتن طولانی مدت پکتین در عملیات حرارتی در هنگام استخراج که منجر به تخریب پکتین می‌شود، نیز نسبت به پکتین استخراجی با روش مایکروویو ضعیف است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، پکتین، ساختار آن و همچنین روش‌های مختلف استخراج پکتین مورد بررسی قرار گرفت. استفاده از پکتین به دلیل داشتن خواص بسیار مفید آن در صنایع غذایی و دارویی بسیار ضروری است و اینکه هر ساله به دلیل افزایش استفاده از آن درخواست برای استخراج آن افزایش پیدا می‌کند. با توجه به روش‌های ارائه شده، روش متداول هیدرولیز برای استخراج پکتین نسبت به مابقی روش‌ها مقرون به صرفه می‌باشد. همچنین به روش استفاده از امواج مایکروویو نیز می‌توان اشاره کرد که در بسیاری از پژوهش‌ها در مورد استخراج پکتین از گیاهان مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌است که این روش نیز برای بهینه سازی روش استخراج به کار برده می‌شود و زمان استخراج را کاهش می‌دهد. باید به این نکته نیز اشاره کرد که با اینکه روش استخراج به روش هیدرولیز اسیدی مقرون به صرفه‌تر است اما با محیط زیست ناسازگار است به دلیل اینکه در این روش فاضلاب‌های اسیدی تولید می‌گردد و همچنین تنظیم نبودن مقدار pH باعث از بین رفتن بافت درونی پکتین استخراجی می‌شود.

منابع

درویشی، م. و یزدان‌پناه، ص. (۱۳۹۹). بررسی و مقایسه خصوصیات امولسیونی، رئولوژیکی و طیف سنجیFT-IR پکتین استخراجی از پوست و کلاهک کدو حلوایی. علوم و صنایع غذایی، ۱۰۴(۱۷): ۱۴۹-۱۶۲.

Axelos, M. A. V., Thibault, J., & Lefebvre, J. (1989). Structure of citrus pectins and viscometric study of their solution properties. *Int J Biol Macromol*, 11(3),186–191.

Basanta, M. F., Ponce, N. M. A., Rojas, A.M., & Stortz, C.A. (2012). Effect of extraction time and temperature on the characteristics of loosely bound pectins from Japanese plum. *Carbohydr Polym*, 89(1), 230–235.

Girma, E., & Worku, T. (2016). Extraction and characterization of pectin from selected fruit peel waste. *Int J Sci Res* 6, 447-454

Kratchanova, M., Pavlova, E., Panchev, I., & Kratchanov, C. (2012). Influence of microwave pretreatment of fresh orange peels on pection extraction. *Progress in Biotechnology*, 14, 941- 946

Liew, S.Q., Chin, N.L., & Yusof, Y.A. (2014). Extraction and characterization of pectin from passion fruit peels. *Italian Oral Surgery*, 2, 231-236.

Maran,, J. P., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K. & Sridhar, R. (2014). Microwave assisted extraction of pectin from waste Citrullus lanatus fruit rinds. *Carbohydrate Polymers*, 101, 786–791.

Tang, P.Y., Kek ,T.S., Gan, C.Z., Hee, C.Y., & Chong, C.H. (2011). Yield and some chemical properties of pectin extracted from the peels of dragon fruit Hylocereus polyrhizus (Weber) Britton. *The Philippine Agricultural Sciences*, 94, 307-311.

Sandrani, M. (2017). Different Extraction Techniques of Pectin, *Journal of Pharmacognosy & Natural Products*, 3(2), 1-5.

Singthong, J., Ningsanond, S., Cuib, S.W., Goff, H.D. (2005). Extraction and physicochemical characterization of Krueo Ma Noy pectin, *Food Hydrocolloids*, 19, 793-801.

Yapo, B. M. (2011). Ectic substances: From simple pectic polysaccharides to complex pectins—A new hypothetical model, *Carbohydrate Polymers*, 86 (2), 373-385.

Zouambia, Y., Ettoumi, K., Krea, M., & Moulai-Mostefa, N. (2014). A new approach for pectin extraction: Electromagnetic induction heating, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 480-487.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Static tests to examine the effects of some chemicals as halite scale inhibitor in oil and gas production processes

Vahid Noroozicharandabi[1]
vncharandabi@gmail.com

Abstract

It is approved practically and supported by calculation that presence of some materials in even low concentrations could change the process of crystallization. One of the gradually increasing challenges in oil and gas production industry in some regions is the halite scale. In this research, the effect of some chemicals in crystallization process of halite and prevention of the scale has been studied. The study designed using simple and available facilities as so-called method of "static tests". Results show different inhibition of scale by chemicals; that is an efficient method capable to develop and measure in the similar systems.

Keywords*: Halite, Scale inhibition, Static tests, Crystallization, Crystal growth*

1- Introduction

In industrial processes like the oil and gas industry, the massive changes in temperature and pressure in pipes containing crude oil, natural gas and brine contents, especially in production and transfer path of the content to first steps of separation and refining, halite scale deposition is one big and growing problem. To overcome this problem, a significant way would be usage of the proper chemicals to inhibit this scale. Chemical term of caking is defined and developed to better understand the formation of NaCl lump; anticaking agents prevent salt from agglomeration. The physical phenomena of prevention from precipitation would be either a result of inhibiting nucleation or crystal growth [1].

To check the effect of additives on scale inhibition, two dynamic and static approaches are generally employed. Here, the static experiment to see the inhibiting effect of some additives including a series of natural and synthetic compounds on halite is done and the present report is to show their efficiency.

2-Experimental

The used additives were THF, tannic acid, 1,4-dioxane, ethylene glycol, $K_4[Fe(CN)_6]$, Glucose, polyvinyl pyrrolidone (PVP), corn starch, ascorbic acid, trimesic acid, and citric acid. Also, in each series the control solutions existed. Each additive containing solution or control one was prepared in two (bottle) solutions. Each sample bottle (**Figure 1**) contained sodium chloride with an amount 19.100 ± 0.010 g, and 28 ± 1 mg of additives were added. So, the amount of potent inhibitors was about 405 ppm (the exact amounts are presented in **Table 1**). The salt was dissolved in 50 mL distilled water. After stirring, take it in the oven for 300 min in 95˚C. However, some small crystals were observed not solving at the bottom of bottles. Room temperature variation was between 15-18˚C. Bottles cooled to RT (in the oven) and kept for 40 h to release the crystals. The precipitated crystals were cleaned with tissue and dried in the oven for 30 min at 80˚C, then their weight was measured and some optical microscopic pictures captured from.

---

[1] Kimia Andish Laboratory, KAGI Company, Tehran, Iran.

3-Results and Discussion

To measure the effect of examined potent reagents, it would be define the efficiency factor as:

Efficiency % = 100 × [(SW - SSW) - PC] / (SW - SSW) **(1)**

Where SW is salt weight poured in bottles, SSW is the salt weight needed to saturate the solution at room temperature (20˚C) that is 35.89 g in 100 mL distilled water, and PC is weight of precipitated crystals. However, the results deviate meaningfully from the theory because in the limited resting time of bottles after heating, all of the super saturate salt does not precipitate, and even only salt containing solutions show efficiency.

So, efficiency against control solutions can be applicable as below:

Efficiency against Control % = 100 × [(PCC - PC) / PCC] **(2)**

PCC is the weight of precipitated crystals of control solutions. In this definition (**2**), all precipitations just compare with the control samples that have been in the same round, which will be independent from environmental conditions like temperature and pressure. Also, to demonstrate the efficiencies, the observed value for each sample against the both control solutions in the round, were calculated and the maximum value is provided in **Table 1**.

Among the examined compounds, THF, tannic acid (twice checked), 1,4-dioxane (twice checked), ethylene glycol (twice checked), Glucose, PVP, starch, ascorbic acid (twice checked), trimesic acid, zinc stearate, and citric acid had insignificant effect with low Efficiency against Control (< 20 %). However, $K_4[Fe(CN)_6]$ that is well known as an anticaking and creeping agent [1,2] showed significant effect with Efficiency of ~ 75 %. So in this series of compounds, $K_4[Fe(CN)_6]$ is introduced as the most potent halite scale inhibitor.

To understand the effect of potent reagents on the shape of crystals, picture of dry crystals were captured by an optical microscope equipped with a camera. In **Figure 2**, pictures of randomly selected crystals by camera are shown for four examined sets of compounds. It is noticeable that almost all NaCl crystals in **Figure 2** (a) - (l) have near to perpendicular and sharp corners in shape, showing the unchanged feature of native NaCl affected by these additives in crystallization. The salt in sample (a) had factory additives. Also in sample (g), starch made the crystals stick to each other. However, mostly in $K_4[Fe(CN)_6]$ crystals (l) have some amorphous agglomerations beside crystals with near to round corners. It may be a mark of its role in a major destructive effect on crystal growth of NaCl in saturated solution. Consequently, the crystal pictures solely do not show considerable conclusions.

3-1- Tables and figures

Figure 1 Sample bottles (100 mL) to check the static tests.

Table 1 All chemicals prepared in two samples. Each color shows a set of tests (done in one round heating). Sets three to five (No. 6-20) were done using pharmacy grade salt (for injection), the others using salt with factory additives. In the concentration column, µL is for liquids and mg for solids.

No.	Examined Chemicals	NaCl (g)	Concentration (ppm) / (µL or mg)	Precipitated (1) in samples (g) (PC)	Precipitated (2) in samples (g), (PC)	Observed efficiencies %
1	THF	19.112	1200 / 100	0.976	0.942	---
2	Tannic acid	19.111	507 / 35	0.827	0.732	12.6, 9.9, 1.3, -1.8
3	1,4- Dioxane	19.109	596 / 40	0.855	0.895	-2.0, -5.2, -6.8, -10.2
4	Ethylene glycol	19.111	642 / 40	0.978	0.874	-4.3, -7.6, -16.7, -20.4
5	Control	19.105	---	PCC: 0.812	PCC: 0.838	0
6	Glucose	19.204	405 / 28	0.966	0.997	16.9, 14.3, 14.1, 11.4
7	PVP	19.207	405 / 28	0.963	1.034	17.2, 14.4, 11.1, 8.1
8	$K_4[Fe(CN)_6]$	19.208	405 / 28	0.370	0.286	75.4, 74.6, 68.2, 67.1
9	Tannic acid	19.196	405 / 28	1.138	1.022	12.1, 9.2, 2.1, -1.2
10	Control	19.210	---	PCC: 1.163	PCC: 1.125	0
11	Starch	19.105	405 / 28	1.239	1.194	4.4, 2.1, 0.8, -1.6
12	Trimesic acid	19.101	405 / 28	1.213	1.249	2.9, 0.6, 0, -2.4
13	Ascorbic acid	19.097	420 / 29	1.249	1.228	1.7, 0, -0.7, -2.4
14	Citric acid	19.099	405 / 28	1.195	1.242	4.3, 2.0, 0.6, -1.8
15	Control	19.104	---	PCC: 1.249	PCC: 1.220	0
16	Zinc stearate	19.095	360 / 25	1.161	1.182	4.0, 2.3, 2.2, 0.4
17	Ethylene glycol	19.099	520 / 32	1.189	1.170	3.3, 1.7, 1.4, -0.2
18	1,4- Dioxane	19.094	478 / 32	1.175	1.150	5.0, 3.1, 2.9, 1.0
19	Ascorbic acid	19.100	420 / 29	1.201	1.252	0.7, -1.2, -3.5, -5.5
20	Control	19.100	---	PCC: 1.187	PCC: 1.210	0

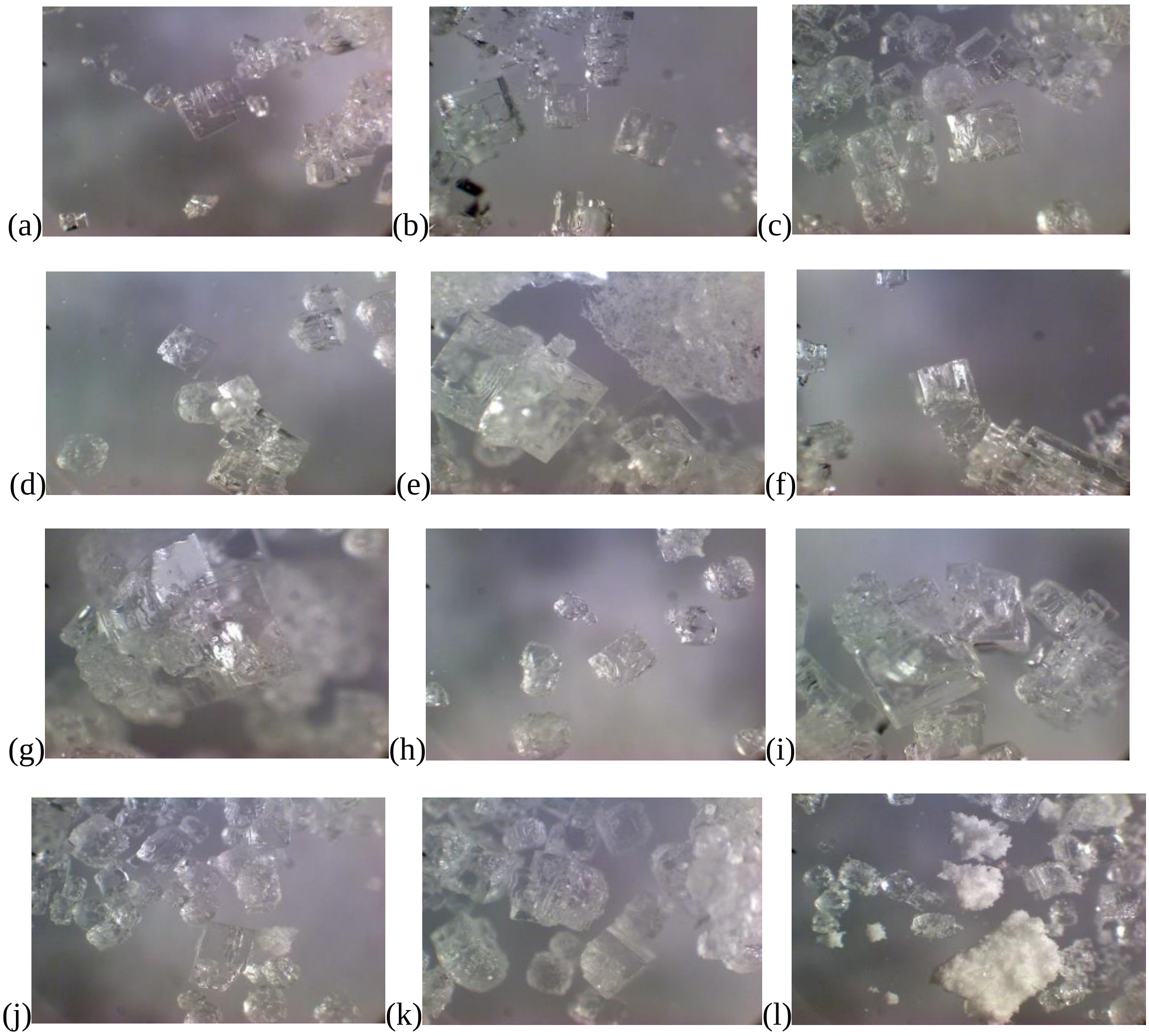


Figure 2 Crystal pictures of NaCl tested in the presence of (a) Tannic acid, (b) PVP, (c) Ascorbic acid, (d) 1,4-Dioxane, (e) Ethylene glycol, (f) Glucose, (g) Starch, (h) Trimesic acid, (i) Citric acid, (j) Control sample, (k) zinc stearate, and (l) $K_4[Fe(CN)_6]$.

4-Conclusions

As results support, existence of even low concentration of additives to brine solutions could change the process of crystallization. This effect may be positive or negative; to inhibit the crystallization or to push the crystal formation, respectively. The tested sets of chemicals mostly show zero or negative effect; however, ferrocyanide salt previously known as anticaking and creeping additive in halite crystallization shows significant positive effect.

Acknowledgements
This research performed with no external funding in the laboratory of Kimia Andish Company (KAGI Co.).

References

[1] Bode, A.A.C., Vonk, V., van den Bruele, F.J., Kok, D.J., Kerkenaar, A.M., Mantilla, M.F., Jiang, S., Meijer, J.A.M., van Enckevort, W.J.P., and Vlieg, E., "Anticaking Activity of Ferrocyanide on Sodium Chloride Explained by Charge Mismatch", Crystal Growth and Design, 2012, 12, 1919−1924.

[2] Townsend, E.R., van Enckevort, W.J.P., Meijer, J.A.M, and Vlieg, E., "Additive Enhanced Creeping of Sodium Chloride Crystals", Crystal Growth and Design, 2017, 17, 3107−3115.

دانشگاه جیرفت

بررسی اهمیت گیاهات دارویی در در مان سرطان

ریحانه سزاری همانکوه[1,*]
دانشگاه فرهنگیان ، فوق لیسانس شیمی
(nekoofar21@gmail.com)

چکیده

گیاهان دارویی به دلیل کاربرد درمانی که دارند از گذشته تا کنون مورد توجه همگان بوده‌اند. اسانس‌های تهیه شده از این گیاهان دارویی دارای خواص منحصر به فرد و ارزشمندی هستند؛ بنابراین هدف از فصل دوم تحقیق مروری بر مبانی نظری سنتز سبز نانو ذرات و بیان نظریات پژوهش‌های داخلی و خارجی با تاکید بر گیاهان زوفا و مرزنجوش می باشد. که می توانند در در مان سرطان موثر باشند. سرطان پستان، شایع‌ترین سرطان و نیز علت اصلی مرگ در میان زنان سراسر دنیا می‌باشد (سیگل و همکاران، ۲۰۱۴). بر اساس گزارش‌های آماری در سال‌های اخیر، در حدود ۲۴/۴۱ درصد سرطان‌ها در بانوان ایرانی، از نوع سرطان پستان بوده است (تقوی و همکاران، ۲۰۱۲). همچنین سرطان ریه، اولین عامل منجر به مرگ در میان سرطان‌هاست (سیگل و همکاران، ۲۰۱۵). سرطان ریه از سرطان‌های شایع در جهان می‌باشد و رتبه سوم شایع‌ترین سرطان در مردان و چهارمین آن در زنان را به خود اختصاص داده است (دِلیر و همکاران، ۲۰۱۴).

واژگان کلیدی : سرطان، گیاهان زوفا، مرزنجوش، عصاره

۱ مقدمه

امروزه با فناوری نانو نوانسته اند نقره فلزی را به شکل ذراتی با سایز کمتر از ۱۰۰ نانو متر به وجود آورند که حاوی حدود ۱۰۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ از اتم های نقره است که آنها را نانو ذرات نقره می نامند. نقره فلزی با روش های گوناگون فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مانند احیاء شیمیایی، سونوشیمی تهیه می شوند. مزیت نانو ذرات تولید شده توسط فرایندهای زیستی این است که نانو ساختارهایی تولید می شود که منطبق بر اصول شیمی سبز می باشد. شیمی سبز به محیط زیست،مصرف انرژی، سلامت تولید کننده و مصرف کننده برمی گردد. در طی مراحل ساخت زیستی نانوذرات،اگر آنها را به صورت خارج سلولی با استفاده از گیاهان یا عصاره آنها تولید شود بیشتر سودمند است و می توان ساخت آنها را در یک روش کنترل شده بر اساس اندزه، میزان پراکنش و شکل، برای مقاصد مختلف تنظیم کرد. در این تحقیق به کمک عصاره آبی برگ گیاه مرزنجوش و زوفا و محصول نیترات نقره ۱ میلی مولار نانو ذرات نقره سنتز شده است که با ارزیابی و مشخصه یابی نانو ذرات نقره سنتز شده پرداخته می شود، به این منظور از روش های طیف سنجی فرابنفش-مرئی (Uv-Vis)، پراش پرتو ایکس XRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM استفاده گردید.

۱-مرزنجوش

مرزنجوش از گیاهان خوراکی رایجی است که در نقاط مختلف دنیا به عنوان ادویه استفاده می‌شود، مرزنجوش جنسی از خانواده نعناع و دارای گونه‌های متعدد است. علاوه بر استفاده به عنوان ادویه در طبخ غذا، از قرن‌ها پیش در طب سنتی، این گیاه در درمان مواردی همچون بیماری‌های گوارشی، سرماخوردگی، آلرژی‌های تنفسی، دیابت، التیام زخم‌ها و نیز به عنوان آرام بخش تسکین عصبی کاربرد داشته است. تاکنون بررسی‌های بسیاری در مورد خواص بیولوژیک، فارماکولوژیک و آنالیز ترکیبات مرزنجوش انجام شده است. بر طبق گزارش‌های علمی معتبر، این گیاه دارای خواص آنتی اکسیدانی و ضد میکروبی قوی بر ضد عوامل پاتوژن انسانی و نیز عوامل فساد مواد غذایی است. بر اساس نتایج آنالیزهای شیمیایی متعدد عصاره و اسانس‌های گیاه، ترکیبات فنلی مخصوصا اسیدهای فنلی و فلاونوییدها به عنوان عوامل موثر احتمالی مطرح شده اند. علاوه بر خواص ضد میکروبی و آنتی اکسیدانی گیاهان جنس مرزنجوش، مواردی که هم اکنون به طور جدی و دقیق مورد مطالعه هستند اثرات ضد دیابتی، ضد فشارخون بالا، ضد التهابی، سمیت سلولی و ضد جهش زایی را می‌توان بر شمرد (ممبینی و همکاران، ۱۳۸۷). تحقیقات مختلف

[1] ۱- فوق لیسانس شیمی

اثرات ضد سرطانی گیاه مرزنجوش را به اثبات رسانده است و نشان داده است که تاثیرات قابل توجهی در کاهش و پیشگیری از افزایش اندازه تومور دارد (میشارانا و همکاران، ۲۰۱۳)، همچنین در بازدارندگی رشد سلول‌های سرطانی پستان (MCF-۷) (بیگینی و همکاران، ۲۰۱۴؛ موسی و همکاران، ۲۰۱۳)، کلون (HT-۲۹) (بیگینی و همکاران، ۲۰۱۴)، پروستات (LNCaP) (موسی و همکاران، ۲۰۱۳) و ... موثر بوده است. اندام‌های هوایی گیاه مرزنجوش در شکل (۱) نشان داده شده است.

شکل (۱) - اندام‌های هوایی مرزنجوش

۲-زوفا

زوفا یکی از مهم ترین گیاهان دارویی بومی ایران است که کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این مطالعه با هدف شناخت شکل ظاهری، پراکنش رویشگاهی، نیاز های اکولوژیکی، کشت، پتانسیل‌های دارویی و درمانی و فیتوشیمیایی گیاه زوفا صورت گرفته است. این گونه دارای عمر ۵ تا ۷ سال می باشد و در اراضی آهکی مناطق خشک تا ارتفاع ۲۳۰۰ متری گسترش دارد. ماده اصلی این گونه، ماده گلیکوزیدی مشابه هسپریدین، کولین، لاکتون، فیتوسترول، پینن، تانن، رزین و ترپن می‌باشد که در صنایع دارویی و غذایی کاربرد دارد. این گیاه کاربردهای درمانی مختلفی از جمله اثر نیرودهنده، آرام کننده سرفه، خلط آور، مقوی معده و ضد کرم می باشد که در بیماری‌های سینه، جهت رفع عوارض برونش‌ها، خصوصا آسم مرطوب افراد مسن، عفونت ریه و سرماخوردگی، مورد مصرف درمانی می باشد. ضمنا در رفع کم خونی دختران جوان، ترشحات مهبلی، تاخیر وقوع قاعدگی ناشی از ضعف عمومی رماتیسم کهنه، عرق شبانه مسلولین، احساس چنگ زدگی در سینه، زردی، اسهال، بر برخی بیماری‌هایی مانند وجود سنگ در کلیه و ضعف عمل آن موثر تشخیص داده شده است و اثر ضد قارچی و آنتی اکسیدان و ضد سرطان این گیاه ثبت شده است (فولادی زاده و همکاران، ۱۳۹۵). فلاحیان و همکاران (۲۰۱۹) اثر ضد سرطانی عصاره زوفا را بروی سلول‌های سرطانی پستان (MCF-۷) بررسی کردند و بیان کردند، عصاره متانولی گل زوفا بر روی سلول‌های پستان (MCF-۷) اثر سیتوتوکسیکی (سمیت سلولی) قابل توجهی دارد. اندام‌های هوایی گیاه زوفا در شکل زیر نشان داده شده است.

شکل (۲) - اندام‌های هوایی زوفا

۳-گیاهان مورد بررسی

مرزنجوش گیاهی خشبی، پایا، معطر و به ارتفاع ۵۰ الی ۱۰۰ سانتی‌متر می باشد (مظفریان ، ۲۰۱۲؛ امیدبیگی ، ۲۰۰۷) و مرزنجوش اوریگانوم یکی از ۲۰۰ جنس موجود در تیره‌ی نعناعیان می‌باشد. این گیاه از تنوع مورفولوژیکی بالایی در دنیا برخوردار است؛ به طوری که تا کنون حدود ۵۶ گونه از آن گزارش شده است. کلمه‌ی اورگانو از دو کلمه یونانی اورس به معنای کوهستان‌ها و گانوس به معنای خوشی برگرفته شده است و به علت زیبایی و وفور آن در دامنه کوهستان‌های معتدل مدیترانه‌ای به صورت رایج از آن با نام "زینت کوهستان" یاد می‌شود. اورگانوم در ایران دارای سه گونه اورگانو لاویگاتوم ، اورگانوم استروبیلاسیوم و اورگانوم ولگار می‌باشد که دو گونه اخیر به دلیل داشتن خواص دارویی فراوان همواره مورد توجه قرار گرفته‌اند (جمزاد ، ۲۰۱۲). گونه‌ی اوریگانوم ولگار که از ارزش دارویی بالایی برخوردار است، دارای دوازده هیبرید طبیعی و پنج زیر گونه در جهان می‌باشد که بر اساس تعداد غده‌های ترشحی موجود در برگ، براکته و کاسه گل، اندازه و رنگ براکته‌ها و گل‌ها از یکدیگر متمایز می‌شوند (مرشدلو ، ۲۰۱۶). مرزنجوش دارای ریشه های سطحی و با انشعابات فراوانی می باشد که هر ساله انشعابات جدیدی از ریشه های قدیمی به آن افزوده می‌شود (امیدبیگی، ۲۰۰۷). ساقه ها راست، خیزان، غالباً منشعب و پوشیده از کرک های

ترشحی مخصوصی هستند. شاخه های اولیه آن تا ۱۲ جفت و به طول حدود ۲۵ سانتی‌متر بر روی ساقه هایی به رنگ سبز مایل به قرمز قرار دارند که از قسمت های بالایی آن انشعاب یافته اند (مظفریان، ۲۰۱۲؛ امیدبیگی، ۲۰۰۷؛ امین ، ۲۰۰۶؛ گرونوالد ، ۲۰۰۰؛ زرگری ، ۱۹۹۷).

شکل (۳)- عصاره ی آبی گیاه مرزنجوش

گیاهان تیره نعناع با داشتن دامنه پراکندگی وسیع در سطح اقلیم‌های متنوع ذخایر ژنتیکی بسیار مهمی محسوب می‌شوند. دراین خانواده جنس زوفا با پنج گونه علفی و معطر چند ساله یکی از جنس‌های با ارزش دارویی و صنعتی در دنیا است. زوفا نام عربی است که توسط بقراط ارائه شده و از کلمه عبری ازوب به معنی علف مقدس مشتق شده است این نام توسط دیوس کورید هم به کار برده شده است. زوفا به حالت خودرو در نواحی جنوبی اروپا، آسیای صغیر، ایران، ترکیه و بالکان می‌روید و بومی جنوب اروپا و غرب آسیا است (مجنون حسینی و دوازده امامی، ۱۳۸۶؛ زرگری، ۱۳۷۶). نام علمی زوفا هیسپوس وفیکینالیس و نام انگلیسی آن هیسوپ/کمون هیسوپ است. این گیاه چوبی، چند ساله، دارای ریشه مستقیم با انشعاب‌های فراوان می‌باشد، ساقه در این گیاه چهار گوش و مستقیم و ارتفاع آن بین ۵۰ الی ۷۰ سانتیمتر است. این گیاه دارای برگ‌های صاف، باریک، کشیده و رنگ آن سبز روشن است. برگ‌های زوفا به طول ۲ الی ۴۴ سانتی‌متر و به عرض ۰/۵ الی ۱ سانتی‌متر می باشد. گل‌های زوفا در ۴ رنگ سفید، صورتی، آبی و مخلوط که در قسمت فوقانی ساقه‌هایی به طول ۴۰ الی ۴۵ سانت متر می‌باشد. لازم به ذکر است رنگ گل در ترکیبات تشکیل دهنده اسانس هیچ گونه تاثیری ندارد. یکی از مهم‌ترین گیاهان دارویی و ادویه‌ای به شمار می‌رود. روغن زوفا دارای اثرات ضد باکتریایی و ضد قارچی است (قاسمی پیربلوتی و همکاران، ۲۰۱۳).قسمت‌های قابل استفاده آن سرشاخه های گلدار، برگ و بذر می‌باشد. میزان اسانس در پیکره رویشی زوفا بین ۰/۳ تا ۱ درصد و در برخی منابع ۰/۱ تا ۱/۸ درصد گزارش شده است (دژوماخ ، ۱۹۸۶). مهم‌ترین ترکیبات تشکیل دهنده اسانس، پینوکامفن (۵۰ درصد)، آلفا و بتا-پینن، کامفن و الکل‌های سزکویی ترپنی می‌باشد. پیکره رویشی همچنین حاوی فلاونوئید، تانن ۵ تا ۸ درصد، مواد تلخ ۳ تا ۶ درصد و موادی دیگری مانند دیوزمین، هیسوپین و ترکیبات موسیلاژی است (اله وردی و همکاران، ۱۳۸۲؛ رضایی نژاد، ۱۳۷۵؛ امیدبیگی، ۱۳۷۶؛ برنات ، ۱۹۹۳).

شکل (۳) – عصاره ی آبی گیاه زوفا

۴-جمع آوری و تهیه عصاره گیاهان

در ابتدا گیاهان مرزنجوش از شهرستان خرم آباد و گل زوفا ازشهرستان اندیمشک تهیه و اندام‌های هوایی آن‌ها با آب مقطر به خوبی شستشو داده شدند. سپس در دمای اتاق و تاریکی قرار گرفته تا خشک شوند، پس از آن هر کدام از گیاهان به صورت جداگانه با هاون به خوبی پودر شدند. ۲ گرم پودر تهیه شده از گیاه موردنظر را با ۴۰ سی‌سی آب دوبار تقطیر (دیونیزه) مخلوط شد و به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد روی هیتر در حمام آب گرم قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق کنار گذاشته شد. بعد از سرد شدن با استفاده از کاغذ واتمن شماره ۲۴ فیلتر شده و توسط فیلتر سرنگی صاف گردید.عصاره آبی حاصل برای آزمایشات بعدی در دمای ۴ درجه سانتی گراد، در یخچال نگهداری شد.

۴-۱- سنتز نانو ذرات نقره توسط عصاره گیاهی

۵ سی سی از عصاره تازه تهیه شده گیاه زوفا و مرزنجوش را هر کدام به صورت جداگانه با ۹۵ سی سی محلول نیترات نقره ۱ میلی مولار مخلوط کرده و محلول را در دمای اتاق همراه با هم زدن به مدت ۲۴ ساعت قرار داده که اولین نشانه تولید نانو ذرات نقره تغییر رنگ محلول است. رنگ قهوه ای تیره حاصل پس از ۲۴ ساعت نشان از تولید نانو ذرات نقره در محلول است. جهت بررسی میزان جذب محلول از دستگاه

اسپکتروفتومترمرئی –فرابنفش((Uv-Vis مدل LAMBDA ۲۵ شرکت PerkinElmer در محدوده ۷۰۰-۳۰۰ نانومتر استفاده شد. محلول حاوی نانوذرات ساخته شده به مدت ۳۰-۲۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید، سپس محلول رویی دور ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید تا رسوب خشک شود و پس از آن رسوب توسط تیغ از روی پلیت‌های شیشه‌ای تراشیده و در میکروتیوپ جمع آوری گردید. در شکل (۴) تصاویر مربوط به سنتز نانو ذرات نقره با عصاره گیاه زوفا و مرزنجوش مشاهده می‌شود.

شکل (۴)- سنتز نانو ذرات نقره با عصاره گیاه زوفا و مرزنجوش

۴-۲- تعیین خصوصیات نانوذرات نقره سنتزی توسط گیاهان زوفا و مرزنجوش با روش‌های دستگاهی میکروسکوپ الکترونی **SEM** روبشی ، پراش پرتو ایکس**XRD** و آنالیز عنصری **EDX**:

نانوذرات نقره سنتز شده از عصاره گیاه زوفا و مرزنجوش هر کدام به صورت جداگانه برای تعیین اندازه و توزیع پراکندگی نانوذرات نقره سنتز شده از روش‌های دستگاهی همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز عنصری EDX استفاده شد. به منظور بررسی اندازه نانوذرات نقره سنتز شده و مورفولوژی نانوذرات نقره سنتز شده از آنالیزSEM استفاده گردید. در این روش رسوب به دست آمده از نانونقره بر روی توری مسی پوشیده از کربن ثابت شد و پس از خشک کردن با لامپ مادون قرمز با دقت A ۲/۳۲ عکس‌برداری گردید. در این پژوهش از طیف پراش پرتو ایکس XRD به منظور استخراج صحت سنتز نانوذرات نقره، پی بردن به نوع شبکه کریستالی و اندازه نانو ذرات نقره‌ی سنتز شده است. نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از دستگاه XRD، ولتاژ ۴۰Kv و جریان mA ۴۰ و جنس آند مسی انجام شده است. همچنین در آنالیز EDX به منظور شناسایی عناصر تشکیل دهنده ی نمونه صورت گرفته که در این پژوهش به منظور انجام آزمایشات SEM و XRDو Edax از دستگاه های واقع در آزمایشگاه دانشگاه لرستان استفاده شد.

۴-۳-بررسی اثرات ضدسرطانی نانوذرات نقره سنتزی گیاهان مرزنجوش و زوفا به روش **MTT**

در سال های اخیر، به علت افزایش شیوع مرگ ومیر ناشی از سرطان و نقص روش های شیمی درمانی و رادیوتراپی در فرم-های پیشرفته سرطان، نیاز به یافتن شیوه های جدید برای کنترل سرطان احساس می شود که یکی از این روش ها استفاده از نانوذرات به خصوص نانوذرات نقره است نانوذرات نقره با اختلال در انتقال پیام سلولی، باعث ایجاد اختلال در شبکه ارتباطی سلولی می شوند و همچنین باعث آسیب رسانی به DNA سلولی می شوند(مولایی و همکاران ،۱۳۹۷).

۴-۵- آماده سازی محلول **MTT**

آزمایش MTT(۳،۴،۵ دی متیل تیازول- ۵و۲ دی متیل ترازولیوم برمید)، یکی از روش‌های رنگ سنجی متداول برای بررسی میزان سمیت مواد بر حیات سلول است. این مسئله با سنجش قدرت احیاء رنگ تترازولیوم به وسیله آنزیم‌های سلولی و تبدیل آن به بلورهای فورمازان با رنگ بنفش مورد بررسی قرار گرفت، در نتیجه فرایند احیاء بر بلورهای بنفش رنگ فورمازان تشکیل می‌شود که در شکل (۵) فرآیند تشکیل کریستال‌های فورمازان نمایش داده شده است. سپس این بلورها در حلال مناسب مانند DMSO (دی متیل سولفید) حل شده و به وسیله روش‌های اسپکترفتومتری بررسی می‌شود. مقدار فورمازان احیاء شده نشان دهنده درصد سلول‌های زنده است.از آنجا که پودر MTT به نور حساس می باشد، تمامی مراحل در تاریکی انجام می گیرد. ۵ میلی گرم از پودر MTT با ترازو وزن، سپس ۱ میلی لیتر بافر فسفات ۰/۰۱ به آن اضافه و این محلول در دمای ۲۰- درجه سانتی گراد در فریزر نگهداری شده و در هر بار آزمایش ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر از استوک MTT استفاده می گردد.

۵-۵-ازیابی‌های ضد باکتریایی نانوذره نقره سنتز شده

با توجه به گسترش نگران کننده مقاومت های آنتی بیوتیکی نسبت به عوامل ضدمیکروبی کالسیک، استفاده از روش نوین درمانی برای مبارزه با عوامل بیماری زای مقاوم ضروری به نظر می رسد. بنابراین در این قسمت به بررسی اثرات ضد میکروبی نانو ذرات سنتز شده دو نوع باکتری پرداخته شده است.

نتیجه گیری

می توان نتیجه گرفت گیاه مرزنجوش و گیاه زوفا به علت محتوای بالای دارویی می توانند به عنوان گزینه های مناسب در تولید نانو ذرات به روش سبز مطرح باشند. که این روش در میان روش های تولید نانو ذرات، روشی پاک، ارزان، کم خطرو سازگار با محیط زیست محسوب می شود و بررسی های ضد میکربی بیشتری می تواند در مورد این دوگیاه انجام گیرد. همچنین در این کار تحقیقاتی آنالیز اسانس های گیاهان تازه مرزنجوش و زوفا انجام شد که آنالیز اسانس گیاه مرزنجوش مشخص نمود که در اسانس این ترکیب۴-تربینئول(۳۲/۸۷) درصد بالاتری دارند. طی این تحقیق آنالیز اسانس تازه تهیه شده زوفا نشان دهنده این است که در این گیاه بیشترین درصد ترکیبات موجود در اسانس ترکیباتی از جمله n-هگزیل بنزوات(۱۶/۹۹) – اسپاتولولول(۳/۳۱)-کارواکرول (۲/۱۶) می باشند.در کار دیگری که در این زمینه صورت گرفت بررسی اثرات ضد سرطانی نانو ذرات نقره سنتزی توسط عصاره آبی گیاهان دارویی ورزنجوش و زوفا و اثر آن بر روی سه رده سلولی سرطانی Hela (دهانه رحم)، ۷MCF (سرطان سینه) و (۵۴۹A) ریه می باشد. تا کنون از عصاره های مختلف گیاهان برای سنتز نانو ذرات نقره استفاده شد و اثرات ضدسرطانی و خاصیت سمیت سلولی آنها مورد بررسی قرار گرفته است

منابع

فولادی زاده م، حشمتی غ، یگانه ح. ۱۳۹۵. مروری بر خصوصیات اکولوژیکی و فارماکولوژی گیاه زوفا (Hyssopus officinalis L.)، دهمین کنگره پیشگامان پیشرفت، تهران، مرکز الگوی اسلامی ایرانی پیشرفت ، https://www.civilica.com/Paper-KPIP10-KPIP10_168.html

مولایی س، میرزایی ا، علی عسگری ا . ۱۳۹۷. بررسی اثرات ضد میکروبی و ضد سرطانی نانوذره نقره ساخته شده با استفاده از عصاره گیاهArtemisia scoparia بر علیه رده سلولی سرطان ریه .(A549)دو ماه نامه علمی- پژوهشی فیض، دوره بیست ودوم، شماره ۴، صص : 496-487.

Begnini, K. R., Nedel, F., Lund, R. G., Carvalho, P. H. D. A., Rodrigues, M. R. A., Beira, F. T. A., & Del-Pino, F. A. B. 2014. Composition and antiproliferative effect of essential oil of Origanum vulgare against tumor cell lines. Journal of medicinal food, 17(10), 1129-1133.

biotechnological applications. Macromolecular Research, 17(9), pp.688-696..

Fallahian, F., Mahdavi, N., & Haeri, M. 2019. The Cytotoxic Effect of Hyssop Extract on Breast Cancer Cell Line. Qom University of Medical Sciences Journal, 13(7), 22-28.

Ghasemi Pirbalouti, A. Gorgij, A. Rahimmalek M. Hamedi, B. (2013). Phytochemical response of hyssop (Hyssopus officinalis L.) to foliar application of jasmonic acid. Journal of Herbal Drugs (An International Journal on Medicinal Herbs), 4(1), 7-14

Jamzad Z. 2012.Flora Iranica, Lamiaceae Family. Research Instituute of Forests and Rangelands Publication of Iran.. P: 1068

Misharina, T. A., Burlakova, E. B., Fatkullina, L. D., Alinkina, E. S., Vorob'eva, A. K., Medvedeva, I. B., ... & Kozachenko, A. I. 2013. Effect of oregano essential oil on the engraftment and development of Lewis carcinoma in F1 DBA C57 black hybrid mice. Applied biochemistry and microbiology, 49(4), 432-436.

Morshedloo MR, Craker LE, Salami A, Nazeri V, Sang H and Maggi F. 2017.Effect of prolonged water stress on essential oil content, compositions and gene expression patterns of mono- and sesquiterpene synthesis in two oregano (Origanum vulgare L.) subspecies. Plant Phys. Bio. Che.; 111: 119-128

Mozafarian, V. Ibntification of Medicinal and Aromatic Plants of Iran (Farhang Moaser press). Iran, Tehran. 2012.

Nelson, N. J. 2006. Migrant studies aid the search for factors linked to breast cancer risk. Journal of the National Cancer Institute, 98(7), 436-438.

Omidbaigi R. 2007.Production and processing of medicinal plants. Vol. 2. Qods Razavi Publication. PP: 198-211

ارزیابی آثار ضد سرطانی استفاده از عصاره آبی گیاهان دارویی و زوفا به روش Mtt

ریحانه سزاری همانکوه[1*]، حدیث قائمی صدر[2*]
دانشگاه فرهنگیان ، فوق لیسانس شیمی
(nekoofar21@gmail.com)

چکیده

سرطان، دومین علت مرگ در کشورهای در حال توسعه و اولین علت مرگ درکشورهای توسعه یافته به شمار می‌رود. گستردگی و تنوع شیوع سرطان در طول دوره‌های گذشته منجر به پیشرفت روش‌های متنوع درمانی شده است که بسته به میزان پیشرفت، نوع، وسعت بیماری و وضعیت بیمار، ترکیبی از روش‌های مختلف جهت مبارزه و درمان سرطان مورد استفاده قرار می‌گیرد (نظیر و همکاران، ۲۰۱۴). با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در فناوری‌های پزشکی برای تشخیص و درمان سرطان، این بیماری هنوز به عنوان عامل تهدید کننده مرگ و میر مطرح است (آذر و همکاران، ۲۰۱۷)

واژگان کلیدی :غصاره، کیاهات دارویی زوفا، سرطان

۱ مقدمه

در این پژوهش با استفاده از عصاره آبی دو گیاه دارویی مرزنجوش و زوفا منطقه زاگرس‌میانی اقدام به سنتز نانو ذرات نقره با استفاده از محصول نیترات نقره شد. اثر سمیت این ترکیبات بر روی رده های سلول سرطان پستان (۷MCF)، ریه (۵۴۹A) و دهانه رحم (Hela) به روش رنگ سنجی MTT مطالعه شد که نتایج خوبی به دست آمد. از روش‌های SEM،UV-Vis و XRD جهت تایید نانو ذره نقره استفاده گردید. در طیف سنجی فرا بنفش- مرئی در طول موج ۴۵۰ نانومتر برای مرزنجوش و طول موج ۴۳۰-۴۱۰ نانومتر برای زوفا به دست آمد مطالعه ریخت شناسی و اندازه نانوذرات از طریق میکروگراف میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانوذرات اغلب شکل کروی داشته و اندازه‌های آن در گیاه مرزنجوش کروی شکل و در محدوده ۱۵ تا ۲۶ و برای عصاره آبی گیاه زوفا کروی شکل و در محدوده ۱۷تا ۳۰ نانومتر دارد . نتایج MTT نشان داد که نانوذرات نقره اثر وابسته به دوز و زمان داشته و میزان بقاء سلول‌ها را به طور معنی داری کاهش می‌دهد. مقادیر ۵۰IC برای گیاه مرزنجوش در سه رده سلول سرطان پستان(۷MCF)، ریه(۵۴۹A) و دهانه رحم (Hela) به ترتیب ۵۳/۸۹، ۵۵/۴۹ و ۳۷/۷۱ به دست آمد و در رابطه با گیاه زوفا مقادیر غلظتی ۵۰IC که می تواند جلوی رشد ۵۰ درصد سلول های سرطانی را توسط نانو ذره نقره سنتزی بگیرد برای سه رده سلول سرطان پستان، ریه و دهانه رحم به ترتیب ۷۸/۸۵، ۸۶/۲۴ و ۷۶/۸۴ گزارش شد. نتایج حاصل از بررسی اجزای اسانس به کمک GC/MS در گیاه زوفا نشان می‌دهد که در اسانس این گیاه n-هگزیل بنزوات (۱۶/۹۹) دارای بالاترین درصد و در گیاه مرزنجوش ۴-تربینئول (۳۲/۸۷) – بتا-ترپینین(۱۴/۰۷۳۱)-سیس سابینیین (۱۰/۴۶) – سابینین(۶) دارای بیشترین ترکیب درصد می‌باشند.

۱-عصاره

عصاره‌های گیاهی ترکیبات فراری هستند که بعد از تبخیر و به دنبال عرق گیری استخراج می‌گردند. بعد از جداسازی ترکیبات آروماتیک گیاه، به مخلوط ترکیبات خوشبو و فرار باقی مانده، عصاره گیاهی گفته می‌شودکه شامل روغن‌های فرار می‌باشد (لی و همکاران،۲۰۰۴). همچنین می‌توان این گونه گفت: در صورتی که مواد موجود در سلول‌های گیاهی با حلال‌ها از جمله آب یا حلال‌های آلی از گیاهان استخراج شوند به این محصول عصاره گفته می‌شود (نعمت الهی، ۱۳۹۷). اصطلاحا پس از استخراج مواد، حلال به کار رفته با کمک تقطیر و یا تقطیر در

---

[1] ۱- فوق لیسانس شیمی
[2] ۲- فوق لیسانس شیمی

خلا ء جدا می‌شود. در صورتی که عصاره با آب یا اتانول استخراج شود می‌تواند بدون خارج کردن حلال آن را در داروهای خوراکی مصرف کرد ولی در صورتی که عصاره با حلال‌های دیگر استخراج شود خوراکی نبوده و حتما باید حلال‌های دیگر را خارج کرد.استخراج با حلال غیر فرار با استفاده از هوای گرم: در این روش لایه‌هایی از گل‌ها در بین سینی‌های مخصوصی که از چربی تصفیه شده تهیه شده قرار می‌گیرند. روغن‌های اسانسی بر روی سطح چربی جذب و پس از مدتی گل‌های تازه جایگزین شده تا جایی که چربی از روغن اسانسی اشباع شود و با استفاده از یک الکل مناسب روغن اسانسی از چربی جدا می شود.استخراج با استفاده از حلال های فرار آلی: اصول این روش شبیه روش قبل می‌باشد، با این تفاوت که جریان هوای گرم را از روی گل‌ها عبور داده و بدین ترتیب هوای گرم که با روغن فرار متراکم می‌باشد به صورت اسپری وارد روغن ثابت مذاب می‌نمایند. پس از آن که روغن ثابت مذاب از روی روغن فرار اشباح گردید روغن فرار مطابق روش قبلی استخراج می شود.

استخراج با گاز دی اکسید کربن: در این فرآیند ترکیب‌های معطر فراوانی را از گل‌ها با استفاده از حلال‌هایی نظیر کلرورم، بنزن، دی سولفیدکربن و اتانول استخراج کردند ولی به دلیل از بین رفتن حلال این روش ادامه نیافت. تا اینکه در سال ۱۸۷۹ با استفاده از پترولیوم اثر سبک امکان انجام فرآیند را در سطح صنعتی مهیا شد.

۲-روش‌های عصاره‌گیری

طبیعت و نوع ماده ایی که باید از آن عصاره به دست آیدفاکتور اولیه در انتخاب روش عصاره گیری است. این روش های عصاره گیری عبارتند از :

خیساندن، پرکولاسیون و روش سوکسله (نعمت الهی، ۱۳۹۷).

عصاره گیری عبارت از استخراج مواد موثر و فعال به وسیله یک حلال مناسب است. انتخاب حلال های مورد استفاده در عمل عصاره گیری بر اثر توانایی آن ها در انحلال، تانن ها، ترپن ها و آمینواسیدها را استخراج کرده و با حلال های غیر قطبی فلانوئیدها، اسیدهای چرب را می توان استخراج کرد. البته محدودیتی برای تمام حلال ها وجود دارد و آن زمانی است که حلال از مواد حل شده در خود اشباع شود. تجربه ها نشان می دهد که برای ۴۰۰ گرم گیاه خشک یک کیلو گرم حلال مناسب است. در بعضی از مواد یک حلال به همراه آب یا الکل به کار می رود و مانع از رسوب مواد در حلال کمکی به ویژه برای جلوگیری از رسوب تانن ها و محصولات حاوی آن موثر واقع می‌شود. در ضمن گلیسیرین اثر محافظت و ضد میکربی داردو از حلال محافظت می نماید (نعمت الهی، ۱۳۹۷).

برای استفاده از عصاره جهت بررسی اثرات ضدمیکربی آن ها روش انتشار مورد استفاده قرار می گیرد. روش انتشار به دو صورت انجام می گیرد:

۱- روش افقی (سوکسله)
۲- روش عمودی

روش افقی شامل چندین روش است که در تمامی آن ها ماده مورد آزمایش از مرکز به اطراف منتشر شده و ممکن استباعث ایجاد حاله عدم رشد شود.

انواع روش های افقی عبارتند از :

۱- روش سیلندر پلیت
۲- روش چاهک پلیت
۳- روش قطره پلیت
۴- روش اکسید کاغذی
۵- روش تهیه محلول میکربی جهت تلقیح به آگار

خواص آنتی اکسیدانی گیاهان دارویی

عصاره گیاهی دارای اثرات بیولوژیکی فراوانی بوده و ترکیبات فعال آنها دارای خواص آنتی اکسیدانی، کاهنده چربی و کلسترول و همچنین اثرات ضدمیکربی قوی می باشند. مشخص شده است که بین ترکیبات مختلف عصاره‌های گیاهی، حالت هم کوشی(سینرژیسم) وجود دارد و این ترکیبات اثر یکدیگر را تقویت می کنند. علت اینکه این فرایند در دمای پایین صورت می گیرد، اثرات تخریبی ناشی از حرارت موجود در روش تقطیر است. چون از آب استفاده نمی شود، اثرات منفی ناشی از حضور آب نیز وجود ندارد، بنابراین یک آروماتیکی طبیعی و خالص و

عاری از اثرات حرارتی و آب و عاری از حلال از این روش به دست می آید. همچنین دی اکسید کربن به آسانی در دسترس بوده و ارزان قیمت است. در این روش دی اکسید کربن به راحتی از محصول نهایی حذف می گردد، بنابراین عیب بزرگ دیگر حلال‌های شیمیایی یعنی باقی ماندگی در محصول را ندارد و از طرفی محصول استخراج شده در این فرایند شباهت بیشتری با عطرگیاه اولیه دارد تا محصولاتی که از روش های دیگر استخراج حاصل شده اند. دی اکسید کربن فوق بحرانی استخراج کننده بهتری نسبت به دی اکسید کربن مایع استو مزایای هر دو فاز را در خود گرد آورده است. دی اکسید کربن نسبت به حلال های دیگر مانند اتانول و هگزن گزینش گری بهتری از خود نشان می دهد.

مزیت بزرگ این روش کنترل حلالیت با فشار است و بنابراین با تنظیم شرایط می توان ترکیبات متفاوتی را جدا سازی نمود و از این روش در گستره وسیعی استفاده کرد. محصولات حاصل از این روش مجموعه ایی از ترکیبات و مواد مختلف کی باشند. تفکیک این مجموعه به وسیله روش افت فشار جزء به جزء پیشنهاد گردیده است(زرگری ۱۹۹۷). از معایب این روش می توان به بازده پایین، هزینه بسیار بالا، از دست رفتن ترکیبات فرار، زمان طولانی تهیه اسانسو ایجاد ترکیبات ضد میکربی بیشتری نسبت به اسانس های بدست آمده از روش تقطیر دارند(بارت،۲۰۰۴).

۳-عصاره گیاهان دارویی

سال هاست که استفاده از عصاره های گیاهی و گیاه درمانی برای انسان شناخته شده است. گیاهان دارویی مکمل‌های مناسبی برای استفاده در جیره طیور می باشند، زیرا خواص مفید متعددی داشته و فاقد اثرات سمی می باشند. اثرات اصلی گیاهان دارویی، ناشی از عصاره های موجود در آن هاست که عمده ترین آنها، ترپن ها فنیل پروپن ها می باشند. عصاره‌های گیاهی ترکیبات فراری هستند که بعد از تبخیر، عصاره گیری و به دنبال عرق گیری استخراج می گردند. بعد از جدا سازی ترکیبات آروماتیک گیاه، به مخلوط ترکیبات خوشبو و فرار باقی مانده، عصاره های گیاهی اطلاق می گردد که عمدتاً شامل روغن های فرار است (لی و همکاران،۲۰۰۴). عصاره های گیاهی مخلوط بسیار پیچیده ایی از ترکیبات مختلف می باشندکه کمیت و الگوی شیمیایی ترکیبات آنها نیز بسیار متغیر است و اکثر این ترکیبات، خواص آنتی اکسیدانی قابل توجهی دارند. به طور مثال اسید کارنوزیک ترکیب فعال موجود در عصاره رزماری است که خواص آنتی اکسیدانی آن، سه برابر کارنوزول و هفت برابر بوتیل هیدروکسی تولوئن و بوتیل هیدروکسی آنیزول است. در حالی که یوژنول،کارواکرول و تیمول به ترتیب مهم ترین ترکیبات موجود در میخک، آویشن باغی و آویشن معمولی می باشند که قدرتی معادل بوتیل هیدروکسی تولوئن دارند (ایوانس و همکاران ۲۰۰۱).

۴-زوفا

زوفا یکی از مهم ترین گیاهان دارویی بومی ایران است که کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این مطالعه با هدف شناخت شکل ظاهری، پراکنش رویشگاهی، نیاز های اکولوژیکی، کشت، پتانسیل‌های دارویی و درمانی و فیتوشیمیایی گیاه زوفا صورت گرفته است. این گونه دارای عمر ۵ تا ۷ سال می باشد و در اراضی آهکی مناطق خشک تا ارتفاع ۲۳۰۰ متری گسترش دارد. ماده اصلی این گونه، ماده گلیکوزیدی مشابه هسپریدین، کولین، لاکتون، فیتوسترول، پینن، تانن، رزین و ترپن می‌باشد که در صنایع دارویی و غذایی کاربرد دارد. این گیاه کاربردهای درمانی مختلفی از جمله اثر نیرودهنده، آرام کننده سرفه، خلط آور، مقوی معده و ضد کرم می باشد که در بیماری‌های سینه، جهت رفع عوارض برونش‌ها، خصوصا آسم مرطوب افراد مسن، عفونت ریه و سرماخوردگی، مورد مصرف درمانی می باشد. ضمنا در رفع کم خونی دختران جوان، ترشحات مهبلی، تاخیر وقوع قاعدگی ناشی از ضعف عمومی رماتیسم کهنه، عرق شبانه مسلولین، احساس چنگ زدگی در سینه، زردی، اسهال، بر برخی بیماری‌هایی مانند وجود سنگ در کلیه و ضعف عمل آن موثر تشخیص داده شده است و اثر ضد قارچی و آنتی اکسیدان و ضد سرطان این گیاه ثبت شده است (فولادی زاده و همکاران، ۱۳۹۵). فلاحیان و همکاران (۲۰۱۹) اثر ضد سرطانی عصاره زوفا را بروی سلول‌های سرطانی پستان (MCF-۷) بررسی کردند و بیان کردند، عصاره متانولی گل زوفا بر روی سلول‌های پستان (MCF-۷) اثر سیتوتوکسیکی (سمیت سلولی) قابل توجهی دارد. اندام‌های هوایی گیاه زوفا در شکل (۱) نشان داده شده است.

شکل (۱) - اندام‌های هوایی زوفا

۵-ازیابی‌های ضد باکتریایی نانوذره نقره سنتز شده

با توجه به گسترش نگران کننده مقاومت های آنتی بیوتیکی نسبت به عوامل ضدمیکروبی کالسیک، استفاده از روش نوین درمانی برای مبارزه با عوامل بیماری زای مقاوم ضروری به نظر می رسد. بنابراین در این قسمت به بررسی اثرات ضد میکروبی نانو ذرات سنتز شده دو نوع باکتری پرداخته شده است.

۵-۱-باکتری‌های مورد استفاده و روش کشت و نگهداری آن‌ها

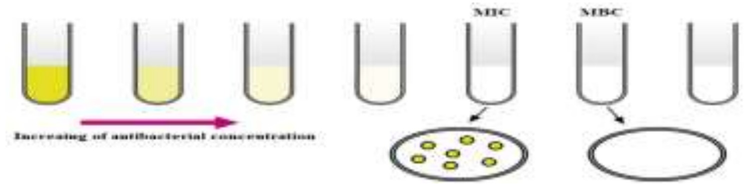
به منظور مطالعه اثرات ضد میکروبی نانوذرات سنتز شده، از دو باکتری گرم مثبت و گرم منفی استافیلوکوکوس اورئوس (PTCC ۱۱۱۲) و اشرشیاکلی (PTCC ۱۳۳۰) استفاده شد. استوک اولیه باکتری‌های انتخاب شده، از بخش تحقیقات ژنومیکس دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم‌آباد تهیه شد. در مراحل اولیه آزمایش، از استوک اولیه باکتری مقدار ۲۰ میکرولیتر بر روی سطح محیط کشت LB (مرک، آلمان) جامد (حاوی ۱۰ گرم در لیتر آگار) قرار داده شده و کشت داده شد. باکتری‌ها کشت داده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه در انکوباتور (ژال تجهیز، ایران) قرار داده شدند. پس از رشد باکتری‌های مورد نظر بر روی سطح محیط کشت، از تک کلنی‌های تولید شده برای تهیه سوسپانسیون میکروبی استفاده شد. برای نگهداری کوتاه مدت، باکتری‌های رشد داده شده در دمای ۴ درجه سانتیگراد قرار داده

حداقل غلظت بازدارندگی تعیین شده بود به همراه دو لوله پائین‌تر و بالاتر بر روی پتری‌هایی حاوی محیط کشت LB جامد (دارای ۱۰ گرم در لیتر آگار) کشت داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد گرماگذاری شد. سپس پتری‌هایی که در آن‌ها باکتری رشد نکرده بود و فاقد باکتری بود به عنوان حداقل غلظت کشندگی در نظر گرفته شدند. در شکل(۳-۵) روش کلی اجرای آزمایش MIC و MBC با استفاده از نانوذرات سنتز شده را مشاهده می‌کنید.تعیین حداقل غلظت بازدارندگی رشد باکتری (**MIC**) نانو ذرات نقره سنتز شده

به منظور تعیین حداقل غلظت بازدارندگی نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره گیاهان داروئی مورد مطالعه، از روش رقت‌سازی در لوله استفاده گردید. از باکتری‌های مورد مطالعه رقتی برابر با نیم مک فارلند با ۱۰۸×۱ باکتری تهیه گردید. تعداد ۱۰ میکروتیوب دو میلی‌لیتری تهیه و به هر کدام ۱۰۰۰ میکرولیتر از محیط کشت LB مایع اضافه گردید. به ۹ میکروتیوب آماده شده مقدار ۱۰ میکرولیتر از سوسپانسیون هر یک از باکتری‌های مورد مطالعه اضافه شد. سپس به ۸ میکروتیوب مقادیر مختلفی از نانوذرات نقره اضافه گردید. مقادیر غلظت نانوذرات نقره با افزایش ۵۰ میکروگرم در نظر گرفته شد به طوری که میکروتیوب شماره یک دارای ۵۰ میکروگرم و میکروتیوب شماره ۸ حاوی ۴۰۰ میکروگرم نانوذره بود. میکروتیوب شماره ۹ به عنوان کنترل مثبت و میکروتیوب شماره ۱۰ به عنوان کنترل منفی در نظر گرفته شد و فاقد باکتری و نانوذرات نقره بود.نمونه‌ها پس از تهیه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد گرماگذاری شدند. پس از ۲۴ ساعت مقادیر جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر تمام نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. میکروتیوب با حداقل میزان رشد (جذب) نسبت به میکروتیوب شماره ۹ (حداکثر رشد و کدورت) به عنوان حداقل غلظت بازدارندگی رشد باکتری در نظر گرفته شد. برای هر دو باکتری و نانوذرات مختلف آزمون بالا به اجرا درآمد. علاوه‌براین از آنتی‌بیوتیک کلرآمفنیکل به عنوان کنترل مثبت استفاده شد.

۵-۲-تعیین حداقل غلظت کشندگی رشد باکتری (**MBC**) نانوذرات سنتز شده

پس از تعیین MIC، مقدار ۱۰ میکرولیتر از میکروتیوب‌هایی که به عنوان حداقل غلظت بازدارندگی تعیین شده بود به همراه دو لوله پائین‌تر و بالاتر بر روی پتری‌هایی حاوی محیط کشت LB جامد (دارای ۱۰ گرم در لیتر آگار) کشت داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد گرماگذاری شد. سپس پتری‌هایی که در آن‌ها باکتری رشد نکرده بود و فاقد باکتری بود به عنوان حداقل غلظت کشندگی در نظر گرفته شدند. در شکل(۲)روش کلی اجرای آزمایش MIC و MBC با استفاده از نانوذرات سنتز شده را مشاهده می‌کنید.



شکل(۲) روش کلی اجرای آزمایش MIC و MBC با استفاده از نانوذرات سنتز شده.

۵-۳-اثرات ضد میکروبی به روش انتشار در دیسک

پس از تعیین مقادیر حداقل غلظت کشندگی نانوذرات نقره سنتز شده، از روش انتشار دیسک و اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد اثرات ضد باکتریایی نانوذرات نقره سنتز شده مشخص شد. برای این منظور ابتدا برای هر باکتری به صورت چمنی بر روی سه پتری ۱۲ سانتیمتری بر روی محیط کشت جامد کشت داده شد. هر پتری حاوی تعداد معینی دیسک (شرکت پادتن طب، ایران) با قطر ۶ میلی‌متر بود که به هر یک از دیسک‌ها نانوذرات نقره سنتز شده اضافه شد. در هر پتری یک دیسک به عنوان کنترل منفی و حاوی حلال نانوذرات نقره (آب مقطر دیونیزه) در نظر گرفته شد. از دیسک‌های تجاری حاوی ۳۰ میکروگرم آنتی‌بیوتیک کلروآمفنیکل (پادتن طب، ایران) به عنوان کنترل مثبت استفاده گردید. پتری‌های کشت داده شده در دمای ۳۷ درجه در انکوباتور قرار داده شدند. بعد از ۲۴ ساعت، قطر هاله‌های عدم رشد با استفاده از کولیس اندازه‌گیری شدند.

نتیجه گیری

یافته های این تحقیق در خصوص نانو ذره تولید شده با بهره گیری از عصاره گیاهان دارویی مرزنجوش و زوفا می باشد. نتایج بدست آمده در این مطالعه در مورد اثرات مهاری نانوذرات نقره سنتزی از عصازه گیاه مرزنجوش و زوفا بر روی باکتریهای استافیلوکوکوس اورئوس (A) اشرشیا کولی میباشد. که شاید دلیل آن را می توان ناشی از این دانست که نانوذرات نقره پتانسیل غشایی پلاسما را ناپایدار می کنندکه نتیجه آن کاهش سطح آدنوزین تری فسفات ATP درون سلول می باشد. این عمل با هدف قرار گرفتن غشاء سلول باکتری انجام می شود و باعث مرگ باکتری می گردد. نانو ذرات نقره موجب از هم گسستن اجزای ممانعت کننده موجود در غشاء خارجی باکتری می شود. همچنین نانو نقره فقط به سطح غشاء سلولی نمی چسبد بلکه به درون سلول هم نفوذ می کند. نانو ذره پس از نفوذ به درون سلول باکتریایی آنزیم های آن را غیر فعال کرده و تولید هیدروژن پُراکسید باعث مرگ باکتری می شود و نیز نانو ذرات نقره بعد از چسبیدن به سطح غشاء سلولی، سیستم تنفسی را به صورت برهم کنش آنزیم با زنجیره تنفس باکتری تخریب می‌کنند.بنابراین می توان نتیجه گرفت گیاه مرزنجوش و گیاه زوفا به علت محتوای بالای دارویی می توانند به عنوان گزینه های مناسب در تولید نانو ذرات به روش سبز مطرح باشند. که این روش در میان روش های تولید نانو ذرات، روشی پاک، ارزان، کم خطرو سازگار با محیط زیست محسوب می شود و بررسی های ضد میکربی بیشتری می تواند در مورد این دوگیاه انجام گیرد.

منابع

۱. فولادی زاده م، حشمتی غ، یگانه ح. ۱۳۹۵. مروری بر خصوصیات اکولوژیکی و فارماکولوژی گیاه زوفا ((Hyssopus officinalis L.)، دهمین کنگره پیشگامان پیشرفت، تهران، مرکز الگوی اسلامی ایرانی پیشرفت ، -https://www.civilica.com/Paper-KPIP10 KPIP10_168.html

۲. نعمتالهی ز.۱۳۹۷. شناسایی منوترپن های زیست فعال اسانس برگ درخت و پوست میوه پسته وحشی وخارخسک لرستان و بررسی خواص آنتی اکسیدانی عصارههای آنها. پایان نامه ارشد. دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرمآباد.

۱. Azar, F. E. Azami-Aghdash, S. Pournaghi-Azar F. Mazdaki, A. Rezapour, A. Ebrahimi, P. Yousefzadeh, N. 2017. Cost-effectiveness of lung cancer screening and treatment methods: a systematic review of systematic reviews. BMC health services research, 17(1), 413

۲. Bartlett, P.N., Birkin, P.R. and Ghanem, M.A., 2000. Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates. Chemical Communications, (17), pp.1671-1672.

۳. Li, X., Xie, J., Liao, L., Jiang, X. and Fu, H., 2017. UV-curable polyurethane acrylate–Ag/TiO2 nanocomposites with superior UV light antibacterial activity. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 66(16), pp.835-843

۴. Nazir S., Hussain T., Ayub A., Rashid U., & MacRobert A. J. 2014. Nanomaterials in combating cancer: therapeutic applications and developments. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 10(1), 19-34.

۵. Zargari A. (2011).Medicinal plants. 6th ed. Vol. 6 Tehran University Publication. 1997, PP: 55-56

طراحی مهارکننده هایی جدید بر پایه داروی آتازاناویر جهت مهار عملکردی آنزیم پروتئاز HIV-1

مریم زراعتی مغانی [1]، مهدی یوسفیان[2]، محمد ماهانی[3]

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، 2- دانشیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان 3- دانشیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان

*Email: mashze3@gmail.com

چکیده

بیماری ایدز که از سه دهه پیش شروع شده و به سرعت در حال گسترش در همه‌ی جهان است، یک بیماری عفونی محسوب می‌گردد که راه‌های انتقال منحصر به فرد این بیماری، آن را از سایر بیماری‌های عفونی متمایز می‌نماید. در چند دهه گذشته تحقیقات در زمینه ترکیبات دارویی جدید همراه با پیشرفت‌های گسترده‌ای همراه بوده، طراحی و ساخت داروهای مهارکننده آنزیم‌های ویروس یکی از راه‌های مبارزه با ویروس ایدز است. مهارکننده آنزیم، مولکولی است که به آنزیم متصل شده و فعالیت آن را کاهش می‌دهد. از آنجا که مسدود کردن فعالیت آنزیم می‌تواند یک پاتوژن را از بین ببرد یا عدم تعادل متابولیک را اصلاح کند، طراحی و استفاده از مهار کننده‌های آنزیمی یک روش جدید بر علیه ویروس‌ها به شمار می‌رود. ایدز حاصل فعالیت یک ویروس RNA دار تک رشته‌ای از خانواده رترو ویروس‌ها به نام HIV-1 در بدن انسان بوده که باعث تخریب سیستم ایمنی می‌شود. هدف از این تحقیق بررسی بیوانفورماتیکی آتازاناویر به عنوان مهارکننده‌ی آنزیم پروتئاز و طراحی یک مهارکننده که بتواند در برابر تمامی ترکیب‌های جهش یافته HIV موثر و کارآمد باشد.

واژگان کلیدی: آتازاناویر، مهارکننده، طراحی دارو، داکینگ ملکولی.

1 مقدمه

ایدز (ویروس نقص ایمنی انسانی) یک نوع رترو ویروس و متعلق به خانواده لنتی ویروس‌ها می‌باشد (1). ویروس‌های این خانواده ذرات پوششی غشایی دارند که از RNA برای رمزگذاری ژنوم خود استفاده می‌کنند. ژن‌های ویروس HIV از دو رشته RNA منفرد تشکیل شده‌اند که با ورود به سلول انسان به DNA رونویسی و توسط آنزیم‌های ویروسی در کد ژنومیک سلول ادغام می‌شوند. این ویروس با آلوده کردن سلول‌های +CD4، ماکروفاژها و سلول‌های دندریتیک، سیستم ایمنی بدن را مختل و سیکل عفونی خود را شروع می‌کند. این ویروس بر اساس سازماندهی ژنتیکی و توان عفونت زایی به دو گروه HIV-1 و HIV-2 تقسیم شده است. این دو ویروس شبیه به یکدیگر به نظر می‌رسند و از نظر وزن مولکولی پروتئین‌هایشان و همینطور در ژن‌های اضافی شان نیز با یکدیگرتفاوت دارند (2). امروزه HIV-1 عامل اصلی AIDS به شمار می‌رود، و به علت پراکنش وسیع جهانی و قابلیت بالای عفونت زایی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است.

ویروس HIV دارای سه آنزیم مهم است که عبارتند از: پروتئاز[1]، ترانس کریپتاز معکوس[2] و انتگراز[3]. یکی از آنزیم‌های بسیار مهم در تکمیل سیکل عفونی ویروس HIV-1 آنزیم پروتئاز است که با ایجاد برش در پلی پروتئین‌های ویروسی بیان شده در سلول

[1] Protease
[2] Reverse transcriptase
[3] Integrase

میزبان موجب شکل‌گیری پروتئین‌های فعال ویروسی می‌گردد(3). آنزیم پروتئاز جزو آسپارتیک پروتئازها بوده و از لحاظ ساختاری به صورت یک همودایمر متقارن فعالیت می‌کند، و هر مونومر این آنزیم دارای 99 اسید آمینه می‌باشد و هر مونومر حاوی یک حلقه غنی از گلیسین است (که به صورت یک ورق β گسترش یافته تشکیل می‌شود) که بر روی حفره اتصال یک فلپ ایجاد می‌کند و انتهای نیتروژن و کربن مونومرها رابط دیمر را به صورت چهار رشته β تشکیل می‌دهند(4).

سایت فعال HIVPR بسیار محافظت شده است وشبیه سایر پروتئازهای آسپارتیک می باشد. این سایت فعال بین دو مونومر وجود داشته که دارای توالی حفاظت شده Thr26-Asp25-GLy27 می‌باشد. باقیمانده Asp25 در هر مونومر به عنوان اسید آمینه‌های کاتالیکی عمل می‌کند، به همین دلیل این ناحیه از آنزیم هدف برخی داروهای ضد پروتئازی قرارگرفته است(6-5). ساختار پروتئاز HIV-1 با داشتن دو فلپ به جای یک فلپ منفرد مشاهده شده در آنزیم‌های آسپارتیک مانند پپسین (غیر ویروسی) از سایر پروتئازهای آسپارتیک متفاوت است. این فلپ‌ها برای اتصال بستر و حذف آب از محل فعال بسیار مهم هستند. به دلیل اهمیت آنزیم پروتئاز در تکثیر ویروس، هدف اصلی برای داروهای مقابله با ایدز می باشد.

تلاش برای طراحی یک مهارکننده پروتئاز موثر، از استراتژی های مختلف طراحی استفاده شده است ، از جمله:1) مهارکننده های سایت فعال غیرپپتیدی 2) بازدارنده های دیمریزاسیون 3) آنالوگ های حالت گذار که شامل تمام مهارکننده های پروتئاز مورد تأیید FDA است(9-7). یکی از این مهار کننده ها آتازاناویر[4] ATV ؛که در گذشته با نام (BMS-232632) شناخته می شد و اکنون با نام تجاری Reyataz در دسترس می باشد. یک داروی آزاپتیدی مهار کننده آنزیم پروتئاز با فارماکوکینتیک مطلوب است, که در سال 2003 توسط سازمان غذا و دارو آمریکا (FDA) تایید شد، و اولین مهار کننده پروتئاز است که برای دوز یک بار در روز تایید می شود. این دارو به عنوان آنالوگ بستر زنجیره ای پپتید که پروتئاز HIV به طور معمول در پروتئین های ویروسی فعال شکافته می شود ، طراحی شده است. به طور خاص ، آتازاناویر یک آنالوگ ساختاری از حالت گذار است که طی آن پیوند بین فنیل آلانین و پرولین شکسته می شود (8).

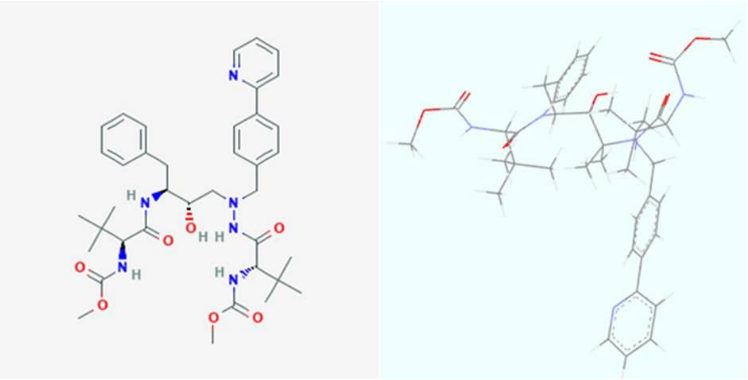
آتازاناویر از دیگر مهارکننده های پروتئاز متمایز است زیرا اثرات کمتری بر مشخصات لیپیدی دارد و به نظر می رسد احتمال ایجاد لیپودایستروفی کمتر باشد واز نظر فارماکولوژی به سایر مهارکننده های پروتئاز شبیه می باشد. در حال حاضر طراحی دارو به کمک کامپیوتر به عنوان یکی از ابزارهای بسیار مفید برا توسعه داروها، مورد توجه بسیاری قرار گرفته و با استفاده از تکنیک داکینگ می توان تعداد زیادی دارو را بررسی کرد و بر اساس نتایج حاصل، به منظور صرفه جویی در هزینه و زمان تنها تعداد اندکی از آنها را برای مطالعات بیشتر در فاز آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گیرد (9). و در طی سال های اخیر منجر به بررسی دقیق مکانیسم مقاومتهای دارویی و نیز معرفی داروهای جدید با پتانسیل مهار کنندگی آنزیمهای کلیدی ویروس HIV-1 شده است(6 ،7) هدف از درمان ضد رتروویروسی، طی عفونت حاد HIV-1، کاهش تعداد سلولهای عفونت دیده، حفظ پاسخهای ایمنی مختص HIV-1 و احتمالاً کاهش نقطه تنظیم ویروسی در درازمدت می باشد. مطالعات متعددی که در سالهای اخیر انجام شده اند، نشان می دهند که درمان عفونت حاد HIV-1 امکان سرکوب ویروس در درازمدت را فراهم می کند، و منجر به حفظ و حتی افزایش پاسخهای سلولی T ویژه HIV-1 می گردد.

2 مواد و روش‌ها

در این مطالعه به بررسی بیوانفورماتیکی مهار آنزیم پروتئاز ویروس HIV-1 از طریق داروی آتازاناویر و طراحی مشتق جدید (شکل 1) برای این آنزیم می پردازیم.

---

[4] Atazanavir



شکل 1ـ ساختار بهینه سازی شده آتازاناویر و داروی جدید طراحی شده AC1

در این پژوهش به منظور بررسی برهم کنش های مولکولی تمام شبیه سازیهای docking با استفاده از برنامه AutoDock ورژن 1.5.2.4 و AutoDock Tools ورژن 1.5.6 برای شناسایی سایتهای اتصال بالقوه لیگاند انجام شد. الگوریتم ژنتیک المارک 1 (LGA) در AutoDock برای برآورد صورت بندیهای ممکن کمپلکس پروتئین-لیگاند اجرا شده است.

ساختار کریستالی PR با کد 3OXX از بانک داده پروتئین دانلود شده است. پروتئین و لیگاند باید از پیش آماده شوند که برای آماده سازی پروتئین، مولکولهای آب و یونها حذف شدند، اتم های هیدروژن اضافه شدند و بارهای جزئی اتمی Kollman به PR با استفاده از ADT اختصاص داده شده است. برای آماده سازی لیگاند، اتمهای هیدروژن به ساختار بهینه شده در pH خنثی اضافه شده است. سپس چرخش ها و پیچ خوردگی ها برای لیگاند به طور خودکار در ADT تعیین می‌شود. همه پارامترهای دیگر تنظیمات پیش فرض بوده است. به منظور تشخیص residue های درگیر در سایت اتصال PR، داکینگ از طریق تنظیم سایز box grid 70 در 70 در 72 آنگستروم در طول محورهای x، y و z محاسبه می‌شود. سپس شبیه سازی داکینگ لیگاند انعطاف پذیر با 200 runs و الگوریتم ژنتیک به منظور ارزیابی انرژی اتصال انجام شد.

3 نتایج و بحث

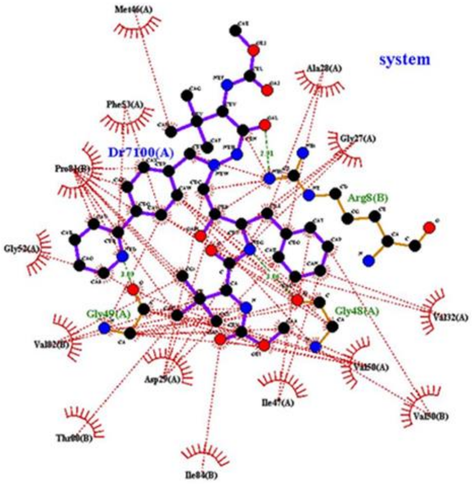
در بین 200 داک انجام شده برای هر کمپلکس صورتبندی با کمترین انرژی اتصال مورد ارزیابی قرار گرفته است. پارامترهای داکینگ به عنوان مثال انرژی اتصال، ثابت بازدارندگی و انرژی بین -مولکولی آتازاناویر و داروی پیشنهادی در جدول 1 لیست شده است.

جدول 1ـ انرژی اتصال، ثابت بازدارندگی (Ki) و انرژی بین مولکولی داروهای داک شده با Hiv-Pr

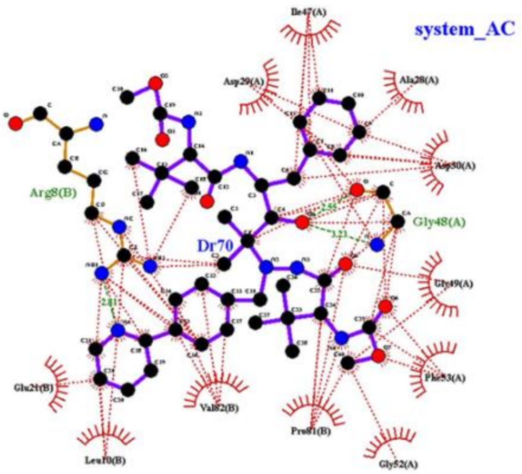
Binding Energy	Ki	Intremolecule Energy
Atv	(nM)117.95	-9.45
Ac1	(nM)12.27	-10.79

مقادیر محاسبه شده پارامترهای داکینگ مولکولی نشان میدهد که مولکولهای AC1 نسبت به ATV ماهیت بازدارندگی بیشتری در مقابل PR دارد و تایید میکند که این مولکول میتوانند به عنوان یک بازدارنده بالقوه برای PR عمل کنند. مطابق با

نتایج، آتازاناویر دو پیوند هیدروژنی با فاصله 3.09 و 3.06 با Gly48(A) ,Gly49(A) و همچنین یک پیوند هیدروژنی با فاصله 2.91 با رزجیوی(Arg8 (B ، و Ac1 با Gly48(A) دو پیوند هیدروژنی با فاصله 2.55 و 3.23 همچنین یک پیوند هیدروژنی با فاصله 2.81 با رزجیو Arg8 (B) در زیرواحد P66 دارند. شکل های 2 و 3.



شکل 2ـ پیوند هیدروژنی وبرهم کنش های هیدروفوبیک ATV با آمینواسیدهای موضع اتصالPR HIV-1



شکل 3ـ پیوند هیدروژنی وبرهمکنشهای هیدروفوبیک AC1 با آمینواسیدهای موضع اتصالPR HIV-1

منابع

1. Sharp, P. M.; Bailes, E.; Chaudhuri, R. R.; Rodenburg, C. M.; Santiago, M. O.; Hahn, B. H. Philos T Roy Soc B 2001, 356, 867.
2. Han L L, Yu D T, Zhang L M, Wang J T, He J Z, Unique community structure of viruses in a glacier soil of the Tianshan Mountains, China, Journal of Soils and Sediments, 2017,

17, 852-860

3. Luo M, Capina R, Daniuk C, Tuff J, Peters H, Kimani M, et al. Immunogenicity of sequences around HIV-1 protease cleavage sites: Potential targets and population coverage analysis for a HIV vaccine targeting protease cleavage sites. Vaccine. 2013;31(29):3000-8.
4. Simões C, Pádua E, Mendes A, Esteves A, Parreira R, Piedade J, Genetic diversity and drug resistance profiles of human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) strains infecting pregnant women in the Greater Lisbon, Journal of Clinical Virology, 2016, 82, S91-S92.
5. Ganguly AK, Alluri SS, Wang C-H, Antropow A, White A, Caroccia D, et al. Structural optimization of cyclic sulfonamide based novel HIV-1 protease inhibitors to picomolar affinities guided by X-ray crystallographic analysis. Tetrahedron. 2014;70(18):2894-904.
6. Alexander W, Jiri V. Inhibitors of HIV-1 protease a major success of structure-assisted drug design. Annu Rev Biophys Biomol Struct. 1998; 27:249–84.
7. Salto, R., Babe, L. M., Li, J., Rose, J. R., Yu, Z., Burlingame, A., De Voss, J. J., Sui, Z., Ortiz de Montellano, P., and Craik, C. S. (1994). In vitro characterization of nonpeptide irreversible inhibitors of HIV proteases. J Biol Chem 269(14), 10691-8.
8. Moelling, K., Schulze, T., Knoop, M. T., Kay, J., Jupp, R., Nicolaou, G., and Pearl, L. H. (1990). In vitro inhibition of HIV-1 proteinase by cerulenin. FEBS Lett 261(2), 373-7.
9. Boggetto, N., and Reboud-Ravaux, M. (2002). Dimerization inhibitors of HIV-1 protease. Biol Chem 383(9), 1321-4.

حذف جیوه از محلول آبی با جاذب اکسید گرافن اصلاح شده و اندازه گیری با سیستم تزریق جیوه

الهام اسلامی

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

چکیده

در این تحقیق جاذب اکسید گرافن بوسیله لیگاند آمونیم پیرولیدین دی تیو کربامات (APDC) و سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم کلرید (CTAC) اصلاح گردید و استخراج فاز جامد همراه با دستگاه سیستم جریان تزریق جیوه برای پیش تغلیظ و اندازه گیری جیوه استفاده شد. در این روش pH بهینه 5 برای جذب مطلوب جیوه بدست آمد. پس از عبور این محلول از ستون، کمپلکس‌های جذب شده روی جاذب به وسیله 3 میلی‌لیتر اسید نیتریک 1 مولار شویش شد. اثر عواملی مانند اثر pH، نوع و غلظت شوینده، حجم شوینده، غلظت لیگاند و اثر یون مزاحم روی بازیابی جیوه مورد بررسی قرار گرفت. حد تشخیص جیوه در شرایط بهینه برابر 0/015 نانو گرم برمیلی لیتر بدست آمد. در شرایط بهینه فاکتور تغلیظ 25 و انحراف استاندارد نسبی برای 10 بار اندازه گیری در غلظت 10 نانو گرم بر میلی لیتر جیوه 2/97٪ می باشد. داده ها نتایج تجزیه ای خوب را نشان می دهد سپس روش برای اندازه گیری مقادیر ناچیز جیوه در چند نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت.

واژه های کلیدی: استخراج فاز جامد، اکسید گرافن، آمونیوم پیرولیدین دی تیو کربامات، جیوه(II) ، ستیل تری متیل آمونیوم کلرید

مقدمه

جیوه(II) یکی از سمی ترین فلزات سنگین است معمولاً به دلیل مدت آسیب طولانی و وسیع به سلامت انسان و محیط طبیعی در زیست کره یافت می شود که بر بافت های مغز، کلیه و ریه تأثیر می گذارد و رشد عصبی را به شدت مختل می کند . در بین مضرترین مواد شیمیایی در فهرست ترکیبات خطرناک رتبه ششم داراست. (Murthybandaru, “ et al”, 2013) جیوه به طور طبیعی در غذا وجود ندارد و از طریق جانداران کوچکتری که انسان آنها را می‌خورد، نظیر ماهیها، وارد زنجیره غذایی می‌شود. معمولا غلظت جیوه موجود در ماهی ها بیشتر از غلظت جیوه موجود در آبی که در آن زندگی می‌کنند. فن آوری های فعلی ، مانند تبادل یونی ، رسوب شیمیایی ، جذب و فیلتراسیون غشایی ، در آن حذف آلاینده های سمی Hg(II) اعمال شده است (Islamoglu, “ et al ”2006 , Murthybandaru “ et al”, 2013) . با این حال این روش ها به دلیل هزینه عملیاتی بالا و ناکارآمدی در حذف یونهای فلزات سنگین از Hg(II) محدود می شود (Salehi & Madaeni, 2010) . در مقایسه استفاده از جاذب های کم هزینه یکی از مقرون به صرفه ترین و موثرترین آنها برای حذف یون جیوه در محلولهای آبی محسوب می شود . لذا، علاقه تحقیقاتی شدیدی در زمینه توسعه جاذبی که راندمان و انتخاب پذیری بالایی را برای حذف یون Hg (II) فراهم می کند (Ma, “ et al ”2009, Ma, “ et al ”2019). از کاربردهای نانو ذرات در علم شیمی جذب فلزات سنگین است. در سالهای اخیر مطالعه درباره اکسید گرافن ، بسیار مورد توجه قرار گرفته است و این به دلیل خواص منحصر به فرد اکسید گرافن می باشد . از

جمله دسترسی آسان، استحکام زیاد ، سهولت سنتز، انحلال راحت و تنوع خواص، مساحت سطحی بالا و عدم آلایندگی محیط زیست آن را به یک بستر تحقیقاتی جذاب با پتانسیل بالا برای فلز جیوه تبدیل کرده است . از اکسید گرافن بعنوان جاذب استفاده شده است. استخراج جامد از روشهای آسان و ایمن و کم هزینه است و بکارگیری استخراج جامد همراه تکنولوژی پیشرفته امروز اجتناب ناپذیر است. علاوه بر این، در این تحقیق استفاده از دستگاه سیستم تزریق جریان جیوه که از متد تزریق جریان گاز به همراه متد جذب اتمی این ویژگی مهم را به دستگاه می‌دهدکه قادر به حذف ماتریکس و سایر گونه‌های مزاحم دیگر که در ترکیب با نمونه وجود دارند، شود. هدف ازاین تحقیق پیش تغلیظ و اندازه گیری جیوه می باشد ابتدا جاذب اکسید گرافن بوسیله لیگاند آمونیم پیرولیدین دی تیو کربامات [1] (APDC) و سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم کلرید [2] (CTAC) اصلاح گردید سپس از استخراج فاز جامد همراه با دستگاه سیستم جریان تزریق جیوه استفاده شد.

مواد و روش کار

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق همه از خلوص تجزیه‌ای برخوردار بودند. گرافن چند لایه با تعداد لایه های کمتر از 30لایه دارای قطر بین 5 تا 10 نانومتر و ضخامت 4 تا 20 نانومتر وخلوص بیش از 99/5 درصد وزنی خریداری شد. اکسید گرافن از طریق اکسایش گرافن بدست آمد . لیگاند آمونیوم پیرولیدین دی تیو کربامات و سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم کلرید ساخت شرکت مرک آلمان، خریداری شد. بقیه مواد هم از شرکت مرک تهیه شدند. محلول‌های بافرهای با pH مختلف خریداری شد. برای تمام مراحل آزمایش از آب دیونیزه استفاده گردید.

ابتدا پودر اکسید در یک هاون چینی آسیاب شد و از یک الک که دارای منافذی به قطر 40_mesh بود عبور داده شد. اکسید گرافن پودر شده‌ای که به این ترتیب روی الک جمع می‌شد دارای مش بزرگتر از 40 بود. اکسید گرافن جمع شده زیر الک را برداشته و به مدت یک ساعت با اسید هیدروکلریک غلیظ، بهم زده شد، سپس بمدت 24 ساعت به حال خود گذاشته شد. پس از صاف نمودن، اکسید گرافن با آب شسته شده تا خنثی شود و پس از آن در دمای 120°C به مدت یکساعت در یک آون خشک شد. برای تهیه ستون های حاوی نانو لایه های گرافن اکسید اصلاح شده، مقدار 0/1 گرم از نانولایه های اکسید گرافن اصلاح شده با لیگاند APDC و سورفکتانت CTAC به سرنگ های 5 میلی لیتری که در انتهای آن0/25 گرم پنبه و 0/12 گرم پشم شیشه قرار داده شده بود منتقل گردید. پس از قرار دادن جاذب درون ستون، 0/12 گرم پنبه و 0/06 گرم پشم شیشه نیز روی آن قرار داده شد. در این قسمت یک ستون حاوی اکسید گرافن اصلاح نشده نیز تهیه شد. یک ستون فاقد CTAC نیز تهیه شد. سپس هر ستون به ترتیب با مقدار 3 میلی‌لیتر از محلول 1 مولار اسید نیتریک شسته شد و مقادیر جیوه توسط دستگاه سیستم تزریق جریان جیوه تعیین و درصد بازیابی محاسبه گردید. برای تغلیظ نمونه‌ها از روش استخراج فاز جامد استفاده شد. در این روش ستون‌های پلی اتیلنی با قطر 1 سانتیمتر و طولی برابر 7/5 سانتیمتر تهیه گردید. از دستگاه pH متر SCHOTT مدل Lab 850- D55122 Mainez جهت سنجش و اندازه‌گیری pH نمونه‌ها استفاده شد. برای تعیین λ_{max} و جذب محلول‌های لیگاند دستگاه UV- Vis PERKIN ELMER مدل lambada به کار گرفته شد. از خلاء مجهز به پمپ هوای فشار مثبت برای استخراج از فاز جامد استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت جیوه در نمونه‌ها از دستگاه سیستم تزریق جریان جیوه PERKIN ELMER مدل FIMS 400، ساخت آمریکا استفاده شد. پارامترهای دستگاه سیستم تزریق جریان جیوه در جدول 1 و برنامه دمایی سیستم در جدول 2 خلاصه شده است.

---

[1] Ammonium Pyrrolidine dithiocarbamate
[2] Cetyl trimethyl Ammonium Chloride

جدول 1- پارامترهای دستگاه سیستم جریان تزریق جیوه

نوع گاز بی اثر	جریان گاز حامل	طول موج	حجم نمونه
آرگون	70-40ml/min	253/7 نانومتر	500 میکرولیتر

جدول 2- برنامه زمانی پمپ‌های دستگاه جریان تزریق جیوه

Step	Time (sec)	Pump 1 Speed	Pump 2 Speed	Valve Fill/Inject	Rmote 2
Prefill	15	100	120	Fill	
1	10	100	120	Fill	
2	15	0	120	Inject	√
3	0	0	0	Fill	

نتایج و بحث

در این بخش نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های متعدد با روش استخراج فاز جامد برای یون جیوه (II) بیان شده است. در این تحقیق از فاز جامد نانولایه های اکسید گرافن اصلاح شده با لیگاند APDC و سورفکتانت CTAC برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری جیوه (II) استفاده شد و شرایط بهینه مورد بررسی قرارگرفت. گرافن با روش هامر به اکسید گرافن تبدیل شد . طیف های گرفته شده نشان از وجود اکسیژن در سطح گرافن می باشد .پیک جذبی درفرکانس $1008\ cm^{-1}$، $1635cm^{-1}$ و $3398cm^{-1}$ مشخص کننده پیوند C-O کششی و O-H می باشد. در طیف XRD نیز زوایای پیک به خوبی برهم قابل تطبیق اند. پس از انجام مراحل لیگانددار کردن جاذب، جذب محلول لیگاند قبل و بعد از اصلاح توسط لیگاند ، به کمک دستگاه UV-Vis در طول موج ماکزیمم 264 نانومتر خوانده شد. این جذبهای خوانده شده به ترتیب برابر 1/44 و 0/28 بودند. اختلاف بین این دو عدد بیانگر جذب شدن لیگاند بر روی جاذب است. اثر غلظت لیگاند و زمان تماس بر میزان جذب آن روی اکسید گرافن اصلاح شده بررسی گردید. با توجه به این نکته که میزان تشکیل کمپلکس لیگاند با یون جیوه بستگی زیادی به pH محیط دارد، انتخاب pH بهینه برای تشکیل کمّی کمپلکس لیگاند با یون مذکور ضروری است. به این منظور محلول‌های مورد آزمایش با مقادیر متفاوت pH بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهند که در pH برابر 5 بیشترین بازیابی یون جیوه (II) حاصل شده است. بنابراین برای انجام مراحل بعدی pH بهینه 5 انتخاب شد. یکی از عوامل مهم و موثر بر مقدار بازیابی جیوه نوع و غلظت محلول شوینده است. برای انتخاب بهترین نوع شوینده و غلظت آن، ستون‌هایی با شرایط یکسان و بهینه تهیه شدند و آزمایش‌هایی صورت گرفت. در مرحله شویش از اسیدهای مختلف شامل اسید کلریدریک، اسید نیتریک و اسید سولفوریک با غلظت‌های متفاوتی استفاده شد. نتایج حاصله نشان داد که 3 میلی لیتر اسید نیتریک با غلظت 1 مولار بهترین شوینده است. با توجه حجم نمونه‌های اولیه و نمونه‌های استخراجی، فاکتور تغلیظ در شرایط بهینه 25 به دست آمد. پس از بررسی ها و محاسبات در این بخش تعدادی از پارامترهای مهم تجزیه‌ای دراین روش مانند محدوده خطی ppb 0/2-1/0 ، حد تشخیص0/015 نانو گرم بر میلی لیتر، انحراف استانداردنسبی2/97٪، فاکتورتغلیظ 25، و ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون0/9973 به دست آمد. ظرفیت ستون جهت محاسبه حداکثر یون جیوه جذب شده بر روی جاذب

مورد بررسی قرار گرفت نتایج بیانگر این نکته است که بالاترین میزان جیوه جذب شده به ازای 0/1 میلی‌گرم گرافن اکساید اصلاح شده، برابر با 62/74 میکروگرم جیوه می‌باشد. گونه‌هایی‌که به غیر از آنالیت در تغییر سیگنال نقش دارند، مزاحم هستند. اغلب نمونه‌های حقیقی حاوی یون‌های دیگری غیر از آنالیت می‌باشند و این موضوع تاثیر زیادی بر استخراج و اندازه‌گیری آنالیت دارد. بنابراین برای بررسی اثر یون‌های مختلف روی استخراج و درصد بازیابی جیوه(II) ، محلول‌هایی از یون‌های مختلف ساخته شد و استخراج در شرایط بهینه برای هر یک جداگانه انجام شد. نتایج نشان داد که فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، فلزات واسطه و آنیون‌های مورد آزمایش مزاحمت چندانی ندارند. روش فوق با نتایج رضایت‌بخشی جهت اندازه‌گیری و تعیین جیوه در نمونه‌های حقیقی در شرایط بهینه به کار رفت. نمونه‌های آب آشامیدنی، آب چاه، آب معدنی مورد آزمایش قرار گرفت.

منابع

Murthybandaru, N., Reta, N., Dala, H., Ellis, A-V., Shapter, J., &Voelcker, N- H.(2013). Enhanced adsorption of ions on thiol derivatized single wall carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, *261*, 534.

Islamoglu, S., Yilmaz, L.,& Ozbelge, H-O.(2006). Development of a precipitation based separation scheme for selective removal and recovery of heavy metals from cadmium rich electroplating industry effluents. *Separation* science *and technology*, *41* , 3367.

Salehi, E., & Madaeni, S. (2010). Adsorption of humic acid onto ultra filtration membranes in the presence of protein and metal ions. *Desalination*, *263*, 139.

Ma, F., Qu, R., Sun, C., Wang, C., Ji, C., Zhang, Y., & Yin, P.(2009). Adsorption behaviors of Hg(II) on chitosan functionalized by amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers. *Journal of hazardous materials*, *172*,792.

Ma, Y- X., Kou, Y- L., Jin,P- S., Shao, W-J., & Li, X.(2019). Adsorption of Hg(II) in aqueous solution by magnetic graphene oxide grafted polymaleicamide dendrimer nanohybrids. *Separation science and technology*,*54*(15), 2409.

طراحی نسل جدیدی از نانو زیست حسگر هوشمند برای شناسایی قند گلوکز

یگانه ابراهیم پور[1]، مهدی یوسفیان[2]، محمد ماهانی[3]
1- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، 2- دانشیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان 3- دانشیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان
Yegane222ebrahimpoor@gmail.com*

چکیده

گلوکز منبع اصلی تامین کننده ی انرژی سلول است اما هنگامی که به دلایلی مقدارگلوکز خون زیاد میشود منجر به بیماری شایعی همچون دیابت می شود که بدنبال آن باعث بیماری های قلبی-عروقی ،عصبی و... غیره میگردد.تشخیص این بیماری در مهار و کنترل آن نقش اساسی دارد.در این پروژه ما با روش های شبیه سازی دینامیک ملکولی نانو زیست حسگری را طراحی کردیم که عنصر زیستی آن آنزیم گلوکز اکسیداز است که توسط نرم افزار گوسین به روی گرافن کوانتوم دات تعبیه شده است.نتایج بدست آمده از این پروژه ی نظری مطلوب بوده و تشخیص قند گلوکز توسط نانو زیست حسگر به راحتی امکان پذیر شده است.

واژگان کلیدی : آنزیم گلوکز اکسیداز، شبیه سازی دینامیک ملکولی ، نانو زیست حسگر

1مقدمه

تاریخچه حسگرهای زیستی از سال 1962 با توسعه الکترودهای آنزیمی توسط دانشمند للاند سی کلارک آغاز شد . جوامع از زمینه های مختلف مانند وی ال اس دی ، فیزیک ، شیمی ، علوم مواد و غیره گرد هم آمده اند تا دستگاه های بیوسنسینگ پیچیده تر ، قابل اعتماد و بالغ تری را برای برنامه های کاربردی در زمینه های پزشکی ، کشاورزی وبیوتکنولوژی وغیره تولید کنند.

بسته به زمینه کاربردها ، از تعاریف و اصطلاحات مختلفی برای حسگر زیستی استفاده می شود. حسگرهای زیستی با توجه به حوزه برنامه های کاربردی به عنوان: حسگرهای ایمنی ، اپترودها ، آینه های تشدید کننده ، گلوکومترها ، بیوچیپ ها ، کامپیوترهای زیستی و غیره شناخته می شوند.

باتوجه به مقالات (1و2) دو تعریف یافت می شود. نویسندگان در [1] آن را چنین تعریف می کنند: "حسگر زیستی دستگاه سنجش شیمیایی است که در آن یک موجودیت شناختی مشتق شده از نظر بیولوژیکی به یک مبدل متصل می شود ، تا توسعه کمی برخی از پارامترهای بیوشیمیایی پیچیده را امکان پذیر کند". به گفته نویسندگان [2]: "حسگر زیستی وسیله

ای تحلیلی است که ترکیبی عمدی و صمیمی از یک عنصر بیولوژیکی خاص (که یک رویداد شناسایی را ایجاد می کند) و یک عنصر فیزیکی (که رویداد شناسایی را انتقال می دهد)" در آن ترکیب شده است. نام "حسگر زیستی" بیانگر این است که دستگاه ترکیبی از دو قسمت است : عنصر زیستی و عنصر حسگر.

موفق ترین حسگرهای زیستی تجاری ، حسگرهای زیستی آمپومتریک هستند. این حسگرهای زیستی به اشکال مختلف مانند قلم های گلوکز ، نمایشگر بزرگ گلوکز و موارد دیگر در بازار موجود است. آزمایش تاریخی که منشا حسگرهای زیستی گلوکز بود توسط للاند سی کلارک انجام شد. وی از الکترودهای پلاتین برای تشخیص اکسیژن استفاده کرد. آنزیم گلوکز اکسیداز با به دام انداختن فیزیکی آن در برابر الکترودها توسط قطعه ای ازغشای دیالیز ، بسیار نزدیک به سطح پلاتین قرار گرفت فعالیت آنزیم بسته به غلظت اکسیژن اطراف تغییر می کند.[3]

در این پروژه بیوسنسوری را طراحی می کنیم که می تواند قند گلوکز را شناسایی کند.عنصر زیستی مورد استفاده دراین بیوسنسور عبارت اند از :

آنزیم گلوکز اکسیداز. این عنصر بر روی گرافن کوانتوم دات قرار گرفته و نانوبیوسنسور را تشکیل می دهد.

آقای لیکینگ و همکاران در سال 2019 به روش میکرو امولوسیون سیلیکون کوانتوم دات تولیدکردند که این ماده دارای فلورسانس کوانتومی بالا ومقاومت دربرابر نور است وقادر به تشخیص گلوکز خون است.انتخاب وحساسیت آن در مقایسه سنسور آنزیمی بهتراست.[4] آقای وهاب وهمکارانش نیز بیوسنسوری مبتنی بر نانومیله های اکسید روی را در سال 2018 ساختند که برای تشخیص گلوکز خارج سلولی در پلاسمای خون استفاده شده است.[5] در سال 2019 نیز آقای کایو وهمکارانش نانوکامپوریتی ساختند که سطح دراین نوع نسبت به فلز خالص افزایش یافته است.[6]آقای چن وهمکارانش در سال 2018حسگر زیستی فلویورسنت ساختند که در کشف مواد مخدر و سرطان نقش وهمچنین برای تشخیص گلوکز نیز مناسب است.[7] در سال 2016 آقای دو وهمکارانش سنسور های حساس به گلوکز در بزاق دهان را بااستفاده از یک مونتاژ لایه به لایه کربنتک دیواره ساخته شدند.[8]فناوری بیوسنسورها نشان دهنده ی ترکیبی از علوم مهندسی شیمی فیزیک بیوشیمی وعلوم بیولوژیکی است. نانوحسگرها ابزاری توانمند در شناسایی تفکیک واندازه گیری مواد است.حدتشخیص پایین پایداری وحساسیت بالا وقابلیت ردیابی مداوم وتجزیه تحلیل مداوم از مزایای نانوبیوسنسورهاست. گلوکز نوعی منبع انرژی مهم در بیشتر ارگانیسم هاست.سطح گلوکز خون نقش مهمی در فعالیت های طبیعی موجودات زنده دارد. مقدار زیاد گلوکز خون منجر به دیابت وبیماری های مزمن از جمله بیماریهای قلبی عروقی عصبی کوررنگی و غیره می شود.گلوکر نقش مهمی در متابولیسم های بیولوژیکی بازی می کند ازجمله جذب کلسیم وافزایس ارتباط بین سلولی عملکرد تقویت حافظه و..

2مواد و روش ها

در این پروژه همه ی پارامتر های برهمکنش های پیوندی و غیرپیوندی از میدان نیروی Charmm36 و بیوسنسور طراحی شده شامل گرافن کوانتوم دات وآنزیم گلوکز اکسیداز توسط نرم افزار گوسین طراحی شده است.محاسبات شبیه سازی دینامیک ملکولی توسط نرم افزار گرومکس ورژن 5.1.4 و مشاهده ی همه ی فرایندهای صورت گرفته توسط vmd مشاهده شده است. جعبه ی شبیه سازی شده با ابعاد 7×7×7نانو متر برای بررسی بیوسنسور و قند های گلوکز ساخته شده است. مدل آب انتخاب شده spce از این میدان نیرو است شبیه سازی دینامیک ملکولی در دما،فشار وتعداد اتم ثابت در

شرایط NPT درحالیکه حجم قابل تغییر است صورت گرفته است. برای حفظ مقدار و از بین بردن اثر سطح از شرایط مرزی استفاده شده است.از الگوریتم شتاب دهنده برای رسیدن به آسایش به هنگام به حداقل رسیدن انرژی استفاده شده است.

قبل از شروع شبیه سازی دما در 300درجه ی کلوین توسط ترموستات وی رسکیل و فشار با استفاده از الگوریتم برندسن(1بار) با زمان آسایش 0.1پیکوثانیه ثابت نگه داشته شده است.معادلات حرکت با گام زمانی 2 فمتو ثانیه و زمان کلی 50 نانو ثانیه انتگرال گیری شد.

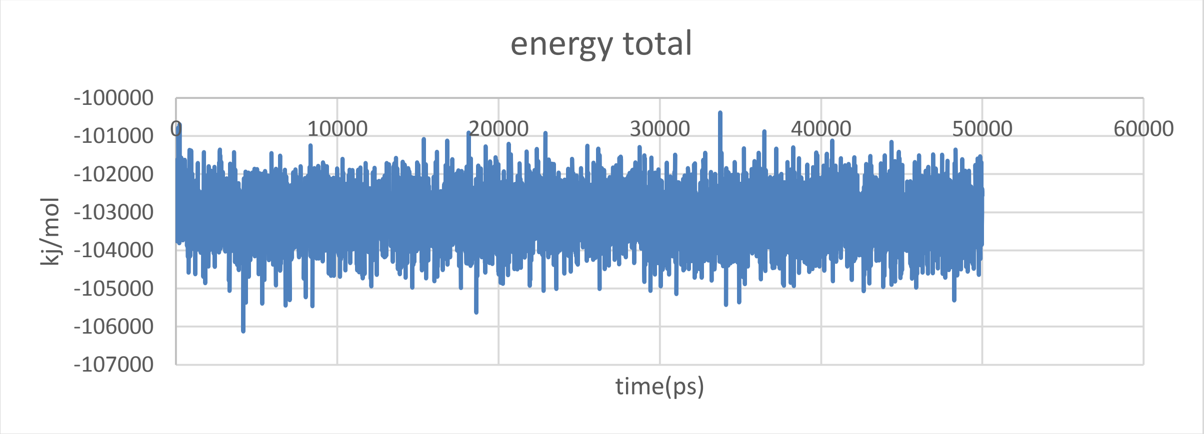
3 نتایج و بحث

مسیر های شبیه سازی دینامیکی جهت آنالیز و ارزیابی جزییات بیشتر بر هم کنش های میان بیوسنسور و قند ها مورد بررسی قرار گرفت.مربع جذر میانگین و تعداد تماس های میان بیوسنسور وقند گلوکز و انرژی کل سیستم در این بخش ارایه شده است.

انرژی کل :

انرژی کل از جمله پارامتر هایی است که برای بررسی پایداری سیستم مورد تحلیل قرار میگیرد.هدف از به حداقل رساندن انرژی ،رسیدن سیستم به پایدارترین حالت ممکن است.با استفاده از این به حداقل رساندن ،ازدحام فضایی یا همپوشانی نامناسب در سیستم حذف می شود نتایج حاصل از نمودار انرژی کل پایداری سیستم را در طول شبیه سازی نشان می دهد. بدلیل ثبات پیک های بدست آمده در بازه ای مشخص پایداری سیستم کاملا محسوس است.

شکل 1-3_انرژی کل سیستم



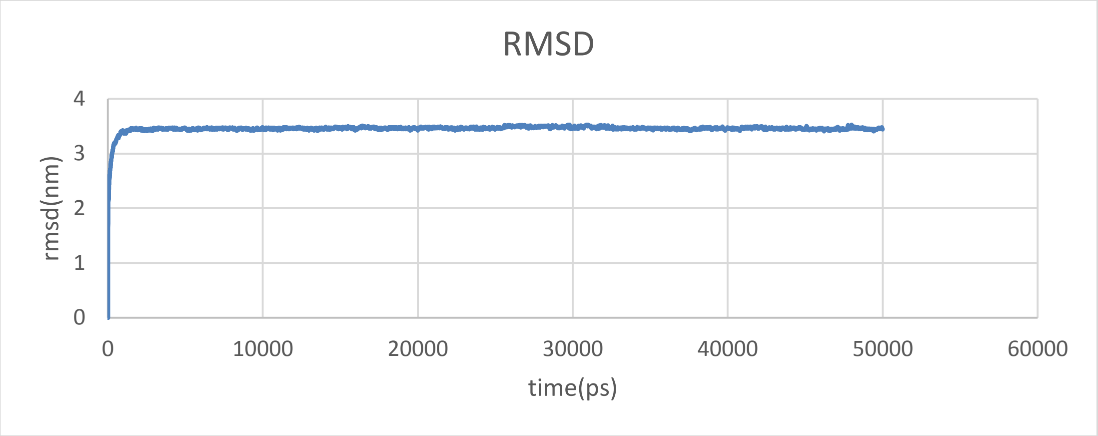
آنالیز RMSD :

آنلیز پویایی ساختاری در دینامیک ماکولی نقش مهمی در تفسیر داده ها به ویژه در شبیه سازی بیوملکول ها ایفا می کند. رایج ترین اندازه گیری پویایی محاسبه شده از شبیه سازی عبارت است از انحراف جذر میانگین مربع ساختارها.

RMSD برای حرکات وابسته به زمان به ویژه برای تشخیص پایداری ساختاز در مقیاس زمانی و میزان انحراف از مختصات

اولیه در طول شبیه سازی بکار می رود.انحراف از مختصات اولیه نشان دهنده عدم تعادل سیستم در طی شبیه سازی این سیستم است .

شکل2-3_انحراف جذر میانگین ساختار کل سیستم



.

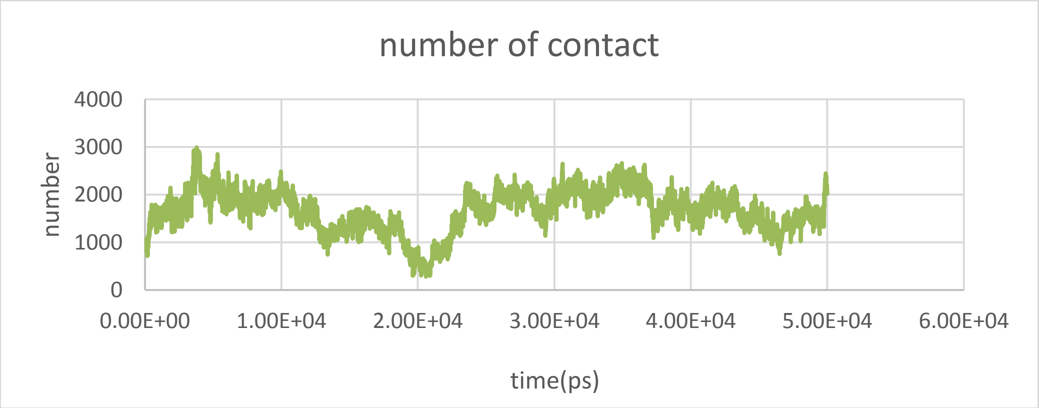
مقدار RMSD برای این سیستم بطور میانگین 3.4 نانومتر گزارش شده است که بیانگر پایداری و تعادل سیستم در مسیر شبیه سازی است.به عنوان نتیجه کلی از این بخش می توان گفت اطلاعات آنالیز RMSD نشان می دهد این سیستم پیکر بندی نسبتا پایداری بدست آمده است.

آنالیز تعداد تماس های بین بیوسنسور و گلوکز :

برای درک بهتر برهم کنش بین بیوسنسور و قندها علاوه بر آنالیز حداقل فاصله ،تعداد برخورد های بین بیوسنسور و قندها محاسبه گدید. شکل 5-4 بطور واضح ارتباط نزدیک و برهم کنش بین این دو گونه در طول شبیه سازی را نشان می دهد.

تعداد برخورد برای سنسور و قند گلوکز از حدود 1000 شروع شده است کمی روند افزایشی داشته و با مقداری نوسانات، میانگین برخورد ها را می توان حدود 2000 درنظر گرفت.نتیجه اینکه تعداد برخورد ها معقول است.

شکل3-3_تعداد برخورد های بیسونسور و قند گلوکز



نتیجه گیری :

در این پروژه سیستم گرافن کوانتوم دات به همراه آنزیم گلوکز اکسیداز (نانوبیوسنسور) به منظور شناسایی قند گلوکز با روش شبیه سازی دینامیک ملکولی ساخته شد.بر طبق نتایج بدست آمده سیستم دارای پایداری خوبی است و همچنین شناسایی قند گلوکز بخوبی انجام شده است و این قند اتصال خوبی بر روی نانو بیوسنسور داشته است.

منابع :

[1] S. P. J. Higson, S. M. Reddy and P. M. Vadgama, ”Enzyme and other biosensors: Evolution of a technology”, *Engineering Science and Education Journal*, Feb 1994, pp.41-48.

[2] D. M. Fraser, ”Biosensors : Making Sense of Them”, Medical Device Technology, Vol.5, No.8, pp.38-41, 1994.

[3]. Mohanty SP. Biosensors: A survey report. University of South Florida, USA. 2001 Nov 24,1-15

[4] Du, L.; Li, Zh.;Yao, J.; Wen, G.; Dong, Ch.; Li, H. Enzyme free glucose sensing by amino-functionalized silicon quantum dot. Spectrochimica Acta Part A. 2019 216 303–309

[5] Wahab, H.A.; Salama, A.A.; ElSaeid, A.A.; Willander, M.; Nur, O.; Battisha, I.K., Zinc Oxide nano-rods based glucose biosensor devices fabrication. Results in Physics. 2018 doi: 10.1016/j.rinp.2018.02.077

[6] Cao, L.; Kiely, J.; Piano, M.; Luxton, R. A Copper Oxide/Zinc Oxide Composite Nano-Surface for Use in a Biosensor. Materials. 2019. 12. 1126

[7] Chen, L.; Hwang, E.; Zhang, J., Fluorescent Nanobiosensors for Sensing Glucose. sensors. 2018. 18, 1440

[8] Du, Y.; Zhang, W.; Wang, M., Sensing of Salivary Glucose Using Nano-Structured Biosensors. biosensors 2016. 6, 10.

دومین همایش ملی
توسعه در علوم و
صنایع شیمیایی

طراحی سامانه های دارو رسانی جدید بر پایه نانوساختارهای کربنی جهت انتقال هدفمند داروی شیمی درمانی تاکسوتر

میترا فولادی [1]، مهدی یوسفیان [2]، محمد ماهانی [3]
1- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، 2- دانشیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان 3- دانشیار، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان
*Email: mitra_fouladi66@yahoo.com

چکیده

در این مطالعه، شبیه سازی دینامیک مولکولی سیستم داروی تاکسوتر و نانو حامل اکسید کوانتوم دات گرافن را مورد بررسی قرار داده ایم. پارامترهای ساختاری و انرژی های به دست آمده ی سیستم ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. با استفاده از پارامترهایی مانند انرژی پتانسیل،انرژی کل وانحراف جذر میانگین مربعRMSD زمان رسیدن برای سیستم های مورد نظر مشخص شد.با استفاده از تابع توزیع شعاعی و آنالیز پیوند هیدروژنی میزان همبستگی و پیوندهای بین اتم های مختلف را میتوان محاسبه کرد.

واژگان کلیدی: تاکسوتر، دارورسانی، طراحی دارو، نانوحامل.

1 مقدمه

تا به امروز، اکثر بیماران سرطانی برای درمان تحت جراحی، پرتودرمانی وشیمی درمانی قرار دارند که باگسترش دانش پیرامون این بیماری پیشرفت زیادی نیز برای درمان آن صورت گرفته است ولی باوجود اثرات سمی داروهای شیمی درمانی و آسیب های جدی که به دیگر قسمت های بدن می رساند و عوارض جانبی وحشتناکی را از خود به جا میگذارند (1) .

سیستم های دارو رسانی هدفمند مبتنی بر فناوری نانو برای درمان سرطان بسیار مورد توجه قرار گرفته است . دارورسانی نوین موفقیت هـای چشمگیـر خود رامدیون خصوصیات منحصربه فرد نانو مواداست (2). که از جمله این خصوصیات میتوان اشاره کرد:

1-ظرفیت بالا برای حمل دارو 2-سطح فعال بسیار وسیع برای واکنش 3- کوچکی مناسب برای عبور از سطح خونی
4-قابلیت تجمع دریافت هدف 5- سمیت پایین

نانو ذرات به طورکلی به 2روش دارو رسانی را انجام می دهند: 1- روش فعال [1] 2- روش غیر فعال [2]

در روش دارو رسانی فعال در مقایسه با دارو رسانی غیر فعال امکان انتقال اختصاصی تر دارو به بافت و سلول ها وجود دارد شبیه سازی دینامیک مولکولی اطلاعاتی را در سطح میکروسکوپی از جمله موقعیت و سرعت اتم ها در اختیار مادارد (3) .

حامل های دارویی را می توان در دو گروه حامل های آلی و حامل های غیر آلی دسته بندی نمود.

در این تحقیق به منظور انتقال هدفمند داروی تاکسوتر از طراحی نانو حامل جدید بر اساس مواد نانو ساختار ، میزان بارگیری دارو در نانو حامل و مطالعه عبور نانو حامل از غشای فسفولیپید را مورد بررسی قرار می دهیم .

---

[1] Active targeting
[2] Passive targeting

2 مواد و روش‌ها

یک میدان نیروی شامل عبارت های انرژی پتانسیل کلاسیک و پارامترهای قابل تنظیم مرتبط را بر می گزینیم ،انتخاب یک میدان نیروی، بستگی به ترکیب شیمیایی سیستم و مولکول های موردمطالعه دارد و از این رو اعتبار نتایج را معین میکند.
به صورت کلی میدان های نیروی قابل استفاده برای سیستم های آلی و بیولوژیکی مانند Amber. charrm و پتانسیل بهینه سازی بهینه سازی برای شبیه سازی مایع (Opls–aa) هستند . در این طرح همه ی پارامترهای برهمکنش های پیوندی و غیر پیوندی از میدان نیروی Charmm36 انتخاب و فایل ITP و PDB داروی تاکسوتر بر اساس این میدان نیرو انجام شد .
محاسبات شبیه سازی دینامیک مولکولی بااستفاده از برنامه گرومکس ورژن 5.1.4 انجام پذیرفت . برای مشاهده کل فرآیند از VMD استفاده شده است.
جعبه مکعبی شبیه سازی شده با ابعادآماده را در ۷.۲۸۴۰۰ Å ×۷.۲۵۶۰۰Å × ۷.۱۵۴۰۰Å برای بررسی سیستم مورد استفاده قرار گرفته است . و ساختار را در آب حل کردیم ،مدل آب به سیستم SPCE216 این سیستم بکار بردیم و به دلیل خنثی بودن هیچ یونی به آن اضافه نشده است. . سپس سیستم مینیمایز و متعادل سازی شد و شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام گرفت که در جدول زیر مشخصات سیستم شبیه سازی را مشاهده میکنید .

جدول 1- مشخصات سیستم در شبیه سازی

Nanocarierr	Drug	Water molecules	Total number of atoms
GQD	DTX	11610	3537

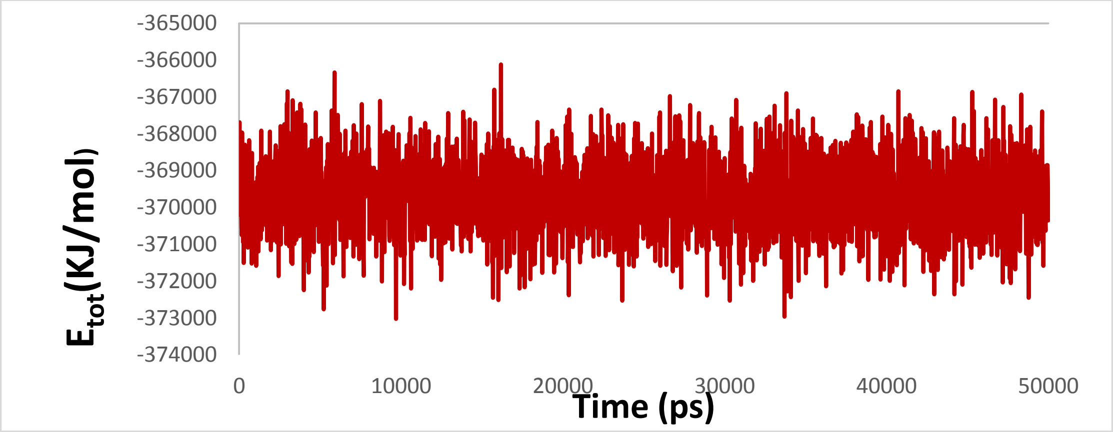
3 نتایج و بحث

مسیرهای شبیه سازی دینامیکی جهت آنالیز و ارزیابی انتقال هدفمند داروی تاکسوتراز نانوحامل اکسید کوانتوم دات گرافن و میزان بارگیری داروی تاکسوتر در نانو حامل اکسید کوانتوم دات گرافن و مطالعه عبور نانوحامل اکسید کوانتوم دات گرافن از غشای فسفولیپیدی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تحلیل هایی همچون انرژی کل ،انرژی پتانسیل ،انحراف جذر از میانگین مربع RMSD[1] ،تابع توزیع شعاعی RDF[2] ، آنالیز پیوند هیدروژنی ،آنالیز مرکز جرم مولکول دارو ،انرژی لنارد جونز و آنالیز تماس های ایجاد شده بین دارو و سطح انجام شده است .

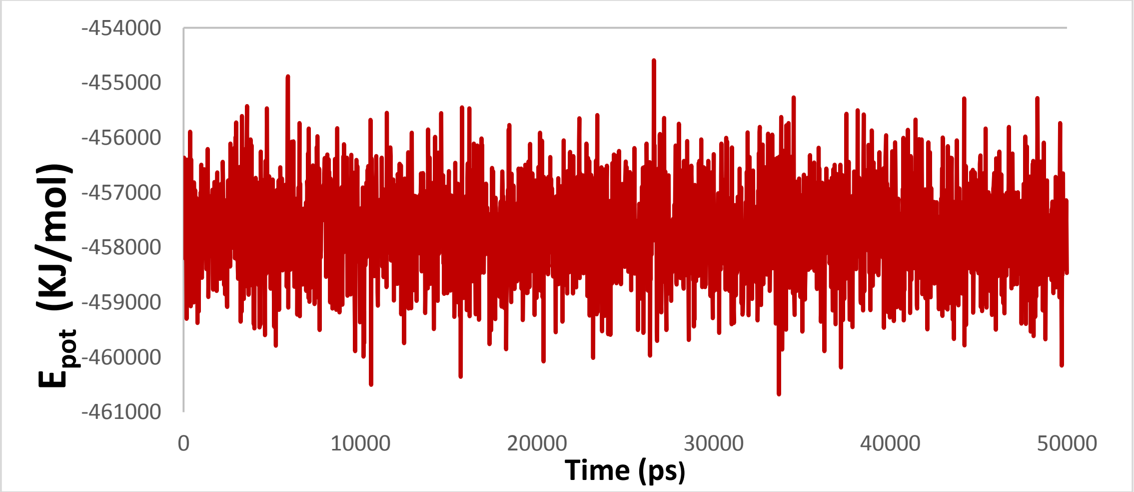
[1] root-mean-square deviation
[2] Radial distribution function.

3-1- آنالیز انرژی کل و انرژی پتانسیل :

از پارامترهای متفاوتی همچون انرژی کل وانرژی پتانسیل به عنوان شاخص هایی برای بررسی پایداری سیستم به کار ببریم . هدف از به حداقل رساندن انرژی، رساندن سیستم به پایدارترین حالت ممکن موجود است . با استفاده از این عملیات ،هر گونه ازدحام فضایی یا همپوشانی نامناسب در سیستم حذف و بعد از اینکه سیستم ها به حداقل انرژی رسیدند میتوان شبیه سازی را آغاز کرد. مورد توجه است که با افزایش زمان شبیه سازی انرژی ها تقریبا ثابت است. نتایج حاصل از آنالیز انرژی کل و انرژی پتانسیل در شکل های زیر آورده شده است.



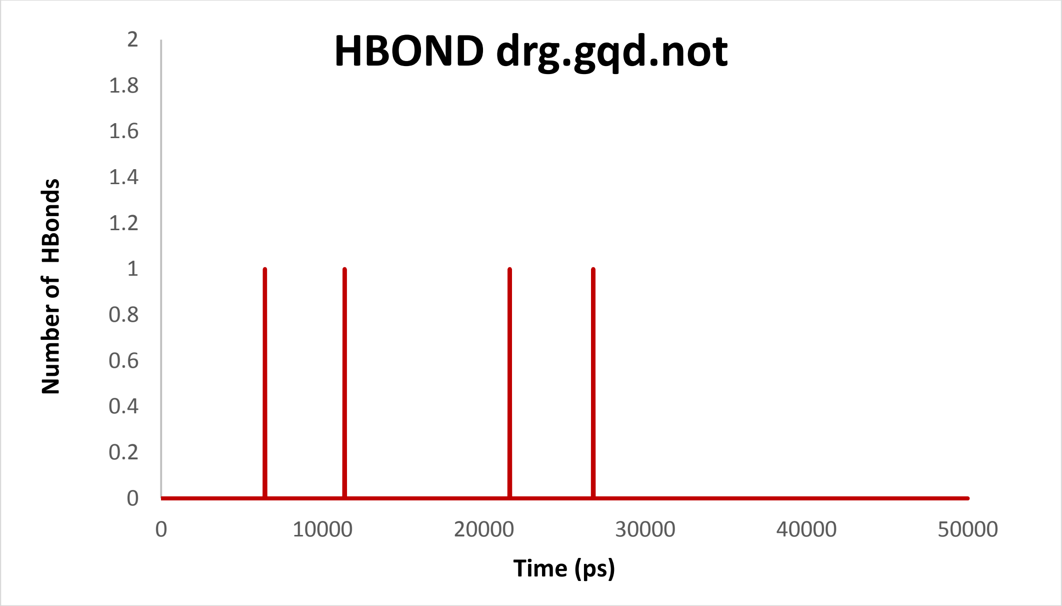
شکل 2--نمودار انرژی کل در سیستم داروی تاکسوتر و نانو حامل اکسید کوانتوم دات گرافن



شکل3-نمودار انرژی پتانسیل در سیستم داروی تاکسوتر و نانوحامل اکسید کوانتوم دات گرافن

3-3- آنالیز پیوند هیدروژنی :

تعداد و پایداری پیوندهای هیدروژنی بین داروی تاکسوتر و نانو حامل اکسید کوانتوم دات گرافن 1 پیوند است.



شکل 4-تعداد پیوند هیدروژنی بین داروی تاکسوتر و نانو حامل اکسید کوانتوم دات گرافن

در این مطالعه جزییات برهمکنش بین داروی تاکسوتر و نانو حامل اکسید کوانتوم دات گرافن مورد بررسی قرار گرفت. در طراحی و توسعه سیستم های دارو رسانی، هدف رسیدن به سیستمی با بارگذاری مناسب دارو و خواص آزادسازی مطلوب مورد نظر به همراه نیمه عمر بالا و سمیت پائین است .مهمترین شاخص شناخت پایدارترین حالت یک دارو در یک سیستم زیستی است که پس از انجام محاسبات و مقایسه انرژی نسبی هر دو سیستم طبق مشخص شد که دو محاسبه انرژی کل و پتانسیل سیستم از پایداری خوبی برخوردار هستند .آنالیز پیوند هیدروژنی برای داروی تاکسوتر و نانو حامل اکسید کوانتوم دات گرافن 1 پیوند را تایید کرده است .

منابع

1. Rajani C, Borisa P, Karanwad T, Borade Y, Patel V, Rajpoot K, et al. Cancer targeted
2. https://webda.mums.ac.ir/index.php/science-and-technology/knowledge
3. E. Gazit, “Self-assembled peptide nanostructures: the design ofmolecular building blocks and their technological utilization,”Chemical Society Reviews,vol.36,no.8,pp.1263–1269,2007.
4. Y. Malam, M. Loizidou, A.M. Seifalian, Liposomes and nanoparticles: nanosized vehicles for drug delivery in cancer, Trends Pharmacol. Sci. 30 (2009) 592–599,

دومین همایش ملی توسعه در
علوم و صنایع شیمیایی

استفاده از گاز SO2 در بازیابی عناصر فلزی گرانبها از ضایعات ذوب مس با رویکرد کنترل ضایعات با استفاده از ضایعات

جناب آقای سید مهدی نیاکانی[1]، جناب آقای دکتر حسین عباس تبار آهنگر [2]

1- دانشجوی کارشناسی شیمی کاربردی،گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

2- گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

مرکز تحقیقات محیط زیست انسانی و توسعه پایدار، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

***Email: Mahdinik1378@gmail.com**

***Email: abbastabar@pmt.iaun.ac.ir**

چکیده

یک فرآیند تصفیه احتمالی پسماند صنعتی برای بازیابی فلزات ارز شمند Co، Ni و Cu از سرباره ذوب مس با استفاده از SO2 و دمای بالا آن به عنوان یک رویکرد کارامد در کنترل ضایعات با ضایعات می باشد. در این فرایند سولفات های Co، Niو Cu تولید شده در حالی که آهن موجود به صورت اکسید جدا می گردد. پارامترهای موثر در این فرایند دمای تشویه کردن،زمان تشویه، سدیم سولفات به عنوان افزودنی، عامل لیچینیگ می باشند. این فرآیند پیشنهادی می‌تواند راه‌حلی عملی، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه و بازیافت سرباره‌های ضایعات ذوب مس باشد.

واژگان کلیدی: ضایعات،مس،فلزات گرانبها،بازیابی،SO_2

مقدمه

گاز SO_2 یکی از مهمترین آلاینده های زیست محیطی است که مستقیماً منجر به بارندگی اسیدی جهانی و تخریب دید شده و علاوه بر آن اکوسیستم های زمینی و آبی و سلامت انسان تأثیر جدی می گذارد. عمدتا SO_2 از سوختن سوخت های فسیلی ، ذوب فلزات سولفیدی تولید می شود. فرآیندهای پالایش ، که تقریباً 70%از مقدار کل انتشارات را تشکیل می دهد (ژانگ و همکاران ، 2017b). رشد مستمر اقتصادی بار سنگینی بر محیط زیست وارد می کند و توجه جهانی به انتشار گازهای SO_2 در سطح جهانی بیش از پیش جلب شده است (برتراو و همکاران ، 2005 ؛ لیکوس سیسلیک و همکاران ، 2020). وی و در حال حاضر ، دفع مواد زائد جامد 205.4 میلیارد دلار در سال هزینه دارد و انتظار می رود که تا سال 2025 به حدود 375.5 میلیارد دلار برسد (هورن وگ و بهدا-تاتا ، 2012). افزایش هزینه ها و مشکلات زیست محیطی مستلزم فناوری های کارآمدتر و اقتصادی تر برای دفع این مواد مضر است که ارزش اقتصادی قابل توجهی نیز دارند. سرباره مس[1](CS)یکی از ضایعات جامد مرسوم از فرآیندهای پیرومتالورژی مس است که شامل 30 تا 40 درصد آهن و سایر فلزات(Zn ،Ca ،Al ،Pb ،Ni ،Co ،Cu) می باشد که هم ارزشمند هستند و هم در صورت عدم رعایت پروتکل های دفع ایمن برای محیط زیست بسیارخطرناک هستند.اخیراً مواد خام ثانویه، زباله های الکترونیکی و

---

[1] copper smelting

سایر منابع ثانویه برای ذوب، فلزات با ارزش دیگری را نیز به سرباره وارد کرده اند (کویی و ژانگ ، 2008 ؛ شووا و همکاران ، 2016 ؛ وان و همکاران ، 2018 ، 2020 a) ؛ بنابراین سرباره می تواند منبع مهمی برای فلزات با شد. طبق تحقیقات انجام گرفته 40 میلیون تن سرباره ذوب مس در سال 2020 تولید شده است. برای بازیابی فلزات ارزشمند از CS ، فرایندهای مختلفی پیشنهاد شده است که می توان آنها را به تکنیک های پیرومتالورژی ، هیدرومتالورژی و تکنیک های ترکیبی خلاصه کرد (جدهاو و هوچنگ ، 2012). در فرایند پیرومتالورژی محصولات جانبی مانند SO_2 و NOx که باعث مشکلات زیست محیطی و بهداشتی می گردنند و در فرایند هیدرومتالورژی شستشوی مستقیم یک مشکل عمده در مورد سینتیک انحلال آهسته آن ایجاد کرده و علاوه بر آن اسید مورد استفاده در فرآیندهای لیچینگ، آلودگی ثانویه نیز به همراه دارد (بانزا و همکاران ، 2002؛ گبور و همکاران ، 2000؛کارانزا و همکاران ، 2009).

ذوب فلش مس (FS)فناوری غالب است که 43 درصد از تولید جهانی مس را تشکیل می دهد (وانگ و داونپورت ، 2019). در طول فرایند FS ، واکنشهای کنسانتره سولفید با اکسیژن بسیار گرمازا هستند ، و این فرآیند را از نظر انرژی به خودی می رسانند و هنگام تولید یک مات مسی درجه بالا ، دما را در محدوده 1250-1350 درجه سانتی گراد نگه می دارند. گاز خارج شده تولید شده در واکنش های ذوب با محتوای SO_2 به اندازه کافی بالا (20-30٪) برای تولید اسید سولفوریک استفاده می شود و گرمای فرآیند آن توسط یک مبدل حرارتی از گاز خروجی[2] (WHB)جمع آوری می شود(داونپورت و پارتلوپگ2015)با این حال ، با پتانسیل بالای اکسیژن در فرایند FS ، تلفات مس و سایر فلزات ارزشمند در سرباره افزایش می یابد. بنابراین ، سرباره FS دارای ارزش اقتصادی بالقوه است. درعین حال ، گاز خارج شده از برخی دیگر از فرآیندهای تولید مس ، مانند تبدیل و تصفیه ، با مقدار کمی SO2(کمتر از 5٪) ، برای برآوردن نیازهای تولید اسید سولفوریک کافی نیست و معمولاً این SO2 بدون جذب گوگرد به جو منتشر می شود (یو و همکاران ،2014 a.)علاوه بر این ، گرمای اضافی در ذوب فقط تا حدی جمع آوری می شود ، در حالی که سرباره بدون استفاده از حرارت آن همیشه سرد می شود (سان و همکاران ،2015). مهمتر از همه ، سرباره FS ،زباله های حاوی SO2 و ضایعات حاوی SO2 غیر گازی و گرمای بازیابی نشده همگی از نگرانی های زیست محیطی و ضایعات ارزشمند در صنعت ذوب مس هستند مستلزم توجه بیشتری هستند.

یک مفهوم کاربرد صنعتی برای بازیابی فلزات ارزشمند از سرباره FS با استفاده از ضایعات SO_2 حاوی گاز و گرمای اضافی پیشنهاد شده است. پردازش همزمان ضایعات (سرباره مس) - ضایعات (SO_2) و مزایای اقتصادی و زیست محیطی آن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. با ترکیب نتایج تجربی و تجزیه و تحلیل میزان استفاده از ضایعات ، استفاده از SO2 و گرمای باقیمانده برای بازیابی فلزات ارزشمند از سرباره FS مهر تایید بر کارامدی اقتصادی و زیست سازگاری این روش ترکیبی باشد.

جدول1) ترکیب شیمیایی سرباره ذوب(wt%)

Cu	Fe	S	K	Ca	Cr	Mg	Co	Ni	Na	Zn	As	Sb	Pb	Bi	Al	siO2
1.2	37.9	0.4	0.9	0.8	0.03	1.2	o.o6	0.05	0.41	1.8	0.1	0.1	0.3	<0.02	2.3	31.7

تجربی

[2] Waste heat boiler

سرباره مس مورد ا ستفاده در این تحقیق از یک فرآیند ذوب فلش مس شهر بابک تامین می گردد. قبل از انجام آزمایش، آن را به پودر تبدیل کرده و اندازه ذرات را با دستگاه آنالایزر لیزری تعیین می گردد. در طی آزمایشات، یک هاون سرامیکی حاوی یک نمونه 2.5 گرمی به آرامی به منطقه داغ در یک جو آرگون قرار می گیرد و سپس سر کوره مهر و موم شد. پس از ر سیدن دمای منطقه داغ به دمای مورد نظر، گاز با سـرعت جریان کل 500 میلی لیتر در دقیقه (vol% SO2-20 vol% O2-75 vol% Ar 5) برای تولید جو واکنش برای سیستم وارد می شود. سپس، پس از یک زمان از پیش تعیین شده برشته کردن، هاون از منطقه داغ به سمت سر خنک کننده با آب بیرون کشیده شده و محصول قبل از خارج شدن از لوله کار در یک فضای جریان آرگون خنک می گردد. سپس نمونه سرد شده برای شستشو استفاده می شود. وزن نمونه قبل و بعد از تشویه نیز در هر آزمایش اندازه گیری شد.

در هر آزمایش لیچینگ، 2 گرم از نمونه محصول در یک بشر حاوی 40 میلی لیتر آب مقطر تیمار می گردد. لیوان به مدت 5 ساعت در حمام آب با دمای 80 درجه سانتیگراد قرار داده می شود. سپس دوغاب فیلتر شده و محلول تو سط ICP -OES برای ارزیابی ا ستخراج فلز مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد. برای بازیافت انتخابی فلزات ارز شمند (Cu ،Ni ،Co) از سرباره، باید جو واکنش و دمای منا سب را انتخاب کرد تا مخلوطی از سولفات‌ها (مس، نیکل، کبالت) و اکسید آهن به د ست آید.(نیکل، مس) را می توان با آبشویی از اکسید آهن جدا کرد و بازیابی کرد

نتایج و بحث

اثر دمای تشـویه با جریان گاز تنظیم شـده در دماهایی از 500 C° تا 700 C°، مورد بررسـی قرار می گیرند. مطالعات کتابخانه ای حاکی از انست که با افزایش دما از 500 درجه سانتیگراد به 650 درجه سانتیگراد، رنگ نمونه های زینتر شده بیشتر متمایل به قرمز شـده و پس از 650 C°، نمونه ها تیره تر می گردند. فازهای سـولفات فلزی در دماهای 600 ° تا 700 C° از طریق جذب SO2 تشکیل می گردند. با افزایش دما، فاز اسپینل (مگنتیت) ناپدید شده و یک فاز اکسید Fe·Ni تشکیل شده که به سولفاتاسیون و استخراج نیکل کمک می کند. Co ، Ni و Fe عمدتاً در سرباره به صورت اکسید حضور دارند و در اثر تشویه در مدت زمان 30 دقیقه به سولفات تبدیل شده و قابل شستشو با آب می با شند. با این حال می توان زمان تشویه را افزایش داد تا به ماکزیمم ا ستخراج فلزات ارزشـمند دسـت یافت. در مطالعات قبلی ثابت شـده اسـت که Na2SO4 می تواند یک محرک موثر برای سـینتیک تشـویه سـولفات باشـد (پراسـاد و پاندی، 1998؛ سـان و همکاران، 2020؛ یو و همکاران، b2014). در این مطالعه، اثر مقدار مواد افزودنی بر بازده استخراج فلز در دبی گاز ثابت و دمای 650 درجه سانتیگراد بررسی قرار می گیرد.

محلول های اسید سولفوریک با غلظت های مختلف به جای آب مقطر به عنوان محلول شستشو استفاده می گردد. سرباره مس خام و نمونه های تشویه شده سولفات در محلول اسید سولفوریک در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت 5 ساعت شسته شده و دوغاب ها فیلتر می گردند. برای سرباره مس خام، اسید سولفوزیک لیکسیونر می تواند تمام نسبت های استخراج این فلزات را در مقایسه با شستشو با آب مقطر افزایش دهد. با این حال، برای سرباره مس تشویه شده با سولفاته، تفاوت وا ضحی در بازده ا ستخراج در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک و هنگام استفاده از آب مقطر وجود نداشت. این به این معنی است که افزایش غلظت اسید در مایع مایع باعث بهبود اسـتخراج فلزات با ارزش نمی شـود. این پدیده همچنین ممکن اسـت ثابت کند که پس از تشـویه کردن سولفاته با شرایط تعیین شده، اکسیدهای فلزی کمی در نمونه‌ها باقی می‌ماند و تبدیل آنها از اکسیدهای فلزی به سولفات‌ها نسبتاً زیاد بود. عمل کاتالیزوری Na2SO4 را می توان با تشکیل پیرو سولفات سدیم توضیح داد که سطح واکنش دهنده را متخلخل می کند و انتقال مواد را افزایش می دهد. این سـطح متخلخل باعث افزایش انتشـار گاز SO3 می شـود(اوزر،2019)تشـکیل سـولفات

ترکیب یوتکتیک (مذاب) ((Na2Me(SO4)2همچنین می تواند پایداری ســولفات های فلزی (CuSO4 ،NiSO4 ،CoSO4)و ذخیره SO2 (SO3) را بهبود بخشد (سایکونن و راستاس، 1986؛ سان و همکاران 2020). در این حالت، تشکیل سولفات های فلزی تقویت شد و بازده استخراج فلزات با ارزش به طور قابل توجهی افزایش یافت.

مس حل شده در سرباره به شکل سولفید و اکسید وجود دارد. نیکل و کبالت در فاز کریستال های اسپینل به صورت اکسید حل می شوند. در طی برشته کردن سولفات، فایالیت تمایل به تبدیل به اکسید آهن و سیلیس داشت و ساختار فاز اسپینل از بین رفت، به طوری که اکسیدهای فلز آزاد شدند و واکنش ها (1-8) پیشرفت کردند.با این حال، با افزودن Na2SO4، تشکیل سولفات‌های فلزی با تشکیل پیرو سولفات سدیم و فاز سولفات مخلوط یوتکتیک افزایش یافت و سینتیک فرآیند سولفاته‌سازی فلزات را تسهیل کرد. سولفات‌های فلزی به‌طور مؤثر در بو دادن پس از سولفات در آب حل شدند، بنابراین فلزات ارزشمند را می‌توان به سادگی از اکسید آهن نامحلول(III)جدا کرد و سپس از محلول شستشو بازیابی کرد.

نتیجه گیری

با این فرآیند تصفیه احتمالی پسماند صنعتی برای بازیابی فلزات ارزشمند Ni ،Co و Cu از سرباره ذوب مس با استفاده از SO2 و دمای بالا ، سود اقتصادی عظیمی را می توان از بازیافت فلز ارزشمند مس، نیکل و کبالت ایجاد کرد. در همین حال، اگرچه دیگ گرمای اتلاف بیشترین گرمای باقیمانده را از گاز دودکش بازیابی می کند، گرمای باقیمانده از سرباره مس نیز می تواند جمع آوری شود و استفاده کامل از آن هنوز دارای ارزش اقتصادی بالقوه است. علاوه بر این، با استفاده از SO2، این فرآیند به دلیل سیاست‌های قوی‌تر حفاظت از محیط زیست، هزینه دفع SO2 را نیز کاهش می‌دهد. در آینده، با استفاده از مواد ثانویه مانند ضایعات تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، باتری‌های لیتیومی ضایعاتی در فرآیند ذوب، محتوای فلزات ارزشمند مس، نیکل و کبالت در سرباره مس نیز افزایش خواهد یافت. همزمان با توسعه فناوری جدید بازیافت حرارت باقیمانده سرباره، این روش دارای ارزش اقتصادی بالاتری خواهد بود. این مزایا فرصتی را برای ایجاد یک فرآیند جدید در کارخانه ذوب نشان می دهد که نه تنها زباله ها را بازیافت و استفاده می کند، بلکه منافع اقتصادی نیز ایجاد می کند. این فرآیند پیشنهادی می‌تواند راه‌حلی عملی، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه و بازیافت سرباره‌های ضایعات ذوب مس باشد.

منابع

B urtraw, D., Evans, D.A., Krupnick, A., Palmer, K., Toth, R., 2005. Economics of pollution trading for SO2andNOx.Annu.Rev.Environ.Resour.30,253289 https://doi.org/10.1146/annurev.energy.30.081804.121028.

Banza, A., Gock, E., Kongolo, K., 2002. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. Hydrometallurgy 67 (1–3), 63–69 https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00138-X.

Carranza, F., Iglesias, N., Mazuelos, A., Romero, R., Forcat, O., 2009. Ferric leaching of copper slag flotation tailings. Miner. Eng. 22 (1), 107–110. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.04.010.

Cui, J., Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. J. Hazard. Mater. 158 (2–3), 228–256. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.

Davenport, W.G., Partelpoeg, E., 2015. Flash Smelting: Analysis, Control and Optimization. Elsevier, Oxford.

Gbor, P., Ahmed, I., Jia, C., 2000. Behaviour of Co and Ni during aqueous sulphur dioxide leaching of nickel smelter slag. Hydrometallurgy 57 (1), 13–22. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00090-6.

Hoornweg, D., Bhada-Tata, P., 2012. What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management. World Bank, Washington, DC.

Jadhav, U., Hocheng, H., 2012. A review of recovery of metals from industrial waste. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 54 (2), 159–167.
Ozer, M., 2019. Cobalt and copper recovery from the ancient flotation tailings by selective sulfation roast-leaching process, 43-43 J. Min. Metall. Sect. B Metall.. https://doi.org/10.2298/JMMB190304043O.
Prasad, S., Pandey, B., 1998. Alternative processes for treatment of chalcopyrite—a review. Miner. Eng. 11 (8), 763–781. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00061-2.
Saikkonen, P., Rastas, J., 1986. The role of sulfate melts in sulfating roasting. Nickel Metall. 1, 278–290.
Shuva, M., Rhamdhani, M., Brooks, G., Masood, S., Reuter, M., 2016. Thermodynamics data of valuable elements relevant to e-waste processing through primary and secondary copper production: a review. J. Clean. Prod. 131, 795–809. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.061.
Sun, Q., Cheng, H., Mei, X., Liu, Y., Li, G., Xu, Q., Lu, X., 2020. Efficient synchronous extraction of nickel, copper, and cobalt from low–nickel matte by sulfation roasting3water leaching process. Sci. Rep. 10 (1), 1–14. https://doi.org/10.1038/s41598-020-66894-x.
Sun, Y., Zhang, Z., Liu, L., Wang, X., 2015. Heat recovery from high temperature slags: a review of chemical methods. Energies 8 (3), 1917–1935. https://doi.org/10.3390/en8031917.
Wan, X., Fellman, J., Jokilaakso, A., Klemettinen, L., Marjakoski, M., 2018. Behavior of waste printed circuit board (WPCB) materials in the copper matte smelting process. Metals 8 (11), 887. https://doi.org/10.3390/met8110887.
Wang, S., Davenport, W., 2019. World copper smelter data. In: Copper 2019 Conference, Paper no 595947. Vancouver, BC: CIM, Montreal.
Yu, D., Utigard, T.A., Barati, M., 2014a. Fluidized bed selective oxidation-sulfation roasting of nickel sulfide concentrate: Part I. Oxidation roasting. Metall. Mater. Trans. B 45 (2), 653–661. https://doi.org/10.1007/s11663-013-9958-x.
Yu, D., Utigard, T.A., Barati, M., 2014b. Fluidized bed selective oxidation-sulfation roasting of nickel sulfide concentrate: Part II. Sulfation roasting. Metall. Mater. Trans. B 45 (2), 662–674. https://doi.org/10.1007/s11663-013-9959-9.
Zhang, Y., Li, C., Krotkov, N.A., Joiner, J., Fioletov, V., McLinden, C., 2017b. Continuation of long-term global SO_2 pollution monitoring from OMI to OMPS. Atmos. Meas. Tech. 10 (4), 1495–1509.https://doi.org/10.5194/amt-10-1495-2017.

بررسی خاصیت ضد خوردگی عصاره برگ شاهبیزک روی سطح استیل ضد زنگ ۳۰۴ در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید

نسرین سلطانی[۱، *]، ناهید توکلی[۱]، الهام اسلامی[۲]

[۱]دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، ۴۶۵۷ ۱۵۳۵۹ ، تهران، ایران

[۲] استادیار بخش شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کازرون

*Nasrin_soltani2056@yahoo.com

چکیده

هدف از این تحقیق، بررسی اثر بازدارندگی بازدارنده سبز عصاره برگ شاهبیزک بر روی خوردگی استیل ضد زنگ ۳۰۴ در محلول هیدروکلریک اسید ۱ مولار است. بدین منظور از روش‌های کاهش وزن، پلاریزاسیون و طیف‌سنجی الکتروشیمی امپدانس استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که درصد بازدارندگی با افزایش غلظت عصاره برگ شاهبیزک افزایش می‌یابد و بیشترین درصد بازدارندگی با مقدار ۹۴/۵ درصد به دست آمد. بازدارنده سرعت هر دو واکنش کاتدی و آندی را کاهش می‌دهد و بنابراین از نوع بازدارنده مختلط (کاتدی-آندی) است. اثر بازدارندگی بازدارنده به دلیل جذب آن بر سطح کربن استیل است. جذب بازدارنده از هم‌دماهای جذب لانگمویر و تمکین تبعیت می‌کند و به‌صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود. پارامترهای ترمودینامیکی جذب (ΔG_{ads} و K_{ads}) برای بازدارنده با استفاده از منحنی هم‌دماهای جذب لانگمویر و تمکین به دست آمد. اثر دما بر عملکرد بازدارنده بررسی شد و سپس پارامترهای فعال‌سازی فرآیند جذب از قبیل، E_a، آنتالپی فعال‌سازی، ΔH^* و آنتروپی فعال‌سازی، ΔS^*، به دست آمدند.

واژگان کلیدی: بازدارنده خوردگی، بازدارنده طبیعی، عصاره برگ شاهبیزک ، روش پلاریزاسیون، امپدانس.

۱- مقدمه

خوردگی یکی از مشکلات عمده و پرهزینه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به شمار می‌آید. استیل ها به خصوص استیل های کربنی و زنگ نزن در این صنایع کاربرد زیادی دارند (Behpour et al., 2010). خوردگی اسیدی استیل زنگ نزن در صنعت و به خصوص در مرحله اسید شویی از جمله مشکلات صنعتی است(Likhanova et al., 2010) . محلول اسید شویی به شدت خورنده است، لذا این فرآیند با افزودن باز دارنده‌ها انجام می‌شود. استفاده از بازدارنده‌ی خوردگی یکی از راه‌های مهم برای جلوگیری از خوردگی فولاد زنگ نزن در محیط اسیدی و بسیار خورنده است (Ashassi-Sorkhabi and Es'haghi, 2009). اکثر بازدارنده‌ها با غلظت کم به محیط خورنده اضافه می‌شوند و سرعت واکنش‌های شیمیایی را کند یا متوقف می‌کنند. با این وجود استفاده از این بازدارنده‌ها محدود شده زیرا محیط زیست را تهدید می کند(Bentiss et al.,2004) . استفاده از بازدارنده‌های سبز با توجه به وفور منابع طبیعی مربوطه مقرون به صرفه است و در عین حال این ترکیبات غیرسمی و سازگار با محیط زیست می‌باشند. گیاهان منبع عظیمی از ترکیبات طبیعی هستند و با استخراج این ترکیبات می‌توان از آن‌ها به عنوان بازدارنده‌های طبیعی استفاده کرد.. مطالعات متعددی در استفاده از محصولات طبیعی مانند بخش‌های مختلف گیاهان، دانه‌ها، میوه‌ها، برگ‌ها و گل‌ها به عنوان بازدارنده‌های خوردگی انجام شده. که نشان داده این محصولات طبیعی غیرسمی، زیست تخریب پذیر و به راحتی به مقدار زیاد در دسترس هستند. لذا این بازدارنده‌های طبیعی را می‌توان جایگزین بازدارنده‌های غیرطبیعی کرد (Kesavan et al. 2012). استفاده از عصاره‌ی گیاهان جهت جلوگیری از خوردگی به سال ۱۹۶۰ برمی‌گردد، زمانی که تانن و مشتقات آن جهت جلوگیری از خوردگی بر روی فولاد استفاده شد. در سال ۱۹۷۲، آل- هساری و همکارانش گزارشی در مورد برگ تنباکو جهت ممانعت از خوردگی ارائه دادند، که مشاهده کردند که این عصاره مانع خوردگی فولاد و آلومینیوم در محلول نمک و همچنین محلول رقیقی از یک اسید قوی شده بود. در این گزارش مشخص شد که تنباکو حاوی غلظت بالایی از

ترکیبات شیمیایی شامل: ترپن‌ها، الکل‌ها، پلی فنول‌ها، کربوکسیلیک اسیدها و آلکالوئیدها است که می‌تواند به عنوان بازدارنده‌ی خوردگی فعالیت الکتروشیمیایی داشته باشد (El Hosary et al., 1972). در سال ۱۹۸۱، سریواستاوا و همکارانش بر روی تنباکو، فلفل سیاه، دانه‌ی کرچک و صمغ اقاقیا مطالعه کردند (Srivastav and Srivastava, 1981). ال-تره در سال ۲۰۰۳ تحقیق خود را بر روی عصاره فیکوس در محیط‌های مختلف بر روی فولاد، نیکل و روی انجام داد و دریافت که این عصاره به شدت خوردگی را کاهش می‌دهد (El-Etre, 2003). راجا و همکارانش در سال ۲۰۰۸ به بررسی عصاره فلفل سیاه بر خوردگی فولاد در محیط اسید سولفوریک پرداختند (Raja and Sethuraman, 2008). دهقانی و همکارانش در سال ۲۰۱۹ به بررسی اثر بازدارندگی عصاره آبگیاه گل گاو زبان بر روی خوردگی فولاد نرم در محیط هیدروکلریک اسید ۱ مولار پرداختند و درصد بازدارنگی ۹۱ درصد برای غلظت ppm ۸۰۰ عصاره به دست آوردند (Dehghani et al., 2019). در سال ۲۰۲۱ عصاره برگ مرزه به عنوان بازدارنده خوردگی کربن استیل در محلول ۳/۵ درصد NaCl مورد بررسی قرار گرفت (Moradi et al., 2021).

۲ -مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی جهت انجام تحقیق، هیدروکلریک‌اسید با درجه خلوص تجزیه ای، و با مشخصات: دانسیته‌ی ۱/۱۹ کیلوگرم بر لیتر و درصد خلوص ۳۷٪ خریداری شده از شرکت مرک و اتانول صنعتی با درجه خلوص ۹۶٪ است. در این تحقیق، از فلز استیل ضد زنگ ۳۰۴ با ترکیب شیمیایی (درصد وزنی): کروم (۱۸/۱۸)، نیکل (۸/۴۸)، کربن (۰/۰۳)، سیلیسیم (۳۵/)۰، منگنز (۲)، نیتروژن (۰/۱۲)،۰فسفر (۰/۰۴۵)، گوگرد (۰۳/)۰ و آهن (باقی‌مانده از ۱۰۰)، استفاده شد.

در این تحقیق از روش کلاسیک کاهش وزن، الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون و اسپکتروسکوپی امپدانس استفاده شد. در روش کاهش وزن نمونه فلز را قبل از قرار دادن در محلول خورنده و محلول حاوی بازدارنده وزن کرده و سپس در زمان‌های معین در محلول خورنده و محلول بازدارنده قرار داده و درصد خوردگی اندازه‌گیری شد. در روش الکتروشیمیایی از سه الکترود کار و الکترود کمکی (پلاتین) و الکترود مرجع (نقره/نقره کلرید) استفاده و بر اساس معادله باتر- ولمر چگالی جریان خوردگی و شیب‌های تافلی بدست آورده شد. با استفاده از تغییرات نسبی جریان خوردگی چگونگی عملکرد بازدارنده مورد ارزیابی قرارگرفت. برای بررسی اثر دما روی عملکرد بازدارنده‌ها با استفاده از سل دوجداره منحنی تافل در دماهای گوناگون و در حضور مقادیر مختلف عصاره کمک گرفته شد. مقاومت‌های پلاریزاسیون از پارامترهایی است که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت و از آن می توان جهت عملکرد بازدارنده استفاده کرد. همچنین از روش امپدانس با اندازه گیری مقاومت محلول خورنده و بازدارنده می‌توان اثر بازدارنده خوردگی را تجزیه و تحلیل کرد.

۳- نتایج و بحث

یکی از روش‌هایی که برای اندازه‌گیری سرعت خوردگی وتعیین درصد بازدارندگی به کارمی‌رود، روش کاهش وزن است. سرعت خوردگی(υ) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\upsilon = \frac{m_1 - m_2}{St} \qquad (۱)$$

که در این رابطه m_1 و m_2 وزن قطعه قبل و پس از خوردگی برحسب میلی گرم، S سطح کل قطعه برحسب سانتی‌متر مربع، t زمان غوطه‌وری برحسب ساعت است. پس از محاسبه سرعت خوردگی، درصد بازدارندگی در غلظت‌های گوناگون عصاره و پوشش سطح (θ) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\eta_{wL}(\%) = \left(1 - \frac{\upsilon_{corr}}{\upsilon^0_{corr}}\right) \times 100 \qquad (۲)$$

$$\eta_{wL}(\%) = \theta \times 100 \qquad (۳)$$

در رابطه (۲) $v^0{}_{corr}$ و v_{corr} به ترتیب سرعت خوردگی قطعات استیل در غیاب و حضور عصاره هستند. این آزمایش‌ها در محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و در بازه زمانی ۲ ، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت، در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف عصاره اندازه‌گیری شد. جهت اطمینان از نتایج، تمام آزمایشات سه بار تکرار شدند و میانگین نتایج حاصل در شکل ۱- الف آورده شدند. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش غلظت عصاره، سرعت خوردگی استیل کاهش می‌یابد که این به دلیل برهم‌کنش قوی بین مولکول‌های موجود در عصاره و سطح فلز استیل در غلظت‌های بیشتر می‌باشد و مولکول‌های بیشتری از بازدارنده با لایه جذب شده اولیه برهم‌کنش خواهند داشت که در غلظت‌های کم این برهم‌کنش بین مولکول‌های بازدارنده و سطح فلز کمتر می‌باشد. بیشترین درصد بازدارندگی برای غلظت ۱/۲۵ گرم بر لیتر از عصاره حاصل می‌شود و افزایش بیشتر غلظت تاثیر زیادی بر درصد بازدارندگی ندارد. بنابراین بیشترین غلظت مورد استفاده در بررسی‌های الکتروشیمیایی غلظت ۱/۰۰ گرم بر لیتر از عصاره است.

چگونگی خوردگی سطح استیل در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و در حضور بازدارنده مورد نظر به روش پلاریزاسیون در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. شکل۱–ب منحنی های پلاریزاسیون حاصل ازخوردگی استیل را در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور بازدارنده و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نشان می دهد. پارامتر های الکتروشیمیایی حاصل از این منحنی‌ها، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr})، شیب تافلی کاتدی و آندی (b_c، b_a) و درصد بازدارندگی‌های مربوطه به دست آمد. درصد بازدارندگی در روش پلاریزاسیون، بر اساس رابطه زیر محاسبه شده است.

$$\eta_{pol}(\%)=\left(I-(\frac{I_{corr}}{I^0_{corr}})\right)\times 100 \quad (۴)$$

در رابطه بالا I^0_{corr} و I_{corr} به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در محلول شاهد و محلول ۱ مولار سولفوریک اسید حاوی بازدارنده است. درصد بازدارندگی برای بیشترین غلظت مورد استفاده (1/25 g/L)در این روش ۹۴/۷ درصد به دست آمد. نتایج شکل نشان می دهد که خوردگی استیل در هر دوی واکنش های آندی و کاتدی در حضور عصاره کاهش پیدا کرده است.این نتایج حاکی از آن است که عصاره مورد بررسی از نوع بازدارنده‌های مخلوط می‌باشند.

چگونگی خوردگی سطح استیل در محلول ۱ مولار هیدروکلریک‌اسید در غیاب و در حضور بازدارنده مورد نظر به روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دمای ۲۵°C نیز مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های نایکوییست حاصل در شکل ۱-ج آمده است. با توجه به شکل منحنی‌ها می توان دریافت که مقاومت انتقال بار استیل در محلول هیدروکلریک‌اسید به طور قابل ملاحظه ای با افزایش غلظت عصاره برگ شاهبیزک تغییر نموده است.

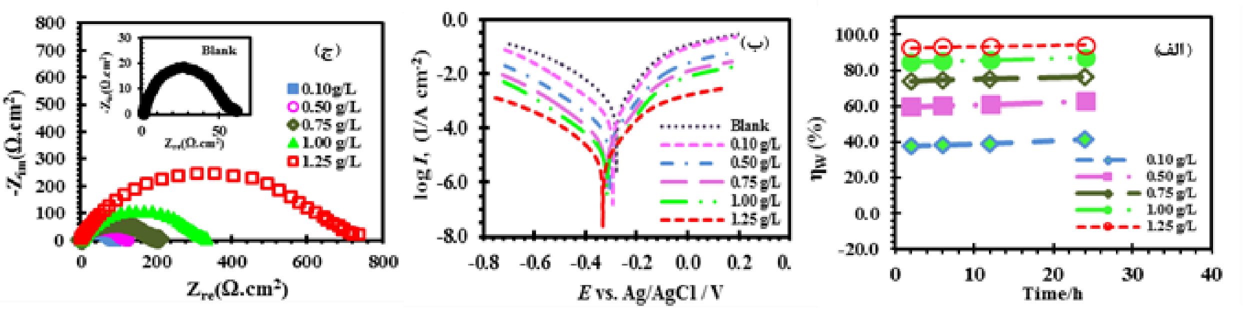
جهت دست یابی به اطلاعات بیشتر در رابطه با جذب عصاره روی سطح استیل داده‌های آزمایشگاهی با همدمای‌های جذب مختلف امتحان شد. مقادیر پوشش سطح برای غلظت‌های مختلف در دمای ۲۵°C با استفاده از مقادیر سرعت خوردگی حاصل از روش کاهش وزن به دست آمد. همدماهای جذب مختلف از قبیل لانگمویر، فرامکین، فرندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دهنده‌ی تطبیق خوب داده‌های تجربی با هم دمای جذب لانگمویر است و بر اساس این ایزوترم، پوشش سطح با ثابت تعادل جذب K_{ads} و غلظت بازدارنده از طریق زیر ارتباط دارد.

$$\frac{C}{\theta}=\frac{1}{K_{ads}}+C \quad (۵)$$

$$K_{ads}=\frac{1}{55.5}+\exp(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}) \quad (۶)$$

در این روابط ۵۵/۵ غلظت آب در محلول بر حسب مولار، R ثابت گاز ها و T دمای مطلق بر حسب کلوین است.

شیب خط‌های حاصل از رسم تغییرات C بر حسب C/θ برای عصاره به یک بسیار نزدیک است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که هر مولکول بازدارنده یک سایت جذبی از سایت‌های جذبی سطح فلز را اشغال می‌کند. پارامتر های ترمودینامیکی حاصل از همدمای جذب لانگمویر مقادیر منفی ΔG_{ads} را برای عصاره برگ شاهبیزک نشان داد که این نشان دهنده خودبخودی بودن فرآیند جذب عصاره برگ شاهبیزک بر سطح فلز است.



شکل (۱) (الف) تغییرات درصد بازدارندگی به روش کاهش وزن نسبت به زمان (ب) منحنی پلاریزاسیون و (ج) منحنی نایکوییست غلظت‌های متفاوت ازعصاره برگ شاهبیزک

نتایج زیر از بررسی عصاره برگ شاهبیزک بر سطح استیل۳۰۴ در محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به دست آمده است:

۱-عصاره برگ شاهبیزک در محلول هیدروکلریک‌اسید از درصد بازدارندگی مناسبی برخوردار است.

۲- با افزایش غلظت عصاره تا ۱/۲۵ گرم برلیتر، اثر بازدارندگی بر روی خوردگی استیل۳۰۴ افزایش می‌یابد.

۴- عصاره در محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان بازدارنده مختلط رفتار می‌کند.

۵- با افزایش دما سرعت خوردگی کاهش و اثر بازدارندگی کاهش می‌یابد.

منابع

Ashassi-Sorkhabi, H., & Es'Haghi, M. (2009). Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm] Br Ionic liquid. *Materials Chemistry and Physics*, *114*(1), 267-271.

Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Mohammadi, N., Soltani, N., & Salavati-Niasari, M. (2010). Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel. *Corrosion Science*, *52*(12), 4046-4057.

Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., Hildebrand, H. F., & Lagrenee, M. (2004). 2, 5-Bis (4-dimethylaminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazole and 2, 5-bis (4-dimethylaminophenyl)-1, 3, 4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, *46*(11), 2781-2792.

Dehghani, A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., & Ramezanzadeh, M. (2019). Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, *277*, 895-911.

El-Etre, A. Y. (2003). Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract. *Corrosion science*, *45*(11), 2485-2495.

El Hosary, A. A., Saleh, R. M., & Shams El Din, A. M., (1972). Corrosion inhibition by naturally occurring substances-I. The effect of Hibiscus subdariffa (karkade) extract on the dissolution of Al and Zn, *Corrosion Science*, *12* (12), 897-907.

Kesavan, D., Gopiraman, M., & Sulochana, N. (2012). Green inhibitors for corrosion of metals: a review. *Chemical Science Review and Letters*, *1*(1), 1-8.

Likhanova, N. V., Domínguez-Aguilar, M. A., Olivares-Xometl, O., Nava-Entzana, N., Arce, E., & Dorantes, H. (2010). The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corrosion Science*, *52*(6), 2088-2097.

Moradi, A., Ranjbar, Z., Guo, L., Javadpour, S., & Ramezanzadeh, B. (2021). Molecular dynamic (MD) simulation and electrochemical assessments of the Satureja Hortensis extract for the construction of effective zinc-based protective film on carbon steel. *Journal of Molecular Liquids*, *338*, 116606.

Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials letters*, *62*(17-18), 2977-2979.

Srivastav, K., & Srivastava, P. (1981). Studies on plant materials as corrosion inhibitors. *British Corrosion Journal*, *16*(4), 221-223.

سنتز نقاط کوانتومی کربنی داپه شده با نیتروژن با استفاده از عصاره *Peganum harmala* و به روش هیدروترمال

مسلم جهانی[۱]، جواد فیضی[۲]، الهام اکبرزاد[۳]
۱- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران
۲- استادیار گروه ایمنی و کنترل کیفیت مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران
۳- گروه شیمی مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران

*Email:(m.jahani@rifst.ac.ir, moslemjahani@yahoo.com)

چکیده

در این پژوهش از روشی ساده، اقتصادی و سبز برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی محلول در آب داپه شده با نیتروژن و گوگرد استفاده شده است. این نقاط کربنی به روش هیدروترمال و با استفاده از عصاره دانه *Peganum harmala* به عنوان منبع کربن و تیواوره به عنوان منبع نیترون و گوگرد سنتز شده است. از طیف سنجی مرئی-فرابنفش، اسپکتروفلوریمتری و همچنین طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای ارزیابی CDs استفاده شد. نتایج نشان داد که CDs های سنتز شده نشر فتولومینه سانس آبی با طول موج تهییج و نشر به ترتیب ۳۶۰ و ۴۲۰ نانومتر دارند. آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز نشان داد که سطح CDs غنی از گروه های عاملی اکسیژن دار است و همچنین حضور گروه های نیتروژن در آنها تایید شد. بررسی رفتار خاموشی فلورسانس CDs ها در برهمکنش با یون های فلزی نشان داد که فلورسانس این ذرات در حضور یون های Fe^{3+} و Se^{2+} خاموش می شود. پایداری نوری، سمیت پایین، حلالیت در آب، سنتز سبز و ارزان از مزایان این روش هستند و این CD ها می توانند به عنوان ردیاب فلورسانس برای اندازه گیری یون های Fe^{3+} و Se^{2+} در محیط های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: سنتز هیدروترمال، ردیاب فلورسانس، عصاره گیاهی، نقاط کوانتومی کربنی

۱ مقدمه

نقاط کربنی (CDs) با توجه به ویژگی های جذاب همانند پایداری نوری، زیست سازگاری، سمیت پایین و حلالیت در آب بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. سنتز CDs را می توان به طور عملی شامل سه مرحله الف) سنتز نانوذرات کربنی خام ب) عملیات روئین سازی سطح و ج) واکنش های عامل دار کردن دانست. روش های سنتز نقاط کربنی خام را می توان به دو دسته روش های بالا به پایین و روش های پایین به بالا تقسیم کرد. روش های بالا به پایین شامل تخلیه قوس الکتریکی، تصعید لیزری و اکسیداسیون الکتروشیمیایی است. در این حالت با شکسته شدن یک ساختار کربنی بزرگتر، نقاط کربنی ایجاد می شوند. روش های پایین به بالا شامل روش های احتراقی/حرارتی، supported synthetic و استفاده از امواج مایکروویو است و از پیش سازهای مولکولی مناسب برای سنتز نقاط کربنی استفاده می شود. نوعا سطح این نقاط کربنی توسط اسید نیتریک اکسید می شود و خالص سازی نیز از طریق سانتریفیوژ، دیالیز، الکتروفورز و یا سایر روش های جداسازی انجام می شود (Gaddam, Kantheti, Narayan, & Raju, 2015).

تبدیل ضایعات تجزیه پذیر به محصولات با ارزش افزوده، یک نکته اساسی در زمینه شیمی سبز است و نگرانی های ایجاد شده در مورد سمیت مواد شیمیایی سطح بالا، مسیر را برای گسترش شیمی سبز باز نموده است. در اصول شیمی سبز مواد اولیه باید مقرون به صرفه و دوست دار محیط زیست باشند. در اغلب موارد همه مواد بدست آمده از گیاهان می توانند به عنوان آغاز کننده

های مناسب برای سنتزهای سبز استفاده شوند. سنتزهای سبز به این دلیل توجه محققان را به خود جلب کرده که اقتصادی هستند، سمیت کمی دارند، سازگاری آنها با محیط زیست بالاست، زمان کمی لازم است و نیز به دماهای بالا نیاز نیست (Himaja, Karthik, & Singh, 2015).

از روش هیدروترمال به عنوان روشی ارزان، در دسترس و سریع برای سنتز CDs استفاده شده که با توجه به استفاده از آب به عنوان حلال، مقرون به صرفه می باشد. به دلیل استفاده از دماها و فشارهای بالا در این روش، دست یابی به مورفولوژی مناسب در محصول نیز امکان پذیر است. به عنوان مثال از عصاره پوست پرتقال به عنوان منبع کربنی برای سنتز CDs با استفاده از روش هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه استفاده شده است (Prasannan & Imae, 2013). همچنین Chen و همکاران برای سنتز نقاط کربنی داپه شدن با گوگرد و نیتروژن از روش هیدروترمال و عصاره سیر استفاده کردند (Chen, Wu, Weng, Wang, & Li, 2016). لیو و همکاران برای سنتز CDs از تفاله نیشکر استفاده کردند و با یک فرآیند هیدروترمال سعی شده تا بازده کوانتومی بهبود یابد (Liu, Guo, Huang, & Yin, 2013). در این پژوهش نیز از عصاره دانه *Peganum harmala* به عنوان یک گیاه بومی برای سنتز CDs و بررسی خصوصیات طیفی آن استفاده شده است.

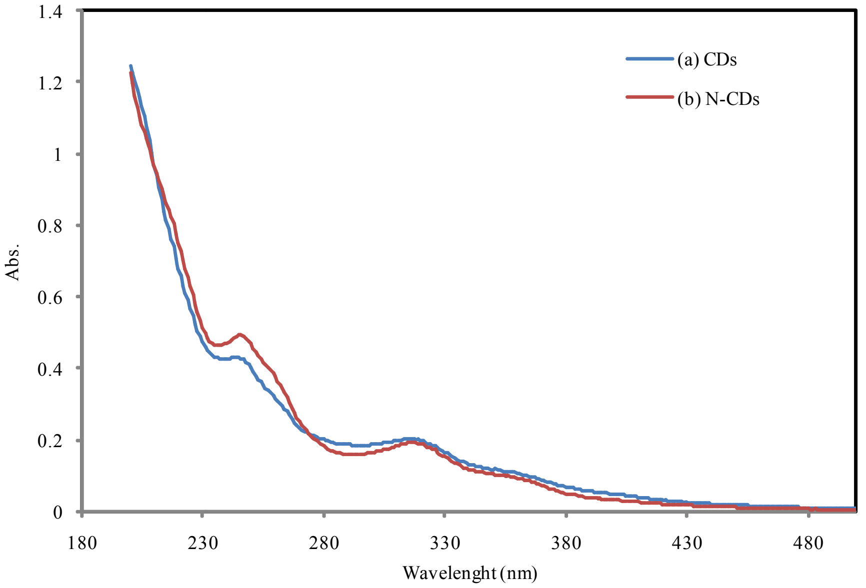
۲ مواد و روش‌ها

اندازه گیری های فلورسانس با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر فلورسانس واریان مدل Cary Eclipse صورت گرفته و عرض شکاف منوکرماتورهای تهییج و نشر در مقدار ۵ نانومتر تنظیم شده است. طیف مادون قرمز نمونه ها با استفاده از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه Thermo Nicolet (مدل AVATAR 370 FT-IR) در گستره عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰-۴۰۰۰ ثبت شدند. اندازه گیری های اسپکتروفتومتری با استفاده از دستگاه طیف سنج مرئی- فرابنفش (UV-Vis) ساخت شرکت شیمادزو - ژاپن (مدل PC-2501) انجام شده است. تیواوره از شرکت سیگما- آلدریچ تهیه شد. برای تهیه عصاره گیاهی ابتدا دانه های *Peganum harmala* با استفاده از آسیاب آزمایشگاهی (IKA, A11 basic Analytical mill) به پودری نرم تبدیل شد. در ادامه مخلوط ۳۰ درصد وزنی از پودر نمونه در آب مقطر تهیه شده و به مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت (حمام فراصوت برانسون مدل 1510R-MTH) قرار گرفته است. نمونه مورد نظر با استفاده از کاغذ صافی (واتمن شماره ۱) صاف شده است.

برای سنتز نقاط کربنی، مقدار ۰/۳ گرم تیواوره در ۵۰ میلی لیتر عصاره گیاهی حل شده و به محفظه اتوکلاو منتقل شده و به مدت ۱۲ ساعت در ۱۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده است. پس از سرد شدن تا دمای محیط، نمونه سنتز شده سانتریفیوژ شده و با استفاده از فیلتر ۰/۲۵ میکرون صاف شده است. محلول محتوی نقاط کربنی با آب مقطر رقیق شده و تا زمان استفاده در ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شده است.

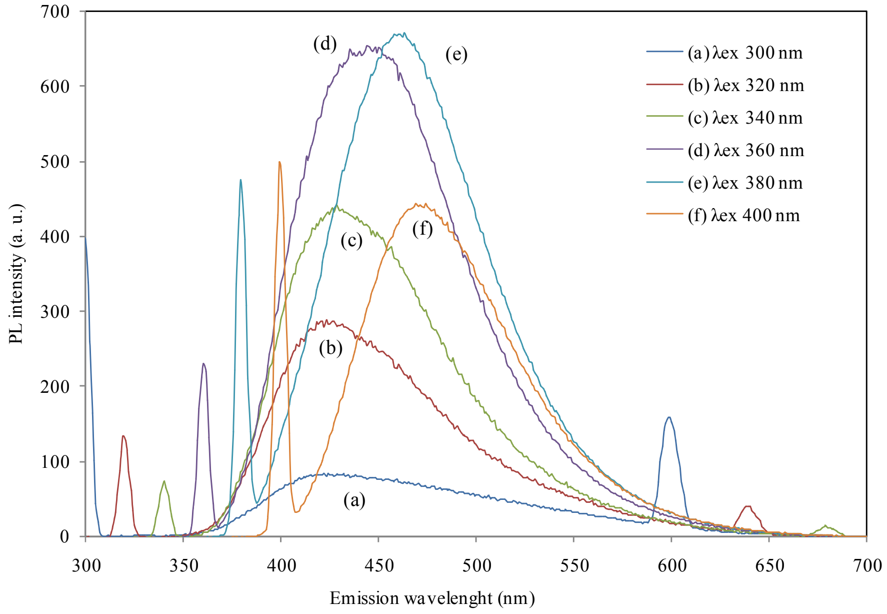
۳ نتایج و بحث

نقاط کربنی سنتز شده با استفاده از طیف سنجی مرئی-فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفتند. طیف مرئی- فرابنفش نقاط کربنی سنتز شده یک پیک جذبی در nm ۳۵۰-۳۲۰ نشان می دهد که حاکی از تشکیل CDs است (شکل ۱). جذب دیده شده در ناحیه فرابنفش به انتقالات $n\rightarrow\pi^*$ در گروه های C=O و همچنین انتقالات $\pi\rightarrow\pi^*$ در پیوندهای C=C نسبت داده شده است.



شکل ۱: طیف جذبی نقاط کربنی سنتز شده در حضور (الف) عصاره گیاهی و (ب) عصاره گیاهی + تیواوره

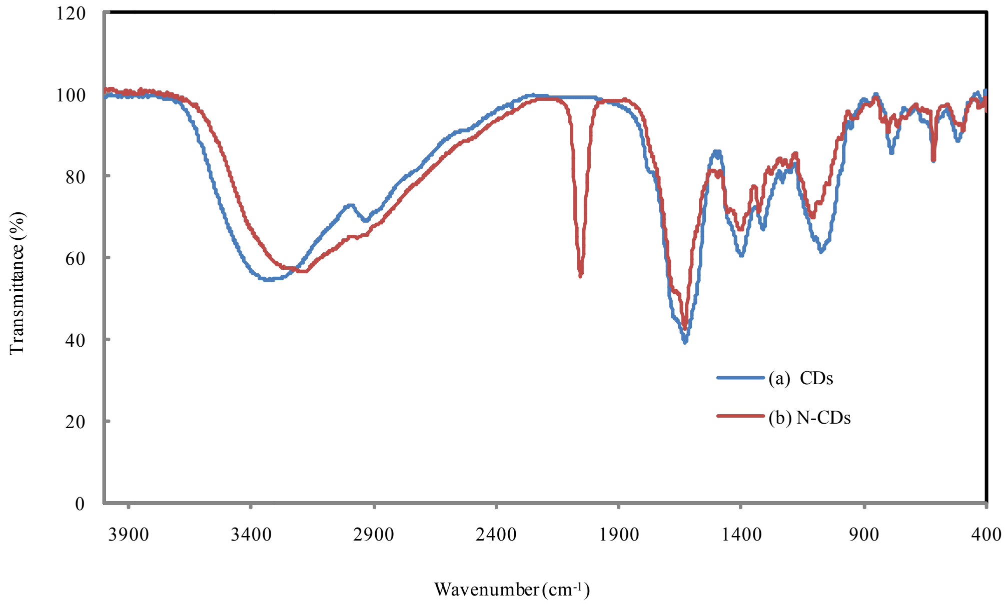
تهییج محلول آبی CDs در طول موج های مختلف بررسی و طیف های نشری حاصل ثبت گردید (شکل ۲). بررسی طیف نشری نشان می دهد که آنها طول موج تهییج در حدود ۳۸۰-۳۶۰ نانومتر و ماکزیمم نشری در حدود ۴۵۰-۴۲۰ نانومتر دارند.



شکل ۲: طیف نشری نقاط کربنی سنتز شده با استفاده از عصاره گیاهی+تیواوره و در طول موج تهییج مختلف

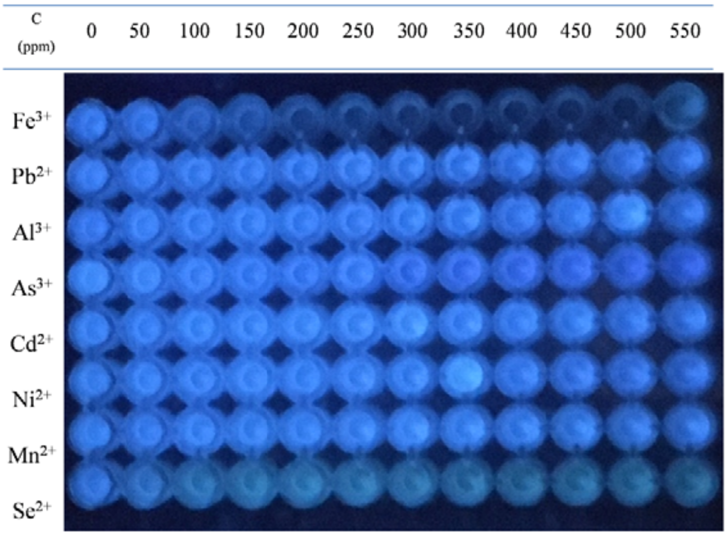
در طیف مادون قرمز CDs سنتز شده با عصاره گیاهی یک باند جذبی پهن در حوالی $۳۳۳۴\ cm^{-1}$ دیده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- است (شکل ۳). نوار جذبی مشاهده شده در $۲۹۳۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی CH-، نوار جذبی $۱۷۷۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش گروه کربونیل و نوار جذبی $۱۶۳۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش C=C می باشد. همچنین نوارهای

جذبی دیده شده در ۱۳۹۸ cm^{-1} و ۱۲۱۳ به ترتیب مربوط به ارتعاشات C-O-C و C-O می باشند و این موارد وجود گروه های عاملی اکسیژن دار در سطح نقاط کربنی را تایید می نماید.



شکل ۳: طیف مادون قرمز نقاط کربنی سنتز شده با استفاده از (الف) عصاره گیاهی و (ب) عصاره گیاهی+تیواوره و با روش هیدورترمال

پیک مشاهده شده در ۳۴۵۰ و ۳۱۹۰ cm^{-1} به ترتیب ارتعاشات کششی OH– و NH– و پیک ۲۹۶۶ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات CH– می باشد. پیک بلند مشاهده شده در ۲۰۵۷ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات آمین و پیک ۱۶۷۹ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C می باشد. ارتعاش خمشی NH– نیز در ۱۶۳۲ cm^{-1} مشاهده می شود.



شکل ۴: تغییرات فلورسانس نقاط کربنی سنتز شده در حضور غلظت های مختلف یون فلزی

در شکل ۴ خاموشی فلورسانس CDs های سنتز شده در حضور غلظت های مختلف یون های فلزی مشاهده می شود و نتایج اولیه نشان می دهد که از نقاط کربنی داپه شده با نیتروژن سنتز شده در این پژوهش می توان به عنوان ردیاب فلورسانس در اندازه گیری یون های Fe^{3+} و Se^{2+} استفاده نمود.

منابع

Chen, Y., Wu, Y., Weng, B., Wang, B., & Li, C. (2016). Facile synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots and application for Fe(III) ions detection and cell imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical, 223*, 689-696. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.081

Gaddam, R. R., Kantheti, S., Narayan, R., & Raju, K. V. S. N. (2015). Recent developments of camphor based carbon nanomaterial: Their latent applications and future prospects. *Nano-Structures & Nano-Objects, 3*, 1-8. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoso.2015.07.003

Himaja, A. L., Karthik, P. S., & Singh, S. P. (2015). Carbon Dots: The Newest Member of the Carbon Nanomaterials Family. *The Chemical Record, 15*(3), 595-615 .

Liu, X. J., Guo, M. L., Huang, J., & Yin, X. Y. (2013). Improved fluorescence of carbon dots prepared from bagasse under alkaline hydrothermal conditions. *BioRes, 8*(2), 2537-2546 .

Prasannan, A., & Imae, T. (2013). One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Orange Waste Peels. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 52*(44), 15673-15678. doi: 10.1021/ie402421s

مدیریت پسماندهای صنعتی در صنایع شیمیایی

یاسر بادام فیروز[۱]
۱- کارشناس، کهگیلوبه و بویراحمد
*Email: yaserbadamfirooz@gmail.com

چکیده

سازمان حفاظت محیط زیست امریکا و اتحادیه اروپا هر یک برای طبقه‌بندی پسماندها، دستورالعمل‌های مشخصی دارند. در میان این پسماندها، پسماندهای صنعتی به دلیل پتانسیل بالایی که در آلوده کردن محیط زیست و ایجاد خطر برای سلامت انسان و موجودات زنده دارند نیز مورد توجه قرار گرفته است. گسترش واحدهای صنعتی و فعالیت‌های تولیدی در کشور اعم از صنایع شیمیایی، غذایی، نفت و پتروشیمی، فولاد و... تنوع محصولات و گسترش کاربردهای محصولات این صنایع در زندگی روزمره انسان، تولید انواع پسماندهای صنعتی و خطرناک در کشور همواره رو به رشد بوده است، این موضوع یکی از معضلات مهم جوامع بشری تلقی می‌شود. ورود پسماندها به محیط‌زیست اگر بدون کنترل و مدیریت صحیح باشد، موجب آلودگی آب، هوا و خاک و به خطر افتادن بهداشت و سلامت افراد جامعه می‌شود. تجربیات جهانی نشان داده است که چنانچه پسماندها تحت مدیریت مناسب قرار نگرفته و با شیوه‌های علمی و فنی به موادِ با مخاطرات کمتر تبدیل نشوند و در نهایت به‌طور اصولی و به روش مناسب دفع نگردند، منشا خطرات قابل‌توجه و تهدیدات فراوانی خواهند شد. باتوجه به ماهیت و مقدار پسماندهای صنعتی در کشور، مدیریت اجرایی پسماندهای صنعتی باید در دستور کار قرار داده شود. به‌علاوه، وجود مکانی متمرکز با امکانات و تجهیزات مناسب جهت مدیریت پسماندهای صنعتی و نیل به اهداف زیست‌محیطی منطقی به نظر می‌رسد.

واژگان کلیدی: پسماند صنعتی، محیط زیست، قانون مدیریت پسماند

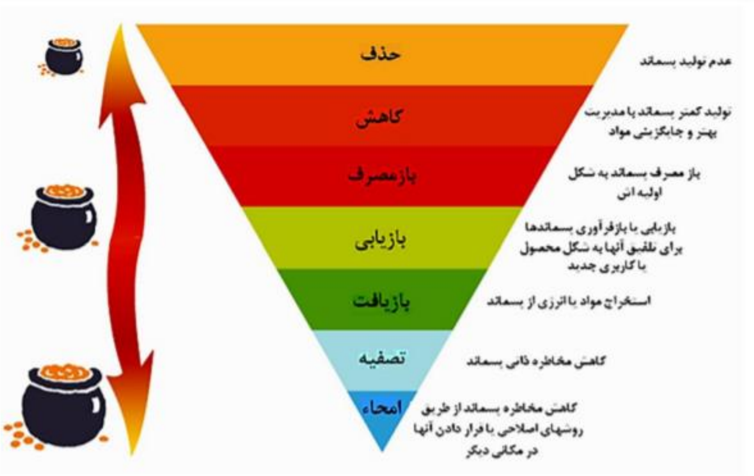
۱ مقدمه

افزایش جمعیت، توسعه شهرنشینی، ظهور تکنولوژی‌های جدید و تغییر در عادات و الگوهای مصرف از یک سو و محدودیت‌های استفاده از منابع طبیعی از سوی دیگر، علاوه بر بوجود آوردن انواع معضلات پیچیده در کیفیت زندگی انسان‌ها، موجب بروز انواع ناسازگاری‌های زیست محیطی و اجتماعی شده است که موجب افزایش روزافزون پسماندهای شهری، صنعتی و کشاورزی در جوامع انسانی شده اند . امروزه یکی از مهم ترین دغدغه های محیط زیستی در جهان، ساماندهی، مدیریت و دفع مناسب پسماند است. مدیریت پسماند یا مدیریت چرخه مواد، یکی از محورهای اصلی توسعه پایدار است. و هرگونه بی توجهی در این زمینه خسارت جبران ناپذیری به اکوسیستم طبیعی وارد خواهد کرد. پسماندهای صنعتی به دلیل برخورداری بیشتر از مواد خطرناک جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص می‌دهند. واژه پسماند صنعتی اشاره به همه پسماندهایی داردکه توسط عملیات صنعتی تولید می شود یا ازفرایندهای صنعتی مشتق می شوند.

۲ مواد و روش‌ها (قلم Bold B nazanin 14)

برای بررسی وضعیت موجود پسماندهای تولیدی صنایع از پرسشنامه استفاده می شود، همچنین بـرای آنـالیز تولید، نوع و ترکیـب پسـماندهای صـنعتی از سـه روش می توان استفاده کرد:

۱- روش تجربی با استفاده از اطلاعات صنعتی موجود
۲- بررسی پرسشنامه ای
۳- استفاده از داده های کنترلی/پایش سیستم مدیریت پسماند



شکل ۱- مراحل تصمیم گیری در خصوص پسماندهای تولیدی (راهنمای امحا مواد شیمیایی)

۳ نتایج و بحث

مدیریت پسماندها در دستگاه‌های اجرایی به عنوان ابزارهایی برای اطمینان یافتن از اجرای مناسب و صحیح اقدامات و روشی جهت تعیین، پیش بینی و تفسیر اثرات فعالیت ها در زمینه مدیریت پسماند می باشد. طبق ماده ۲۳ قانون مدیریت پسماند نظارت و مسئولیت حسن اجرای این قانون بر عهده سازمان حفاظت محیط زیست می باشد.

بدیهی است به منظور کنتـرل و پـایش دائمـی کمیـت و کیفیـت پسـماندهای صنعتی تولیدی ، مطالعات بایستی مستمر و مداوم بـه اجرا در آید تجربه ای که هم اکنون در کشورهای صنعتی به مرحله ظهور رسیده است

منابع (قلم Bold B nazanin 14)

راهنمای نحوه صحیح امحاء مواد شیمیایی؛ دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی اراک

قانون مدیریت پسماند، سازمان حفاظت محیط زیست

Nori. J, Nabizade. R, Nadafi. K, Farzadkia. M, Omidi. Sh, Kolivand. A, Binavapor. M. Quantitative and qualitative investigation of industrial solid waste in industrial plants (case study Boali industrial plant).Environmental science and technology. 2008.

Stenis. J. Environmental optimization in fractionating industrial wastes using cost-benefit analysis. Resources, Conservation and Recycling; (2004),41: 147–164.

الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوکامپوزیت سرب سولفید/نانولوله کربنی چند جداره جهت اندازه‌گیری لووفلوکساسین به روش ولتامتری

ناهید توکلی[*,1] ، **نسرین سلطانی**[1]

[1]دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، ۴۶۵۷ ۱۵۳۵۹ ، تهران، ایران

[*]Nasrin_soltani2056@yahoo.com

چکیده

رفتار الکتروشیمیایی لووفلوکساسین با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی از قبیل ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی با استفاده از الکترود خمیرکربن اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت سرب سولفید/نانولوله‌های کربنی چند جداره بررسی شده است. اثر pH بر پیک جریان آندی لووفلوکساسین با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی بررسی شد. شرایط بهینه در الکترودی با مقدار ۰/۰۰۴ گرم نانوکامپوزیت بدست آمد. بافر فسفات با pH برابر ۵ به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد. در این شرایط پتانسیل اکسایشی ۰/۸۶ ولت (Ag/AgCl) مشاهده شد. گستره خطی منحنی کالیبراسیون برای داروی لووفلوکساسین (۰/۵-۱۵۰μM) و حدتشخیص ۰/۱۴۷ μM برآورد شد. کاربرد روش ارائه شده از طریق تعیین لووفلوکساسین موجود در نمونه‌های دارویی و سرم خون انسان شرح داده شد.

واژگان کلیدی: لووفلوکساسین ، الکترود خمیر کربن اصلاح شده، نانوکامپوزیت سرب سولفید/نانولوله‌های کربنی چند جداره

۱- مقدمه

از زمان کشف آنتی بیوتیک ها تا کنون،تغییرات زیادی در نوع آنتی‌بیوتیک های مصرفی و نیز حساسیت و مقاومت باکتری ها نسبت به آنها ایجاد شده است. عدم استفاده بهینه از آنتی بیوتیک‌ها در درمان عفونت ها موجب طولانی تر شدن مدت درمان میشود،میتوان در طول درمان با استفاده از فلورکینولون ها رشد سلولی باکتری را متوقف کرد(Soni, 2012) فلورکینول ها گروهی از داروهای ضد باکتری می باشند که امروزه به طور گسترده ایی در درمان عفونت های باکتریایی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Hooper, 2000) . نالیدیسکیک اسید،اولین عضو گروه کینولون ها در سال۱۹۶۲ کشف گردید (Lesher et al., 1962). فلورکینولون ها را می‌توان به ۴ دسته تقسیم کرد. فلورکینول‌های جدیدتر شامل گریپافلوکساسین، تمافلوکساسین، جیتافلوکساسین و لوفلوکساسین می‌باشند که قدرت بیشتری در مقابله با باکتری ها دارند (Andriole, 2005) . در تحقیقات اخیر نشان داده شده است که روش اندازه‌گیری توسط HPLC دارای انتخاب گری وحساسیت لازم و همچنین جواب‌های تکرارپذیر برای این ماده می‌باشد .(Fu et al., 1992). مقالات بررسی شده نشان می‌دهند که روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری لووفلوکساسین و ترکیبات آن در سیال‌های بیولوژیکی و ترکیبات دارویی می‌تواند بکار گرفته شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به فلوئورسانس و کروماتوگرافی مایع، HPLC (Schulte et al., 2006)، اسپکتروفلوئورومتریک (Da Silva et al., 2012) اشاره کرد. روش‌های مذکور با وجود حساسیت و تفکیک‌پذیری زیاد، بدلیل پیچیدگی روش و وقت‌گیر بودن آن کمتر استفاده می‌شود. از این رو به جهت برطرف کردن این مشکلات، از روش‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود که دارای مزایایی نظیر: انتخابگری، حساسیت بالا، تکرارپذیری و سادگی مناسب می-باشند. درچند دهه اخیر، استفاده از الکترودهای کربن اصلاح شده کاربرد زیادی پیدا کرده است. راحتی در سرعت تهیه، سطح قابل تکرار و متخلخل، قیمت و پایداری مناسب الکترود خمیر کربن اصلاح شده(CPE)، از مزایای آن به نسبت سایر الکترودهای کربن می‌باشد. الکترود خمیرکربن به سهولت با مخلوط کردن پودر گرافیت و پارافین و ساییدن آن‌ها در یک هاون چینی تهیه می‌شود. با افزودن ذرات نانو در خمیر کربن می‌توان انتخابگری و حساسیت الکترود را بالا برد. در این پژوهش به منظور افزایش حساسیت پاسخ‌های الکتروشیمیایی لووفلوکساسین، الکترود خمیر کربنی که با نانو مواد مختلف اصلاح شده بودند، مورد ارزیابی قرار گرفتند.

در پی به دست آوردن الکترود اصلاح شده مناسب، مطالعات اولیه نشان داد که نانوکامپوزیت سرب سولفید/نانولوله‌های کربنی چند جداره در ساخت الکترودهای اصلاح شده خمیرکربن از حساسیت خوبی برخوردار است و تاکنون به منظوراندازه‌گیری لووفلوکساسین گزارش نشده است. بنابراین از این نانوکامپوزیت جهت اصلاح الکترود خمیرکربن و سپس اندازه‌گیری لووفلوکساسین استفاده شد.

۲ -مواد و روش‌ها

از دستگاه Auto lab برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری ضربانی تفاضلی،کرونوآمپرومتری وکرونوکولومتری استفاده شد. جهت اندازه‌گیری pH بافرها از دستگاه pHمتر استفاده شد. درتمام آزمایش‌ها از یک سل الکتروشیمیایی شامل الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و الکترود کمکی پلاتین و یک الکترود خمیر کربن دست ساز به عنوان الکترود کار برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بهره گرفته شد.

در این تحقیق برای بررسی کردن رفتار الکتروشیمیایی و تعیین غلظت لووفلوکساسین از الکترود های اصلاح نشده و اصلاح شده استفاده شده است. برای ساخت الکترود خمیر کربن ساده،۰/۵ گرم پودر گرافیت با ۰/۳ میلی لیتر پارافین در یک هاون به مدت ۳۰ دقیقه ساییده شد. سپس خمیر تولید شده درون یک سرنگ انسولین فشرده گردید. به منظور تهیه الکترود خمیر کربن اصلاح شده اصلاح‌گر(نانوکامپوزیت سرب سولفید/نانولوله‌های کربنی چند جداره) وارد توده الکترود خمیر کربن شد. برای به دست آوردن مقدار بهینه نانو ذرات، الکترود خمیر کربن با مقدارهای مختلف نانوکامپوزیت از ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۰۸ گرم تهیه شده و بیشترین شدت جریان پاسخ با استفاده ازدستگاه اتولب و روش ولتامتری پالس تفاضلی مربوط به الکترود تهیه شده با ۰/۰۰۴گرم نانو ذرات مشخص شد. به منظور ایجاد بهترین شرایط، بررسی و بهینه کردن متغیرهای مختلف دستگاهی و شیمیایی نظیر غلظت بافر، pH، سرعت اسکن و ارتفاع پالس انجام می‌شود. به دست آوردن ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و پله تفاضلی و کرونوآمپرومتری و کرونوکولومتری برای تعیین ساز وکار واکنش و تعیین جذبی یا نفوذی بودن و تعیین ضریب نفوذ گونه به سطح الکترود در فرایندهای الکتروشیمیایی موجود نیز انجام می‌گردد. رسم منحنی‌های تنظیم و تعیین ارقام شایستگی روش شامل دقت، صحت، حد تشخیص و دامنه خطی انجام می‌شود و اثر مزاحمت‌ها نیز بررسی می‌شوند. مقدار لووفلوکساسین در نمونه‌های دارویی تعیین و نتایج حاصل با یک روش استاندارد مقایسه می‌شود.

۳- نتایج و بحث

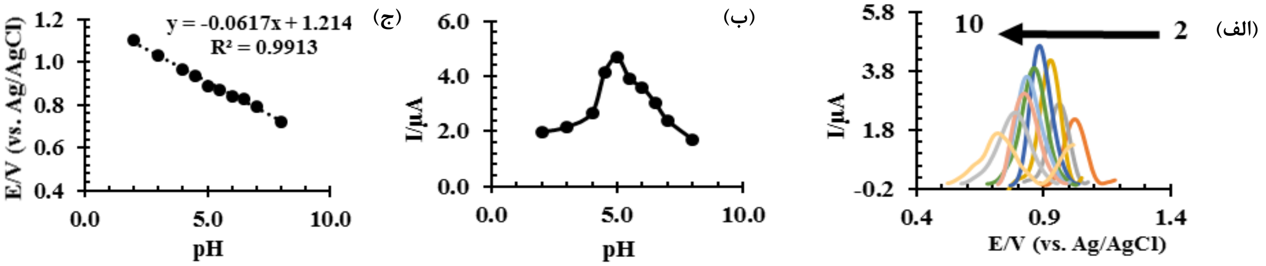
برای به دست آوردن مقدار بهینه اصلاحگر، الکترود خمیر کربن با مقدارهای مختلف نانوکامپوزیت از ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۰۸ گرم تهیه شده و بیشترین شدت جریان پاسخ لووفلوکساسین به روش ولتامتری پالس تفاضلی مربوط به الکترود تهیه شده با ۰/۰۰۴گرم نانو کامپوزیت به دست آمد.

به منظور ایجاد بهترین شرایط جهت بررسی و مطالعه لووفلوکساسین ولتامتری پالس تفاضلی در محلول‌های بافر استات، فسفات و بریتون – رابینسون در pH برابر ۷ با یکدیگر مقایسه شد. نتایج این بررسی نشان دادند که بیشترین جریان برای محلول‌های بافر فسفات به دست می‌آید.. بعد از انتخاب بافر فسفات به‌عنوان بافر مناسب، محلول‌های بافر فسفات در محدوده pHهای ۲تا ۱۰ تهیه شدند و تحت شرایط یکسان غلظت و مقدار بهینه‌ی نانوکامپوزیت، با روش ولتامتری پالس تفاضلی توسط الکترود خمیرکربن اصلاح‌شده، ولتاموگرام‌های مربوط به اثر pH ثبت گردید. سپس نمودار جریان بر حسب pH و نمودار پتانسیل بر حسب pH رسم شد و نتایج در شکل‌های (۱ الف تا ج) آورده شده است. شکل‌های (۱الف و ب) نشان می دهد ماکزیمم پاسخ تجزیه‌ای در بافر فسفات با pH برابر با ۵ می‌باشد. شکل (۳ ج) نشان می‌دهد که بین pH محلول بافر و پتانسیل اکسایش لووفلوکساسین رابطه خطی وجود دارد و با افزایش pH از۲ به ۹ ، پتانسیل اکسایش به سمت مقادیر کمتر کاهش می‌یابد که این موضوع نشاندهنده حضور پروتون در فرایند اکسایش لووفلوکساسین است. رابطه خطی بین پتانسیل اکسایش و pH به صورت زیر است:

$$Epa(V)=-0.0617pH+1.3364 \quad , (R^2=9913) \qquad (۱)$$

$$dE_p/dpH=2.303mRT/nF=0.059m/n \quad (۲)$$

با استفاده از قدر مطلق شیب حاصل از نمودار(رابطه (۱)) و رابطه (۲) می‌توان نسبت تعداد پروتون به تعداد الکترون‌های موجود در فرآیند اکسایش لووفلوکساسین را محاسبه نمود. با استفاده از این روابط، نسبت m/n نزدیک به یک به دست می آید و نشان می‌دهد که تعداد پروتون‌های آزاد شده در فرآیند اکسایش، برابر با تعداد الکترون‌ها است.

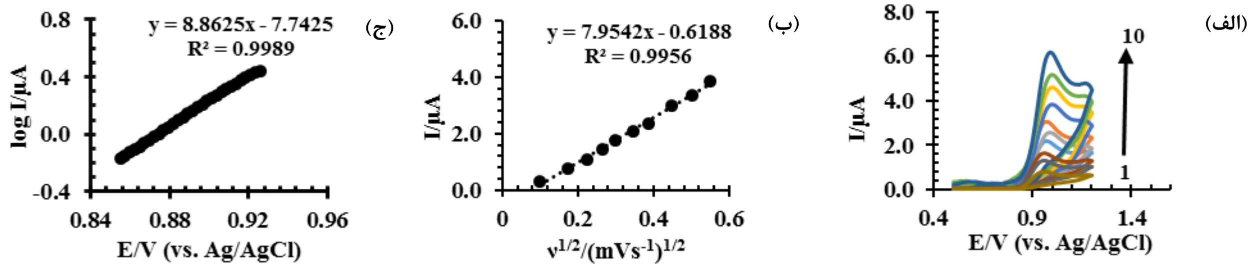


شکل (۱) (الف) ولتاموگرام پالس تفاضلی لووفلوکساسین در بافر فسفات ۰/۱ مولار حاوی 5×10^{-5} مولار لووفلوکساسین در محدوده (۱۰-۲) pH (ب) تاثیر pH بر جریان پیک حاصل از اکسایش لووفلوکساسین و (ج) تاثیر pH بر روی پتانسیل پیک حاصل از اکسایش لووفلوکساسین

با استفاده از نحوه‌ی تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای لووفلوکساسین می‌توان نفوذی یا جذبی بودن واکنش آن را بر روی سطح الکترود اصلاح شده بررسی نمود. شکل ۲ تغییرات جریان پیک لووفلوکساسین را نسبت به ریشه دوم سرعت روبش نشان می‌دهد. با توجه به رابطه‌ی راندلز-سویک خطی بودن رابطه بین Ip و $v^{1/2}$ بیانگر این است که فرایند اکسایش الکتروکاتالیزوری لووفلوکساسین در سطح الکترود اصلاح شده تحت کنترل انتقال جرم است و لووفلوکساسین برای اکسایش به سمت الکترود نفوذ می‌کند.

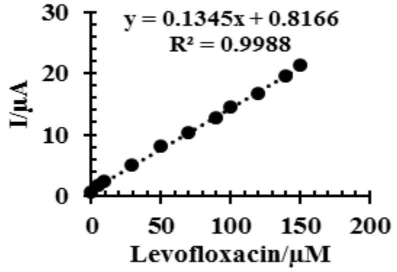
به منظور به دست آوردن اطلاعات در مورد مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت، از معادله تافل با استفاده از داده‌های مربوط به قسمت صعودی منحنی جریان پتانسیل و شیب منحنی لگاریتم جریان برحسب پتانسیل استفاده شده است. بر اساس شکل (۲ ج) مقدار شیب نمودار logI بر حسب E، ۸/۸۶۲ به دست آمده است. با استفاده از شیب تافل و با توجه به اینکه فرایند انتقال دو الکترونی برای لووفلوکساسین در مرحله تعیین کننده سرعت اتفاق می‌افتد، ضریب انتقال الکترون برای گونه لووفلوکساسین با استفاده از رابطه (۳) ، ۰/۸۶ محاسبه شد.

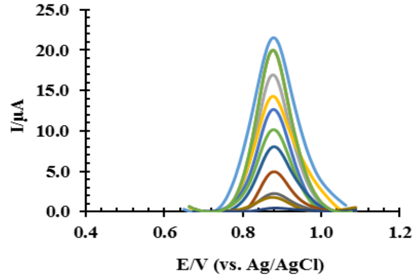
$$slop=(1-\alpha)nF/2.303RT \quad (۳)$$



شکل (۲) (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای 2×10^{-5} مولار لووفلوکساسین در pH=۵ با سرعت روبش‌های ۱۰ تا ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه (ب)تغییرات جریان الکتروکاتالیزوری نسبت به ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل (ج)نمودار تافل به دست آمده از منحنی جریان -پتانسیل ثبت شده در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

از روش ولتامتری ضربانی تفاضلی، به دلیل حساسیت بیشتر آن نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای، جهت به دست آوردن منحنی تنظیم لووفلوکساسین، استفاده شد (شکل ۳). منحنی تنظیم حاصل نشان می دهد که تغییرات جریان بر حسب غلظت لووفلوکساسین در محدوده ۰/۵ تا ۱۵۰ میکرومولار خطی می‌باشد.





شکل (۳)سمت راست: ولتاموگرام پالس تفاضلی الکترود خمیر کربن اصلاح شده در محلول بافر فسفات با pH=۵ وسمت چپ: غلظت‌های مختلف لووفلوکساسین ،و شکل داخلی تغییرات جریان اندازه گیری شده بر حسب غلظت لووفلوکساسین

در این پژوهش همچنین فرایند اکسایش داروی لووفلوکساسین به روش‌های کرونوآمپرومتری و کرونوکولومتری مورد بررسی قرار گرفت. جهت رسیدن به حداکثر حساسیت، تاثیر عوامل مختلف شیمیایی و دستگاهی بررسی شد. تاثیر به‌کارگیری نانوکاکپوزیت در اصلاح الکترود خمیرکربن و درافزایش کاربرد آن در اندازه‌گیری دقیق داروی لووفلوکساسین مورد ارزیابی قرار گرفت و نهایتا" مزایای این الکترود از قبیل پایداری نسبتا" خوب، سادگی و سهولت انجام آزمایش، ارزان و در دسترس بودن لوازم و امکانات و زمان کم برای انجام آزمایش‌ها نتیجه‌گیری شد.گستره خطی منحنی کالیبراسیون برای داروی لووفلوکساسین (۰/۵-۱۵۰μM) و حد تشخیص ۰/۱۴۷ μM برآورد شد.به علاوه این الکترود در اندازه گیری داروی لووفلوکساسین از دقت بسیار خوبی برخوردار است۰ با به‌کارگیری انواع گونه های مزاحم گزینش‌پذیری روش مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت. کاربرد این روش برای اندازه‌گیری لووفلوکساسین در نمونه های دارویی و حقیقی به اثبات رسید.

منابع

Andriole, V. T. (2005). The quinolones: past, present, and future. *Clinical infectious diseases*, *41* (Supplement–2), S113-S119.

Da Silva, A. P., Luna, A. S., Da Silva Costa, T. M., Aucelio, R. Q., Braga, J. W. B., Boqué, R., & Ferré, J. (2012). Spectrofluorimetric determination of levofloxacin in pharmaceuticals and human urine. *International Journal of Life science and Pharma Research*, *2*(1), 147-158.

Fu, K. P., Lafredo, S. C., Foleno, B., Isaacson, D. M., Barrett, J. F., Tobia, A. J., & Rosenthale, M. E. (1992). In vitro and in vivo antibacterial activities of levofloxacin (l-ofloxacin), an optically active ofloxacin. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, *36*(4), 860-866.

Hooper, D. C. (2000). New uses for new and old quinolones and the challenge of resistance. *Clinical infectious diseases*, *30*(2), 243-254.

Lesher, G. Y., Froelich, E. J., Gruett, M. D., Bailey, J. H., & Brundage, R. P. (1962). 1, 8-Naphthyridine derivatives. A new class of chemotherapeutic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, *5*(5), 1063-1065.

Schulte, S., Ackermann, T., Bertram, N., Sauerbruch, T., & Paar, W. D. (2006). Determination of the newer quinolones levofloxacin and moxifloxacin in plasma by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of chromatographic science*, *44*(4), 205-208.

Soni, K. (2012). Fluoroquinolones: Chemistry & action–A review. *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*, *2*(1), 43-53.

سنتز سبز نانوذرات کادمیوم سولفید با استفاده از یک روش سازگار با محیط زیست: شناسایی، مشخصه‌یابی و کاربرد آن در تخریب رنگ اسید رد به عنوان یک آلاینده زیستی

سمیرا سعیدنیا[1]، پروانه ایرانمنش[2]
۱- دانشیار، گروه شیمی دانشگاه ولی عصر(عج) ۲- دانشیار، گروه فیزیک دانشگاه ولی عصر(عج)
*Email: s.saeednia@vru.ac.ir

چکیده

در این پژوهش از لیگاند تیوشیف‌باز N- بنزیلیدن اتان تیوآمید به‌عنوان منبع گوگرد و هم‌چنین عامل پوشاننده برای سنتز نانوذرات کادمیوم سولفید به روش هیدروترمال در حلال آب دیونیزه استفاده شد. نانوذرات به‌دست آمده به‌وسیله الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) ، طیف‌بینی فرابنفش– مرئی (UV-ViS) ، آنالیز تجزیه‌ای پراش انرژی ایکس (EDS)، طیف‌بینی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصه‌یابی شدند. در مرحله بعدی این کار پژوهشی، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات کادمیوم سولفید سنتز شده در تخریب رنگ آلی اسید رد مورد بررسی قرار گرفت.

واژگان کلیدی: سنتز سبز، کادمیوم سولفید، فوتوکاتالیست، هیدروترمال

۱ مقدمه

روشهای مختلفی برای تهیه و ساخت نانوذرات وجود دارد که از میان این روشها، روشهای شیمیایی محلول که جزء روش‌های شیمیایی تر می‌باشند مزیت‌هایی چون کم هزینه بودن، قابلیت بالای کنترل اندازه و شکل و جلوگیری از کلوخه شدن ذرات را دارا هستند [1]. از جمله این روش‌ها دو روش هیدروترمال و سولوترمال می‌باشد. تفاوت این دو روش در نوع حلال استفاده شده است که در روش اول از از آب به عنوان حلال و در روش دوم از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. در این کار پژوهشی از روش هیدرو ترمال برای سنتز نانوذرات کادمیوم سولفید استفاده شده است که از جمله مزایای این روش کم هزینه بودن و استفاده از آب به عنوان حلال سبز است. نانوذرات شکل گرفته به این روش خلوص بالا، توزیع مناسب و بلورینگی بالایی دارند [2].

کادمیوم سولفید یکی از مهم‌ترین نیمه‌رساناهای ترکیبی از گروه‌های IIB – VIA جدول تناوبی است و دارای گاف نواری در حدود ۲/۴۲ الکترون ولت در دمای اتاق می‌باشد. این ماده نیمرسانای نوع N و دارای مقاومت الکتریکی ۱۰^۵ Ω.cm می‌باشد [3]. عناصر گروه IIB – VIA از جدول تناوبی دارای ویژگی‌های جالب توجهی هستند. در این میان کادمیوم سولفید ویژگی خاصی نسبت به بقیه دارد. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به ضریب عبوری بالای نور مرئی، توان نورتابی بالا، طول پخش زیاد، ویژگی‌های فوتورسانایی، گاف نواری پهن و الکترون خواهی زیاد اشاره کرد [4]. توسعه‌ی صنایع، عامل اصلی افزایش مقدار رهایش آلودگی در محیط زیست است که حیات بشر و میکروارگانیسم ها را به خطر می‌اندازد. نانوساختارهای CdS به دلیل گاف نواری بالایی که دارند و همچنین ویژگی های بی‌نظیری چون مقاومت شیمیایی و نوری در برابر خوردگی، توانایی تجزیه ترکیب های آلی سمی، جذب امواج الکترومغناطیس و فعالیت فوتوکاتالیستی را دارا می‌باشند[5]. به دلیل اهمیت و کاربردهای فراوان نانوذرات کادمیوم سولفید در صنایع مختلف مانند ساخت سلول‌های خورشیدی، صنایع الکترونیکی و وسایل نیمرسانا وکاتالیست‌های نوری بر آن شدیم که با استفاده از یک روش ساده، ارزان و سازگار با محیط زیست با بازده بالا و روش کار آسان این ماده را تهیه و مشخصه‌یابی کنیم. در

مرحله بعدی این پژوهش از نانوذرات تهیه شده جهت تخریب رنگ آلی اسید رد که یک آلاینده صنعتی تولید شده درصنایع مختلف از جمله کارخانجات نساجی و رنگسازی میباشد، استفاده کنیم.

۲ مواد و روش‌ها

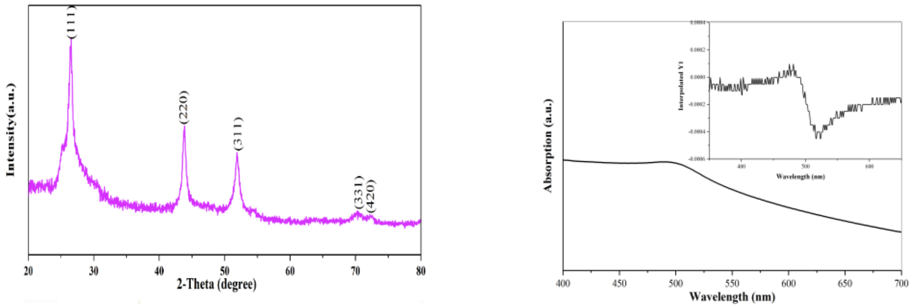
مواد مورد استفاده در این کار پژوهشی، لیگاند تیوشیف‌باز N- بنزیلیدن اتان تیوآمید، نمک کادمیوم نیترات چهار آبه، آب دیونیزه و رنگ اسید رد می‌باشند. به منظور تهیه‌ی نانوذرات کادمیوم سولفید از روش هیدروترمال استفاده شده است. برای انجام واکنش دو محلول A و B تهیه می‌شوند. برای تهیه محلول A، ابتدا ۱ میلی‌مول (۰/۳۰۸ گرم) نمک کادمیوم نیترات ۴ آبه با استفاده از همزن مغناطیسی در حلال آب دیونیزه حل شد. محلول B از حل کردن ۱ میلی‌مول (۰/۱۶۳ گرم) لیگاند تیوشیف باز در حلال آب دیونیزه با حرارت و همزدن مغناطیسی تهیه شد. محلول A طی مدت زمان ۲ ساعت در دمای محیط قطره قطره به محلول B در حال همزدن اضافه گردید. بعد از اتمام زمان ۲ ساعت، بشر حاوی محلول حاصل در اتوکلاو از جنس فولاد ضد زنگ گذاشته و به مدت ۱۲ ساعت با دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شد. پس از اتمام زمان انجام واکنش در آون، مخلوط به آرامی خنک شد و پس از آن مخلوط مورد نظر چندین بار با آب دیونیزه شست و شو داده شد تا ترکیب ها اضافی از رسوب خارج شوند. عملیات شستشو تا جایی ادامه می‌یابد تا آب خروجی از سطح رسوب شفاف باشد. پس از انجام عملیات شستشو، رسوب جامد در دمای محیط خشک می‌شود. رسوب حاصل توسط آنالیزهای FT-IR ,XRD, UV-Vis, EDX و SEM, TEM شناسایی شد. جهت بررسی فعالیت فوتو کاتالیستی نمونه سنتز شده، درابتدا ۰/۰۰۱ گرم از رنگ آلی اسید رد را در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسانده و مقدار حدود ۵ میلی لیتر از محلول رنگ برای گرفتن طیف UV-Vis برداشته می‌شود. سپس ۰/۰۴ گرم از ماده کاتالیست نانوذرات سنتز شده CdS به محلول رنگ اضافه می‌شود. واکنش در بشر ۱۵۰ میلی لیتری انجام گرفت. لحظه‌ای که نانوذره در داخل محلول رنگ قرار می‌گیرند، به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی (بشر تماما با ورق آلومینیومی پوشانده شد) قرار داده می‌شوند تا تعادل برقرار شود. در حین انجام آزمایش برای همگن کردن سیستم و جلوگیری از ته‌نشینی نانوذرات مرتباً نمونه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. مقداری از نمونه برداشته شد و به عنوان زمان ۰ دقیقه نامگذاری شد. بقیه محلول را در ست آپ ساخته شده تحت تابش نور UV قرار داده‌می‌شود (محیط تاریک و فاصله بشر تا لامپ UV، ۱۵سانتی متر). پس از گذشت مدت زمان ۳۰ دقیقه مانند مراحل قبل مقداری از نمونه برای طیف گیری با استفاده از طیف سنجی مرئی- فرابنفش برداشته می‌شود. این روند در بازه‌های زمانی ۳۰ دقیقه تا مدت زمان ۱۵۰ دقیقه تکرار می‌شود .

۳ نتایج و بحث

در این پژوهش از لیگاند تیوشیف باز به عنوان منبع گوگرد و همچنین به عنوان عامل پوششی جهت جلوگیری از رشد بی‌رویه نانوذرات کادمیوم سولفید، جلوگیری از آگلومره شدن و توزیع یکنواخت آنها استفاده شده است. نمک کادمیوم نیترات ۴ آبه به‌عنوان منبع کادمیوم به‌کار برده شد. برای اثبات سنتز نانوذرات کادمیوم سولفید طیف XRD ذرات سنتز شده گرفته شد. این طیف در شکل ۱ الف نشان داده شده است که مطابق با گروه فضایی F-43m و ۵ قله در زوایای ۲۶/۵، ۴۳/۹۶، ۵۲/۰۷، ۷۰/۴۶ و ۷۲/۵۸ درجه را نشان می‌دهد که این قله‌ها به‌ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۳۳۱) و (۴۲۰) با ثابت شبکه ۸۲ ۵/Å =a=b=cکه نمایانگر فاز مکعبی CdS می‌باشد. مکان قله‌های به‌دست آمده مطابق با کارت JCPDS شماره ۱۵۴۶-۰۷۵-۰۱ می‌باشد. اندازه متوسط بلورک‌ها یا ریزدانه‌های نمونه CdS بر مبنای پهن‌شدگی خطوط طیف XRD و با استفاده از فرمول دبای شرر ($D=K\lambda/\beta\cos\theta$) تعیین شد، که اندازه متوسط بلورک‌ها حدود ۱۳/۶ نانومتر به‌دست آمد. پهن‌شدگی خطوط XRD بازتابی از اندازه نانویی بلورک‌ها است. کادمیوم سولفید توده‌ای بیشترین جذب را در ۵۱۵ نانومتر نشان می‌دهد [6]. جذب در این نانوساختارها به

طول موج‌های کمتر منتقل شده است که این به دلیل کوچک شدن اندازه ذرات و افزایش شکاف انرژی در نیمرسانای کادمیوم سولفید می‌باشد. طیف جذبی مرئی- فرابنفش نانوذرات کادمیوم سولفید سنتز شده در این پژوهش در شکل ۱ ب آورده شده است. قله جذبی مشاهده شده در ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که جذب به طول موج‌های کوچکتر منتقل شده است که این به دلیل کوچک‌تر شدن اندازه ذرات و افزایش گاف نواری می‌باشد و مقدار گاف نواری انرژی برای این ماده در حدود ۲٫۴۷ به‌دست آمد. مقدار گاف انرژی با استفاده از مشتق اول جذب بر حسب طول موج در نقطه اکسترمم محاسبه شده است.

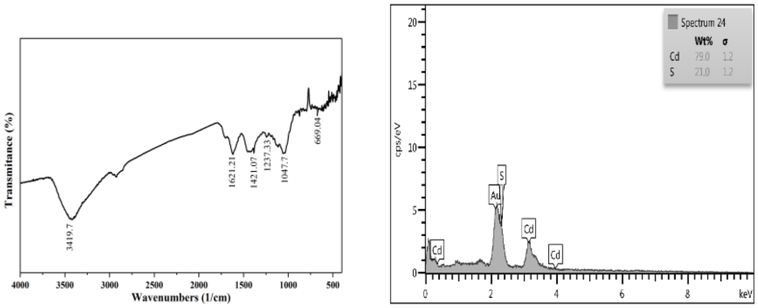
(الف) (ب)



شکل ۱ـ الف: طیف XRD نانوذرات CdS سنتز شده، ب: طیف UV-Vis نانوذرات CdS به همراه مشتق اول آن برحسب طول موج به منظور تعیین گاف نواری انرژی

شکل ۲ الف طیف FT-IR نانوذرات کادمیوم سولفید سنتز شده را نشان می‌دهد. نوار پهن جذبی در گستره cm^{-1} ۳۴۱۹ مطابق با ارتعاش کششی گروه‌های OH است. قله ارتعاشی ظاهر شده در cm^{-1} ۱۶۲۱ نشان دهنده ارتعاش خمشی گروه‌های OH که به دلیل جذب سطحی مولکول‌های آب توسط نانوذرات است. قله ارتعاشی مشاهده شده در cm^{-1} ۱۴۲۴ ناشی از جذب CO_2 اتمسفر توسط سطح نانوذرات نمونه است. قله‌های ارتعاشی مشخصه نمونه CdS را می‌توان در cm^{-1} ۱۰۴۷ و cm^{-1} ۶۶۹ مشاهده کرد. قله ارتعاشی ظاهر شده در cm^{-1} ۱۲۳۷ مربوط به گروه C=S لیگاند می‌باشد که سطح نانوذرات را پوشش داده‌اند. طیف EDX نانوذرات کادمیوم سولفید سنتز شده در شکل ۲ ب نشان داده شده‌است. طیف مذکور نشان می‌دهد که Cd و S در محصول وجود دارد. نسبت مولی Cd/S برابر با ۷۹ به ۲۱ است که بسیار نزدیک به نسبت استوکیومتری CdS می‌باشد. بر این اساس هر دو آنالیز XRD و EDX نشان می‌دهند که نانوذرات کادمیوم سولفید با موفقیت سنتز شدند.

(الف) (ب)

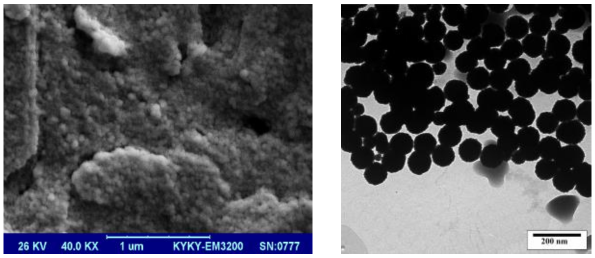


شکل ۲ ـ الف: طیف FT-IR و ب: طیف EDX نانوذرات CdS سنتز شده

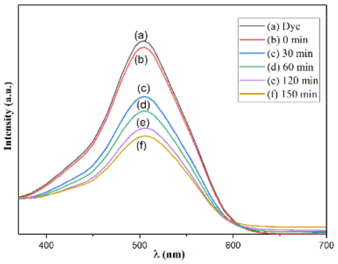
اندازه و مورفولوژی نمونه سنتز شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۱۲ ساعت در حلال آب دیونیزه توسط تصاویر SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. این تصاویر در شکل۳ الف و ب آورده شده است. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد نانوساختارهای سنتز شده ساختار کروی و اندازه ذراتی در حدود زیر ۶۰ نانومتر دارند.

شکل ۴ طیف جذب و آهنگ تخریب رنگ اسید رد توسط نانوذره CdS تحت تابش نور فرابنفش- مرئی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، نانوذره CdS مربوطه تخریب درصد کمی از رنگ را در همان زمان اولیه بدون حضور نور و در محیط تاریک انجام می‌دهد. نانوذره کادمیوم سولفید سنتز شده به‌دلیل داشتن گاف نواری زیاد نسبت به نمونه بالک دارای فضای سطحی ویژه بالایی است. مساحت سطحی بالا نانوذره و خاصیت فوتوکاتالیستی باعث جذب بیشتر رنگ و تخریب بیشتر آن با گذشت زمان می‌شود.

(الف) (ب)



شکل ۳ ـ الف: تصویر SEM و ب: تصویر TEM نانوذرات CdS سنتز شده



شکل ۴ـ نمودار طیف جذب بر حسب زمان محلول رنگ اسید رد حاوی نانوذره CdS در زمان‌های مختلف تحت تابش نور فرابنفش- مرئی

قدردانی

نویسندگان از همکاری معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ولی عصر(عج) رفسنجان سپاسگزاری می‌نمایند.

منابع

[1] Cheng, L., Xiang, Q., Liao, Y., & Zhang, H. (2018). CdS-based photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, *11*(6), 1362.

[2] Barik, R., Devi, N., Perla, V. K., Ghosh, S. K., & Mallick, K. (2019). Stannous sulfide nanoparticles for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, *472*, 112.

[3] Molaei, M., Saievar Iranizad, E., Dehghani, Z., Taghavinia, N., & Majlesara, M. H. (2011). Investigation of the Photoluminescence Properties and Nonlinear Optical Responses of Thermochemically Synthesized CdS Nanoparticles. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, *41*(2), 224.

[4] Sivaramamoorthy, K., Bahadur, S. A., Kottaisamy, M., & Murali, K. R. (2010). Properties of CdS films deposited by the electron beam evaporation technique. *Journal of alloys and compounds*, *503*(1), 170.

[5] Ibrahim, I., Lim, H. N., Zawawi, R. M., Tajudin, A. A., Ng, Y. H., Guo, H., & Huang, N. M. (2018). A review on visible-light induced photoelectrochemical sensors based on CdS nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry B*, *6*(28), 4551.

[6] Mo, D., Liu, J., Yao, H. J., Duan, J. L., Hou, M. D., Sun, Y. M., & Zhang, L. (2008). Preparation and characterization of CdS nanotubes and nanowires by electrochemical synthesis in ion-track templates. *Journal of Crystal Growth*, *310*(3), 612.

تهیه ی نانوهیبرید کربن نیترید گرافیتی/ نقره فسفات/ روی اکسید و به کارگیری آن برای تخریب رنگ متیلن بلو

محدثه مهدی زاده [1]، عبدالله عمرانی*[2]، سید رضا حسینی زوار محله[3]
1- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران
mahssa.mehdiz8910@gmail.com
2- استاد دکترای تخصصی رشته‌ی شیمی فیزیک ، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران ، بابلسر، ایران
omrani@umz.ac.ir
3- استاد دکترای تخصصی رشته‌ی شیمی تجزیه ، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران ، بابلسر، ایران
r.hosseini@umz.ac.ir

چکیده

در کار حاضر سنتز، مشخصه یابی و کاربرد کامپوزیت سه تایی $g\text{-}C_3N_4/ZnO/Ag_3PO_4$ به عنوان فوتوکاتالیست با نور مرئی گزارش شده است. ساختار، خلوص و طیف سنجی نمونه های تهیه شده با استفاده از تکنیک های UV-Vis و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. این نانوکامپوزیت در مقایسه با $g\text{-}C_3N_4/ZnO$ و $g\text{-}C_3N_4$ فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری را برای تخریب متیلن آبی نشان داد. فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته نانوکامپوزیت ها عمدتا به دلیل اثر هم افزایی ZnO و Ag_3PO_4 می‌باشد.

واژگان کلیدی: اکسید روی، تخریب رنگ، کاتالیزگر نوری، کربن نیترید گرافیتی، نانوهیبرید.

1 مقدمه

در طول دهه‌های گذشته، توسعه مداوم فن‌آوری‌ها، صنعتی شدن سریع و رشد جمعیت منجر به افزایش قابل توجه آلاینده‌های آلی در منابع مختلف طبیعی شده است. [1].

یکی از آلاینده‌های مهم صنعتی، رنگ‌های نساجی می‌باشد که از رنگ‌های مصنوعی محلول در آب بوده که دارای بیشترین تنوع از نظر نوع و ساختار رنگ هستند. از این میان می‌توان به رودامین بی[1]، متیلن آبی[2]، مالاشیت گرین[3] اشاره نمود [2] .

در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های مدرن تصفیه آب مانند اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته[4] به طور گسترده استفاده شده است که اساس آن‌ها بر تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ($OH^{\cdot}$) است [3-5] . فن‌آوری کاتالیزگرهای نوری مبتنی بر نیمه‌هادی با قابلیت اکسایش قوی، تصفیه فاضلاب و ارزانی، تجدید پذیر و بی خطر بودن به واسطه استفاده از نورخورشید به عنوان نیروی محرکه، برای برنامه‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته اند [6].

---

[1] Rhodamine B (RB)
[2] Methylene blue (MB)
[3] Malachite green (MG)
[4] Advanced Oxidation Processes (AOP)

کربن نیترید گرافیتی[5] یک پلیمر جالب با ساختاری گرافیتی است که اولین بار در سال 2009 به عنوان یک کاتالیزگر در ناحیه نور مرئی شناخته شد [7] . این کاتالیزگر نوری آلی، پتانسیل خوبی را به دلیل پایداری بالا، عاری بودن از فلز، شکاف باند کم، جذب نور مرئی، پایداری در محلول‌هایی با pH= 0-14، فراوانی در طبیعت، غیر سمی بودن و سازگاری با محیط نشان داد [8-9].

2 مواد و روش‌ها

2-1 مواد

در این کار از اوره CH_4N_2O ، روی اکسید 6 آبه $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ، نقره نیترات $AgNO_3$ ، سدیم فسفات 12 آبه $Na_3(PO_4).12H_2O$ تهیه شده از شرکت مرک، متیلن آبی، اتانول C_2H_5OH و آب دیونیزه استفاده شده است.

2-2 روش تهیه g-C_3N_4/ZnO

ابتدا 10 گرم اوره با مقدار مشخصی از روی اکسید 6 آبه در بوته چینی قرار داده شده و سپس 10 میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه می‌گردد. بوته چینی را با فویل آلومینیومی پوشش داده و به مدت 2 ساعت در کوره با دمای 550 درجه سانتی گراد قرار می‌گیرد [10]. پس از گذشت این زمان، پودر حاصل 3 مرتبه با آب دیونیزه و 3 مرتبه با اتانول شستشو داده می‌شود تا ناخالصی‌ها حذف گردد.

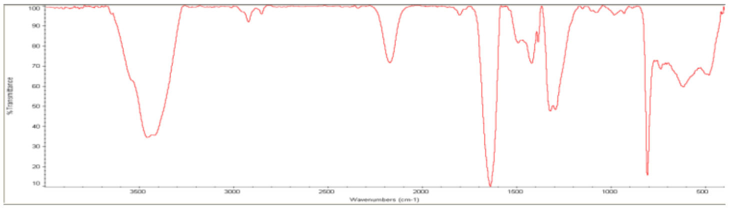
2-3 روش تهیه g-C_3N_4/ZnO/Ag_3PO_4

مقدار مشخصی از g-C_3N_4/ZnO را با 20 میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط کرده و به مدت 30 دقیقه عمل آلتراسونیک انجام می‌شود تا محلول شیری رنگ یک‌دستی حاصل شود. سپس در بشر جداگانه ای نقره نیترات به همراه 20 میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط کرده و به ظرف بالایی اضافه می‌گردد و به‌دنبال آن به مدت 15 دقیقه آلتراسونیک انجام می‌شود (ظرف A). در بشر دیگر، سدیم فسفات 12 آبه با 30 میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط می‌گردد (ظرف B). محتویات ظرف A را روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و محتویات ظرف B طی مدت زمان 20 دقیقه، قطره قطره به آن اضافه می‌گردد. سپس مخلوط به مدت 1 ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط می‌گردد. پودر حاصل جمع‌آوری شده و 3 مرتبه با آب دیونیزه و 3 مرتبه با اتانول شستشو داده شد و در دمای 60 درجه سانتی گراد در آون خلا خشک گردید [11].

3 نتایج و بحث

3-1 مطالعه طیف FT-IR

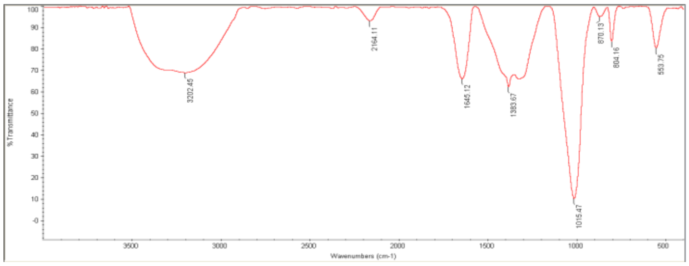
طیف IR مربوط به g-C_3N_4/ZnO در شکل 3 نمایش داده شده است. در این طیف، چندین نوار قوی در منطقه 1200-1650 cm^{-1} دیده شد که مربوط به حالت‌های کششی هتروسیکل CN است. باندهای ارتعاشی در 1640cm^{-1}، 1574، 1460 و1407 به حالت‌های ارتعاشی کششی واحدهای تکراری مشتق شده از هپتازین نسبت داده می‌شود. پیک‌های مشاهده شده در 1316 و1240 cm^{-1} به ارتعاش کششی واحدهای مثلثی متصل C- N- C یا پل C– NH- C مربوط است.



شکل3. طیف FT-IR از g-C_3N_4/ZnO

[5] Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4)

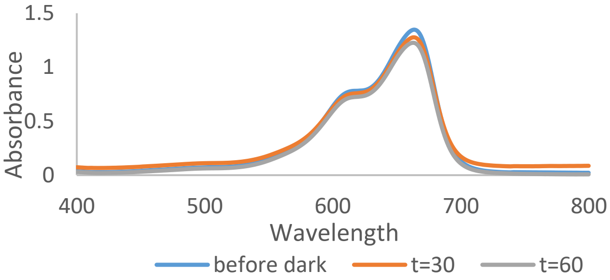
طیف مربوط به g-C3N4/ZnO/Ag_3PO_4 در شکل4 نشان داده شده است. برخی از پیک‌های مربوط به شکل 3 در g- C3N4/ZnO/Ag_3PO_4 دیده می شوند، در حالی که برخی دیگر به وضوح قابل رویت نیستند. پیک ارتعاشی در 1015 cm^{-1} ممکن است به این دلیل باشد که طی فرآیند ترکیب، برخی از بلورهای Ag_3PO_4 در امتداد سطح g-C_3N_4 و ZnO رشد می کنند و اجزاء در تماس نزدیک با یکدیگر هستند تا بخشی از محلول جامد را تشکیل دهند.



شکل4. طیف FT-IR از g-C_3N_4/ZnO/Ag_3PO_4

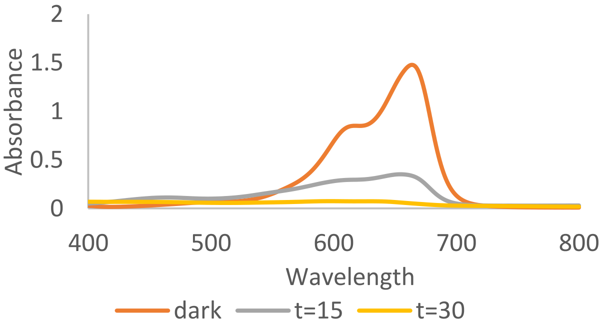
2-3 طیف سنجی مرئی- فرابنفش

طیف های فرابنفش مرئی مربوط به نمونه g-C_3N_4/ZnO در شکل 1 نشان داده شده است. نتایج حاصل از طیف UV (شکل 1) نشان می‌دهد که جذب این ماده طی مدت زمان 60 دقیقه تغییر چندانی نکرده است و کاتالیست مورد نظر نمی‌تواند به طور موثر رنگ متیلن آبی را تخریب نماید.



شکل1. نمودار UV-Vis مربوط به g-C_3N_4/ZnO

طیف‌های فرابنفش مرئی مربوط به نمونه g-C_3N_4/ZnO/Ag_3PO_4 در شکل 2 نشان داده شده است. همان‌طورکه در شکل 2 نشان داده شد با گذشت زمان و روشن شدن لامپ LED در بازه های زمانی مختلف، شدت جذب کاهش می‌یابد به طوری که در مدت زمان 30 دقیقه رنگ متیلن آبی به میزان 95 ٪ تخریب می‌گردد.



شکل2. نمودار UV-Vis مربوط به g-C_3N_4/ZnO/Ag_3PO_4

منابع

1. Saravanan, R., et al., *ZnO/Ag nanocomposite: an efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light.* Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(4): p. 2235-2244.
2. Zhang, Q., et al., *High-efficiency broadband C3N4 photocatalysts: synergistic effects from upconversion and plasmons.* ACS Catalysis, 2017. **7**(9): p. 6225-6234.
3. Wang, S., et al., *Synthesis and characterization of g-C3N4/Ag3VO4 composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation.* Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **144**: p. 885-892.
4. Umebayashi, T., et al., *Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO2.* Chemistry letters, 2003. **32**(4): p. 330-331.
5. Gupta, V.K., et al., *Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview.* Rsc Advances, 2012. **2**(16): p. 6380-6388.
6. Huang, L., et al., *Synthesis and characterization of g-C3N4/MoO3 photocatalyst with improved visible-light photoactivity.* Applied surface science, 2013. **283**: p. 25-32.
7. Chatterjee, D. and S. Dasgupta, *Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005. **6**(2-3): p. 186-205.
8. Jiang, W., et al., *Enhancement of catalytic activity and oxidative ability for graphitic carbon nitride.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2016. **28**: p. 87-115.
9. Gong, Y., et al., *Graphitic carbon nitride polymers: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous oxidation and hydrogenation.* Green Chemistry, 2015. **17**(2): p. 715-736.

10, Ta, Q. T. H., Namgung, G., & Noh, J. S. (2019). Facile synthesis of porous metal-doped ZnO/g-C3N4 composites for highly efficient photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *368*, 110-119.

11, Xu, H., Zhao, H., Song, Y., Yan, W., Xu, Y., Li, H., ... & Li, H. (2015). g-C3N4/Ag3PO4 composites with synergistic effect for increased photocatalytic activity under the visible light irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 726-734.

اندازه‌گیری ناپروکسن با استفاده از الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات $ZnFe_2O_4$

نسرین سلطانی[*،۱] ، **ناهید توکلی**[۱]

[۱]دانشگاه پیام نور، گروه شیمی، ۴۶۵۷ ۱۵۳۵۹ ، تهران، ایران

*Nasrin_soltani2056@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق، از الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذرات $ZnFe_2O_4$ برای اندازه‌گیری ناپروکسن استفاده شد. روش‌های مختلف الکتروشیمیایی از قبیل ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی، کرونوآمپرومتری و کرونوکولومتری جهت بررسی رفتار ناپروکسن به کار گرفته شد. رفتار الکتروشیمیایی ناپروکسن بر روی الکترود اصلاح شده با نانو ذرات$ZnFe_2O_4$ و الکترود اصلاح نشده مقایسه شد. پارامترهایی از قبیل مقدار نانوذرات $ZnFe_2O_4$ در ساخت الکترود و pH محیط بهینه شدند. رابطه خطی بین جریان پیک و غلظت در روش ولتامتری پالس تفاضلی برای ناپروکسن در محدوده ۰/۰۴ تا ۱۰۰/۰۰ میکرومولار خطی بوده و حدتشخیص برابر ۲/۷ نانومولار به دست آمد. به منظور تعیین گزینش‌پذیری روش، اثر مزاحمت گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری ناپروکسن مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از الکترود اصلاح شده مقدار ناپروکسن در نمونه‌های دارویی و سرم خون انسان اندازه‌گیری شد.

واژگان کلیدی: ناپروکسن، الکترود خمیر کربن اصلاح شده، ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی، نانوذرات $ZnFe_2O_4$

۱- مقدمه

ناپروکسن متعلق به دسته‌ای از داروها است که به نام داروهای ضد التهاب فاقد کورتون معروف هستند. ناپروکسن در تسکین دردهایی نظیر آرتریت (التهاب مفاصل)، رگ به رگ شدن عضلات یا ضرب دیدگی استخوان، کمردرد و نقرس کابرد دارد. این گروه دارویی را به اصلاح NSAIDs می‌نامند. این دارو با کاهش التهاب و تسکین درد به بهبود وضعیت بیمار کمک می‌کند. ناپروکسن با مسدود کردن اثر آنزیم سیکلوکسیژناز، منجر به کاهش ساخت ماده‌ای شیمیایی به نام پروستاگلاندین در بدن می‌شود که مسئول ایجاد درد و التهاب در ناحیه‌ی آسیب دیده می‌باشند. اختلالات گوارش شامل تهوع، استفراغ و دردهای شکمی و خونریزی گوارشی و کهیر از عوارض جانبی این دارو هستند. چندین روش از قبیل الکتروفورز مویینه‌ای (Naghdi and Fakhari, 2021)، لومینسانس (Wang et al., 2019)، اسپکتروفوتومتری (Bhaskar et al., 2020)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (Liu et al., 2020) و روش‌های الکتروشیمیایی (Hung et al., 2020; Qian et al.,2020)برای اندازه‌گیری ناپروکسن گزارش شده است. ولی از بین این روش‌ها، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل مزایای زیادی همچون، راحتی، مقرون به صرفه بودن، دقت زیاد، گزینش‌پذیری خوب نسبت به روش‌های دیگر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. در دهه‌های اخیر، الکترودهای پایه‌ی کربنی از قبیل کربن شیشه‌ای، الیاف کربنی، نانولوله‌های کربنی و خمیر کربن در سطح وسیعی جهت تجزیه الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Rana et al., 2019) . راحتی و سرعت تهیه الکترود، سطح قابل تکرار و متخلخل، قیمت و پایداری مناسب از مزایای الکترود خمیر کربن اصلاح شده نسبت به سایر الکترودهای کربن می‌باشد. ولی از آنجایی که سرعت انتقال الکترون در سطوح الکترودهای کربنی نسبت به الکترودهای فلزی کمتر است، بنابراین اندازه‌گیری داروها توسط این الکترودها اغلب نیاز به اصلاح سطح الکترود دارد. از بین الکترودهای کربنی مذکور، الکترودهای خمیر کربن دارای ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله مقرون به صرفه بودن، سهولت ساخت، سطح قابل تجدید می‌باشند (Rana et al., 2019). ساخت الکترودهای اصلاح شده با نانو ذرات به دلیل افزایش شدت سیگنال‌ها موجب افزایش حساسیت وتکرارپذیری می‌گردد. مخلوط کردن مستقیم خمیر کربن با عامل اصلاح‌گر می‌تواند راهی ساده و مناسب برای تهیه‌ی الکترود خمیر

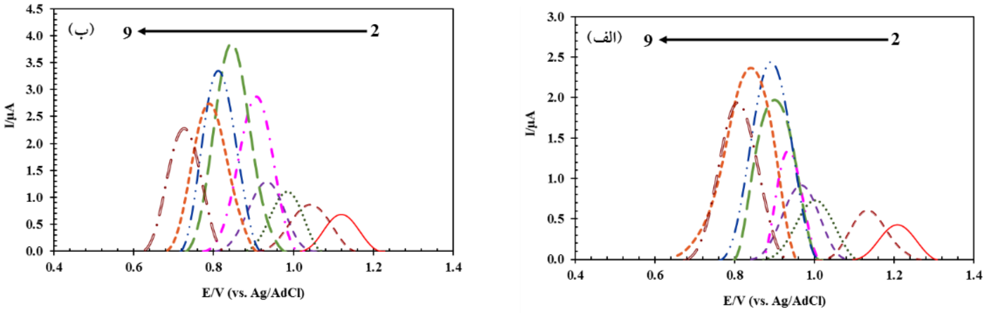
کربن اصلاح شده باشد. در الکترودهای اصلاح شده، عامل اصلاح‌گر با کاهش حد تشخیص و افزایش گزینش‌پذیری برای آنالیت مورد اندازه‌گیری، سبب بهبود کارایی، انتخابگری و حساسیت الکترود می‌شود (Soltani et al., 2018).

۲ -مواد و روش‌ها

از دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات Auto lab ساخت شرکت ECO-Chemie هلند مدل PGSTAT302N برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری پالس تفاضلی، کرونوآمپرومتری و کرونوکولومتری استفاده شد. به منظور ثبت ولتاموگرام ها از نرم افزارNova1.8 استفاده شد. تمام اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی در یک پیل سه الکترودی تعبیه شده در سیستم الکتروشیمیایی متصل به کامپیوتر از طریق حد واسط USB برای داده پردازی اطلاعات انجام گرفت. سیستم سه الکترودی شامل الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع، سیم پلاتین به عنوان الکترود مقابل و الکترود خمیر کربن اصلاح نشده و اصلاح شده به عنوان الکترود کار می‌باشد. الکترود خمیر کربن با استفاده از مخلوط کردن میزان لازم از روغن پارافین و پودر گرافیت. تهیه شد و برای ساختن الکترود خمیر کربن اصلاح شده به ترکیب پودر گرافیت و پارافین، اصلاحگر $ZnFe_2O_4$ اضافه شد. جهت تعیین حدتشخیص و دامنه خطی، منحنی تنظیم رسم شد. دقت روش با بررسی تکرارپذیری نتایج تعیین شد و اثر مزاحمت‌ها به منظور تعیین گزینش‌پذیری روش مورد بررسی قرار گرفت. کاربرد الکترود اصلاح شده جهت اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی از قبیل نمونه‌های دارویی و نمونه‌های فیزیولوژیکی بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

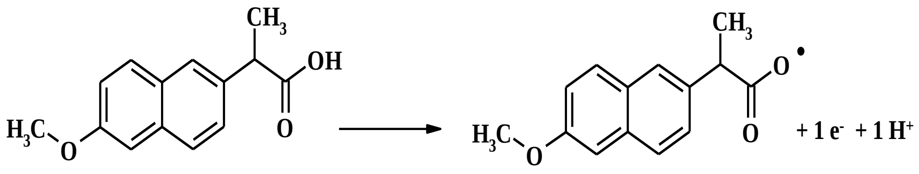
بافرها به عنوان الکترولیت حامل و همچنین به عنوان یک فاکتور مهم، تأثیر قابل توجهی در الکترواکسیداسیون گونه‌ها بر سطح الکترود اصلاح شده دارند. بنابراین انتخاب بهترین نوع بافر در اندازه‌گیری گونه‌ها قبل از بهینه کردن شرایط آزمایشگاهی دیگر بسیار ضروری است. به منظور بررسی بهترین شرایط برای اندازه‌گیری ناپروکسن، ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی ۲۰ میکرومولار ناپروکسن در بافر ۰/۱ مولار بریتون-رابینسون و ۰/۱ مولار فسفات در pH های متفاوت ۲ تا ۹ به طور جداگانه رسم شدند.



شکل ۱- مقایسه ولتاموگرام‌های مربوط به ۲۰ میکرومولار از ناپروکسن در (الف) بافرهای ۰/۱ مولار بریتون-رابینسون و (ب) ۰/۱ مولار فسفات در pH های متفاوت ۲ تا ۹

ولتاموگرام‌های حاصل درشکل ۱ مشاهده می‌شود. نتایج حاکی از آن است که شدت جریان پیک اکسایش ۲۰ میکرومولار ناپروکسن در بافر فسفات در تمام pH ها بیشتر از بافر بریتون -رابینسون به دست آمده است. همچنین پتانسیل پیک اکسایش ناپروکسن در بافر فسفات در مقادیر کمتری نسبت به بافر بریتون –رابینسون ظاهر شده است. در نتیجه، الکترود اصلاح شده در بافر فسفات عملکرد بهتری نسبت به بافر بریتون –رابینسون دارد. بنابراین، در ادامه از بافر فسفات به عنوان بافر بهینه استفاده شد. همچنین، نتایج شکل ۱ نشان می‌دهد که در هر دو بافر، جریان پیک اکسایش ناپروکسن با افزایش pH، تا مقدار برابر ۷ افزایش می‌یابد و پس از افزایش بیشترpH محلول، جریان پیک اکسایش کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، در اندازه‌گیری‌های

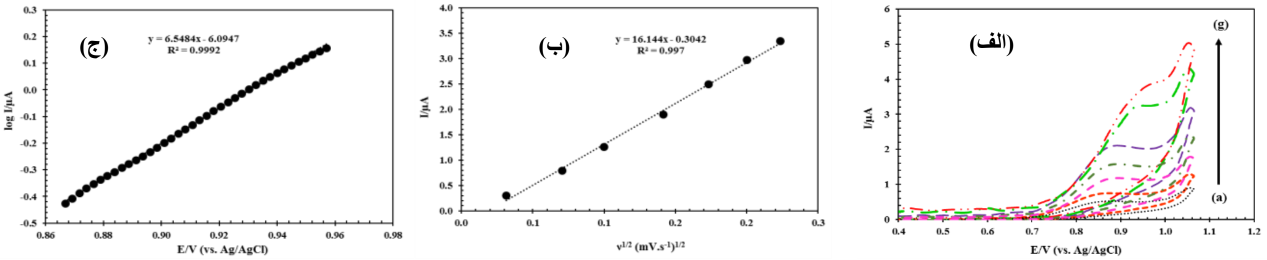
بعدی ناپروکسن ، بافر فسفات ۰/۱مولار با pH=۷/۰ به عنوان pH بهینه استفاده شد. منحنی تغییرات پتانسیل پیک اکسایش ناپروکسن در برابر pH رابطه خطی با شیب ۵۳/۴- میلی ولت بر pH را نشان می‌دهد، که به عدد تئوری رابطه نرنست، که برابر۵۹ میلی ولت است، نزدیک است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تعداد پروتون شرکت کننده در واکنش برابر تعداد الکترون است. مکانیسم پیشنهادی اکسایش ناپروکسن به صورت شکل ۲ می‌باشد.



شکل ۲- مکانیسم احتمالی واکنش اکسایش ناپروکسن بر سطح الکترود اصلاح شده

ارتفاع پالس و پله پتانسیل از جمله متغیرهای دستگاهی در روش ولتامتری پالس تفاضلی هستند که بر شدت جریان گونه مورد اندازه‌گیری و شکل ولتاموگرام و در نتیجه بر حساسیت روش تاثیر گذار هستند. بنابراین، این دو پارامتر دستگاهی، جهت به دست آوردن جریان بیشتر و شکل مطلوب‌تر ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی، بهینه شدند. نتایج نشان دهنده آن بود که بیشترین شدت جریان برای ولتاموگرام حاصل از تنظیم ارتفاع پالس بر روی ۰/۰۹ ولت و تنظیم مقدار پهنای پالس بر ۰/۰۰۶ به دست می‌آید.

با بررسی تأثیر سرعت روبش پتانسیل، ν، بر روی ولتاگرام‌های چرخه‌ای (شکل ۳-الف)، با توجه به این که تغییرات I_p ناپروکسن نسبت به $\nu^{1/2}$ خطی می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که واکنش اکسایش ناپروکسن در سطح الکترود اصلاح شده با نانوذرات $ZnFe_2O_4$ تحت کنترل نفوذ یا به عبارت دیگر تحت کنترل انتقال جرم است.



شکل ۳-الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به بررسی اثر سرعت روبش در اندازه‌گیری ۱۰۰ میکرومولار ناپروکسن در ۰/۱ مولار بافر فسفات با pH=۸/۰ با سرعت‌های روبش ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ ولت بر ثانیه (a تا g)، ب) تغییرات شدت جریان بر حسب جذر سرعت روبش و ج) نمودار تافل به دست آمده از منحنی جریان-پتانسیل ثبت شده در سرعت روبش ۳۰ میلی‌ولت بر ثانیه

به منظور به دست آوردن ضریب انتقال الکترون، α، از معادله تافل استفاده شد. بدین منظور از داده‌های منحنی لگاریتم جریان بر حسب پتانسیل برای قسمت بالارونده منحنی‌های ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با سرعت روبش ۳۰ میلی‌ولت بر ثانیه استفاده شد. نتایج در شکل ۳- ج نشان داده شده است. با استفاده از رابطه (slop=(1-α) nF/ 2.303 RT) مقدار ضریب انتقال، α، ناپروکسن برابر با ۰/۸۰۶ به دست آمد. مقدار α نزدیک به ۰/۵ نشانگر برگشت‌پذیری واکنش اکسایش گونه است و هر چه مقدار α فاصله بیشتری از ۰/۵ داشته باشد، بیانگر برگشت‌ناپذیری واکنش است. مقدار α به دست آمده برای ناپروکسن نشان دهنده برگشت ناپذیری واکنش اکسایش آن در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای است.

بررسی اکسایش ناپروکسن به روش کرونوآمپرومتری و کرونوکولومتری نشان دادند که ضریب نفوذ ناپروکسن با استفاده از روش کرونوآمپرومتری برابر $4/35\times10^{-5}\ cm^2s^{-1}$ و به روش کرونوکولومتری برابر $4/62\times10^{-5}\ cm^2s^{-1}$ است.

پس از یافتن شرایط بهینه برای اندازه‌گیری ناپروکسن در روش ولتامتری پالس تفاضلی، منحنی تنظیم به دست آمد. از منحنی تنظیم نتیجه شد که رابطه خطی بین غلظت ناپروکسن و شدت جریان از غلظت ۰/۰۴ تا ۱۰۰ میکرومولار است. سپس با استفاده از فرمول ($LOD = 3S_b/m$) و ($S = \sqrt{\frac{\Sigma(X_i-\bar{X})^2}{n-1}}$) و با در نظر گرفتن شیب منحنی تنظیم مقدار حدتشخیص برابر ۲/۷۰ نانومولار به دست آمد. اثر مزاحمت تعدادی از گونه‌های مزاحم که غالباً در سیستم‌های بیولوژیکی وجود دارند و امکان ایجاد مزاحمت در اندازه‌گیری را دارند مورد مطالعه قرار گرفت. بدین صورت که، اگر جریان حاصل از حضور گونه مزاحم نسبت به جریان پیک داروی مورد نظر تغییری کمتر از ۵٪ داشته باشد این گونه مزاحمتی در اندازه‌گیری دارو نخواهد داشت اما اگر این نسبت از ۵٪ بیشتر شود آن گونه در اندازه‌گیری داروی مورد نظر مزاحم می‌باشد. نتایج به دست آمده نشان دادند که اغلب گونه‌های بررسی شده مزاحمتی در اندازه‌گیری ناپروکسن ایجاد نمی‌کنند.

برای بررسی اثر بافت نمونه‌های فیزیولوژیک بر روی اندازه‌گیری ناپروکسن، پس از رقیق سازی و آماده نمودن محلول نمونه سرم خون، آزمون بازیابی با استفاده از روش ولتامتری پالس تفاضلی بر روی نمونه سرم خون انجام شد. درصد بازیابی ناپروکسن در محدوده ۹۸/۲۵-۱۰۱/۱۴ درصد به دست آمد که بیانگر کاربرد روش در اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی است..

در این پروژه از الکترود اصلاح شده با نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و روش‌های مختلف الکتروشیمیایی همانند ولتامتری پالس تفاضلی، ولتامتری چرخه‌ای، کرونوکولومتری و کرونوآمپرومتری برای اندازه‌گیری ناپروکسن استفاده شد. با توجه به خواص کاتالیتیکی و فعالیت بالای نانوذرات $ZnFe_2O_4$ ، اصلاح الکترود با آن باعث افزایش چند برابری شدت جریان و کاهش میزان نویز می‌شود. این روش از مزایای دیگری همچون حد تشخیص کم، تکرار پذیری زیاد، گزینش‌پذیری خوب، ارزانی و در دسترس بودن مواد و لوازم همچنین وقت گیر نبودن انجام آزمایش نیز برخوردار است. با توجه به مزایای ذکر شده، این روش به خوبی برای اندازه‌گیری ناپروکسن در نمونه های حقیقی و دارویی به کار گرفته شد.

منابع

Bhaskar, K. L., Lakshmi, D. S., Sumalatha, G., Suji, G., & Kumar, K. A. T. (2020). Q-analysis and simultaneous equation method for estimation of domperidone and naproxen by UV spectrophotometry in bulk and tablet dosage form. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, *13*(12), 6050-6054.

Hung, C. M., Huang, C. P., Chen, S. K., Chen, C. W., & Dong, C. D. (2020). Electrochemical analysis of naproxen in water using poly (L-serine)-modified glassy carbon electrode. *Chemosphere*, *254*, 126686.

Liu, Z., Zhou, W., Wang, C., Hu, W., & Chen, Z. (2020). Cotton thread modified with ionic liquid copolymerized polymer for online in-tube solid-phase microextraction and HPLC analysis of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Journal of separation science*, *43*(14), 2827-2833.

Naghdi, E., & Fakhari, A. R. (2021). The comparison of some chiral selectors for enantioselective separation of naproxen as a model drug in capillary electrophoresis: Thermodynamic analysis of the separation mechanism. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 1-9.

Qian, L., Thiruppathi, A. R., Elmahdy, R., van der Zalm, J., & Chen, A. (2020). Graphene-oxide-based electrochemical sensors for the sensitive detection of pharmaceutical drug naproxen. *Sensors*, *20*(5), 1252.

Rana, A., Baig, N., & Saleh, T. A. (2019). Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications–a review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *833*, 313-332.

Soltani, N., Tavakkoli, N., Mosavimanesh, Z. S., & Davar, F. (2018). Electrochemical determination of naproxen in the presence of acetaminophen using a carbon paste electrode modified with activated carbon nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, *21*(1), 54-60.

Wang, C. Y., Yu, B., Fu, H., Wang, P., & Wang, C. C. (2019). A mixed valence Tb (III)/Tb (IV) metal–organic framework: Crystal structure, luminescence property and selective detection of naproxen. *Polyhedron*, 159, 298-307.

مقایسه ترکیبات شیمیایی سرشاخه گلدار و برگ
گیاه *(Thymus vulgaris)* شهرستان محولات استان خراسان رضوی

سانازغلامپور سیوکی[۱] ، راحله ژیانی*[۲]

[۱]دکتری شیمی موادغذایی، مرکزتحقیقات وآموزش کشاورزی و منابع طبیعی خراسان رضوی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، مشهد، ایران

Email: qulampoursanaz@yahoo.com

[۲]گروه شیمی، واحدنیشابور، دانشگاه آزاداسلامی، نیشابور، ایران

Email: r_zhiani۲۰۰٦@yahoo.com

چکیده

آویشن کوهی(Thymus vulgaris) گیاهی معطر از خانواده lamiaceae از گیاهان دارویی با ارزش و متداول در طب سنتی و جدید دنیا است و یکی از گیاهان دارویی بومی ایران است که در مناطق وسیعی از آذربایجان، گیلان، مازندران، کردستان و تهران می روید. آویشن کوهی یکی ازمشهورترین گیاهان دارویی ایران از خانواده نعناییان است و کاربردهای زیادی در طب سنتی همچون تسکین علائم سرماخوردگی و سرفه و کاهش برخی بیماری های گوارشی دارد. هدف از این مطالعه شناسایی میزان اسانس و بررسی ترکیبات شیمیایی گیاه می باشد. آویشن کوهی در مرحله گل دهی کامل برداشت شد و اسانس گیری با دستگاه کلونجر انجام و جهت تجزیه نمونه های اسانس و اندازه گیری دقیق ترکیبات از دستگاه های GC-MS استفاده شد. ترکیبات موجود در اسانس با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی کوپل شده با طیف سنج جرمی GC/MASS شناسایی شدند. نتایج این مطالعه نشان میدهد درشناسایی اجزای اسانس سرشاخه گلدار آویشن کوهی به ترتیب بیشترین ترکیب مربوط به Pulegone (%۲۶/۰۸) و کمترین ترکیب مربوط به(%۰/۱۱) Octene می شود. درشناسایی اجزای اسانس برگ آویشن کوهی بیشترین ترکیب(%۳۲/۳۴) Menthone و کمترین ترکیب(%۰/۱۱) Phytol را شامل می شود.

واژگان کلیدی: Thymus، آویشن GC/MASS، اسانس، ترکیبات شیمیایی

مقدمه

جنس آویشن (*Thymus*)یکی ازجنس های مهم خانواده نعناع (Lamiaceae) و از مشهورترین جنس های متعلق به گیاهان اسانس دار است. در ایران ۹۱ گونه پایا و معطردارد که در مناطق مختلف کشور رویش دارند (Stahl-Biskup et al., ۲۰۰۲) . آویشن کوهی(*Tymus kotschyanus*) یکی از گونه های آویشن است که در مناطق مختلف ایران شامل مناطق وسیعی ازنواحی مالی،غربی ومرکزی ایران مانندمازندران،گیلان، آذربایجان، کردستان، اطراف تهران، لرستان وبرخی مناطق دیگررشد می کند .در مطالعه ای که توسط سفیدکن و عسگری انجام شد عمده ترکیبات جدا شده این گیاه شامل کارواکرول (۴۹/۴درصد)، تیمول (۹۲/۲درصد) و گاماترپینن (۹۱/۳درصد)می باشد(Sefidkon and Askari, ۲۰۰۲). اسانس این گیاه فعالیت های بیولوژیک متفاوتی نظیر خواص ضدباکتریایی - قارچی، حشره، درد و آنتی اکسیدانی از خود نشان می دهد. همچنین بعضی از این روغن ها دارای خواص ضد سرطانی هستند (Hammer et al., ۱۹۹۸; Ultee and ; Smid, ۲۰۰۱ Pandey et al., ۱۹۹۶ ; Puertas-Mejia et al.,۲۰۰۲). جنس آویشن متعلق به تیره نعناعیان است و نام علمی آن از واژه یونانی Thou به معنای عطر گرفته شده است (sefidkan and asgari ۲۰۰۲) از میان بسیاری از گیاهان خوشبو آویشن را مظهر سمبل مرگ می دانند.

نحوه جمع آوری گیاه و آنالیز اسانس ها

گیاه*Thymus kotschyanus* از منطقه جغرافیایی محولات از فروردین ماه تا تیرماه در مراحل مختلف رویشی قبل از گلدهی، زمان گلدهی و بعد از گلدهی جمع آوری و مورد شناسایی قرار گرفت. بعد از شناسایی، نمونه ها خشک شده و اسانس گیری با دستگاه کلونجر انجام شد. جهت آنالیز و شناسایی ترکیبات اسانس از دستگاه گاز کروماتوگرافی متصل به طیف سنج جرمی(GC/MS) استفاده شد. نتـایج حاصل از شناسایی اسانس توسط دستگاه طیف سنج جرمی متصل به دستگاه گازکروماتوگرافیGC-MS درجداول(۱)و(۲)آمده است .

جدول۱- شناسایی اجزای اسانس سر شاخه گلدار آویشن کوهی

Peak number	Rt	Area	KI	CHEMICAL COMPONENT
۱	٥.٩٧٩	٠.١٢	٩٣٤	Alpha.-Thujene
۲	٦.٢٤٨	١.٣١	٩٣٥	Alpha.-Pinene
۳	٦.٦٨٨	٠.٣٧	٩٤٥	Camphene...
٤	٧.٦٤٤	٢.٧٩	٩٧٤	-.Beta.-Pinene
٥	٧.٩٨٧	٠.٢٦	٩٧٢	۱ Octene OL
٦	٨.١٧٦	٠.٤٢	٩٩٢	.beta.-Myrcene.
٧	٨.٥٩٤	٠.٥٩	٩٧٢	۳-Octanol
٨	٩.٨١٢	٦.٩٠	١٠٢٧	۱,۸-Cineole
٩	١٠.٧٥٨	٠.١٤	١٠٥٧	Gamma.-Terpinene
١٠	١٠.٨٧٧	٠.٦٠	١٠٢٥	Limonene
١١	١٢.٦٣٩	٠.١١	١٨٣٦	۲-Octene, (E)-
١٢	١٣.١٦	٢٠.١٣	١١٥٥	Menthone
١٣	١٥.٠٧١	٧.٣١	١١٧٤	Menthol
١٤	١٦.٨٦٨	٢٦.٠٨	١٢٣٨	Pulegone.
١٥	١٧.٦٣٤	٥.٧٤	١٢٩٠	Thymol
١٦	١٧.٩٥٥	٠.١٩	١٢٨٥	Ndobornyl Acetate
١٧	٢٠.٠٦١	١٦.٦	١٢٥٢	Piperitenone
١٨	٢٠.٤٩٥	٠.٣٣	١٣٨٠	.Beta Bourbonene

١٩	٢٠.٧٦٤	٠.١٣	١١٥٨	Benzene,
٢٠	٢٢.٦٨١	٣.١٦	١٢٥٢	Carvenone
٢١	٢٢.٨٠١	٠.٢٨	١٤٧٨	Germacrene-D
٢٢	٤١.٩	٠.٧٢	١٣٩٧	Tetradecenal
٢٣	٥٠.٢٠٤	٢.٠٦	٢٠٥٤	Oleic acid
		٩٦.٣٤		Total

درشناسایی اجزای اسانس سرشاخه گلدار آویشن کوهی بیشترین ترکیب مربوط به(۲۶.۰۸٪) Pulegone وکمترین ترکیب مربوط به (۰.۱۱٪) Octene می باشد.

جدول۲- شناسایی اجزای اسانس برگ آویشن کوهی

Peak number	RT	Area	KI	Chemical composition
١	٥.٩٨٧	٠.٢٠	٩٣٤	alpha.-Thujene
٢	٦.٢٥٦	١.٥٦	٩٣٥	Alpha.-Pinene
٣	٦.٦٩١	٠.١٣	٩٤٥	Camphene
٤	٧.٦٤١	١.٨٠	٩٧٠	Sabinene
٥	٧.٧٣٢	١.٥١	٩٧٤	.Beta.-Pinene
٦	٧.٨٩٨	٠.١٣	٩٧٢	١-Octen-٣-ol
٧	٨.١٩	٠.٥٥	٩٩٢	.beta.-Myrcene
٨	٨.٤٧٦	٠.٤٠	٩٩٣	Octanol
٩	٨.٥٥٦	٠.١٦	١٠٢٥	Limonene
١٠	٩.٧٨١	٨.٣٦	١٠٢٧	١,٨-Cineole
١١	١٤.٤٥٦	٣٢.٣٤	١١٥٥	Menthone
١٢	١٦.٣٠٤	٩.٣١	١١٧٤	L-(-)-Menthol
١٣	١٧.٠٦٥	٢٩.٢٤	١٢٣٨	Pulegone
١٤	١٧.٥٠٦	١.٧٩	١٢٥٢	Piperitone
١٥	١٨.٣٩٢	٠.٢٠	١٠٦٠	Acetophenone
١٦	١٩.٤٤	٥.٠٢	١٢٩٠	Thymol
١٧	٢٠.٣٤٤	٠.١٧	١٣٨٠	Beta. Bourbonene
١٨	٢٠.٥٠٤	٠.١٢	١٣٨٨	Beta.-Elemene
١٩	٢٠.٧٠٤	٠.٢٠	١٣٩٢	Cis-Jasmone...
٢٠	٢١.١٨٥	٠.١٢	١٤١٤	Trans-Caryophyllene.
٢١	٢٢.٦٨٤	٢.٩٤	١٢٥٢	Carvenone
٢٢	٢٥.٦٧١	٠.٣٤	١٠٥٧	Gamma.-Terpinene.
٢٣	٣٥.٨٢٧	٠.١١	٢٢٤٠	Phytol
٢٤	٣٦.٥٠٢	٠.٨١	٢٠٥٤	Oleic acid
		٩٧.٥١		Total

در شناسایی اجزای اسانس برگ آویشن کوهی بیشترین (%۳۲/۳۴) Menthone و کمترین ترکیب هم(%۰/۱۱) Phytol راشامل می شود.

بحث و نتیجه

اجزای عمده موجود در اسانس سر شاخه گلدار آویشن کوهی عبارتند از: Pulegon(٢٦.٠٨٪) و (٢٠.١٣٪) Menthone و (١٦.٦٪) Piperitenone اجزای عمده موجود در اسانس برگ آویشن کوهی عبارتند از: Menthone (٣٢.٣۴٪) و (٢٩.٢٤٪) Pulegone و Menthol(٩.٣١٪).

نتیجه گیری

ترکیبات مشترک بین سرشاخه گل دار آویشن کوهی و برگ آن نشان داده شده است که بیشترین درصد تیمول مربوط به اسانس برگ آویشن کوهی می باشد و کمترین درصد تیمول مربوط به سرشاخه گل دار آویشن کوهی می باشد. نتایج حاصل از بررسی ترکیب شیمیایی اسانس آویشن کوهی درمطالعه حاضرتاحدودی با سایر بررسی های صورت گرفته توسط محققین دیگر مطابقت دارد(Sefidkon et al., ٢٠٠٢; Rustaiyan et al., ١٩٩٩) .

منابع

British Pharmacopoeia Commission, British Pharmacopoeia.Her Majesty's Stationary Office, London, ١٩٨٨:١٣٧-١٣٨.

Hammer K.A, Carson C.F and Riley T.V. (١٩٩٨). In-vitro activity of essential oils, in particular Melaleuca alternifolia (tea tree) oil and tea tree oil products, against Candida spp. J Antimicrobial Chemotherapy. ٤٢:٥٩١-٥٩٥.

Pandey M.C, Sharma J.R, Dikshit A. (١٩٩٦). Antifungal evaluation of the essential oils of Cymbopogon pendulus (Nees ex Steud.) Wats. Cv. Praman. Flavor and Fragrance J. ١١: ٢٥٧-٢٦٠.

Puertas-Mejia M, Hillebrand S, Stashenko E, Winterhalter P. (٢٠٠٢).In vitro radical scavenging activity of essential oils from Columbian plants and fractions from oregano (Origanum vulgare L.) essential oil. Flav. Frag. J. ١٧(٥): ٣٨٠-٣٨٤.

Rustaiyan A, Lajvardi T, Rabbani M, Yari M and Masoudi S.H. (١٩٩٩). Chemical constitution of the essential oil of Thymus kotschyanus from Iran. Daru.٧ (٤): ٢٧ -٨.

Stahl-Biskup E, Saez F.(٢٠٠٢). Thyme, The genus Thymus. Taylor and Francis, ٣٣١.

Sefidkon F and Askari F. (٢٠٠٢). Essential oil composition of ٥ Thymus species. Iranian Medicinal and Aromatic Plants Res. ١٢: ٢٩ -٥١.

Ultee A and Smid E.J. (٢٠٠١).Influence of carvacrol on growth and toxin production by Bacillus cereus.Int. J. Food Microbiol. ٦٤: ٣٧٣-٣٧٨.

Comparison of Chemical Compounds of Flowering Branches and Leaves of (Thymus vulgaris) in Maholat City of Khorasan Razavi province

Sanaz Gholampour[١] ، Rahele Zhiani[٢]

١-PhD in Food Chemistry, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resources Research and Training Center, Research Organization, Agricultural Education and promotion, Mashhad, Iran

Email: qulampoursanaz@yahoo.com

٢- Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran

Email: r_zhiani٢٠٠٦@yahoo.com

Abstract

Thyme (Thymus Kotschyanus Boiss. & Hohen) is a fragrant plant of the lamiaceae family. It is one of the valuable and common medicinal plants in the traditional and modern medicine of the world. Thyme is one of the most famous medicinal plants in Iran from the Mint family and has many applications in traditional medicine such as relieving the symptoms of colds and coughs and alleviating some gastrointestinal diseases. The purpose of this study is to identify the amount of essential oil and study the chemical composition of the plant. Thyme was harvested at full flowering stage and cloning was performed by Cleonger device. GC-MS devices were used for analysis of essential oil samples and accurate measurement of compounds. The compounds present in the essential oil were identified using a coupled gas chromatographic device with a GC / MASS mass spectrometer. The results of this study show that in identifying the essential oil components of flowering thyme, the highest composition is related to Pulegone (٢٦.٠٨٪) and the lowest composition is related to Octene (٠.١١٪), respectively. In identifying the essential oil components of thyme leaves, the highest composition of Menthone (٣٢.٣٤٪) and the lowest composition of Phytol (٠.١١٪) are included.

Keywords: Thymus, GC-MS, Essence , Chemical compounds,

بررسی ترکیبات شیمیایی اسانس گیاه *Lepidium sativum* شهرستان اسفراین دراستان خراسان شمالی بوسیله GC- MS

سانازغلامپور سیوکی[1]، راحله ژیانی[2*]

۱- دکتری شیمی موادغذایی، مرکزتحقیقات وآموزش کشاورزی ومنابع طبیعی خراسان رضوی، سازمان تحقیقات، آموزش وترویج کشاورزی، مشهد، ایران

Email: qulampoursanaz@yahoo.com

۲-گروه شیمی، واحدنیشابور، دانشگاه آزاداسلامی، نیشابور، ایران

Email: r_zhiani۲۰۰۶@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: با توجه به ایجاد مقاومت و عوارض جانبی در بیماران با مصرف داروهای شیمیایی و اهمیت گیاهان دارویی، هدف از این تحقیق بررسی ترکیبات شیمیایی اسانس گیاه تره تیزک(*Lepidium sativum*) از طریق دستگاه گاز کروماتوگرام متصل به طیف سنج جرمی(GC/MS)می باشد. دراین مطالعه گیاه تره تیزک از روش تقطیربا آب با استفاده از دستگاه کلونجراسانس گیری انجام شد. نتایج نشان داد اسانس تره تیزک دارای ۴۵ ترکیب می باشد که عمده ترین این ترکیبات عبارتند از P-Cymene %۱۰/۶۵, Myrcene %۵/۷۲, Carvacrol % ۴/۸۶ و Alpa-Thujenal %۴/۳۸ تحقیقات نشان داده است که متابولیت های ثانویه گیاهان دارویی مانند‌اسانس ها دارای خواص ضد انگلی می باشند. همچنین برای تره تیزک خصوصیات ضد انگلی عنوان شده است . زردی، مشکلات کبدی، بیماری های طحال واختلالات گوارشی.همچنین فعالیت های ضد فشارخون، ادرارآور، ضدآسم، آنتی اکسیدان و ضدالتهاب راکنترل می کند.این فعالیت توسط GC-MS تجزیه و تحلیل شده است. خاصیت

آنتی اکسیدانی این گیاه در سه غلظت مختلف نیز نشان داد با افزایش غلظت خاصیت آنتی اکسیدانی افزایش می یابد.

واژگان کلیدی: GC-MS, ترکیبات شیمیایی, اسانس، *Lepidium sativum*

مقدمه

Lepidium sativum گیاهی است یکساله ، بدون کرک، راست و سریع که معمولا به عنوان شاهی معمولی، شاهی باغی، فلفل دلمه ای، چاندرشور، راکتبیجا، آسلیو وب سیاری دیگر شناخته می شود . این گیاه بومی اروپا وجنوب غربی آسیا است. در سراسر هند، اروپا، ایالات متحده، انگلستان، فرانسه، آسیا و غیره به عنوان گیاهان سالا معرفی و کشت می شود (Flora of Pakistan, ۲۰۲۰ ؛ Flora of North America,۱۹۷۲) دل ریو دانیل و همکاران در سال۲۰۱۲ برروی ارزش غذایی تره تیزک کار کردند. وجود اسانس روغنی فرار درگیاه تایید شده است و به علاوه گزارش شده است که گیاه حاوی گلوکوزید گلوکوتروپئولین است(Del Rio et al. ۲۰۱۲). از نظر شیمیایی، دانه های*L.Sativum* حاوی روغن های ضروری هستند، روغن های چرب، کربوهیدرات، پروتئین، اسیدهای چرب، ویتامین ها، فلاونوئیدها و ایزوتیوسینات ها گلیکوزید (Yadav Y.C, et al. ۲۰۱۰). شواهد تجربی نشان داد که*L.Sativum* دارای داروی ضد فشار خون (Maghrani M, et al. ۲۰۰۵)، ادرارآور (Patel U, et al. ۲۰۰۹)، ضدآسم است(Paranjape A.N, Mehta A.A, ۲۰۰٦)، هیپوگلیسمی(Patole A, et al. ۱۹۹۸)، آنتی اکسیدان (Zia-Ul-Haq M, et al. ۲۰۱۲, Yadav Y.C, et al. ۲۰۱۰ , Agarwal J, Verma D.L ۲۰۱۱) و ضد التهاب و خواص (Raval N.D, et al. ۲۰۱۳).

در ایــران کــه یکــی از هفــت کشــور آســیایی اســت کــه بیشترین گیاهان دارویی را دارند، این گـرایش وجـود داشته و در سه دهه گذشته، روند رو به رشد تمایـل مردم در زمینه استفاده از داروهای گیـاهی و احیـای طب سنتی وجود داشته است.

اسانس گیری از گیاه تره تیزک با اســتفاه از دســتگاه کلونجر:

پس از جمع آوری گیاه از شهرستان اسفراین واقع در استان خراسان شمالی و شناسایی توسط گیاه شناس دانشگاه فردوسی مشهد، شسته و در سایه خشک شد. برای تهیـه اسـانس در ایـن مطالعـه از دستگاه کلونجر استفاده شد. پس از گذشت حـدود ۶ ساعت، روغن فرار در لولهٔ مدرج جمع آوری گردید. روغن فرار به دست آمده از این روش بسیار انـدک بود، لذا برای بـه دسـت آوردن مقـدار کـافی از آن چندین بار این عمل تکرار گردید. اسانس حاصل با روش کروماتوگراف گازی متصل به طیف نگار جرمی آنالیز شد که تعداد ۴۵ ترکیب شناسایی شد.

بحث و نتیجه:

براساس نتایج مطالعه حاضـر ترکیب Alpha-Thujenal مهم تـرین جـزء تشـکیل دهنـده اسانس بوده است. ایـن ترکیـب ۱۰/۶۵ درصـد کـل اسانس را به خود اختصـاص داده اسـت. پـس از ایـن ترکیب P-Cymene ۵/۷۲ درصد بیشترین میزان را در اسانس داشتند. بسـیاری از ترکیباتی که میـزان آن هـا در اسـانس انـدک اسـت، دارای اثرات ضد میکروبی خوبی بوده و حتی بر روی سایر ترکیبات اثرات سینرژیستی دارند(Agarwal J, Verma D.L. ۲۰۱۱) اجزای عمده گیاه تره تیزک شامل

Alpha-Thujenal (۱۰/٦٥%) و p-Cymene (٥/۷۲ %) و Myrcene (٤/۸٦%) بودند.

تعیین قدرت اسانس در به دام انداختن رادیکال آزاد DPPH:

برای تعیین قدرت اسانس در به دام انداختن رادیکال‌های آزاد DPPH، از نمونه‌ها به مقدار ۰/۱، ۰/۲ و۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برداشته و به۱ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ میلی مولار رادیکال آزاد DPPH در کلروفرم افزوده شد، جذب محلول بعد از ۵۰ دقیقه، در طول موج ۵۱۷ نانومتر با اسپکتروفتومتر خوانده شد. یک نمونه کلرفرم و میلی‌لیتر محلول DPPH به عنوان شاهد در نظرگرفته شدند. دراین آزمایش از هیدروکسی بوتیل تولوئن به‌عنوان کنترل مثبت استفاده شد، فعالیت حذف کنندگی رادیکال DPPH توسط اسانس که معیاری از میزان فعالیت آنتی رادیکالی اسانس است، مطابق فرمول زیر محاسبه شد:

۱۰۰×میزان جذب کنترل/(میزان جذب کنترل – میزان جذب نمونه) = درصد به دام انداختن

بعد از محاسبه در سه غلظت ۰/۱، ۰/۲ و۰/۳mg/ml در جدول ۲ میزان درصد بازدارندگی اسانس آورده شده است.

جدول۲- مقایسه درصد بازدارندگی اسانس گیاه تره تیزک درسه غلظت متفاوت

Mg\ml	۰.۱	۰.۲	۰.۳
اسانس	٦۷.۸۰	۷۳.۲۲	۷۸.٤٤
BHT	۹٦.٥۰	۹٦.٥٦	۹٦.٦۰

بحث ونتیجه گیری:

درمطالعه حاضر پس از آنالیز اسانس گیاه تره تیزک ۴۵ ترکیب که حدود ۹۴/۸۱ درصد آن را تشکیل می دادند، بدست آمد. بر اساس نتایج مطالعه حاضر ترکیب Alpha-Thujenal مهم ترین جزء تشکیل دهنده اسانس بوده است. این ترکیب۱۰.۶۵ درصد اسانس را به خود اختصاص داده است. پس از این ترکیب (P-Cymene)۵/۷۲% و ترکیب Myrcene (٤/۸٦%) بیشترین میزان را در اسانس داشتند. بیشترین درصد اجزا مربوط به ترکیب Alpha-Thujenal (۱۰/۶۵%) و کمترین درصد مربوط به ترکیبPalmitinic acid (۱۵/%) می باشد.

منابع

Agarwal J, Verma D.L (۲۰۱۱). Antioxidantactivity-guidedfractionationofaqueousextractsfromLepidiumsativumandidentificationofactiveflavonolglycosides,Acad.Arena ۳,۱٤–۱۸.

Del Rio D, Zia-Ul-Haq M, Ahmad Sh, Calani L, Mazzeo T, Del Rio D, Pellegrini N, De Feo V. (۲۰۱۲). Compositional Study and Antioxidant Potential of Ipomoea hederaceaJacq.andLepidiumsativum L. Seeds. Molecules, ۱۷(۱), ۱۰۳۰٦-۱۰۳۲۱.

Flora of North America, http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=١&taxon_id=٢٠٠٠٠٩٥٨٩, reviwed on ١٤-٤-٢٠٢٠. Nature (١٩٧٢); ٢٣٩:٤١٤–٤١٤.

Flora of Pakistan, http://www.efloras.org/florataxon.aspx?flora_id=٥&taxon_id=٢٠٠٠٠٩٥٨٩, reviewed on ١٤-٤-(٢٠٢٠).

Maghrani M, Zeggwagh N.A, Michel J.B, Eddouks M. (٢٠٠٥). AntihypertensiveeffectofLepidiumsativumL.inspontaneouslyhypertensiverats,J.Ethnopharmacol.١٠٠, ١٩٣–١٩٧.

Paranjape A.N, Mehta A.A. (٢٠٠٦). AstudyonclinicalefficacyofLepidiumsativumseedsintreatmentofbronchialasthma,Iran.J.Pharmacol.Ther.٥,٥٥–٥٩.

Patel U, Kulkarni M, Undale V, Bhosale A. (٢٠٠٩). EvaluationofdiureticactivityofaqueousandmethanolextractsofLepidiumsativumgardencress(Cruciferae)inrats,Trop.J. Pharm.Res.٨.

Patole A, Agte V, Phadnis M. (١٩٩٨). EffectofmucilaginousseedsoninvitrorateofstarchhydrolysisandbloodglucoselevelsofNIDDMsubjectswithspecialreferencetogardencressseeds,J.Med.Aromat.PlantSci.٢٠,١٠٠٥–١٠٠٨.

Raval N.D, Ravishankar B, Ashok B.K. (٢٠١٣). Anti-inflammatoryeffectofChandrashura(LepidiumsativumLinn.)anexperimentalstudy,AYU٣٤, ٣٠٢–٣٠٤.

Yadav Y.C, Srivastav D.N, Seth A.K, Saini R, Balaraman T.K. (٢٠١٠). Ghelani,InvivoantioxidantpotentialofLepidiumsativumseedsinalbinoratsusingcisplatininducednephrotoxicity,Int.J.Phytomed. ٢.٢٩٢–٢٩٨.-.

Zia-Ul-Haq M, Ahmad S, Calani L, Mazzeo T, DelRio D, Pellegrini N, DeFeo V. (٢٠١٢). CompositionalstudyandantioxidantpotentialofIpomoeahederaceaJacq.andLepidiumsativumL.seeds,Molecules١٧,١٠٣٠٦–١٠٣٢١.

Investigation of Chemical Compounds of *Lepidium sativum* Essential Oil of Esfarayen City in North Khorasan Province by GC-MS

Sanaz Gholampour[١] ، Rahele Zhiani[٢]

١-PhD in Food Chemistry, Khorasan Razavi Agricultural and Natural Resources Research and Training Center, Research Organization, Agricultural Education and promotion, Mashhad, Iran

Email: qulampoursanaz@yahoo.com

٢- Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran

mail: r_zhiani٢٠٠٦@yahoo.com

Abstract

Background and Aim: Due to the development of resistance and side effects in patients using chemical drugs and the importance of medicinal plants, the aim of this study was to investigate the chemical composition of Lepidiumsativum essential oil by gas chromatogram connected to mass spectrometer (GC / MS). In this study, leek plant was extracted by water distillation using cloning device. The results showed that leek essential oil has ٤٥ compounds, the most important of which are Alpa-Thujenal ١٠.٦٥٪, P-Cymene ٥.٧٢٪, Myrcene ٤.٨٦٪, Carvacrol ٤.٣٨٪. Research has shown that the plant's secondary metabolites, such as essential oils, have antiparasitic properties. Antiparasitic properties have also been reported for leeks. Jaundice, liver problems, splenic diseases and gastrointestinal disorders. It also controls antihypertensive, diuretic, anti-asthma, antioxidant and anti-inflammatory activities. This activity has been analyzed by GC-MS. The antioxidant properties of this plant in three different concentrations have been shown to increase with increasing concentration of antioxidant properties.

Keywords: GC-MS, Chemical compounds, Essence, *Lepidium sativum*

الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانو کامپوزیت $NiFe_2O_4$/اکسید گرافن احیا شده برای اندازه گیری اسید گالیک با روش ولتامتری

الهام اسلامی
دانشگاه آزاد اسلامی واحد کازرون، گروه شیمی،کازرون ، ایران
Elda2es@gmail.com

چکیده

در این پژوهش یک روش الکتروشیمیایی جدید برای اندازه‌گیری اسید گالیک با استفاده از الکترود خمیر کربن اصلاح شده با نانو کامپوزیت حاوی نانو ذرات نیکل فریت و اکسید گرافن احیا شده ($NiFe_2O_4$/ rGO/ CP) معرفی شده است. جهت بررسی رفتار اسید گالیک روش‌های مختلف الکتروشیمیایی از قبیل ولتامتری چرخه ای و پالس تفاضلی مورداستفاده گرفت. همچنین اثر تغییرات pH و بهینه سازی پارامترهای دستگاهی بر روی نتایج اندازه‌گیری بررسی گردید. رابطه خطی بین جریان پیک و غلظت برای اسید گالیک در محدوده 80/0- 1/0 میکرومولار و حد تشخیص 0/078 میکرومولار محاسبه گردیده است. در نهایت الکترود اصلاح شده به طور موفقیت آمیزی برای اندازه‌گیری اسید گالیک در نمونه حقیقی عصاره چای سبز به کار برده شده است.

واژه های کلیدی: اسید گالیک، اکسید گرافن حیا شده، الکتروشیمیایی، پالس تفاضلی، نانو کامپوزیت

مقدمه

اسید گالیک[1] (GA) یک ترکیبب فنلی طبیعی است که به طور گسترده ای در صنایع دارویی و غذایی استفاده می شود. خواص بیولوژیکی متعدد و کاربردهای دارویی آن مانند فعالیت ضد سرطانی ، ضد التهابی ، آنتی اکسیدانی، ضد میکروبی و محافظتی در برابر بیماریهای قلبی باعث شده که مورد توجه قرار گیرد (Gao, “ et al”,2016). برای اندازه گیری اسید گالیک از روشهای متداول مانند کروماتوگرافی و الکترو شیمیایی استفاده شده است با این حال، برخی از اشکالات اصلی روشهای کروماتوگرافی بالا بودن هزینه تجهیزات ، فرایندهای آماده سازی طولانی نمونه و استفاده از معرفهای سمی مضر برای محیط زیست می باشد (Gao, “ et al”, 2016 , Chikerer “ et al”, 2021) و مزایای روشهای الکتروشیمیایی سریع ، حساس و ارزان قیمت بودن آنها ست. در سالهای اخیر، نانوساختارها توجه زیادی از تحقیقات با محوریت سنسورهای الکتروشیمیایی را به خود جلب کرده اند. همچنین کاربرد الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با مواد نانو در رفتار الکتروشیمیایی بسیاری از ترکیبات مهم پیشرفت های قابل توجهی را نشان می دهد . راحتی و سرعت تهیه، سطح قابل تکرار و متخلخل، جریان زمینه بسیار کم ، انعطاف پذیری، تجدید سطح سریع ، پنجره پتانسیل بالقوه وسیع و خواص سنجش الکتروشیمیایی خوب، مانند مقاومت اهمی پایین آن و قیمت و پایداری مناسب الکترود خمیر کربن اصلاح شده از مزایای آن نسبت به سایر الکترودهای کربن می‌باشد. ساخت الکترودهای اصلاح شده با نانو ذرات موجب افزایش حساسیت و تکرارپذیری می‌گردد (Tashkhourian & Nami-Ana, 2015) . در تکنیک های تجزیه ای، از نانو ذرات مغناطیسی $NiFe_2O_4$ به دلیل سهولت روش تهیه، اندازه ذرات یکنواخت و ممان مغناطیسی بالا استفاده شده است

---
[1] Gallic Acid

(Beveridge, “ et al”, 2011) . که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجهی، مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند. امروزه مواد کربنی مانند اکسید گرافن کاهش یافته، به دلیل سطح زیاد و رسانایی بالا، کاربردهای زیادی در الکتروشیمی دارند (Chikerer “ et al”,2021). در این تحقیق $NiFe_2O_4$ با اکسید گرافن احیا شده ترکیب شده و به عنوان اصلاح کننده در الکترود خمیر کربن مورد استفاده قرار گرفته است. سپس الکترود اصلاح شده در اندازه گیری ولتامتری اسید گالیک در عصاره چای سبز مورد استفاده قرارگرفت.

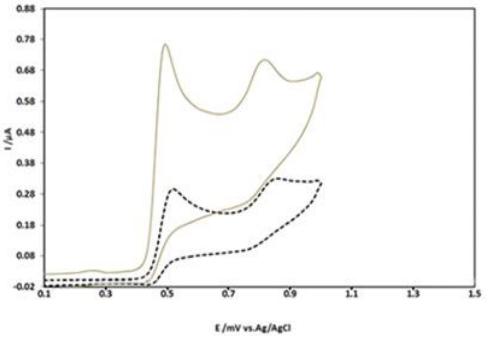
مواد و روش کار

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص تجزیه‌ای هستند در این پژوهش از دستگاه پتانسیو استات -گالوانواستات اتولب مدل PGSTAT 302N ساخت شرکت ECO- Chemie Holland جهت اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده گردید. برای ثبت ولتاموگرام‌های حاصله از نرم افزار Nova.1.8 استفاده شد. در رسم نمودارها و انجام محاسبات هم نرم افزار Excel مورد استفاده قرار گرفت. در تمام آزمایش‌ها از سیستمی سه الکترودی شامل الکترود مرجع نقره/ نقره کلرید، الکترود کمکی پلاتین (ساخت شرکت آذر الکترود) و الکترود کار که همان الکترود خمیر کربن ساخته شده در آزمایشگاه بود، استفاده شد. تمام پتانسیل ها نسبت به الکترود مرجع نقره/ نقره کلرید گزارش شده‌اند. نانو ذرات نیکل فریت با روش هیدروترمال تهیه شده است . در این روش مقادیر مولی از نمک های $Fe(NO_3)_3 .9H_2O, Ni(NO_3)_2 .6H_2O$ را در 411 میلی لیترآب حل کرده، سپس pH محلول (7/5~) توسط آمونیاک(25%) تنظیم گردید. سپس محلول را به مدت دو ساعت هم زده تا اجزاء محلول به طور کامل مخلوط شوند. سپس محلول در داخل دستگاه اتوکلاو منتقل گردید. دمای اتوکلاو به آرامی تا161درجه سانتیگراد افزایش یافت.کل سیستم به مدت 15 ساعت در این دما نگه داشته شد. هنگامی که واکنش کامل شد، اتوکلاو به تدریج تا رسیدن به دمای محیط خنک گردید. رسوب قهوه ای به دست آمده را چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر شسته تا یون های نیترات موجود حذف شوند. سپس در دمای91 درجه سانتیگراد رسوب خشک گردید. برای ساخت الکترود خمیر کربن ساده، 0/5 گرم پودر گرافیت با 0/3 میلی‌لیتر (معادل 7 تا 8 قطره) پارافین در یک هاون، به مدت 20 تا 30 دقیقه ساییده شد. سپس خمیر تولید شده درون یک سرنگ انسولین با سطح مقطع 1/34 میلی‌متر مربع فشرده گردید. برای تجدید سطح الکترود بعد از هر بار اندازه گیری مقدار 1 میلی‌متر از خمیر با استفاده از پیستون سرنگ خارج و پس از پاک کردن، بر روی کاغذ به‌آرامی صیقل داده شد و سپس سطح الکترود با آب یون زدایی شده شستشو شد. روش ساخت الکترود خمیرکربن اصلاح شده مانند روش بالا است با این تفاوت که مقدار 0/003 گرم نانوذره به نمونه اضافه و دوباره ساییده شد. همچنین از یک سیم مسی به عنوان ارتباط دهنده الکتریکی استفاده کردیم.

نتایج و بحث

برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده با نانو کامپوزیت از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. بدین منظور ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود اصلاح نشده و الکترود اصلاح شده در حضور GA در بافر فسفات با pH=2/0 مقایسه شد. لازم به ذکر است ولتاموگرام‌های ثبت شده در حضور و غیاب 25 میکرومولار از GA با یکدیگر مقایسه شده‌اند (شکل 1). همان گونه که در شکل 1 مشخص است ولتاموگرام چرخه‌ای GA با استفاده از الکترود اصلاح شده نسبت به ولتاموگرام چرخه‌ای GA در حضور الکترود اصلاح نشده، شدت جریان بیشتری داشته‌است، و این موضوع نشان دهنده افزایش سطح تماس در اثر استفاده از نانوذرات

کامپوزیت و اثر کاتالیزوری آن است، همچنین با دقت در منحنی‌های رسم شده در شکل می‌توان فهمید که واکنش اکسایش GA نیز برگشت ناپذیر بوده و تنها در جهت رفت انجام می‌شود.



شکل 1- ولتاموگرام های چرخه‌ای الکترود اصلاح نشده و الکترود و در حضور اسید گالیک با سرعت روبش 0/10 ولت بر ثانیه.

برای بررسی اثر مقدار نانوذرات در ساخت الکترود اصلاح شده، چهار الکترود با مقادیر 0/002، 0/003، 0/004 و 0/005 گرم از نانوذرات نیکل فریت / اکسید گرافن احیا شده ساخته شد و ولتاموگرام پالس تفاضلی هر الکترود در محلول 25 میکرومولار GA در بافر فسفات با pH=2/0 رسم گردید. پس از بررسی ولتاموگرام‌های به دست آمده الکترودی که حاوی 0/003 گرم از نانوذرات بود با بیشترین شدت جریان و کمترین مقدار نویز به عنوان الکترود بهینه انتخاب شد. در مطالعات ولتامتری پالس تفاضلی برای بالابردن حد تشخیص و حساسیت روش، شرایط و عوامل انجام آزمایش بهینه سازی می‌شوند. با تغییر pH میزان یون هیدرونیوم تغییر می‌کند و این تغییر در مکانیسم واکنش‌ها اثر گذار خواهد بود، بنابراین بهینه سازی pH می‌تواند باعث افزایش شدت جریان شود. برای بهینه سازی این عامل پس از آن که بافر فسفات به عنوان بافر مناسب برای اندازه‌گیری GA تعیین شد، محلول هایی از آن با pH=1/8 تا pH=7/0 تهیه شده و ولتاموگرام پالس تفاضلی هر pH با 25 میکرومولار GA با استفاده از الکترود اصلاح شده رسم و بررسی گردید. با توجه به ولتاموگرام های به دست آمده، در اندازه‌گیری GA بافر فسفات 0/1مولار با pH=2/0 به عنوان بافر بهینه در نظر گرفته شد. پتانسیل اکسایش GA با افزایش pH به سمت پتانسیل‌های منفی میل می‌کند. این پتانسیل‌ها با pH رابطه خطی داشته است. شیب به دست آمده از معادله Ep بر حسب pH دارای مقدار 53/1 میلی ولت میباشد و از آنجایی که در اکسایش GA دو الکترون مبادله می شود، با استفاده از معادله نرنست 1/71 برای تعداد پروتون مبادله شده به دست می آید. با توجه به این که تعداد پروتون مبادله شده تقریبا 2 به دست آمده بنابراین میتوان اظهار داشت که در فرآیند اکسایش GA ، 2 الکترون و 2 پروتون مبادله می شود. پس از بهینه کردن pH، متغیرهای دستگاهی تاثیرگذار بر روی روش ولتامتری تفاضلی نیز بهینه گردید. عوامل موثر برروی اندازه جریان و شکل ولتاموگرامها شامل ارتفاع ضربان، سرعت روبش پتانسیل و پله پتانسیل می باشد. برای بهینه نمودن از روش تک عاملی استفاده گردید و مقدار بهینه به دست آمده در هر مرحله در مراحل بعدی آزمایش به کار گرفته شد. در ابتدا با افزایش ارتفاع ضربان از 0/01 تا 0/07 ولت جریان اکسایش زیاد شده و سپس با افزایش بیشتر ارتفاع ضربان، جریان اکسایش کم شد و در نتیجه ارتفاع ضربان 0/07 ولت به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. پله پتانسیل از 0/002 تا 0/009 ولت اعمال گردید که جریان در پله پتانسیل 0/006 ولت دارای بیشترین مقدار بود و به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. پاسخ های ولتامتری چرخه ای الکترود اصلاح شده را در سرعت روبشهای 30 تا 270 میلی ولت بر ثانیه در محلول بافر فسفات 0/1 مولار با pH= 2/0 در حضور محلول 25/0 میکرومولار GA نشان میدهد که بین جریان اکسایش و جذر سرعت روبش، طبق معادله راندلز- سویک، رابطه ی خطی دیده میشودکه نشان دهنده ی نفوذی بودن فرایند اکسایش GA بر سطح الکترود اصلاح شده می

باشد. برای بررسی پایداری الکترود اصلاح شده با نانوکا مپوزیت، ولتاموگرام مربوط به GA با استفاده از این الکترود در 30 روز متفاوت مورد اندازه‌گیری قرار گرفت که نتایج به دست آمده نشان داد که الکترود مورد نظر از پایداری خوبی برخوردار است. برای بررسی تکرار پذیری الکترود اصلاح شده، ولتاموگرام مربوط به GA در مجاورت این الکترود به تعداد 10 بار به صورت متوالی رسم شده و با توجه به شدت جریان‌های به دست آمده انحراف استاندارد نسبی پاسخ الکترود محاسبه شد. مقدار انحراف استاندارد نسبی پاسخ الکترود در محلول 25 میکرومولار GA برابر 3/11 ٪ به دست آمد. پس از یافتن شرایط بهینه برای اندازه‌گیری GA در روش ولتامتری پالس تفاضلی، منحنی تنظیم برای آن رسم گردید. منحنی تنظیم مربوط GA در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد که تغییرات جریان بر حسب غلظت GA در محدوده 0/80-0/1 میکرومولار به صورت خطی می‌باشد. همچنین حد تشخیص 0/078 میکرومولار محاسبه گردیده است. برای اندازه گیری GA در عصاره ی چای سبز، رفتار الکتروشیمیایی الکترود در محلول بافر فسفات 0/1 مولار با 2/0= pH با روش ولتامتری ضربان تفاضلی مورد بررسی قرارگرفت. بدین منظور 0/1 گرم عصاره ی چای سبز را در 20 میلی لیتر آب یون زدایی شده خیسانده سپس 1/0 میلی لیتر از این محلول را به حجم 10 میلی لیتر می رسانیم . برای آزمایشات ولتامتری حجم مشخصی از محلول نهایی تهیه شده را به سل الکتروشیمیایی منتقل و با استفاده از روش افزایش استاندارد مقدار GA موجود در عصاره ی چای سبز اندازه گیری شد. با بررسی نتایج به دست آمده می‌توان گفت الکترود خمیر کربن استفاده شده در اندازه‌گیری GA باعث افزایش چند برابری شدت جریان و کاهش میزان نویز می‌شود. این روش از مزایای دیگری همچون حد تشخیص کم، تکرار پذیری بالا، مزاحمت و تداخل نسبتاً کم، ارزانی و در دسترس بودن مواد و لوازم همچنین آسانی و وقت گیر نبودن انجام آزمایش نیز برخوردار است. با توجه به مزایای ذکر شده، این روش می‌تواند به خوبی برای اندازه‌گیری GA در نمونه های حقیقی(عصاره چای سبز) به کار گرفته شود.

منابع

Gao, Y., Wang, L., Zhang, Y,. Zou, L., Li,G., & Ye., B.(2016). Highly sensitive determination of gallic acid based on Pt nanoparticles decorated polyelectrolyte-functionalized graphene modified electrode. *Analytical methods*, *8*, 8474.

Chikere, C.O., Hobben, E., Haque Faisal, N., Kong-Thoo-Lin, P., & Fernandez, C. (2021). Electroanalytical determination of gallic acid in red and white wine samples using cobalt oxide nanoparticles-modified carbon-paste electrodes, *Microchemical journal, 160*, 105668.

Tashkhourian. J., & Nami-Ana .S.F.(2015). A sensitive electrochemical sensor for determination of gallic acid based on SiO_2 nanoparticle modified carbon paste electrode. *Materials science and engineering: C, 52*,103.

Beveridge .S., Stephens .J.R., & Williams. M.E. (2011). The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry. *Annual review of analytical chemistry*,*4*, 251.

مطالعه داکینگ مولکولی بر روی داروی الوایت‌گراویر و تعدادی از مشتقات آن به‌عنوان مهارکننده‌های آنزیم اینتگراز HIV-1

سید محمد علی حسینی رستگار، آقای دکتر مهدی یوسفیان ، خانم دکتر زهرا حسنی

a) گروه شیمی،دانشکده شیمی ومهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی وفناوری پیشرفته-کرمان،ایران

b) دانشیار، گروه شیمی،دانشکده شیمی ومهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی وفناوری پیشرفته-کرمان،ایران

b)دانشیار، گروه مواد نو،پژوهشکده مواد ،پژوهشگاه علوم وتکنولوژی پیشرفته وعلوم محیطی،دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی وفناوری پیشرفته کرمان،ایران

ALI_FARSAVANI@YAHOO.COM

چکیده

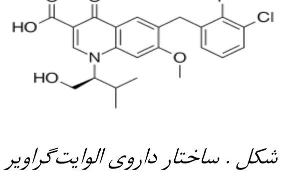
HIV-1 یک رتروویروس و از دسته لنتی ویروس‌ها می‌باشد و با حمله به دستگاه ایمنی بدن انسان باعث از بین رفتن سلول‌های لنفوسیت T و آسیب پذیرتر شدن بدن نسبت به سایر بیماری های عفونی می شود. این بیماری همه ساله جان افراد زیادی را می گیرد و نیاز به دارو درمانی دارد. استفاده از داروهای ضد رتروویروسی به عنوان مهارکننده های آنزیمی نقش مهمی در کاهش مرگ و میر افراد مبتلا به بیماری ایدز دارد. آنزیم اینتگراز HIV-1 یکی از آنزیم هایی است که با ادغام DNA ویروسی درون DNA میزبان نقش مهمی در تولید و تکثیر ویروس دارد. آنزیم اینتگراز هomولوگ انسانی ندارد و هدف بالقوه‌ای برای کنترل و درمان بیماری ایدز به حساب می آید. الوایت‌گراویر دومین داروی مهارکننده اینتگراز می‌باشد که عملیات انتقال رشته آنزیم HIV-1 IN را مهار می کند. بروز مقاومت دارویی در اثر استفاده طولانی مدت از داروهای ضد رتروویروسی دلیلی برای ساخت داروهای جدید می باشد. یکی از روش های تولید دارو، طراحی دارو با استفاده از روشهای in silico می‌باشد. در این مقاله سعی داریم با استفاده از داکینگ مولکولی میزان انرژی اتصال ترکیبات استخلاف گذاری شده داروی الوایت‌گراویر را نسبت به مهار آنزیم اینتگراز بررسی کنیم. برای انجام این کار از برنامه اتوداک ورژن ۴،۲،۶ استفاده شد و ترکیب شماره دو با انرژی 8.52 kcal/ mol- بهترین انرژی اتصال را نشان داد.

واژگان کلیدی: HIV-1 ، اینتگراز، الوایت‌گراویر، داکینگ مولکولی

HIV-1 is a retrovirus and a branch of lentiviruses, and by attacking the human immune system, infected T cells and makes the body more vulnerable to other infectious diseases. This disease kills many people every year and Needs Pharmacological treatment. use of antiretroviral drugs as enzyme inhibitors have more effect in reducing mortality in people living with AIDS. HIV-1 IN enzyme by The integration of the viral DNA into the host DNA has an important effect in viral replication. The enzyme integrase has no human homolog and is a potential target for the control and treatment of AIDS. Elvitegravir is the second integrase inhibitor that inhibits the strand transfer reaction. The emergence of drug resistance due to the long-term use of antiretroviral drugs is a reason to make new drugs. One of the methods of drug production is drug design by using in silico methods. In this study, we try to investigate the level of the binding energy of the elvitegravir derivatives compared to the inhibition of the integrase enzyme by using molecular docking. for this docking we used autodock and the combination number 2 with energy -8.52 kcal/mol showed the best binding energy.

مقدمه

ایدز یا سندروم نقص ایمنی بدن بیماری است که با کمبود لنفوسیت‌های T به‌وجود می‌آید. به‌طور معمول مقدار لنفوسیت‌های T در هر میلی‌لیتر خون بین ۸۰۰ تا ۱۶۰۰ عدد می‌باشد. با حمله ویروس نقص ایمنی انسان (HIV) به دستگاه ایمنی بدن، این سلول‌ها به‌کمتر از ۲۰۰ عدد در هر میلی لیتر خون کاهش می‌یابد و باعث می‌شود بدن فرد نسبت به‌سایر عفونت‌ها و بیماری‌ها آسیب‌پذیر شود(Pommier et al, 2005). اولین بیمار ایدز بار اول در سال ۱۹۸۱ شناسایی شد(Torian, 2011). ایدز جز آن دسته از بیماری‌هایی است که همه ساله افراد زیادی به آن مبتلا می‌شوند. طبق آمار سازمان بهداشت جهانی ۷۷ نیم میلیون نفر به آن مبتلا شده اند که تاکنون ۳۴ میلیون نفر از آن‌ها فوت کرده‌اند و نزدیک به ۴۰ میلیون نفر با بیماری ایدز زندگی می کنند(Organization, 2021). HIV-1 یک رتروویروس و از دسته لنتی ویروس‌ها می‌باشد(Frankel & Young, 1998) که در هسته خود RNA تک رشته‌ای به‌همراه آنزیم‌های، رونویسی معکوس، پروتئاز و اینتگراز دارد(Almerico, et al 2007). این آنزیم‌ها در چرخه تولید مثل و تکثیر ویروس HIV-1 جزو آنزیم‌های ضروری بوده و عملکرد حیاتی دارند. فرایند ادغام DNA ویروسی به‌درون ژنوم سلول میزبان طی دو مرحله توسط آنزیم اینتگراز انجام می‌شود(Serrao, et al 2009). این دو مرحله شامل: پردازش ۳ٰ و عملیات انتقال رشته می‌باشد. در پردازش ۳ٰ دو نوکلئوتید GT از توالی چهارتایی محافظت شده CAGT جدا شده و گروه هیدروکسیل انتهای آزاد را تشکیل می‌دهد. پردازش ۳ٰ درون سیتوپلاسم سلول میزبان انجام می‌شود که نتیجه آن تشکیل یک کمپلکس قبل از ادغام (PIC) است.. عملیات انتقال رشته: این مرحله درون هسته سلول میزبان رخ می‌دهد که در آن گروه هیدروکسیل انتهایی فعال شده ی DNA ویروسی در مرحله قبل به فسفات ′5 DNA میزبان حمله می‌کند و DNA ویروسی را درون DNA میزبان جای می‌دهد. این واکنش توسط هر دو انتهای ۳ٰ DNA ویروسی بر روی DNA میزبان انجام می‌شود. در مرحله بعد شکاف به‌وجود آمده بین DNA ویروسی و DNA میزبان با استفاده از آنزیم‌های تعمیر سلول میزبان تکمیل می‌شود.با توجه به اهمیت این آنزیم‌ها در چرخه زندگی ویروس، اهداف مناسبی برای ساخت مهارکننده‌های ویروس HIV-1 می‌باشند. ابتدا مهارکننده‌های آنزیم ترانس کریپتاز معکوس مهارکننده‌های پروتئاز ساخته شدند (Saag et al., 2020). استفاده طولانی مدت از این مهارکننده‌ها باعث بروز مقاومت‌های دارویی نسبت به این داروهای ضد ویروسی شد. از این رو اینتگراز به‌عنوان هدف بعدی در مهار تولید و تکثیر ویروس HIV-1 در نظر گرفته شده‌است. از آنجا که این آنزیم در بدن پستانداران موجود نمی‌باشد یک هدف بالقوه و جذاب برای تولید مهارکننده‌های ضد ویروسی تبدیل شد(Pommier et al., 2005).اینتگراز یک آنزیم 32KDA با توالی ۲۸۸ آمینو اسیدی و متشکل از سه حوزه ساختاری می‌باشد: دامنه منطقه آمین (NTD): این دامنه از اسید آمینه ۱ تا ۴۹ را تشکیل می‌دهد. این دامنه وظیفه ایجاد شکل‌های مولتی مری آنزیم را بر عهده دارد. دامنه مرکزی کاتالیزوری (CCD): این دامنه فعالیت کاتالیزوری آنزیم را بر عهده دارد و شامل اسید آمینه‌های ۵۰ تا ۲۱۲ می‌باشد. موتیف (DDE) که شامل رزیجوهای D64 و D116و E152می‌باشد جایگاه فعال آنزیم را تشکیل می‌دهد. دامنه انتهای کربوکسیل (CTD)، از اسید آمینه‌های ۲۱۳ تا ۲۸۸ ادامه دارد. این توانایی اتصال غیر اختصاصی به DNA را دارد (Maertens et al , 2021; Pommier et al., 2005).مهارکننده‌های این آنزیم عملیات انتقال رشته را مورد هدف قرار می‌دهد. داروی الوایت‌گراویر به‌عنوان دومین مهارکننده اینتگراز مورد تایید قرار گرفت(Shimura & Kodama, 2009). طی متابولیسم این دارو، الوایت‌گراویر توسط آنزیم سیتوکروم P450 متابولیزه شده و تاثیر دارو کاهش پیدا می‌کند اما با استفاده از مهارکننده‌های ریتوناویرو یا کوبیسیستات نیمه عمر این دارو از چهار و نیم ساعت به نه ساعت افزایش می‌یابد(Deeks, 2014). دوز مصرفی این دارو ۱۵۰ میلی‌گرم و یک بار در روز می‌باشد مکانیسم مهاری آن مهار مرحله انتقال رشته آنزیم اینتگراز می‌باشد که با اتصال یون‌های منیزیم مانع از اتصال DNA میزبان به DNA ویروسی شده و عملیات انتقال رشته متوقف می‌شود(شکل ۱).



شکل . ساختار داروی الوایت‌گراویر

از آنجا که آنزیم اینتگراز توانایی جهش بسیار بالایی دارد و استفاده طولانی مدت از یک دارو موجب بروز جهش‌ها و همچنین مقاومت‌های دارویی می‌شود لذا تولید و ساخت مهارکننده‌های دارویی جدید مورد نیاز است(Brooks et al, 2019). از این رو سعی داریم تا با استفاده از روش‌های داکینگ، مشتقات جدیدی از داروی الوایت‌گراویر به‌منظور تاثیر بهتر قدرت مهار و همچنین جلوگیری از مقاومت‌های دارویی طراحی شود.

مواد و روش‌ها

آماده سازی رسپتور: با استفاده از بانک اطلاعات پروتئین آنزیم اینتگراز با کد 1bl3 و پسوند pdb. دانلود شد. سپس با استفاده از نرم افزار viewerlite مولکول‌های آب، یون منیزیم، ساختار دارویی و توالی DNA را از ساختار حذف کردیم. و ترکیب برای داکینگ مولکولی آماده گردید. **آماده سازی لیگاند:** با استفاده از نرم افزار گوسین تعدادی از مشتقات دارویی را ترسیم و سپس ساختار ترکیبات بهینه و سپس ساختارهای رسم شده را برای انجام داکینگ با پسوند pdb. ذخیره شد. **انجام داکینگ:** در این مطالعه از روش‌ها و نرم افزارهای کامپیوتری in silico و محاسبات داکینگ برای کشف ترکیبات مهاری جدید استفاده شد. این محاسبات به‌منظور شناسایی و بررسی نقاط اتصال مشتقات طراحی شده از دارویی الوایت‌گراویر در محل فعال آنزیم اینتگراز انجام و نتایج آن مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای انجام داکینگ از نرم افزار AutoDock ورژن ۴،۲،۶ استفاده شد(Morris, Huey, & Olson, 2008). بعد از اضافه کردن فایل pdb آنزیم و لیگاند، مولکولهای آب حذف شد. سپس هیدروژن‌های قطبی را به‌ترکیب اضافه و به آنزیم kollman charge و به‌ترکیبات gasteiger charge اضافه شد. در مرحله ابعاد جعبه را درجایگاه فعال اینتگراز به‌مختصات 50x, 42y, 42z در نظر گرفتیم. در مرحله بعد داکینگ با استفاده از الگوریتم lamarkian ga4.2 با تعداد دفعات سیصد بار run برای ارزیابی انرژی اتصال انجام شد.

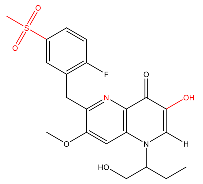
نتایج و بحث

از بین ۳۰۰ داک انجام شده برای مجموعه آنزیم و دارو و ساختار های مشتق شده از این دارو، کمترین انرژی به‌دست آمده به‌همراه صورت بندی آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. انرژی اتصال بر حسب(kcal/mol) و ثابت بازدارندگی برحسب (uM) برای داروی الوایت‌گراویر و برخی از مشتقات آن در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. از بین مشتقات ارائه شده ترکیب شماره ۲ بهترین انرژی اتصال را داشت(شکل ۲).

جدول ۱. انرژی اتصال و ثابت بازدارندگی ترکیبات ۱تا۱۰

Drug name	Binding energy(kcal/mol)	Ki(uM)
elvitegravir	-7.85	1.77
1	-6.89	8.85
2	-8.52	573.08 nM
3	-7.61	2.66
4	-7.16	5.67
5	-6.98	7.61
6	-6.72	11.9
7	-6.72	11.87
8	-6.79	10.51
9	-7.68	2.34
	-6.78	10.69

10		



شکل .ساختار ترکیب شماره ۲

نتیجه گیری

با توجه به بروز مقاومت‌های دارویی نسبت به مهارکننده‌های ضد رتروویروسی به‌دلیل استفاده طولانی مدت از این داروها در کنترل و درمان بیماری ایدز، همیشه نیاز به‌تولید و ساخت داروهای جدید با خصلت مهاری جدید مورد نیاز بوده است. از این رو در این مقاله از داروی الوایت‌گراویر به‌عنوان مهارکننده اینتگراز برای تولید مشتقات جدید دارویی استفاده کردیم. به‌منظور بررسی برهمکنش‌ها و انرژی اتصال میان مشتقات داروی طراحی شده با جایگاه فعال آنزیم اینتگراز از روش داکینگ مولکولی به‌کمک برنامه اتوداک محاسبه گردید. و ترکیب شماره ۲ با انرژی اتصال 8.52 KCAL/MOL- به عنوان بهترین ترکیب انتخاب شد.

منابع

Almerico, A. M., Tutone, M., Ippolito, M., & Lauria, A. (2007). Molecular modelling and QSAR in the discovery of HIV-1 integrase inhibitors. *Current Computer-Aided Drug Design*, *3*(3), 214-233.

Brooks, K. M., Sherman, E. M., Egelund, E. F., Brotherton, A., Durham, S., Badowski, M. E., & Cluck, D. B. (2019). Integrase inhibitors: after 10 years of experience, is the best yet to come?. *Pharmacotherapy: The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy*, *39*(5), 576-598.

Deeks, E. D. (2014). Elvitegravir: a review of its use in adults with HIV-1 infection. *Drugs*, *74*(6), 687-697.

Frankel, A. D., & Young, J. A. (1998). HIV-1: fifteen proteins and an RNA. *Annual review of biochemistry*, *67*(1), 1-25.

Maertens, G. N., Engelman, A. N., & Cherepanov, P. (2021). Structure and function of retroviral integrase. *Nature Reviews Microbiology*, 1-15.

Morris, G. M., Huey, R., & Olson, A. J. (2008). Using autodock for ligand-receptor docking. *Current protocols in bioinformatics*, *24*(1), 8-14.

Organization, W. H. (2021). HIV/AIDS. *World Health Organization.* \“https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/hiv-aids.

Pinnamaneni, R., Tanneru, P., Vaddavalli, N., Tatineni, J., & Tharani, R. (2019). In silico Drug interaction studies on HIV Integrase. *Journal of Biochemical Technology*, *10*(3), 34.

Pommier, Y., Johnson, A. A., & Marchand, C. (2005). Integrase inhibitors to treat HIV/AIDS. *Nature reviews Drug discovery*, *4*(3), 236-248.

Saag, M. S., Gandhi, R. T., Hoy, J. F., Landovitz, R. J., Thompson, M. A., Sax, P. E., ... & Volberding, P. A. (2020). Antiretroviral drugs for treatment and prevention of HIV infection in adults: 2020 recommendations of the International Antiviral Society–USA Panel. *Jama*, *324*(16), 1651-1669.

Serrao, E., Odde, S., Ramkumar, K., & Neamati, N. (2009). Raltegravir, elvitegravir, and metoogravir: the birth of" me-too" HIV-1 integrase inhibitors. *Retrovirology*, *6*(1), 1-14.

Shimura, K., & Kodama, E. N. (2009). Elvitegravir: a new HIV integrase inhibitor. *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*, *20*(2), 79-85.

ارزیابی ریسک ناشی از انبارش بشکه های ماده بودار کننده گاز طبیعی با استفاده از روش FMEA (مطالعه موردی شرکت گاز استان فارس)

فاطمه سبزی*[1]، کاظم ممتاز[2]، عماد پورپاریزی[3]، محمدحسن خاکباز[4]
1- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز
2- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز
3- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی و مشاور ایمنی شرکت گاز استان فارس
4- کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک و مشاور ایمنی شرکت گاز استان فارس
*Email: f.sabzi@sutech.ac.ir

چکیده

در این پژوهش نگهداری از بشکه های مواد بودارکننده گاز طبیعی در شرکت گاز استان فارس مورد ارزیابی ریسک با روش FMEA قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند که سطح ریسک جابجایی بشکه ها بعد از اقدامات کنترلی با عدد اولویت ریسک 16 قابل قبول می باشد. سطح ریسک بارگیری و تخلیه با عدد اولویت ریسک 135 قبل از اقدامات کنترلی و با عدد اولویت ریسک 45 بعد از اقدامات کنترلی همچنان غیر قابل قبول می باشد. سطح ریسک انبارش و نگهداری از بشکه ها با عدد اولویت ریسک 80 قبل از اقدامات کنترلی و با عدد اولویت ریسک 60 بعد از اقدامات کنترلی همچنان غیر قابل قبول است. پیشنهاد گردید که بازدید دوره ای کابل ها و جرثقیل ها، نصب سیستم اعلان حریق، آموزش ایمنی و اطفای حریق به پرسنل و تهیه مواد خنثی کننده و جاذب مواد بودار کننده انجام شود.

واژگان کلیدی: ارزیابی ریسک، روش FMEA، گاز طبیعی، ماده بودار کننده

1 مقدمه

گاز طبیعی ماده ای بی رنگ و بی بو است که در ایستگاه های تقلیل فشار و قبل از مرحله توزیع، جهت تشخیص راحت نشت آن با افزودن مواد شیمیایی خاصی به نام بودارکننده ها آن را نشان دار می کنند (Zhenghua and Jianhua, 2012). مواد بودار کننده گاز طبیعی، معمولا پایه گوگردی داشته و متعلق به دسته ای از مواد شیمیایی به نام اورگانو سولفورها هستند. عمده ترین بودار کننده های گاز طبیعی مرکاپتان ها هستند که ترکیبات گوگرددار آلی با فرمول عمومی RSH می باشند. مرکاپتان ها موادی دارای بوی شدید بوده بگونه ای که آستانه تحمل بوی آن ها از سایر مواد بسیار پایین تر است. اطلاعات مربوط به مواد بودار کننده از استانداردهای شرکت ملی گاز اقتباس شده است (IGS-M-CH-38(1), 2009).

ضرورت داشتن محیطی ایمن و صنایعی عاری از خطر برای متخصصین و صنعت‌گران از یک طرف و نزدیکی واحدهای صنعتی به مراکز جمعیت از طرف دیگر، باعث شده است که برای جلوگیری از افزایش خسارات مالی و اجتماعی، حوادث واحدهای صنعتی با وضع قوانین الزام آور به ایمنی، ابداع روش هایی برای شناسایی و ارزیابی مخاطرات تحت کنترل درآیند. برای کاهش دادن دامنه یا احتمال رخداد این حوادث در سالهای اخیر، رویکرد ارزیابی ریسک با هدف شناسایی، ارزیابی و حذف یا کنترل کانون های خطر

مورد توجه قرار گرفته است (Raz and Hillson, 2005) . یکی از اقدامات پیشگیرانه تجزیه و تحلیل عوامل شکست و نتایج آن با روش FMEA است. FMEA یک تکنیک مهندسی است که به منظور مشخص کردن و از بین بردن خطاها، نواقص و اشتباهات بالقوه موجود در سیستم بکار برده می‌شود. FMEA روشی است که می‌کوشد تا حد ممکن خطرات بالقوه موجود درمحدوده‌ای که در آن ارزیابی ریسک انجام می‌شود و همچنین دلایل و تاثیرات مرتبط با آن را شناسایی و رتبه بندی کند (Pluss, 2015).

2 روش انجام کار

در مرحله اول واحد یا مکانی که در آن ارزیابی ریسک انجام می‌شود باید به طور کامل شناسایی و نحوه فعالیت‌ها و فرایندها به دقت بررسی شود. بعد از آن، کلیه خطرات محیطی، تجهیزاتی، مواد، انسانی و غیره که ایمنی را تهدید می کنند و تاثیرات هر خطرمانند حریق، مسمومیت، شکستگی و آسیب های بدنی مورد بررسی قرارمی گیرد. در مرحله بعد، دلایل خطر و اطلاعات زیست محیطی، فنی و ارگونومیک شناسایی می شوند. چک کردن برگه‌های عملیات، استانداردها، الزامات و قوانین حاکم بر محل کار از جمله اقدامات بعدی می باشد. در نهایت شاخص های کمی میزان شدت خطر، احتمال وقوع خطر و احتمال کشف خطر دارد بر حسب مقیاس 1 تا 10 بیان می گردد و عدد اولویت ریسک (RPN) از حاصلضرب سه شاخص کمی فوق محاسبه می شود. اگر سه فاکتور فوق دارای عددی کمتر از 6 و عدد اولویت ریسک پایین باشد، نیاز به اقدامات پیشگیرانه احساس نمی شود. در صورتی که سه فاکتور فوق الذکر دارای عددی بزرگتر از 6 و عدد اولویت ریسک نیز متوسط یا بالا باشد، اقدامات پیشگیرانه ضروری است (Chiozza and Ponzetti, 2009).

3 نتایج و بحث

نتایج حاصل از ارزیابی ریسک در جدول شماره 1 نشان داده شده اند.

جدول 1ـ شدت خطر حاصل از ارزیابی ریسک.

خطر	مواد قابل اشتعال	ارتفاع	نشت ماده قابل اشتعال
رویداد	ریزش مواد روی پوست در جابجایی	سقوط کالا هنگام تخلیه و بارگیری	آتش سوزی هنگام نگهداری بشکه ها
شدت خطر	8	9	10
احتمال وقوع	2	5	2
احتمال کشف	1	3	4
عدد اولویت ریسک	16	135	80
بعد از کنترل های موجود			
شدت خطر	8	9	10
احتمال وقوع	2	3	2
احتمال کشف	1	2	3
عدد اولویت ریسک	16	45	60
سطح ریسک	پایین	بالا	بالا
نوع ریسک	قابل قبول	غیرقابل قبول	غیرقابل قبول

این نتایج نشان می دهند که سطح ریسک جابجایی بشکه ها قبل و بعد از اقدامات کنترلی موجود که شامل نصب اطلاعات MSDS ماده است با عدد اولویت ریسک 16 قابل قبول می باشد. سطح ریسک تخلیه و بارگیری با عدد اولویت ریسک 135 بدون اقدامات کنترلی و و با عدد اولویت ریسک 45 بعد از اقدامات کنترلی حال حاضر یعنی داشتن معاینه فنی اولیه جرثقیل ها همچنان غیر قابل قبول می باشد. سطح ریسک انبارش و نگهداری بشکه ها قبل از اقدامات کنترلی با عدد اولویت ریسک 80 و بعد از اقدامات کنترلی که شامل در دسترس بودن کپسول اطفاء حریق می باشد با عدد اولویت ریسک 60 همچنان غیر قابل قبول است.

با در نظر گرفتن نتایج حاصل از ارزیابی ریسک به روش FMEA ضروری است که اقدامات کنترلی با حساسیت بیشتری پیاده سازی شوند. در این راستا پیشنهاد گردید که شرکت گاز استان فارس نسبت به تهیه البسه ایمنی برای پرسنل، بازدید دوره ای کابل ها و جرثقیل ها جهت تایید ایمنی آنها، نصب سیستم اعلان حریق، آموزش ایمنی و اطفای حریق به پرسنل و تهیه مواد خنثی کننده و جاذب مواد بودار کننده اقدامات لازم را انجام دهند.

قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه نویسنده است که تحت حمایت شرکت گاز استان فارس انجام گردیده است. بدینوسیله از دفتر پژوهش و گروه ایمنی شرکت گاز استان فارس که در تحقق این امر همکاری داشته اند، تشکر و قدردانی می نماییم.

منابع

Chiozza, M.L., & Ponzetti, C. (2009). FMEA: a model for reducing medical errors. *Clinica Chimica Acta*, 404, 75.

IGS-M-CH-38(1), (2009). Odorant to be used for odorization of natural gas. National Iranian Gas Company.

Pluss, D.N. (2015). Enhancement and application of a risk assessment technique for research and teaching laboratories. *PhD thesis*, EPFL.

Raz, T., Hillson, D. (2005). A comparative review of risk management standards. Risk Management: An International Journal, 7, 53.

Zhenghua, H., Jianhua, J. (2012). Assessment of fire risk of gas pipeline leakage in cities and towns. Procedia Engineering, 45, 77.

رتبه بندی تامین کنندگان با استفاده از تکنیک تئوری های تصمیم گیری چند شاخصه در تکنولوژی تولید ماء الشعیر

نورالدین پیرخواه[1]، سید علی حسینی [2]،
1- کارشناس ارشد دانشگاه ارومیه – دانشکده شیمی ،2 - دانشیار دانشگاه ارومیه – دانشکده شیمی
*Email: pirkhah@yahoo.com

چکیده

مقاله حاضر با موضوع رتبه بندی تامین کنندگان در تکنولوژی تولید ماءالشعیر در صنعت غذا و بررسی عوامل تاثیر گذار بر روی کیفیت محصول می باشد .هدف از این پژوهش در اصل بررسی عوامل تاثیر گذار بر روی کیفیت محصول ماءالشعیر شامل الکل، قند، بریکس، pH و CO_2 و در نهایت مقایسه کیفیت محصول چند نمونه از برندهای مختلف و رتبه بندی تامین کنندگان مورد مطالعه می باشد. روش تحقیق در این مقاله شامل دو حالت آزمایشگاهی[3] , [2] , [1] و مدلسازی ریاضی[5] , [4] است. در این کار روش بهترین-بدترین [4]برای سنجش معیارهای انتخاب تأمین کننده و سپس تابع مقادیر خطی تکه ای[5] برای رتبه بندی تامین کنندگان استفاده می شود.

واژگان کلیدی : تابع مقادیر خطی تکه ای ، تئوری های تصمیم گیری چند شاخصه، روش بهترین-بدترین، ماءالشعیر،

1 مقدمه

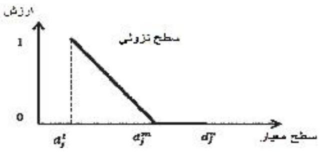
در مورد محصول ماءالشعیر مقالات زیادی به رشته تحریر در آمده است . در این مقاله ابتدا پارامتر های شیمیایی محصول از جمله بریکس , قند , الکل و میزان pH مورد بررسی قرار می گیرد[3] , [2] , [1] و سپس تاثیر این عوامل بر روی کیفیت محصول مطالعه شده است . مقاله حاضر به دلیل وجود نداشتن مطالعات متدولوژی تهیه و مورد مطالعه قرار گرفته است.مطالعات متدولوژی به علت اینکه شاخص های تاثیر گذار در یک فرآیند را مورد بررسی قرار می دهد در علم امروزه مورد بحث و توجه می باشد.

2 مواد و روش‌ها

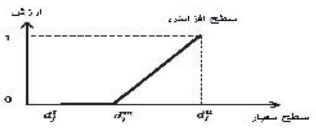
2-1 روش حل مسأله

نمونه های مورد آزمایش به آزمایشگاه انتقال داده شده و در ادامه معیارهای تاثیر گذار شامل الکل، قند، بریکس، pH و CO_2 در میزان کیفیت محصول بر اساس آزمونهای آزمایشگاهی[3] , [2] , [1] و طبق استاندارد ملی ایران به شماره 2279 و 2280 و سپس به روش بهترین-بدترین وزن دهی شده و با تشکیل ماتریس تصمیم گیری و با استفاده از توابع ارزش خطی تکه ای[5] , [4] تامین کنندگان رتبه بندی شده است. فرمول بندی های زیر مربوط به روش حل این مساله می باشد.

3 نتایج و بحث



شکل 1 : سطح تابع ارزش نزولی



شکل 2 : سطح تابع ارزش صعودی

$$u_i = \begin{cases} \dfrac{d_j^m - x_i}{d_j^m - d_j^l} & d_j^l \le x_i \le d_j^m \\ 0 & d_j^m \le x_i \le d_j^u \\ 0 & o\ her \end{cases}$$

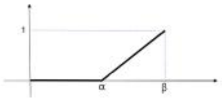
فرمول شماره یک

$$u_i = \begin{cases} 0 & d_j^l \le x_i \le d_j^m \\ \dfrac{x_i - d_j^m}{d_j^u - d_j^m} & d_j^m \le x_i \le d_j^u \\ 0 & o\ her \end{cases}$$

فرمول شماره دو

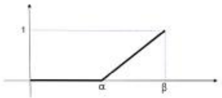
به طور مثال برای این محاسبات داریم :

$C\ _2 \quad ; \quad U_i = \begin{cases} \dfrac{X - 0.4}{0.6} & 0.4 \le x_i \le 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$



B=0.217, KH=0.100
IS=0.217, SH=0.250

$p \quad ; \quad U_i = \begin{cases} \dfrac{X - 3.6}{0.9} & 3.6 \le x_i \le 4.5 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$



B=0.700, KH=1.000
IS=0.444, SH=0.778

3-1 گام های روش بهترین – بدترین

گامها عبارتند از [6] , [4] :

گام 1 : مجموعه شاخصهای تصمیم گیری تعیین شود. در این گام، مجموعه شاخصها به صورت $\{c_1, c_2, \ldots, c_n\}$ تعریف می شود که توسط تصمیم گیرنده مشخص می گردد.

گام 2 : تعیین بهترین و بدترین شاخص، در این مرحله تصمیم گیرنده بهترین و بدترین شاخص را به طور کلی تعریف می کند و هیچ مقایسه ای در این مرحله صورت نمی گیرد .

گام 3 : ارجحیت بهترین شاخص را نسبت به سایر شاخصها و ارجحیت سایر شاخص ها نسبت به بدترین معیار با اعداد 1تا 9 مشخص نمایید .بردار ارجحیت بهترین شاخص نسبت به دیگر شاخصها و بردار ارجحیت سایر شاخص ها نسبت به بدترین شاخص بصورت زیر نمایش داده می شوند:

$A_W = (a_1 \ , a_2 \ , \ldots, a_n \ )^T$ و $A_B = (a_B \ , a_B \ , \ldots, a_B \ )$

که a_B نشان دهنده ارجحیت بهترین شاخص B نسبت به شاخص j و $a_{j'}$ ارجحیت شاخص j نسبت به بدترین شاخص W می‌باشد. واضح است $a_B = a_{j'} = 1$

گام 4 : تعیین وزن بهینه شاخص ها $(w_1^*, w_2^*, \ldots, w_n^*)$ برای تعیین وزن بهینه هر یک از شاخصها، زوجهای $\frac{w_B}{w_j} = a_{Bj}$ و $\frac{w_j}{w_W} = a_{jW}$ تشکیل شده، سپس برای برآورده کردن این شرایط در همه j ها، باید راه حلی پیدا شود تا عبارات $\left|\frac{w_B}{w_j} - a_{Bj}\right|$

و $\left|\frac{w_j}{w_W} - a_{jW}\right|$ را برای همه j هایی که حداقل شده است، حداکثر نماید. با توجه به غیر منفی بودن وزنها و مجموع اوزان میتوان مدل ریاضی را به صورت زیر فرموله کرد:

$$M \quad \left\{ M \quad \left\{ \left|\frac{w_B}{w_j} - a_{B}\right|, \left|\frac{w_j}{w_W} - a_{j}\right| \right\} \right\}$$
$$s.t: \sum_{j=1}^{n} w_j = 1 \qquad w_j \geq 0, j = 1,2,\dots,n \qquad (1)$$

همچنین می توان مدل ریاضی فوق را به مدل ریاضی زیر تبدیل کرد:

$$M \quad z$$
$$s.t: \left|\frac{w_B}{w_j} - a_{B}\right| \leq z \qquad \left|\frac{w_j}{w_W} - a_{j}\right| \leq z \qquad (2)$$
$$\sum_{j=1}^{n} w_j = 1 \qquad w_j \geq 0, z \geq 0, j = 1,2,\dots,n$$

با حل مدل فوق، مقادیر بهینه $(w_1^*, w_2^*, \dots, w_n^*)$ و z^* به دست میآید.

3-2 محاسبه نرخ سازگاری در روش بهترین- بدترین

با استفاده از z^* به دست آمده، نرخ سازگاری محاسبه میشود[6] , [4]. واضح است که مقدار z^* بزرگتر نشان دهنده نرخ سازگاری بالاتری میباشد. از آن جایی که $a_{B} \times a_{j} = a_{B}$ و $a_{B} = \{1,2,\dots,9\}$ می باشد، میتوان حداکثر مقدار z به دست آورد. با استفاده از شاخصهای سازگاری موجود در جدول 1و فرمول ارائه شده میتوان نرخ سازگاری را محاسبه کرد

جدول 1 شاخص های سازگاری با استفاده از روش بهترین – بدترین

a_{B}	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	0/00	0/44	1/00	1/63	2/30	3/00	3/73	4/47	5/23

$$C = \frac{z^*}{C} \qquad (3)$$

به ترتیب شاخص سازگاری[1] و نسبت سازگاری[2] می باشد. هرچه مقادیر نرخ سازگاری به صفر نزدیکتر باشد نتایج CR و CIکه سازگاری بیشتری دارد.

یافته ها

از ماء الشعیر های تولید شده چند تولید کننده داخلی ،نتایج به شرح جداول ذیل ارائه می گردد .

جدول 2- نتایج آنالیز ماالشعیر

ردیف	سازنده	CO_2	pH	بریکس	قند کل	الکل
1	B	0.53	4.23	5.75	3.25	0.023
2	KH	0.46	4.5	5.5	2.59	0.057
3	IS	0.53	4	5	3.5	0.03
4	SH	0.55	4.3	5.5	4	0.045

مدل ریاضی برای تعیین وزن فاکتور های ریسک بصورت زیر می باشد:

[1] Consistency Index
[2] Consistency Ratio

$M \quad z$

$s.t:$

$$\left|\frac{w_5}{w_1}-2\right| \le z,\ \left|\frac{w_5}{w_2}-5\right| \le z,\ \left|\frac{w_5}{w_3}-3\right| \le z,\ \left|\frac{w_5}{w_4}-3\right| \le z,\ \left|\frac{w_5}{w_5}-1\right| \le z$$

$$\left|\frac{w_1}{w_2}-4\right| \le z,\ \left|\frac{w_2}{w_2}-1\right| \le z,\ \left|\frac{w_3}{w_2}-3\right| \le z,\ \left|\frac{w_4}{w_2}-3\right| \le z,\ \left|\frac{w_5}{w_2}-5\right| \le z$$

$$w_1+w_2+w_3+w_4+w_5=1,\ w_1 \ge 0,\ w_2 \ge 0,\ w_3 \ge 0,\ w_4 \ge 0,\ w_4 \ge 0\ z \ge 0$$

با حل مدل فوق با نرم افزار اکسل2010 جواب مقدار بهینه بصورت زیر می باشد :

$$w_1^* = 0.228,\ w_2^* = 0.069,\ w_3^* = 0.152,\ w_4^* = 0.152,\ w_5^* = 0.400,\ z^* = 0.055$$

w1	w2	w3	w4	w5
0.227574	0.068967	0.151723	0.151726	0.40001

نسبت ساز گاری بصورت $CR = \frac{z^*}{C} = \frac{0.0}{2.3} = 0.024$ می باشد و نشان می دهد مقایسات زوجی سازگاری بالاتری دارند.

جدول 3 – نتایج مدل ریاضی روش بهترین-بدترین جهت تعیین نسبت سازگاری

		قند	بریکس	pH	co2	الکل
		w1	w2	w3	w4	w5
بهترین	الکل	2	5	3	3	1
بدترین	بریکس	4	1	3	3	5

	قند	بریکس	PH	co2	الکل
وزن	0.228	0.069	0.152	0.152	0.400

مقدار تابع هدف در مدل ریاضی روش بهترین- بدترین برابر 0.055 , و نسبت سازگاری CR=z*/CI برابر 0.024 , که کمتر از 0.1 می باشد . و این نشان می دهد که مقایسات زوجی سازگاری بالاتری دارد .

جدول4- نتایج حاصل از روش بهترین-بدترین

ردیف	**تامین کنندگان**	co2	pH	**بریکس**	**قند کل**	**الکل**	**مقدار تجمیع شده**	**رتبه بندی**
1	B	0.217	0.700	0.013	0.569	0.046	0.288	2
2	KH	0.100	1.000	0.010	0.341	0.114	0.246	4
3	IS	0.217	0.444	0.005	0.655	0.060	0.250	3
4	SH	0.250	0.778	0.010	0.828	0.090	0.346	1
	وزن	0.152	0.152	0.069	0.228	0.400	-	-

نتیجه‌گیری

در نهایت طبق نتایج حاصله در جدول شماره 4 ، و بررسی ستون رتبه بندی (Ranking) از لحاظ کیفیت تامین کننده ، رابطه زیر بدست می آید که طبق آن کیفیت محصول ماء الشعیر شرکت تولید کننده SH جزو بهترین و کیفیت محصول ماء الشعیر شرکت تولید کننده KH جزو بدترین ها محسوب می شود .

SH>B>IS>KH

منابع

1 - استاندارد ایران نوشیدنی مالت – ویژگی ها به شماره ISIRI 2279
2 - استاندارد ایران نوشیدنی مالت – روشهای آزمون به شماره ISIRI 2280
3- استاندارد ایران آب میوه ها – روشهای آزمون به شماره ISIRI 2685

[4] J. Rezaei, Best-worst multi-criteria decision-making method, Omega 53 (2015), 49–57.

[5]J. Rezaei, Piecewise linear value functions formality-criteria decision-making, Expert Systems with Applications 98 .56–43 ,(2018)

[6] Saeid Jafarzadeh Ghoushchia,, Mohammad Khazaeilia, Amir Aminia and Elnaz Osgooei Multi-criteria sustainable supplier selection using piecewise linear value function and fuzzy best-worst method

[7] W. Xia and Z. Wu, Supplier selection with multiple criteria in volume discount environments, Omega 35(5) (2007),

[8] 6 K. Hoen, et al., Effect of carbon emission regulations on transport mode selection under stochastic demand, Flexible Services and Manufacturing Journal 26(1-2) (2014).195–170 ,

[9] W. Ho, X. Xu and P.K. Dey, Multi-criteria decision making approaches for supplier evaluation and selection: A literature review, European Journal of operational research .24–16 ,(2010) (1)202

[10]A. Alizadeh and S. Yousefi, An integrated Taguchi loss function–fuzzy cognitive map–MCGP with utility function approach for supplier selection problem, Neural Computing and Applications (2018), 1–20.

[11]S.J. Ghoushchi, S. Yousefi and M. Khazaeili, An extended FMEA approach based on the Z-MOORA and fuzzy BWM for prioritization of failures, Applied Soft Computing (2019).105505 ,

[12]S.J. Ghoushchi andM. Khazaeili, G-Numbers: importance necessity concept in uncertain environment, International Journal of Management and Fuzzy Systems 5(1) (2019) .32–27 ,

[13]Y. Xu, K.W. Li and H. Wang, Incomplete interval fuzzy preference relations and their applications, Computers &Industrial Engineering 67 (2014), 93–103.

[14]Y. Xu, W. Zhang and H. Wang, A conflict-eliminating approach for emergency group decision of Unconventional incidents, Knowledge-Based Systems 83 (2015).104–92 ,

[15]J.R. Kakeneno and C.M. Brugha, Usability of Nomology based methodologies in supporting problem structuring across cultures: The case of participatory decision-making in Tanzania rural communities, Central European Journal of Operations Research 25(2) (2017), 393–415.

مزوپورس فریت کبالت، آندی با ظرفیت بالا در باتری‌های یون لیتیومی

مجتبی محرم نژاد*[۱]، مهرناز شاهی[۲]
۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران
۲- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشگاه سمنان
*Email: mojtabamoharramnezhad@gmail.com

چکیده

در این تحقیق، مزوپور فریت کبالت نانوساختار با استفاده از روش قالب سخت سنتز شد. برای این منظور ابتدا سیلیکای مزوپور با ساختار SBAبه روش قالب نرم، در حضور کوپلیمر P_{123} سنتز شده و سپس به روش شیمیایی یون‌های آهن و کبالت در ساختار آن وارد شده و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد. در پایان با استفاده از NaOH ، قالب SiO_2 حذف شده و $CoFe_2O_4$ مزوپور حاصل گردید. ماده سنتز شده به عنوان آند در باتری‌های یون لیتیومی استفاده شد. مشخصه یابی میکروسکوپی و فازی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیز پراش اشعه ایکس تشکیل فاز خالص $CoFe_2O_4$ با ساختار مزوپور را نشان می‌دهد. نتایج تست‌های باتری همچنین نشان می‌دهد که دانسیته 1000mA/g همچنان ظرفیت 550mAh/g الکترود ساخته شده بعد از ۲۰۰۰ سیکل شارژ و دشارژ در دانسیته جریان را نشان می‌دهد که در بسیار بالاتر از نمونه غیر متخلخل است

واژگان کلیدی: فریت، کبالت، مزوپور، باتری یون لیتیومی

۱ مقدمه

فریت‌ها، دسته‌ای از اکسیدهای فلزی هستند با فرمول شیمیایی MFe_2O_4 که M یون یک فلز واسطه از جمله، Ni، Co، Zn و... است. فریت‌ها عموما ساختار اسپینلی دارند و شهرتشان به داشتن خواص مغناطیسی مطلوب است[۱]. سیستم‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی از جمله باتری‌ها و ابرخازن‌ها در سال‌های اخیر توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده‌اند، چراکه در دنیای مدرن نیاز زیادی به داشتن باتری‌هایی با طول عمر و ظرفیت بالا برای دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل مانند گوشی تلفن همراه، تبلت، لپ تاپ و غیره می‌باشد[۲].

باتری‌ها از سه جزء اصلی آند، کاتد و الکترولیت تشکیل شده‌اند. به منظور بهبود عملکرد یک باتری باید مناسب ترین ماده و ساختار برای هر یک از این سه جزء انتخاب شود[۳]. آندهای مورد استفاده در باتری‌های متداول از جنس گرافیت هستند که با مکانیزم قرارگیری یون‌های لیتیوم در بین لایه‌های آن‌ها انرژی را ذخیره کرده و به مدار ارسال می‌کنند[۴]. اگرچه آندهای گرافیتی، بسیار متداول هستند و طول عمر مطلوبی دارند، اما گرافیت ظرفیت تئوری پایینی دارد[۵]. آندهایی مانند سیلیسوم یا ژرمانیون، ظرفیت تئوری بالایی می توانند تولید کنند، اما به علت تغییر حجم زیاد آند در حین سیکل های شارژ و دشارژ طول عمر پایینی دارند و همچنین رسانایی کم ساختار سرعت شارژ و دشارژ را کاهش داده است[۶].

فریت‌ها مانند فریت کبالت به علت حضور همزمان دو یون آهن و کبالت می‌توانند به ازای هر مول مقدار زیادی الکترون تولید کرده و در نتیجه ظرفیت بالایی را ایجاد کنند[۷]. یکی از عیوب اصلی این مواد تغییر حجم شدید ناشی از ورود و خروج یون لیتیوم است که منجر به تخریب ساختار و در نتیجه کاهش ظرفیت در همان سیکل‌های ابتدایی می‌شود[۸]. یکی از راهکارهای حل این مشکل، تولید ساختارهای با تحلخل‌های زیاد است تا نه تنها سطح ویژه بالا برای انجام واکنش داشته باشند، بلکه حفرات موجود درد ساختار، فضای لازم برای ورود و خروج لیتیوم را فراهم کرده و مانع از تخریب ساختار گردند[۹].

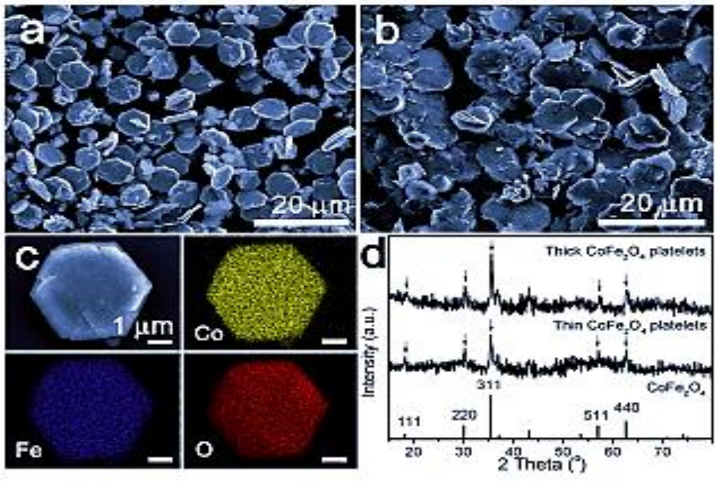
با توجه به خواص بی نظیر فریت کبالت و همچنین کاربرد آن در باتری‌های یون لیتیومی و به منظور برطرف کردن چالش تخریب ساختار، در این پژوهش فریت کبالت به روش قالب سخت در درون ساختار سیلیکای مزوپور سنتز شده و سپس قالب سیلیکایی حذف گردید تا ساختار فریت کبالت مزوپوز حاصل شود.

۲ مواد و روش‌ها

در ابتدا SBA15 تولید شد که بصورت خلاصه به این شرح است :حل کردن ابتدا کوپلیمرP_{123} در آب و اسید کلریک حل شده و سپس افزودن TEOS و انجام فرایند هیدروترمال در ۱۲۰ درجه سانتیگراد برای ۴۸ساعت و سپس شستشو و خشک کردن پودر حاصل و کلسینه کردن در ۷۵۰ درجه سانتی گراد برای ۶ ساعت تا محصول سیلیکای مزوپور با ساختار منظم تشکیل شود. سپس نیترات کبالت و نیترات آهن با نسبت‌های مولی استوکیومتری در ۵ میلی لیتر اتانول حل شده و ۱ گرم سیلیکای مزوپور به آن اضاضه شد و به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. پودر حاصل شستشو و خشک گردید و در ۳۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. سپس این پودر مجددا در اتانول حل شده و مراحل قبل تکرار گردید. در پایان پودر حاصل در ۸۰۰ درجه کلسینه گردید.

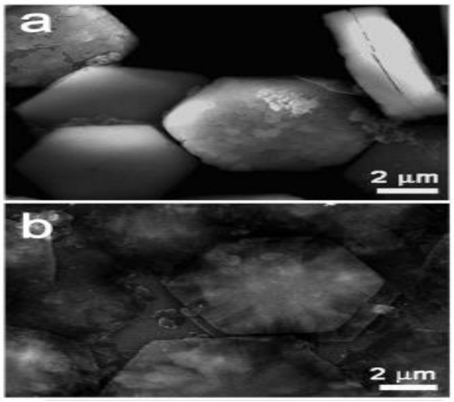
۳ نتایج و بحث

شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس سیلیکای مزوپور و فریت کبالت مزوپور سنتز شده را نشان می‌دهد. الگوی XRD مربوط به سیلیکای مزوپور آورده شده است. پیکی که در 2Ө دیده می شود ناشی از حضور ساختار مزوپور است و ثابت می‌کند که با این روش سیلیکای مزوپور به خوبی تولید شده است.



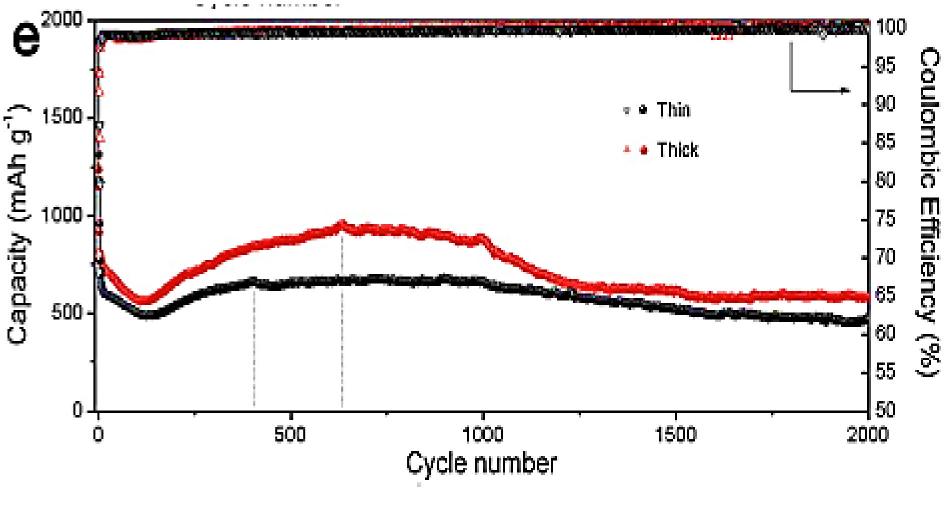
شکل۱. الگوی پراش اشعه ایکس فریت کبالت مزوپور و سطوح حاصل

شکل ۲ تصویر TEM فریت سیلیکای مزوپور و فریت نیکل سنتز شده را نشان می دهد. سیلیکا دارای ساختاری از حفرات موازی و به هم پیوسته است. در این تصویر به خوبی مسیرهای حفرات پیوسته و موازای قابل مشاهده است که نشان می‌دهد بعد از حذف سیلیکا، ساختار عکس آن به خوبی در فریت کبالت ظاهر شده است. قطر این کانال‌های موازی و به هم پیوسته کمتر از ۵ نانومتر می‌باشند. حضور این کانال‌های پیوسته و موازی در ساختار فریت کبالت، سطح فعال بسیار بالایی را فراهم می‌کند که به نظر می‌رسد انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش را در حین ورود و خروج یون لیتیوم به آند در سیکل‌های شارژ و دشارژ تسهیل کرده و در نتیجه منجر به افزایش ظرفیت باتری گردد.



شکل۲. تصویر TEM الف) سیلیکای مزوپور و (ب) فریت کبالت مزوپور سنتز شده

نتایج تست‌های سیلکیک شارژ/ دشارژ دو باتری ساخته شده از آند مزوپور و غیر متخلل در شکل ۳ آورده شده اند. تست‌های شارژ و دشارژ در دانسیته جریان1000mA/g انجام گرفت. همانطور که نتایج نشان می‌دهد، نمونه غیر متخلخل با سرعت زیادی ظرفیتش افت کرده و در سیکل‌های بعدی به همین ترتیب پیش می‌رود. در حالیکه در باتری ساخته شده بر پایه آند فریت کبالت مزوپور ظرفیت در سیکل‌های بعدی همچنان بالاست. نتایج حاصل نشان می‌دهد که تولید ساختارهای مزوپور برای کاربرد باتری‌های یون لیتیومی بسیار مناسب است.



شکل۳. نمودار عملکرد شارژ/دشارژ سیکلی باتری‌های ساخته شده با آند فریت کبالت مزوپور و فریت کبالت غیر متخلخل

۴ نتیجه گیری

فریت کبالت مزوپور با استفاده از قالب سخت سیلیکای مزوپور و سپس حذف قالب تشکیل شد. نتایج بررسی‌های میکروسکوپی ایجاد ساختار معکوس سیلیکای مزوپور را در فریت کبالت تایید می‌کند. همچنین نتایج XRD تشکیل فاز خالص فریت کبالت را تصدیق می‌کند. بررسی رفتار این ماده به عنوان آند در باتری‌های یون لیتیومی نشان داد که ایجاد ساختار مزوپور منجر به رفتار پایدار و ظرفیت الکتروشیمیایی بالایی می‌شود. این تحقیق نشان داد که فریت کبالت مزوپور یک نماینده مناسب برای تولید باتری‌های یون لیتیومی با عملکرد بالا است.

منابع

[1] Marinca T.F., Chicinas I., Isnard O., Pop V., Popa F., Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite—NiFe2O4 obtained by reactive milling, Journal of of Alloys and Compounds. 509:7931– 7936, 2011.
[2] Casbeer E., Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, Seperation and. Purification Technology, 87:1–14, 2012.
[3] Rashad M.M., Fouad O.A., Synthesis and characterization of nano-sized nickel ferrites from fly ash for catalytic oxidation of CO, Materials Chemistry and Physics, 94: 365–370, 2005.
[4] Mathew D. S.,. Juang R. S, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, Chemal Engineering. Journal, 129: 51–65, 2012.
[5] Bhasole R., Shende R., Sol gel synthesis of ferrite foam materials for H2 generation from water-spliting reaction, Nanotechnology, 1: 368-371, 2012
[6] Gao Z., Cui F., Zeng S., Guo L., Shi J., A high surface area superparamagnetic mesoporous spinel ferrite synthesized by a template-free approach and its adsorptive property, Microporous Mesoporous Mayerials, 132:188–195, 2010.
[7] Sutka A., Mezinskis G., Lusis A.,. Stingaciu M, Gas sensing properties of Zn-doped p-type nickel ferrite”, Sensors and Actuator. B, 171: 354– 360, 2012.
[8] S.Poizot, S.Laruelle, Dupont L, Tarascon, J. M, “Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries” Nature, 407:496-499, 2000.
[9] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, Energy and Environmental Science, 4: 3243-3262, 2011.

بررسی تئوری کاهش پدیده ارتعاشات ناپایدار (Chatter) در ماشینکاری

محمد ولایت‌زاده*[1]، مهدی قربانی[2]
۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه ایمنی صنعتی، موسسه آموزش عالی کاسپین، قزوین، ایران.
۲. دانش آموخته کارشناسی ساخت و تولید، دانشکده فنی و حرفه‌ای شهید رجایی، کاشان، ایران.
* نویسنده مقاله و مسئول مکاتبات: mv.5908@gmail.com

چکیده

ارتعاشات ناپایدار یا چتر یکی از مهمترین اختلالات موجود در عملیات تراشکاری است. وقتی ماشینکاری قطعات مکانیکی با دقت بالا انجام می‌شود، باید از ارتعاشات خود تحریک کاملا اجتناب شود، زیرا این نوع حرکت ارتعاشی باعث بی‌کیفیتی سطح و خطاهای ابعادی غیرقابل قبول می‌شود. به طور معمول پدیده ارتعاش ناپایدار زمانی به‌وجود می‌آید که به‌طور کلی سختی سیستم ماشینکاری کم باشد. این پدیده بیشتر در فرایند داخل تراشی با ابزار باریک و بلند رخ می‌دهد. در این مقاله، اثر برخی از پارامتر های موثر بر فرآیند تراشکاری به‌صورت تجربی در تمامی قسمت‌های تراشکاری در حین کار با قطعات و ابزارآلات متفاوت بر روی دستگاه تراش جمع‌آوری و بر روی هر قسمت به‌صورت جداگانه کار شده است. با افزایش سرعت براده برداری نیروی اصطکاک میان سطح ابزار و قطعه کار کاهش و کیفیت سطحی افزایش می‌یابد. همچنین جنس قطعه کار در انتخاب میزان پیشروی، عمق و سرعت تراشکاری تاثیرگذار است و در نهایت ماشینکاری قطعات سخت عمر مفید ابزار را کاهش می‌دهد.

واژگان کلیدی: پدیده چتر، ماشین تراش، ابزار براده‌برداری، داخل تراشی

۱ مقدمه

عملیات تراشکاری یکی از متداول‌ترین فرآیندهای ماشینکاری است که در صنعت ساخت و تولید کشور به‌طور گسترده استفاده می‌شود. در این فرایند سرعت محیطی قطعه‌کار در محل تماس با نوک ابزار را سرعت برش، عمق نفوذ شعاعی ابزار به درون قطعه‌کار را عمق برش شعاعی و مقدار حرکت پیشروی طولی ابزار به ازای هر دور چرخش قطعه‌کار را نرخ پیشروی طولی می‌نامند [۱]. در فرایند داخل تراشی، یک ابزار تک لبه از سطح داخلی قطعه کار براده‌برداری کرده تا قطر داخلی آن افزایش یابد. در این حالت قطر و طول سوراخ اولیه تعیین کننده اندازه ابزار داخل تراشی است. از جمله کارهایی که متخصصان به صورت تجربی برای کاهش ارتعاش انجام می‌دهند، می‌توان به مواردی چون انتخاب سرعت پایین، استفاده از ابزار با شعاع نوک کوچکتر، طول کوتاه تر و قطر بزرگ‌تر، قراردادن وزنه روی قلم و تنظیم نوک ابزار کمی پایین‌تر از مرکز قطعه کار اشاره نمود، زیرا ماشینکاری فرایندی دینامیکی است، لذا همواره با لرزش همراه است. در برخی موارد این لرزش با عوامل مختلف تقویت شده و دردسرساز می‌شود. بنابراین شناخت و بررسی انواع ارتعاش و لرزش در این دستگاه‌ها بسیار حائز اهمیت است. ترکیب ماشین ابزار و قطعه کار سیستمی است که دینامیک پیچیده‌ای دارد و در شرایطی مشخص دچار ارتعاش می‌شود. در همه ماشین‌ها، ارتعاشات به سه دسته کلی ارتعاش آزاد، ارتعاش اجباری و ارتعاش خودتحریک یا چتر تقسیم می‌شوند [۲،۳].

۲ مبانی تئوری

پیشرفت فرآیندهای ماشینکاری در سال‌های گذشته و دهه اخیر و ساخت و تولید قطعات با کیفیت بالا، باعث شده که مطالعات در زمینه عملیات و فعالیت‌های ماشینکاری افزایش یابد [۴،۵]. یکی از پدیده‌های مهم که عملیات ماشینکاری با کیفیت بالا را دچار اختلال می‌کند پدیده ارتعاشات ناپایدار است [۶]. موضوع چتر در ماشینکاری از آن جهت از اهمیت بالایی برخوردار است که وقوع آن سبب کاهش شدید راندمان ماشینکاری، کاهش صافی سطح، و افزایش سایش ابزار می‌گردد [۷]. پدیده چتر در ماشین ابزارها به دو دسته اصلی چتر اولیه و ثانویه تقسیم می‌شود. چتر اولیه به خودی خود در فرایند براده‌برداری و به دلایلی چون اصطکاک بین ابزار و قطعه کار، اثر ترمومکانیکی در شکل‌گیری براده یا به وسیله جفت شدگی مودها ایجاد می‌شود. چتر ثانویه اما در اثر احیای سطح موجدار قطعه کار به‌وجود می‌آید. این نوع چتر به‌عنوان چتر احیا کننده نیز شناخته می‌شود و مهمترین دلیل در پیدایش چتر به شمار می‌رود [۸]. چتر اصطکاکی ناشی از تحریک ارتعاشی در جهت نیروی براده برداری مماسی، در اثر ساییده شدن براده روی سطح آزاد ایجاد می‌شود. چتر ترمومکانیکی در فرایند براده برداری به دلیل دما و نرخ کرنش بالا در منطقه تغییر شکل پلاستیک به‌وجود می‌آید [۹].

۳ روش حل و فرضیه‌ها

به‌دست آوردن معادلات حرکت با استفاده از اصل هامیلتون، معادلات حرکت و شرایط مرزی برای قطعه کار به‌دست می‌آید. اصل هامیلتون با معادله ۱ بیان می‌شود:

معادله ۱:

$$\int_{t_1}^{t_2}[\delta(U-T)-\delta W]dt=0$$

به میزان جابجایی ابزار در واحد طول یا میزان براده‌برداری به ازای هر دور چرخش اسپیندل، نرخ پیشروی گفته می‌شود. با کاهش نرخ پیشروی، صافی سطح (کیفیت سطح) بهتر می‌شود، اما به زمان بیشتری برای تراشکاری نیاز دارد، همچنین افزایش آن تاثیر منفی روی عمر ابزار و کیفیت سطح می‌گذارد. نکته مهم این است که مقدار زیاد نرخ پیشروی در تراشکاری قطعات سخت باعث شکستن ابزار یا کاهش شدید عمر آن می‌شود. نرخ پیشروی و شعاع نوک ابزار بیشترین تاثیر را روی صافی سطح دارند و رابطه صافی سطح (Ra) با آن‌ها به‌صورت معادله ۲ است که در این معادله f نرخ پیشروی (mm/rev) و r شعاع نوک ابزار (mm) است:

معادله ۲:

$$R_a=\frac{0.0321f^2}{r_\varepsilon}$$

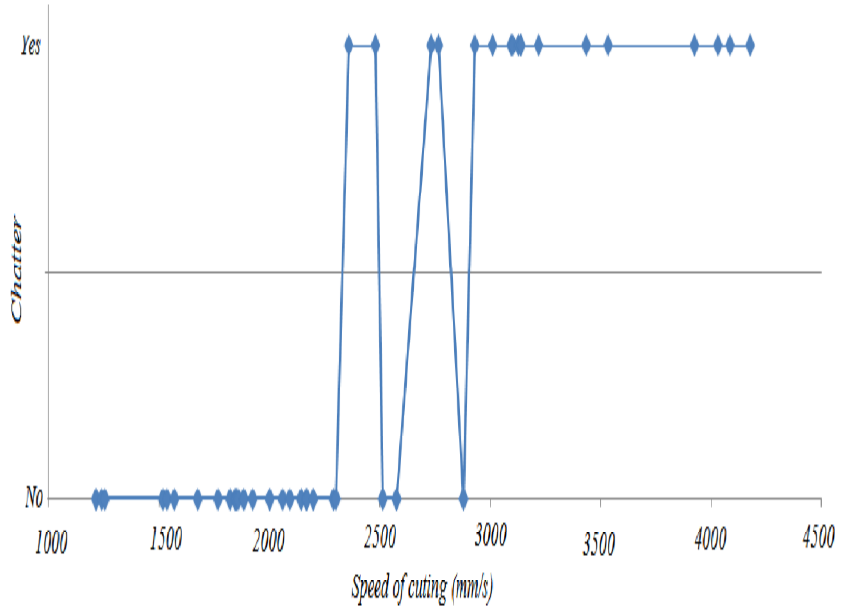
به سرعت نسبی میان لبه برشی و سطح قطعه کار سرعت براده‌برداری گفته می‌شود که با افزایش تعداد دور دستگاه مطابق رابطه زیر افزایش می‌یابد. سرعت براده‌برداری بر اساس معادله ۳ به‌دست آمد که در این معادله D قطر قطعه کار بر اساس میلیمتر و N تعداد دور اسپیندل در یک دقیقه است. سرعت نهایی بر حسب متر بر دقیقه محاسبه به‌دست آمد:

معادله ۳:

$$V=\frac{\pi\times D\times N}{1000}\ \ m/min$$

۴ نتایج

در فرآیند ماشینکاری سه نوع مختلف از ارتعاشات مکانیکی به سبب عدم صلبیت سیستم ماشین ابزار (ابزار، ابزارگیر، قطعه کار و ماشین ابزار) وجود دارد. این ارتعاشات عبارتند از ارتعاشات اجباری، ارتعاشات آزاد و ارتعاشات خودبرانگیخته. ارتعاشات آزاد به‌علت شوک و ارتعاشات اجباری ناشی از تاثیرات عدم تعادل در اجزای ماشین ابزار مانند چرخدنده‌ها، یاتاقان‌ها، اسپیندل و غیره ایجاد می‌شود. در جدول ۱ قطر داخلی ۱۴ نمونه قطعه با نرخ پیشروی و سرعت اسپیندل ارائه شده است که در آن مشاهده می‌شود که در قطر ۵۸ میلیمتر با نرخ پیشروی ۰/۰۲۵، ۰/۰۷۵ و ۰/۱۷۵ میلیمتر بر دور ارتعاشات ناپایدار وجود داشت. در شکل ۱ در سرعت براده برداری ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ متر بر دقیقه ارتعاشات ناپایدار (چتر) به وجود آمد.



شکل ۱. نمودار وجود یا عدم وجود چتر بر حسب سرعت براده‌برداری

جدول ۱. ارتعاشات در قطر و سرعت‌های متفاوت بر روی یک قطعه با مشخصات مشخص و اندازه‌گیری با حسگر ارتعاشات

شماره	قطر داخلی (میلیمتر)	نرخ پیشروی (میلیمتر بر دور)	سرعت اسپیندل (دور بر دقیقه)	عمق برش (میلیمتر)	وضعیت ارتعاشات (چتر)
۱	۵۸	۰/۲۰۰	۴۰۰	۰/۲۵۰	-
۲	۵۹/۲۵	۰/۰۵۰	۴۰۰	۰/۲۵۰	-
۳	۶۰	۰/۰۷۵	۴۰۰	۰/۱۲۵	-
۴	۵۸	۰/۰۷۵	۵۰۰	۰/۲۵۰	چتر
۵	۵۸	۰/۱۷۵	۵۰۰	۰/۲۵۰	چتر
۶	۵۸/۷۵	۰/۱۲۵	۵۰۰	۰/۳۷۵	-
۷	۶۰/۰۰	۰/۰۲۵	۵۰۰	۰/۱۲۵	-
۸	۴۰/۰۰	۰/۱۵۰	۸۰۰	۰/۳۷۵	-
۹	۴۲/۲۵	۰/۰۷۵	۸۰۰	۰/۶۲۵	-
۱۰	۵۸/۰۰	۰/۰۲۵	۶۰۰	۰/۲۵۰	چتر
۱۱	۵۸/۷۵	۰/۱۷۵	۶۰۰	۰/۳۷۵	-
۱۲	۳۹/۲۵	۰/۰۵۰	۹۰۰	۰/۱۲۵	-
۱۳	۴۴/۲۵	۰/۱۰۰	۸۰۰	۰/۲۵۰	-
۱۴	۵۹/۲۵	۰/۰۷۵	۶۰۰	۰/۲۵۰	-

۵ نتیجه‌گیری

در تراشکاری با استفاده از مسائل تئوری و تجربی می‌توان از ارتعاشات ناپایدار (چتر) جلوگیری کرد. به‌عنوان مثال در تراشکاری دقت به جنس قطعه کار و ابزار طول آن‌ها، مواد خنک کننده، زوایای براده می‌تواند جلوی این ارتعاشات را بگیرد و کمک بزرگی به ما در انجام مراحل تراشکاری می‌کند، در نتیجه باعث بالا بردن عمر ابزار و ماشین‌آلات و بالا بردن کیفیت سطح می‌شود [۱۰]. نتایج یک پژوهش نشان داده که تطابق خوبی بین منحنی‌های حد پایداری و داده‌های تجربی چتر وجود دارد. همچنین خنک‌کاری با سیال برش در تراشکاری تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر جابه‌جایی نمودار حد پایداری دارد. از طرف دیگر در محدوده آزمایش‌های این پژوهش دو ناحیه عملیاتی مجزا با پایداری متفاوت قابل شناسایی است که با انتخاب نواحی پایدار می‌توان به توانایی ماشینکاری مطلوب‌تری دست یافت [۱]. با افزایش سرعت براده‌برداری نیروی اصطکاک میان سطح ابزار و قطعه کار کاهش و کیفیت سطحی افزایش می‌یابد. همچنین جنس قطعه کار در انتخاب میزان پیشروی، عمق و سرعت تراشکاری تاثیرگذار است، همچنین ماشینکاری قطعات سخت عمر مفید ابزار را کاهش می‌دهد.

بسیاری از پژوهشگران گزارش کردند که اصطکاک و چسبندگی بین براده و ابزار تمایل به افزایش دارند، به‌طوری که می‌توانند سبب بروز دماهای بالاتر و سایش ابزار بیشتر گردند [۱،۱۱،۱۲]. به منظور کاهش اصطکاک بین ابزار و سطح قطعه کار و به‌تبع آن کاهش دما در ناحیه برش، استفاده از سیال برش در سیستم ماشینکاری توصیه شده است. این مسئله در تحقیقات و مطالعات بسیاری گزارش شده است [۱۵،۱۴،۱۳].

۵ منابع

[1] M. Emami, A. Karimi Pour, Theoretical and Experimental Study of the Chatter Vibration in Dry and Wet Machining Conditions in the Turning Process, *Iranian Journal of Manufacturing Engineering*, Vol. 7, No. 3, pp. 1-21, 2020 (in Persian).

[2] M. Wang, R. Fei. On-line chatter detection and control in boring based on an electro rheological fluid, *Mechatronics*, Vol. 11, pp. 779-792, 2001.

[3] S. Ema, E. Marui. Suppression of chatter vibration of boring tools using impact dampers, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol. 40, pp. 1141-1156, 2000.

[4] R. Hasanzadeh Ghasemi, A. Ghaffari, Exact stable regions in the parameter space of machine tool chatter, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 11, pp. 162-168, 2015 (in Persian).

[5] T. Insperger, J. Gradisek, M. Kalveram, G. Stepan, K. Weinert, E. Govekar, Machine tool chatter and surface quality in milling processes, *in Proceedings of IMECE'04 ASME International Mechanical Engineering Congress*Anaheim,California,USA,2004.
[6] R. Sunilsing, D.S. Deshmukh, Experimental analysis of regenerative chatter in BFW vertical milling machine, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* Vol. 3,No. 6, pp.13731-13739,2014.
[7] M. Siddhpura, R. Paurobally, A review of chatter vibration research in turning, *International Journal of Machine tools and manufacture,* Vol. 61, pp. 27-47, 2012.
[8] Quintana, G., J. Ciurana. Chatter in machining processes: A review. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol. 51, 2011, pp. 363-376.
[9] Wang, M., R. Fei. Chatter suppression based on nonlinear vibration characteristic of electro rheological fluids. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, Vol. 39, 1999, pp. 1925-1934.
[10] Edhi, E., T. Hoshi. Stabilization of high frequency chatters vibration in fine boring by friction damper. *Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology*, Vol. 25, 2001, pp. 224-234.
[11] M. Wiercigroch, A. M. Krivtsov, Frictional chatter in orthogonal metal cutting. *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*. Vol. 359 (1781), 2001, pp. 713-738.
[12] M. Wiercigroch, E. Budak, Sources of nonlinearities, chatter generation and suppression in metal cutting. *Philosophical Transactions of The Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*. Vol. 359 (1781), 2001, pp. 663-693.
[13] B. Davoodi, A.H. Tazehkandi, Experimental investigation and optimization of cutting parameters in dry and wet machining of aluminum alloy 5083 in order to remove cutting fluid. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 68, 2014, pp. 234-242.
[14] A. Mehta, S. Hemakumar, A. Patil, S.P. Khandke, P. Kuppan, R. Oyyaravelu, and A.S.S. Balan, Influence of sustainable cutting environments on cutting forces, surface roughness and tool wear in turning of Inconel 718. *Mater Today Proc*, Vol. 5 (2), 2018, pp. 6746-6754.
[15] R. K. Mittal, S. S. Kulkarni, R. Singh, Effect of lubrication on machining response and dynamic instability in high-speed micromilling of Ti-6Al-4V. *Journal of Manufacturing Processes*. 28(3), 2017, pp. 413-421.

تصفیه فتوشیمیایی محیط آبی ازآلاینده پارانیتروآنیلین توسط فرآیند نور فرابنفش/پرسولفات: بررسی سینتیکی

علیرضا سلیمانی، فاطمه محمدی

۱- دانشیار، دانشگاه ملایر، ۲- دانشجو، دانشگاه ملایر

a.r.soleymani@malayeru.ac.ir, mohamadifatemeh570@gmail.com

چکیده

در این پژوهش سینتیک تخریب آلاینده پارانیتروآنیلین با استفاده از فرآیند نور فرابنفش/پرسولفات در محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفته است. از نمک پتاسیم پرسولفات به عنوان تأمین‌کننده رادیکال آنیون سولفات استفاده گردید. آزمایش‌ها در یک واکنشگاه نوری استوانه‌ای شکل از جنس استیل ضدزنگ با حجم ۱/۵ لیتر دارای پنج عدد لامپ فرابنفش ۸ وات، انجام گرفت. اثر پارامترهای pH، دما، غلظت اولیه آلاینده و غلظت پرسولفات بر روی سینتیک فرآیند تخریب فتوشیمیایی بررسی گردید. در تمام موارد به جز pHهای دو و سه، تغییرات غلظت آلاینده با گذشت زمان فرآیند از سینتیک مرتبه دوم پیروی کرد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه عملیاتی یعنی غلظت پرسولفات ۵۸۸ mg/L، pH طبیعی و دمای ۲۵ °C، با گذشت ۳۵ دقیقه از فرآیند، راندمان تخریب آلاینده به ٪۹۲ رسید.

واژه های کلیدی: پارانیتروآنیلین، سینتیک، فرآیند فتوشیمیایی، فرآیند نور فرابنفش/پرسولفات

مقدمه

حضور آلاینده‌های با منشاء آلی در منابع آبی تهدیدی جدی برای محیط زیست و سلامتی انسان محسوب می‌شوند. ترکیبات حلقوی آروماتیک یکی از انواع این آلاینده‌ها به شمار می‌روند که به طور عمده از طریق تخلیه فاضلاب و پساب‌های شهری و صنعتی وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌گردند. پارانیتروآنیلین، یک آلاینده آلی است که در برابر تخریب بیولوژیکی مقاوم است و معمولاً در فرآیند سنتز داروها تولید می‌شود و یا به عنوان پیش‌ماده در سنتز شیمیایی رنگ‌های مختلف آزو، آنتی اکسیدان‌ها، سموم دفع آفات، ضدعفونی کننده‌ها و مواد سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به وجود گروه نیتروژن درحلقه آروماتیک که باعث افزایش پایداری آن می‌شود و به دلیل سمیت بالا، سرطان‌زایی و جهش‌زایی و مشکلات زیست محیطی، وجود این آلاینده حتی در غلظت‌های بسیار کم، برای سلامتی انسان و آبزیان خطرناک است. بنابراین حذف این آلاینده از آب-های سطحی و پساب‌ها توسط یک روش کارآمد ضروری می‌باشد [۱].

در بین فرآیندهای شیمیایی مختلف، فرآیندهای اکسایش پیشرفته از جمله فرآیند نور فرابنفش/پرسولفات (UV/KPS) دارای قابلیت تخریب و از بین بردن آلاینده‌های مختلف از محیط‌های آبی هستند. اساس این فرآیندها تولید گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سولفات است که پتانسیل اکسایشی بسیار بالایی دارند و طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی را می‌توانند تجزیه کنند. این فرآیند دارای چندین مزیت مانند سرعت تخریب سریع، کارآیی بالا در معدنی‌سازی ترکیبات آلی، توانایی عملکرد در دما و فشار محیط، کاهش سمیت موجود در مواد آلی و تولید محصولات نهایی مانند دی‌اکسید کربن، آب و یون‌های معدنی به صورت ایده‌آل، می‌باشد. [۲].

در یک سیستم واکنشی UV/KPS رادیکال‌های سولفات همراه با رادیکال‌های هیدروکسیل مسئول تخریب آلاینده‌ها در محلول می‌باشند. برخلاف رادیکال هیدروکسیل که غیرانتخابی عمل می‌کند؛ رادیکال سولفات به عنوان یک عامل اکسیدان با پتانسیل اکسیداسیون احیای ۲/۰۱ ولت، به عنوان یک اکسنده انتخابی عمل کرده و با ترکیبات آلی معینی به ویژه مشتقات بنزن دارای گروه‌های فعال‌کننده وارد واکنش می‌گردد [۳].

سینتیک فرآیندهای شیمیایی نقش کلیدی در طراحی واکنشگاه‌های مورد نیاز برای اجرای آنها و کنترل فرآیندها دارد [۴] لذا در پژوهش حاضر، به بررسی سینتیک تخریب پارانیتروآنیلین به عنوان یک آلاینده الگو در محیط آبی توسط فرآیند UV/KPS پرداخته می‌شود. در این راستا اثر دو پارامتر مهم عملیاتی (pH محیط واکنشی و غلظت پتاسیم پرسولفات) بر سینتیک فرآیند و راندمان تخریب آلاینده مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

مواد و روش‌ها

از مواد شیمیایی پارانیتروآنیلین با فرمول شیمیایی $C_6H_6N_2O_2$، پتاسیم پرسولفات، سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک ۹۸٪ (جهت تنظیم pH) ساخت شرکت مرک استفاده شد. همچنین همه محلول‌ها توسط آب بدون یون تهیه گردیدند.

فرآیند تصفیه در یک واکنشگاه نوری ۱/۵ لیتری استوانه‌ای شکل از جنس استیل ضدزنگ که توسط پنج عدد لامپ فرابنفش ۸ واتی تجهیز گردیده بود، به اجرا درآمد. به منظور اجرای هر آزمایش، ابتدا محلولی با حجم ۱/۵ لیتر از پارانیتروآنیلین با غلظت و pH مشخص، دارای مقادیر معینی از پتاسیم پرسولفات به درون واکنشگاه منتقل می‌گردید و پس از تنظیم دما، منابع نور شروع به تابش کرده و در زمان‌های معین از محیط واکنشی نمونه‌برداری صورت می‌پذیرفت. غلظت باقی‌مانده از پارانیتروآنیلین توسط یک دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis با اندازه‌گیری میزان جذب محلول آزمایشی در طول موج ۳۸۰ نانومتر و به کمک نمودارهای کالیبراسیون مقتضی تعیین می‌شد.

روند تغییرات غلظت پارانیتروآنیلین در طول زمان با استفاده از معادلات سینتیک مرتبه اول و دوم (رابطه ۱ و ۲) مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گرفت.

$$\mathrm{Ln}\ [PNA]_0/[PNA]_t = k_1 t \qquad (۱)$$

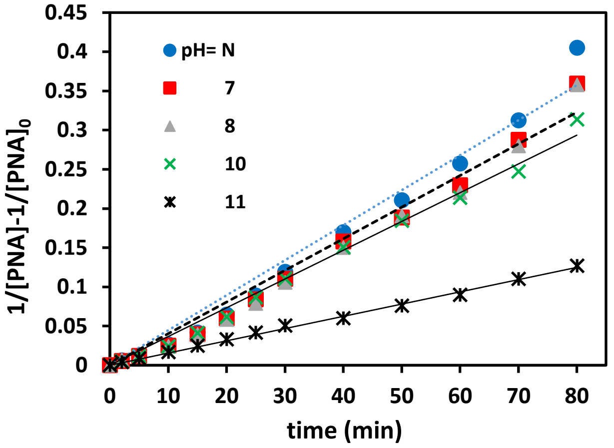
$$1/[PNA]_t - 1/[PNA]_0 = k_2 t \qquad (۲)$$

در این روابط $[PNA]_0$، $[PNA]_t$، k_1، k_2 و t به ترتیب عبارتند از: غلظت اولیه پارانیتروآنیلین (mg/L)، غلظت پارانیتروآنیلین در هرزمان (mg/L)، ثابت سرعت مرتبه اول (۱/min)، ثابت سرعت مرتبه دوم ($mg^{-1}.L.min^{-1}$) و زمان واکنش (min). مقادیر عددی ثابت‌های سرعت از شیب تغییرات عبارات سمت چپ معادلات ۱ و ۲ بر حسب زمان واکنش قابل محاسبه می‌باشند.

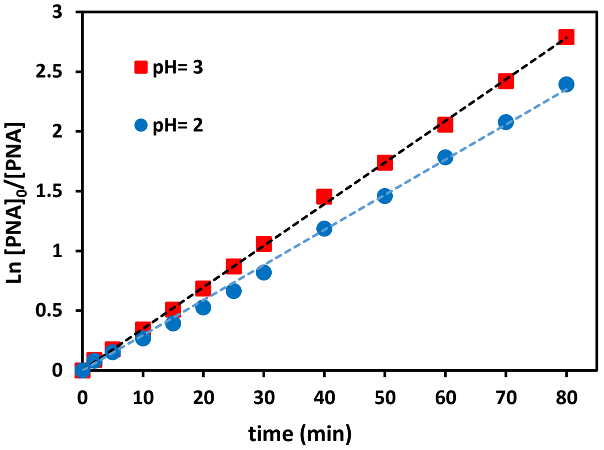
نتایج و بحث

بررسی اثر pH

برای بررسی تاثیر pH بر روی سینتیک فرآیند تخریب آلاینده، واکنش فتوشیمیایی بر روی محلول‌هایی با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده و ۷۸۴ میلی‌گرم بر لیتر از پتاسیم پرسولفات (۲۰=[KPS]/[PNA]) در pHهای مختلف ۲ تا ۱۱ اجرا گردید. شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند که فرآیند در pHهای اسیدی ۲ و ۳ از سینتیک مرتبه اول و در pH=۴/۸ (محیط خنثی) و محیط قلیایی از سینتیک مرتبه دوم پیروی می‌کند.



شکل ۲- برازش سینتیک مرتبه دوم با فرآیند فتوشیمیایی
در **pH**های طبیعی و قلیایی



شکل ۱- برازش سینتیک مرتبه اول با فرآیند فتوشیمیایی
در **pH**های اسیدی

همانطور که مشاهده می‌شود در pHهای قلیایی کمترین میزان سرعت تخریب اتفاق می‌افتد. این امر بدین صورت توجیه می‌شود که با افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط‌های قلیایی، واکنش این رادیکال‌ها با رادیکال‌های آنیون سولفات طبق معادله (۲) افزایش یافته که خود منجر به کاهش سرعت تخریب آلاینده می‌شود [۴].

$$2SO_4^{\bullet-} + 2HO^{\bullet} \rightarrow 2HSO_4^{-} + O_2 \qquad (۲)$$

در pHهای اسیدی ۲ و ۳ فعل و انفعال‌ها به گونه‌ای دیگر است (معادلات ۳ و ۴). محیط اسیدی به تولید رادیکال سولفات کمک می‌کند و همین امر موجب افزایش سرعت تخریب در این دو pH می‌گردد [۴].

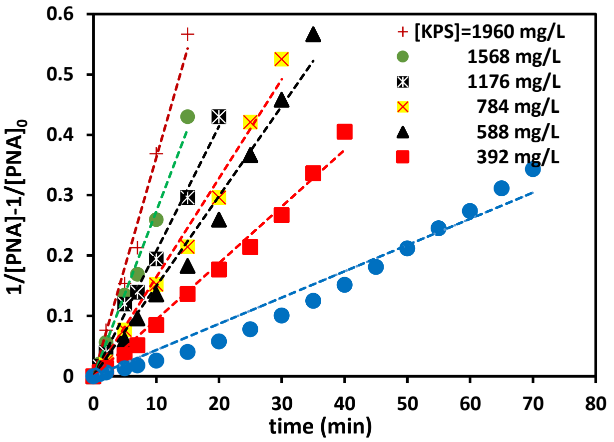
$$S_2O_8^{2-} + H^+ \rightarrow HS_2O_8^- \qquad (۳)$$

$$HS_2O_8^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-} + H^+ \qquad (۴)$$

بنابراین با توجه به نکات ذکر شده در بالا، pH اولیه طبیعی ۴/۸ می‌تواند به عنوان مقدار بهینه مورد ملاحظه قرار گیرد؛ زیرا علاوه بر اینکه بازدهی فرآیند در آن بالا می‌باشد، هیچگونه نیازی به افزایش مواد شیمیایی به محیط برای تنظیم pH وجود ندارد، در نتیجه هزینه عملیاتی جانبی برای آن نسبت به سایر pHها کمتر می‌شود. لذا بقیه آزمایش‌های مربوط به بخش مطالعه فرآیند UV/ KPS تحت این pH اولیه انجام شدند.

بررسی اثر غلظت اولیه پرسولفات

مطالعه تأثیر غلظت اولیه پرسولفات به عنوان یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرآیند فتوشیمیایی تصفیه صورت پذیرفت. در این راستا آزمایش‌های متعددی در محدوده وسیعی از غلظت پرسولفات (mg/L ۱۹۶۰-۱۹۶) بر روی محلول واکنشی با غلظت اولیه mg/L ۲۰ پارانیتروآنیلین و pH طبیعی انجام شد. که نتایج آنها در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که از خطوط راست شکل قابل دریافت است، سینتیک تخریب فتوشیمیایی در تمام مقادیر به کار گرفته شده از پرسولفات، به خوبی از معادله سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند.



شکل ۳- نمودارهای سینتیک مرتبه دوم تخریب فتوشیمیایی پارانیتروآنیلین با غلظت‌های مختلف پرسولفات

سرعت مرتبه دوم فرآیند تخریب آلاینده با افزایش غلظت پرسولفات، افزایش می‌یابد. این تغییرات را می‌توان به این صورت توجیه کرد که با افزایش غلظت پرسولفات و با توجه به واکنش‌های ۵ و ۶، علاوه بر تولید رادیکال سولفات، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نیز افزایش می‌یابد که به تخریب بیشتر ماده آلاینده کمک می‌کنند [۴].

$$S_2O_8^{2-} + h\nu \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} \quad (۵)$$

$$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightarrow HSO_4^{-} + HO^{\bullet} \quad (۶)$$

برای نسبت یک به پانزده از آلاینده و پرسولفات (۵۸۸ mg/L از پرسولفات) بعد از گذشت ۱۳ دقیقه از زمان واکنش تخریب ۸۰٪ حاصل شده است و این در صورتی است که هزینه عملیاتی برای این نسبت از سایر نسبت‌ها، کمتر بوده و با وجود اینکه نسبت‌های بالاتر از یک به پانزده $t_{/۸}$ پایینی دارند، به دلیل هزینه بالای عملیاتی، نمی‌توان آنها را به عنوان نسبت بهینه از آلاینده و پرسولفات در نظر گرفت.

نتیجه‌گیری

در این پروژهش، بررسی سینتیک تخریب پارانیتروآنیلین به عنوان یک آلاینده هدف در محیط آبی توسط فرآیند فتوشیمیایی هموژن نور فرابنفش/ پرسولفات تحت تاثیر عوامل مختلف عملیاتی صورت پذیرفت. بهترین شرایط عملیاتی برای تخریب آلاینده مذکور در یک محلول آبی با حجم ۱۵۰۰ سی‌سی و به غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به شرح ذیل تعیین گردید: pH اولیه محیط واکنشی برابر با pH طبیعی، غلظت اکسنده پتاسیم پرسولفات ۵۸۸ میلی‌گرم بر لیتر و دمای محیط واکنشی ۲۵ درجه سانتی‌گراد. تحت شرایط ذکرشده بعد از ۳۵ دقیقه ، بازده تخریب آلاینده به حدود ۹۲٪ می‌رسد.

منابع

1- Amritha, A. S., & Manu, B. (2018). Degradation of nitroaromatic compounds: a novel approach using iron from laterite soil. Applied Water Science, 8(5), 136.
2-Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. Current Pollution Reports, 1(3), 167-176.
3- Matzek, L. W., & Carter, K. E. (2016). Activated persulfate for organic chemical degradation: a review. Chemosphere, 151, 178-188.
4- Ao, X., & Liu, W. (2017). Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide. Chemical Engineering Journal, 313, 629-637.

تخریب فتوکاتالیستی دیازینون با استفاده از نانوکامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$

محبوبه زاهدی فر[1*]، ندا سیدی[2]
۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت ۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت
*Email: mzahedi@ujiroft.ac.ir

چکیده

دیازینون یک سم ارگانو فسفره است که به طور گسترده به عنوان حشره کش در کشاورزی کاربرد دارد. مقاومت به تجزیه بیولوژیک و استفاده وسیع نگرانی هایی در ارتباط با آثار سوء این آفت کش بر محیط زیست ایجاد کرده است. اکسایش فتوکاتالیستی از روشهای نوین و کارآمد حذف دیازینون است. در این پروژه از نانوکامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$ جهت اکسایش فتوکاتالیستی دیازینون در حضور نور مرئی طی استفاده شده است. سنتز فتوکاتالیست $3D-TiO_2/CaO$ با استفاده از روش هیدروترمال انجام شد و سپس شناسایی شد. نتایج این مطالعه نشان داد که نانوکامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$ به صورت مؤثر منجر به اکسایش دیازینون می گردد.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت، فتوکاتالیست، دیازینون، $3D-TiO_2/CaO$.

۱ مقدمه

دیازینون یکی از پرکاربردترین سموم ارگانوفسفره است که به طور گسترده برای کنترل آفات کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Fattahy, E. and *et al.*). این سم با مهار فعالیت آنزیم استیل کولین استرازبه سلولهای جنسی و دستگاه تولید مثل آسیب می‌رساند (Fattahy, E. and *et al.*). دیازینون از طریق نشت مواد شیمیایی و رواناب‌های کشاورزی وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌شود (Daneshvar, N. and *et al.*). این سم در غلظت ۳۵۰ نانوگرم بر لیتر برای موجودات زنده سمی محسوب می‌شود (Daneshvar, N. and *et al.*). بنابراین حذف آن از پساب و آبهای زیرزمینی ضروری به نظر می‌رسد.

یکی از پرکاربردترین روشهای حذف مواد آلی مقاوم روش فتوکاتالیستی است که با تغییر ماهیت ماده آلی پرخطر آن را به یک ترکیب بی خطر تبدیل می‌کند. در این روش از تابش اشعه ماورای بنفش به ماده نیمه هادی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود (Chiang, Y. J. and Lin, C. C.). در این زمینه کاربرد دی اکسید تیتانیم به دلیل دردسترس بودن، ارزان بودن و مؤثر بودن بیشتر است (Jonidi-Jafari, A. and *et al.*). در این مطالعه نانو کامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$ با استفاده از روش آسان هیدروترمال تهیه و جهت تخریب نوری سم دیازینون مورد استفاده قرار گرفت.

۲ مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

تمامی مواد شیمیایی و حلالهای مورد استفاده از کارخانه مرک خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲ تهیه $3D-TiO_2$

در ابتدا ۴ میلی لیتر تترابوتیل تیتانات در ۳۰ میلی لیتر تولوئن در حمام یخ تحت هم زدن شدید حل شد. و سپس ۴ میلی لیتر محلول آبی تیتانیم کلرید ۵۰ درصد وزنی در دمای ۰ درجه سانتی گراد قطره قطره تحت هم زدن مداوم به آن اضافه شد. پس از ۱ ساعت هم زدن، رسوب سفید رنگ تشکیل شده به ظرف ۵۰ میلی لیتری فولاد ضد زنگ اتوکلاو با روکش تفلون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد منتقل شد. سپس ، رسوب سفید $3D-TiO_2$ جمع آوری و به طور متناوب با اتانول و آب مقطر شستشو شد (Haw, C. and *et al.*).

۳-۲ تهیه نانوذرات CaO

مقدار ۱ گرم NaOH به مخلوطی از ۱۲ میلی لیتر اتیلن گلیکول و ۶ گرم کلسیم نیترات چهار آبه اضافه شد و محلول به شدت در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه تکان داده شد. محلول ژل حدود ۵ ساعت در حالت استاتیک نگه داشته شد. سپس با استفاده از آب شستشو داده و تحت خلاء خشک شد. در نهایت ، نانوذرات CaO آماده شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند.

۴-۲ تهیه کامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$

مقدار ۰.۲ گرم از نانوذرات CaO در ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۱۰ دقیقه پراکنده شد و پس از آن محلولی از ۰.۵ گرم $3D-TiO_2$ در ۱۰ میلی لیتر اتانول تحت هم زدن شدید در دمای محیط به آن اضافه شد. پس از ۲ ساعت هم زدن سوسپانسیون به ظرف ۵۰ میلی لیتری فولاد ضد زنگ اتوکلاو با روکش تفلون به اضافه و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. کامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$ جمع آوری شده ، با آب مقطر شسته شده و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک می شود.

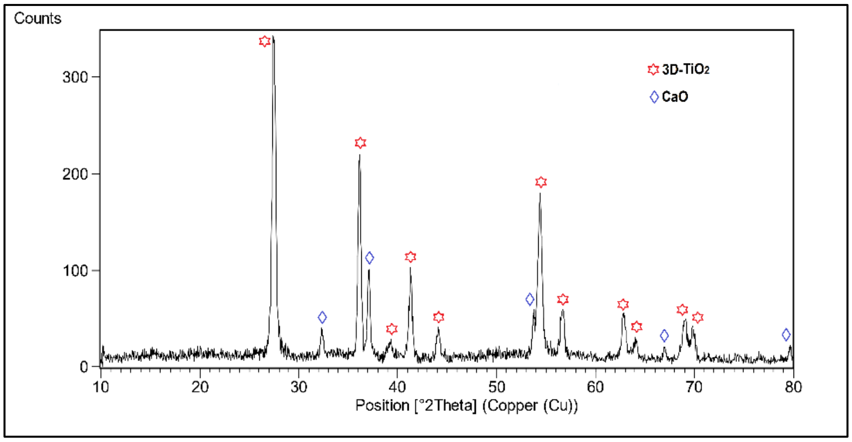
۵-۲ اکسایش فتوکاتالیستی دیازینون درحضور کامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$

مقدار مناسب از محلول ۵۰۰ میلی گرم در لیتر دیازینون در ظرف واکنش پیرکس قرار داده شد. سپس فتوکاتالیست به محلول اضافه شده و داخل جعبه سیاه قرار می گیرد. پس از ۳۰ دقیقه هم زدن ، مخلوط واکنش تحت نور مرئی قرار گرفت (لامپ LED ۴۰ وات) و با همزن ۱۸۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. غلظت دیازینون تخریب شده در هر نمونه با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (طیف سنج UV/Vis در $\lambda max=247$ نانومتر) اندازه گیری شد.

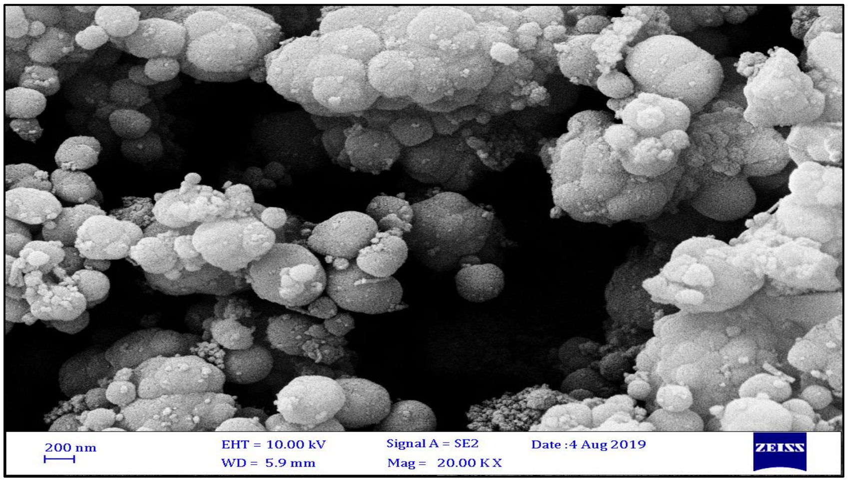
۳ نتایج و بحث

از آنالیزهای SEM و XRD جهت تایید سنتز نانوکامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$ استفاده شد. شکل ۱ تصویر XRD نانوکامپوزیت $3D-TiO_2/CaO$ را نشان میدهد. مقایسه تصاویر به دست آمده از پراش اشعه X (شکل ۱-الف) با داده‌های کارت استاندارد (JCPPS) که متعلق به نانوذرات کلسیم اکسید و دی اکسید تیتانیم شبه گل خالص است نشان از سنتز موافقیت آمیز این ذرات کریستالی دارد. همچنین هیچ پیکی مربوط به ناخالصی دیده نمیشود و خلوص بالای نانوذرات سنتز شده را تأیید میکند. با استفاده از آنالیز SEM مورفولوژی سطح و سایز نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). متوسط سایز ذرات کلسیم اکسید حدود ۳۰ نانومتر است

و این ذرات ساختار کروی شکل دارند. درمورد دی اکسید تیتانیم ذرات شبه گل دیده می‌شوند. توزیع یکنواخت نانوذرات CaO در سطح ذرات $3D\text{-}TiO_2$ در تصویر SEM قابل مشاهده است.



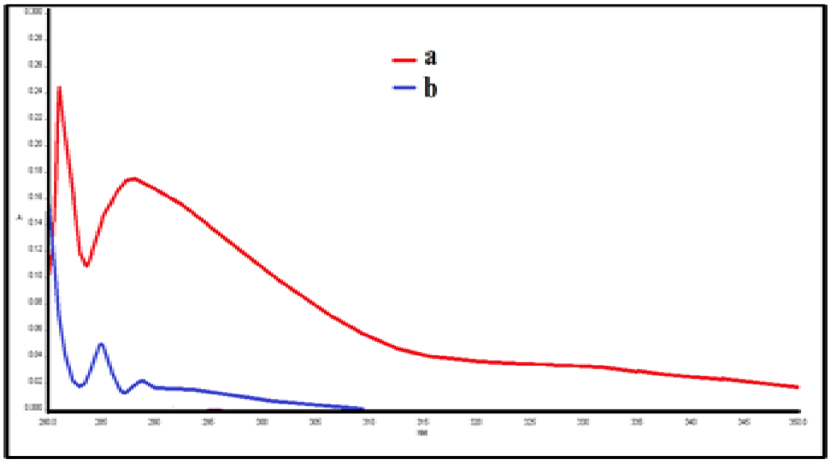
شکل ۱: تصویر XRD نانوکامپوزیت $3D\text{-}TiO_2/CaO$



شکل ۲: تصویر SEM نانوکامپوزیت $3D\text{-}TiO_2/CaO$

برای بررسی اثر فتولیز، محلول دیازینون به وسیله لامپ LED در غیاب فتوکاتالیست تابش دهی شد تا اثر تخریب این حشره کش با تابش نور مرئی به تنهایی ارزیابی شود. براساس آزمایشهای اولیه تنها ۳ درصد از دیازینون درحضور نور مرئی تخریب می‌شود. بنابراین فتولیز پدیدهٔ مؤثر و غالب در این تخریب نیست. در این مطالعه اثر جذب سطحی نیز بررسی شد. این بار محلول دیازینون به همراه نانوکامپوزیت $3D\text{-}TiO_2/CaO$ در تاریکی همزده شد که میزان دیازینون جذب شده بر روی سطح نانوکامپوزیت کمتر از ۸ درصد بود. تخریب فتوکاتالیستی دیازینون درحضور ۱۰۰ میلی گرم نانوکامپوزیت $3D\text{-}TiO_2/CaO$ با غلظت ۲۰میلی گرم بر لیتر دیازینون و در حضور نور مرئی ((لامپ LED ۴۰ وات)) با موفقیت با بازده ۹۷ درصد در مدت زمان ۴۰ دقیقه انجام شد که نشان از کارآمدی روش مورد مطالعه است. غلظت دیازینون در محلول با استفاده از طیف UV-visible قبل و بعد از فرایند تخریب فتوکاتالیستی

مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). همانطور که در شکل ۳ دیده می‌شود پس از گذشت ۴۰ دقیقه از انجام فرایند تخریب غلظت دیازینون در محلول به شدت کاهش می‌یابد.



شکل ۳: طیف UV-visible دیازینون a) قبل و b) بعد از تخریب درحضور $3D\text{-}TiO_2/CaO$

در نتیجه، نانوکامپوزیت $3D\text{-}TiO_2/CaO$ در یک روش ساده و موثر سنتز شد. نانوکامپوزیت سنتز شده توسط آنالیزهای XRD و SEM شناسایی شد. نانوکامپوزیت $3D\text{-}TiO_2/CaO$ سنتز شده فعالیت فتوکاتالیستی بسیار خوبی در تخریب دیازینون در عرض ۴۰ دقیقه از زمان واکنش نشان داد. نانوکامپوزیت $3D\text{-}TiO_2/CaO$ به دلیل کارآیی بالا و طبیعت سازگار با محیط زیست می تواند با موفقیت برای فرآیندهای تخریب کاتالیزوری استفاده شود.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه جیرفت به دلیل حمایت از این پروژه تحقیقاتی کمال تشکر را دارند.

منابع

Chiang, Y .J. Lin, C .C. (2013). Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO2 photocatalysts. *Powder Technol*, 246, 137.

Daneshvar, N. Aber, S. Dorraji, M. S. Khataee, A. Rasoulifard, M. (2007). Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Sep Purific Technol*, 58(1), 91.

Fattahy, E. Jorsaraei, S. Parivar, K. A. Moghaddamnia (2007). Influence of diazinon on spermatogenesis in mice. *Koomesh*, 9(1), 75.

Haw, C. Chiu, W. Abdul Rahman, S. Khiew, P. Radiman, S. Abdul Shukor, R. Hamid, M. A. A. Ghazali, N. (2016). The design of new magnetic-photocatalyst nanocomposites (CoFe2O4–TiO2) as smart nanomaterials for recyclable-photocatalysis applications. *New J Chem*, 40, 1124.

Jonidi-Jafari, A. Shirzad-Siboni, M. Yang, J. K. NaimiJoubani, M. Farrokhi, M. (2015). Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO–TiO2 composite. *J Taiwan Inst Chem Engine*, 50, 100.

Green and efficient synthesis of novel biologically active substituted tetrahydropyrimidine derivatives

Behjat Pouramiri,[*1], Shohreh Shafiei[1],

Student Research Committee, Jiroft University of Medical Sciences,
b.pouramiri.chem@gmail.com

Abstract

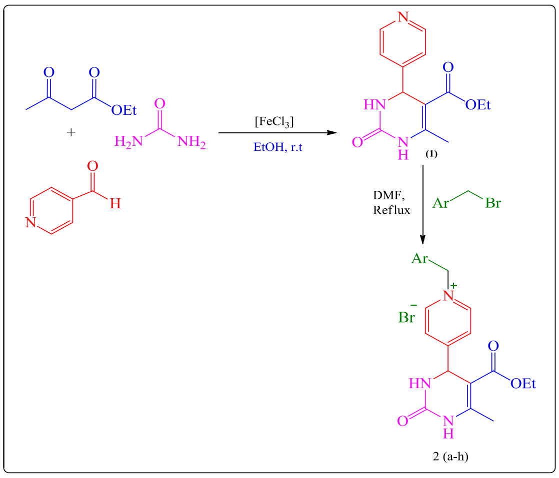
A series of novel substituted tetrahydropyrimidine 4(a–e) have been designed and synthesized as inhibitors of acetylcholinesterase (AChE). The chemical structures of all newly synthesized compounds were characterized by spectroscopic methods and elemental analyzes. The in vitro studies showed all the synthesized derivatives showed good AChE inhibitory activity more potent than donepezil.

Keywords*:* *Alzheimer's disease*, Acetylcholinesterase, Green synthesis, Tetrahydropyrimidine**s**

1- Introduction

Alzheimer's disease (AD), a multifactorial disorder of the central nervous system (CNS), is the main cause of memory impairment and dementia that is influencing the life quality of aging people (1, 2).

Among the variety of heterocycles, tetrahydropyrimidines are versatile building blocks in synthetic organic chemistry and have also major applications in the medicinal and biological fields due to their diverse biopharmaceutical activities (3) including their ability to act as M1 muscarinic receptor agonists for the treatment of AD (4), anti-HIV (5) and anti-bacterial activities (6). In continuation of our research to finding new and biological compounds (24-27), here we describe green and efficient synthesis of substituted tetrahydropyrimidine derivatives (scheme 1).



Scheme 1. Route for synthesis of tetrahydropyrimidine. Reagents and conditions: (1) [$FeCl_3$] (0.1 mmol), 25 ºC, 90 %, (b) Benzyl bromide, DMF, reflux, 2 h, 87% .

1- First Author's Position & Affiliation (Times New Roman 9pt)

Experimental section

All chemicals were either prepared in our laboratory or purchased from Merck Company, and were used without any further purification. All reactions were monitored by TLC, hexane-ethyl acetate (5:2). Melting points were determined with a hot-plate microscope apparatus. IR spectra were recorded in KBr, using a BRUKER FT-IR spectrophotometer. 1HNMR and 13CNMR spectra were recorded on Bruker 500-MHz spectrometers using DMSO-d6 as solvent. The elemental analysis for C, H, N was carried out with an Elementar Analysen system GmbH VarioEL.

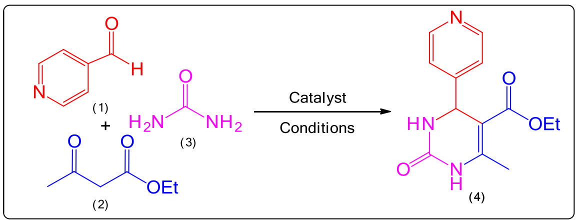
1-benzyl-4-(5-(ethoxycarbonyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-4-yl)pyridin-1-ium bromide (4a): Yellow solid: mp. 118-120 ºC. IR (KBr): ν= 3231, 3123, 2987, 1451, 750. ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ= 1.18 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 2.37 (s, 3H, CH_3), 4.10 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 5.43 (s, 1H, CH), 5.67 (s, 2H, CH_2), 7.27 – 7.34 (m, 5H, arom), 7.36 (d, J= 7.0 Hz, 2H, arom), 7.62 (d, J= 7.0 Hz, 2H, arom), 7.94 (s, 1H, NH), 9.75 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ=14.15, 18.74, 55.80, 60.04, 62.47, 101.42, 126.60, 127.97, 128.72, 135.69, 138.98, 143.67, 146.17, 153.09, 158.48, 165.61. Anal. Calcd. For : $C_{20}H_{22}BrN_3O_3$ C: 55.57; H: 5.13; N: 9.72 %. Found: C: 55.54, H: 5.14, N: 9.69 %.

1-(2-chlorobenzyl)-4-(5-(ethoxycarbonyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-4-yl)pyridin-1-ium bromide (4b): Yellow solid: mp. 106-108 ºC. IR (KBr): ν= 3231, 3123, 2987, 1451, 750. ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ= 1.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 2.36 (s, 3H, CH_3), 4.10 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 5.41 (s, 1H, CH), 5.72 (s, 2H, CH_2), 7.23 – 7.34 (m, 4H, arom), 7.67 (d, J= 7.0 Hz, 2H, arom), 7.84 (s, 1H, NH), 8.04 (d, J= 7.0 Hz, 2H, arom), 9.48 (s, 1H, NH). ^{13}C NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ=14.18, 18.81, 55.20, 60.18, 63.93, 101.19, 128.02, 128.89, 130.38, 133.78, 139.40, 142.15, 146.30, 152.89, 159.04, 165.41. Anal. Calcd. For : $C_{20}H_{21}BrClN_3O_3$ C:51.46, H: 4.53, N: 9.00 %. Found: C: 51.39, H: 4.52, N: 8.92 %.

3-Results and Discussion

In order to investigate the effects of reaction conditions on yield of ethyl 6-methyl-2-oxo-4-(pyridin-4-yl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate **(1),** we investigated different aspects to optimize the condensation reaction, including temperature, catalyst, amount of catalyst and solvent (Table 1)

Table 1. Solvent and catalyst screening and reaction condition optimizations.



Entry	Catalyst (mol%)	Condition	Time (min)	Yield[b] (%)
1	--------	Solvent-Free (100 ºC)	120	**10**
2	HCl	EtOH (Reflux)	120	**60**
3	$LaCl_3.7H_2O$ (20)	Solvent-Free (100 ºC)	100	**45**
4	$ZnCl_2$ (30)	Solvent-Free (100 ºC)	40	**60**
5	$ZnCl_2$ (20)	THF (Reflux)	120	**65**
6	$ZnCl_2$ (20)	MeOH (Reflux)	60	**40**
7	$FeCl_3$ (5)	EtOH (r.t)	50	**75**

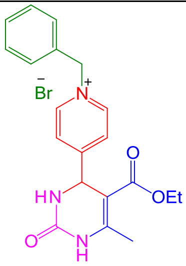
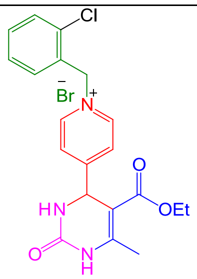
8	$FeCl_3$ (10)	EtOH (r.t)	40	**90**
9	$FeCl_3$ (10)	EtOH (Reflux)	40	**90**
10	$FeCl_3$ (20)	EtOH (r.t)	40	**95**
11	$FeCl_3$ (10)	EtOH (r.t)	45	**95**

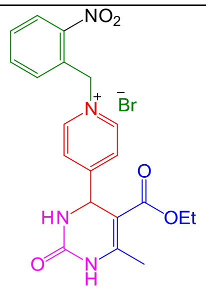
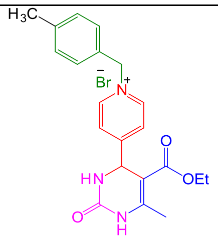
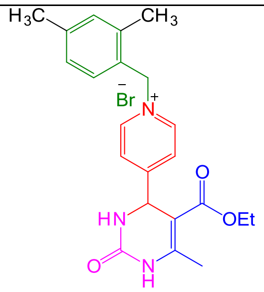
1, (1 mmol), **2** (1 mmol), **3** (1.1 mmol), and catalyst. [b] Isolated yield of the pure compound

In the absence of any catalysts, the reaction proceeded after 2 hours, and the target product was formed with 10% yields (Table I, entry 1). But, in the presence of acidic catalysts such as HCl, $ZnCl_2$ or $LaCl_3.7H_2O$ the target compound was obtained in 40-87 % yield (Table 1, entries 2-6). Furthermore, the reaction was conducted in the presence of $FeCl_3$ under various amounts of catalyst and temperature (Table I, entries 7-11). From these experiments, 10 mol% of $FeCl_3$ in EtOH at 25 ºC came out as the optimized conditions for the reaction in terms of yield and time (Table I, entry 8) for the desired product ethyl 6-methyl-2-oxo-4-(pyridin-4-yl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (1).

The structures of all the synthesized compounds were characterized by IR, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy and elemental analyses for C, H, and N.

Table 2: Synthesis of tetrahydropyrimidine derivatives.

Entry	**product**	**Time (h)**	**Yield[a] (%)**	**m.p (ºC)**	**AChE IC_{50} (µM)**
5a		7h	73	116-118	0/108
4b		10h	60	112-110	0/114

4c		8h	70	108-106	0/086
4d		10h	68	120-122	0/082
4e		10h	70	273-275	0/092
	DONEPEZIL				**0.079 ± 0.002**

[a] Isolated yields.

4-Conclusions

In this research, we have designed and synthesized a range of new tetrahydropyrimidines 4(a–e) in the presence of catalytic amount of $FeCl_3$ in ethanol as a green solvent at room temprature. These compounds were subsequently evaluated for their anti-cholinesterase activities by Ellman's method and showed low results.

Acknowledgements
This study was supported and funded by grants from Jiroft University of Medical Sciences.

References

[1] L. Huang, H. Miao, Y. Sun, F. Meng and X. Li, Discovery of indanone derivatives as multi-target-directed ligands against Alzheimer's disease. European Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 87: 429-439
[2] W. Thies, L. Bleiler, Alzheimer's Association, Alzheimer's disease facts and figures, Alzheimers Demental, 2013, 9, 208-245;
[3] S.M. Sondhi, S. Jain, M. Dinodia, R. Shukla, and R. Raghubir, "One pot synthesis of pyrimidine and bispyrimidine derivatives and their evaluation for anti-inflammatory and analgesic activities." Bioorganic & medicinal chemistry, 2007, 15, 3334-3344.
[4] M.H. Jung, J.G. Park, K.J. Yang, and M.J. Lee, "Synthesis and Muscarinic Activity of 1, 2, 3, 4-Tetrahydropyrimidine Derivatives." Archiv der Pharmazie, 2001, 334, 79-85.

[5] G.V. De Lucca, J. Liang, and I. De Lucca, “Stereospecific synthesis, structure− activity relationship, and oral bioavailability of tetrahydropyrimidin-2-one HIV protease inhibitors.” Journal of medicinal chemistry, 1999, 42, 135-152.
[6] E.A. Muravyova, S.M. Desenko, V.I. Musatov, I.V. Knyazeva, S.V. Shishkina, O.V. Shishkin, and V.A. Chebanov, “Ultrasonic-promoted three-component synthesis of some biologically active 1,2,5,6-tetrahydropyrimidines.” Journal of combinatorial chemistry, 2007, 9, 797-803.

2nd NationalConference on Developmentin Scienceand Chemical industry (NCDSCI)

Facile One-Pot Domino Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one Derivatives by Three-Component Reaction in Water

Mozhgan Masoudi[1]
Corresponding Author's E-mail Address, masoudimozhgan225@yahoo.com

Abstract

A three-component reaction of arylglyoxal monohydrates, enaminoketones, and potassium cyanate takes place at room temperature in water as a green solvent under the catalysis of $FeBr_3$ as an inexpensive and green catalyst, giving 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives in good to excellent yields. A number of functionalized arylglyoxal monohydrates and enaminoketones were compatible with these conditions, and the products were separated by column chromatography (silica gel, n-hexane-ethyl acetate, 5:1). All compounds were characterized using the NMR and IR spectral and analytical data.

Keywords*:* Three-component reaction, Arylglyoxal monohydrates, Enaminoketones, Potassium cyanate, Green solvent

Introduction

3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM) derivatives occupy an important place in medicinal chemistry, as they exhibit diverse biological activities including antibacterial, antiviral, antitumor, anti-inflammatory [1], as well as antioxidant activities [2,3]. DHPM derivatives also possess a wide range of biological activities, like alpha adreno receptor antagonist [4], antihypertensive, calcium channel blocker [5,6], and mitotic kinesin Eg5 motor protein inhibitor [7,8]. Some natural compounds having potent selective activity against HIV 1 have been found to have DHPM moiety [9]. DHPM derivatives were first synthesized over a hundred years ago. The classical Biginelli synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones was first reported in 1893 by a one-pot cyclocondensation reaction of β-dicarbonyl compounds, aromatic aldehydes and urea under strongly acidic conditions [10] However, this reaction suffers from harsh reaction conditions, long reaction times and unsatisfactory yields. 3,4-Dihydropyrimidinones were also prepared by complex multi-step strategies with higher overall yields, whereas they lack the simplicity of one-pot protocol [11]. In recent years several methods for the synthesis of DHPMs have been developed to improve and modify this reaction by means of microwave irradiation [12], L-proline [13], $Ce(NO_3)_3$ [14], $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ [15], titanium (IV) oxide [16], $Bi(N0_3)_3$ [17], $H_3[PW_{12}O_{40}]$ [18], Fe_3O_4 (at) Silica sulfuric acid [19], nanomagnetic-supported sulfonic acid [20], $FeCl_3$-supported nanopore silica [21], metal oxide-MWCNTs [22] and nanosilica-supported tin(II) chloride [23]. Because of the importance of these compounds, there has been considerable interest to explore green, rapid, and high yielding protocol. In this research, we decided to investigate iron(III) bromide ($FeBr_3$) as a green catalyst for the practical and environmentally benign one-pot three-component synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives by three-component reaction in water (Scheme 1).

Experimental

All the utilized arylglyoxals **1** were synthesized by SeO_2-oxidation of related aryl methyl ketones on the basis of the reported procedure [24]. IR spectra were obtained on a Shimadzu IR-470 spectrometer. The proton and carbon-13 NMR spectra were recorded on Varian model UNITY Inova 500 MHz at 500 and 125 MHz,

---

1- Department of Chemistry, Rafsanjan Branch, Islamic Azad University, Rafsanjan, Iran

respectively with Me_4Si as an internal standard in $CDCl_3$. The chemicals used in this work were purchased from Fluka (Buchs, Switzerland) and used without further purification. All the products were characterized using the NMR and IR spectral and analytical data.

General Procedure for Synthesis of Compounds 4a-f

A solution of arylglyoxal monohydrates (1 mmol), enaminoketones (1 mmol) and $FeBr_3$ (0.01 mmol) in water (5 ml) was stirred at room temperature for 30 min, then potassium cyanate (1 mmol) was added in small portions. The solution was stirred at room temperature for 6 h. The reaction course was monitored by TLC. The products were separated by column chromatography (silica gel, n-hexane-ethyl acetate, 5:1).

Results and Discussion

In a typical reaction, 4-chlorophenylglyoxal, (Z)-4-(phenylamino)pent-3-en-2-one and potassium cyanate were mixed in water at room temperature. After about 6 h stirring at room temperature, the starting materials were disappeared on TLC and one pot appeared which was identified to be 5-acetyl-4-(4-chlorobenzoyl)-6-methyl-1-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one **4a** (figure 1). To find the optimal conditions, the cases such as the reaction solvent and the reaction temperature were investigated. For optimization of the reaction solvent, different solvents were examined. As shown in Table 1, the most product yield was obtained when water was selected as the solvent for this reaction. When the reaction was carried out in water under reflux conditions, the yield of product decreased **(**Table 1, entry 6**)** and due to the formation of by-products, isolation and purification of the product was very difficult. In order to investigate the generality of the reaction, different arylglyoxals and enaminoketones were treated with potassium cyanate in water and the related 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives **4a-f** were obtained in high yields (Table 2). This process has advantages such as high efficiency, green and mild reaction conditions. All the products shown in Table 2 are stable solids and their structure assignments have been established on the basis of the elemental analysis, IR and NMR spectral data. The ^{1}H-NMR spectra of the newly synthesized compounds (**4a-f**) contain two singlets of two methyl groups at 1.14-1.35 ppm, the saturated CH proton of pyrimidin ring at 5.26-5.58 ppm, the aromatic protons at 7.01-7.56 ppm and the singlet of the NH proton at 8.25-8.37 ppm. In the ^{1}H- decoupled ^{13}CNMR spectra, the most characteristic observations include the signals of the carbon atoms of the ketonic carbonyl groups at 192.3-198.5 ppm, the signal of the carbon atom of the C-2 pyrimidine ring at 148.2-151.4 ppm, two signals of sp^2-hybridyzed carbon atoms at C-5 and C-6 pyrimidine ring at 110.3-150.8 ppm, a series of signals of aromatic carbons at 122.2-131.4, and the signal of the C-4 carbon atom of the pyrimidine ring at 61.1-64.4 ppm.

A suggested mechanism for formation of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives **4a-f** by reaction between arylglyoxal monohydrates**,** enaminoketones, and potassium cyanate is shown in figure 2. An initial nucleophilic addition of enaminoketones to arylglyoxal monohydrates in the presence of $FeBr_3$ afforded intermediate **5.** $FeBr_3$ also promoted the formation of intermediate **6** by elimination of a molecule of water from intermediate **5**. The addition of potassium cyanate to intermediate **6** afforded intermediate **7** which cyclizes to form 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones **4**.

Tables and figures

Table 1. Optimization of the reaction conditions

Entry	**Solvent**	**Temp**	**Yield (%)**
1	DCM	r.t.	47
2	DMF	r.t.	42
3	EtOH	r.t.	56
4	CH_3CN	r.t.	65
5	H_2O	r.t.	86
6	H_2O	Reflux	38

Table 2. The reaction between of arylglyoxal monohydrates**,** enaminoketones, and potassium cyanate

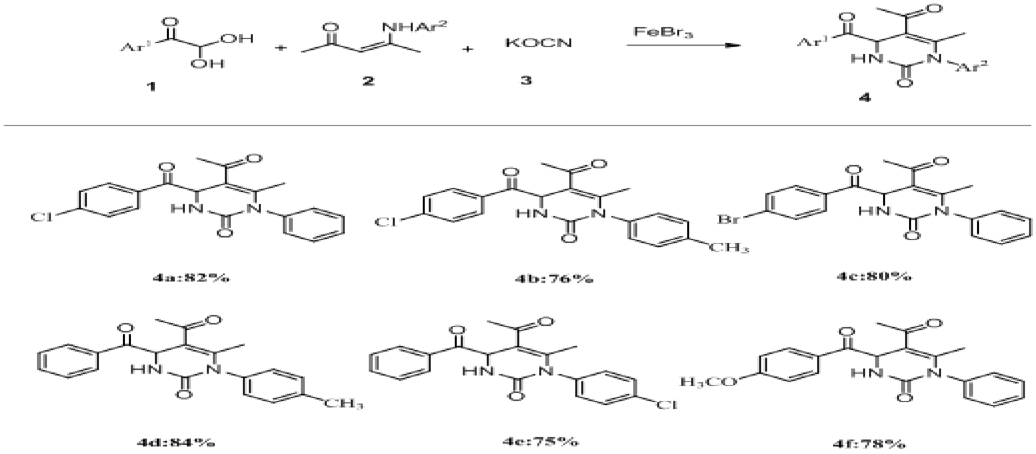


Figure 1. Reaction between 4-chlorophenylglyoxal, (Z)-4-(phenylamino)pent-3-en-2-one and potassium cyanate for synthesis of substituted 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives **4a**

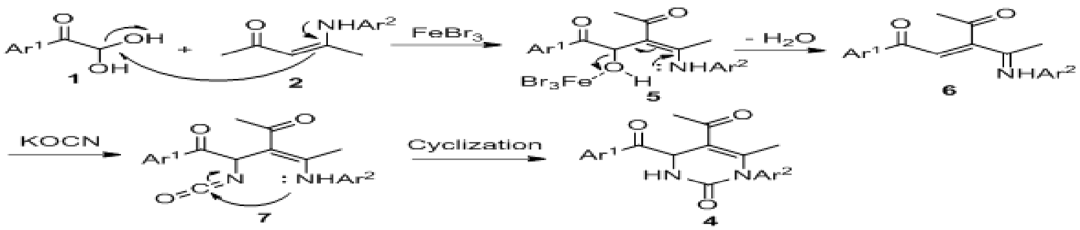


Figure 2. The suggested mechanism for the formation of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives **4**

4-Conclusions

In summary, we report herein that the reaction of arylglyoxal monohydrates with enaminoketones and potassium cyanate in aqueous media provides a three-component facile and efficient route for synthesis of the expected 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives in good yields. The advantages of the method are readily available starting materials, neutral reaction conditions, using water as an environmentally green solvent. They are not only environmentally benign, but also economically beneficial because toxic wastes can be minimized or eliminated.

References

[1] C. O. Kappe, "Biologically active dihydropyrimidones of the Biginelli-type a literature survey", Eur J Med Chem, 2000a, 35, 1043–1052.

[2] A. M. Magerramov, M. M. Kurbanova, R. T. Abdinbekova, I. A Rzaeva, V. M. Farzaliev, M. A. Allakhverdiev, "Synthesis and antioxidative properties of some 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones (thiones)", Russ J Appl Chem, 2006, 79, 787–790.
[3] H. A. Stefani, C. B. Oliveira, R. B. Almeida, C. M. P. Pereira, R. C. Braga, R. Cella , V. C. Borges, L. Savegnago, C. W. Nogueira, "Dihydropyrimidin-(2H)-ones obtained by ultrasound irradiation: a new class of potential antioxidant agents", Eur J Med Chem, 2006, 41, 513–518.
[4] J. C. Barrow, P. G. Nantermet, H.G. Selnick, K. L. Glass, K. E. Rittle, K. F. Gilbert, T. G. Steele, C. F. Homnick, R. M. Freidinger, R. W. Ransom, P. Kling , D. Reiss, T. P. Broten, T. W. Schorn, R. S. L. Chang, S. S. O'Malley, T. V. Olah, J. D. Ellis, A. Barrish , K. Kassahun , P. Leppert, D. Nagarathnam, C. Forray, "In vitro and in vivo evaluation of dihydropyrimidinone C-5 amides as potent and selective α_{1A} receptor antagonists for the treatment of benign prostatic hyperplasia", J Med Chem, 2000, 43, 2703–2718.
[5] K. S. Atwal, B. N. Swanson, S. E. Unger, D. M. Floyd, S. Moreland, A. Hedberg, B. C. O'Reilly , "3-Carbamoyl-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydro- 6-methyl-5-pyrimidinecarboxylic acid esters as orally effective antihypertensive agents", J Med Chem, 1991, 34, 806–811.
[6] G. C. Rovnyak, K. S. Atwal, A. Hedberg, S. D. Kimball, S. Moreland, J. Z. Gougoutas, B. C. O'Reilly, J. Schwartz , M.F. Malley, "Basic 3-substituted-4-aryl-1,4-dihydropyrimidine-5-carboxylic acid esters. Potent antihypertensive agents", J Med Chem, 1992, 35, 3254–3263.
[7] T. U. Mayer, T.M. Kapoor, S. J. Haggarty, R. W. King, S. L. Schreiber, T. J. Mitchison, "Small-molecule inhibitor of mitotic spindle bipolarity indentified in a phenotype-based screen", Science, 1999, 286, 971–974.
[8] S. J. Haggarty, T. U. Mayer, D. T. Miyamoto, R.. Fathi, R. W. King, T. J. Mitchison, S. L. Schreiber, "Dissecting cellular processes using small molecules: identification of colchicine-like, taxollike and other small molecules that perturb mitosis", Chem Biol, 2000, 7, 275–286.
[9] A. D. Patil, N. V. Kumar, W. C. Kokke, M. F. Bean, A. J. Freyer, C. De Brosse, S. Mai, A. Truneh, D.J. Faulkner, B. Carte, A. L. Breen, R. P. Hertzberg, R. K. Johnson, J. W. Westley, B. C. M. Potts, "Novel alkaloids from the sponge Batzella sp.: inhibitors of HIV gp120-human CD4 binding" J Org Chem, 1995, 60, 1182.
[10] P. Biginelli, "Aldehyde-urea derivatives of aceto- and oxaloacetic acids", Gazz Chim Ital, 1893, 23, 360–413.
[11] (a) A. D. Shutalev, E. A. Kishko, N. Sivova, A. Y. Kuznetsov, Molecules, 1998, 3, 100-106; (b) K. S. Atwal, B. C. O'Reilly, J. Z. Gougoutas, M. F. Malley, Heterocycles, 1987, 26, 1189-1192; (c) B. C. O'Reilly, K. S. Atwal, Heterocycles, 1987, 26, 1185-1188.
[12] K. K. Kapoor, B.A. Ganai, S. Kumar, C.S. Andotra, "Antimony(III) Chloride Impregnated on Alumina An Efficient and Economical Lewis Acid Catalyst for One-Pot Synthesis of Dihydropyrimidinones under Solvent-Free Conditions", Can. J. Chem., 2006, 84, 3, 433-437.
[13] J.S. Yadav, S. Praveen Kumar, G. Kondaji, R. Srinivasa Rao, K. Nagaiah, "A Novel L-Proline Catalyzed Biginelli Reaction: One-Pot Synthesis of 3,4- Dihydropyrimidin-2(1H)-ones under Solvent-Free Conditions", Chem. Lett., 2004, 33, 9, 1168-1169.
[14] M. Adib, K. Ghanbary, M. Mostofi, M.R. Ganjali, "Efficient Ce $(NO_3)_3\cdot 6H_2O$-Catalyzed Solvent-Free Synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones", 2006, Molecules, 11, 8, 649-654.
[15] D.C. Wang, H.M. Guo and G.R.Qu, "Efficient, Green, Solvent-Free Synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones via Biginelli Reaction Catalyzed by $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$", Synth. Commun, 2010, 40, 8, 1115-1122.
[16] M.Z. Kassaee, H. Masrouri, F. Movahedi, R. Mohammadi, "TiO_2 as a Reusable Catalyst for the One-Pot Synthesis of 3, 4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones under Solvent-Free Conditions", Helv. Chim. Acta, 2010, 93, 2, 261-264.
[17] M.M, Khodaei, A.R., Khosropour and M. Beygzadeh, "An Efficient and Environmentally Friendly Method for Synthesis of 3, 4-Dihydropyrimidin-2 (1H)-ones Catalyzed by $Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$", 2004, Synth. Commun, 34, 9, 1551-1557.
[18] E. Rafiee and H. Jafari, "A Practical and Green Approach Towards Synthesis of Dihydropyrimidinones: Using Heteropoly Acids as Efficient Catalysts", Bioorg. Med. Chem. Lett, 2006, 16, 9, 2463-2466.
[19] A.R Kiasat and J.Davarpanah, "Fe_3O_4 Silica Sulfuric Acid Core–Shell Composite as a Novel Nanomagnetic Solid Acid: Synthesis, Characterization and Application as an Efficient and Reusable Catalyst for One-Pot Synthesis of 3, 4-dihydropyrimidinones/ Thiones under Solvent-Free Conditions, Res. Chem. Intermed, 2015, 41, 5, 2991-300.
[20] E. Kolvari, N. Koukabi and O. Armandpour, "A Simple and Efficient Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-(1H)-Ones via Biginelli Reaction Catalyzed by Nanomagnetic-Supported Sulfonic Acid", Tetrahedron, 2014, 70, 6, 1383-1386.
[21] B.J. Ahn, M.S.Gang, K. Chae, Y. Oh, J. Shin, W. Chang, "A Microwave-Assisted Synthesis of 3,4- Dihydro-pyrimidin-2-(1H)-ones Catalyzed by $FeCl_3$- Supported Nanopore Silica under Solvent-Free Conditions", J. Ind. Eng. Chem., 2008, 14**,** 3, 401-405.
[22] J.Safari and S. Gandomi-Ravandi, "A Novel Protocol for Solvent-Free Synthesis of 4,6-Diaryl-3,4-Dihydropyrimidine-2(1H)-ones Catalyzed by Metal Oxide—MWCNTs Nanocomposites", 2014, J. Mol. Struct., 1047, 71-78.
[23] J. S. Ghomi, R.Teymuri and A. Ziarati, "A Green Synthesis of 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)- One/Thione Derivatives Using Nanosilica-Supported Tin(II) Chloride as a Heterogeneous Nanocatalyst", Monatsh. Che, 2013, 144**,**12, 1865-1870.
[24] H. A. Riley and A. R. Gray, "Organic syntheses", Vol. II (Wiley and Sons: New York, 1943), Col lect, P509**.**

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Efficient Synthesis of quinoxalino[2,1-b]quinazoline-6,12(5H)-diones in the presence of $BF_3.SiO_2$ as a catalyst in deep eutectic solvent

Ali Akbari[1]*, Muhammad Saleh Faryabi [1], and Hassan Raiesi Ahovan [2]

*Corresponding authors. Email: a.akbari@ujiroft.ac.ir

Abstract

An efficient Synthesis of quinoxalino[2,1-*b*]quinazoline-6,12(5*H*)-diones with N-(2-carboxyphenyl) oxalamides in the reaction with arylamines and 1,2-benzenediamines in the present of $BF_3.SiO_2$ as a catalyst in deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio)).

Keywords*:* 3-Arylquinazolin-4-ones, *N*-(2-Carboxyphenyl)oxalamide, Arylamines, $BF_3.SiO_2$, Deep eutectic solvent.

1- Introduction

Deep eutectic solvents (DES) have risen as green catalysts and a green solvent due to their properties like polarity, non-volatility, low toxicity, low-cost, thermal stability, and ready availability from bulk renewable resources without any modification. Use of DES as a replacement of typical organic solvents in reactions like, Perkin, Diels-Alder, Heck, Suzuki, Biginelli were well documented in literature [1].

Quinazolin-4-ones are a class of heterocycles that are represents important sources of bioactive compounds that are known to exhibiting a wide range of biological properties, e.g. anti-inflammatory, anticancer, anticonvulsant, and antihypertensive activities. Several bioactive natural products including isofebrifugine, and febrifugine contain a quinazolinone moiety and possess anti-malarial activity [2]. In view of the importance of quinazolines and their derivatives, many classical methods for the synthesis of quinazolines were reported in the literature [2]. The main method of obtaining is one-pot, three-component synthesis with use of trialkyl ortoformate, antranilic acid, and aniline in the presence of various catalysts such as Amberlyst-15 or $NaHSO_4$, $Yb(OTf)_3$, $La(NO_3)_3$-$6H_2O$, $SnCl_4$-$4H_2O$, PMA-SiO_2, SiO_2-$FeCl_3$, Yb(III)-resin and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [3].

Our design of the new method for the synthesis of 3-arylquinazolin-4-ones hinged on the reaction of an optimal readily available of *N*-(2-carboxyphenyl)oxalamide substrate and anilines with freshly prepared $BF_3.SiO_2$ as a catalyst in deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio). The important advantage of our method consists in the possibility of introducing into the third position of the quinazoline system of the benzene with donor substituents, halogen atoms, and strong acceptor substituents, which was difficult for many existing methods.

2- Experimental

2-1- General Procedures

The materials were purchased from Sigma–Aldrich and Merck and were used without any additional purification. Products were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR. IR spectra were run on a Bruker, Eqinox 55 spectrometer. ^{1}H-NMR spectra were obtained using a Bruker Avans 400 MHz spectrometer (DRX). The elemental analyser was done by Costech ECS 4010 CHNS-O analyser. Melting points were determined by a Buchi melting

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, P. O. Box 8767161167, Iran.
2- کارشناس شیمی (شرکت تولید برق آذربایجان غربی نیروگاه شوباد)

point B-540 B.V.CHI apparatus. The purity of DES was characterized by [1]H-NMR spectrum obtained by a BRUKER 400 MHz spectrometer.

2-2- General procedure for the Preparation of 37% $BF_3.SiO_2$

In a 25 mL round bottom flask, 0.37 g of BF_3 (0.7 ml of $BF_3.Et_2O$) was added drop-wise to a mixture of 0.63 g of silica gel and 5 ml of chloroform. The mixture was stirred for 1 h at room temperature. The resulted suspension was filtered. The obtained solid was washed with chloroform and dried at room temperature [4].

2-3- General procedure for the synthesis of N-phenyliminodiacetic acid

A 25 mL round bottom flask, 4.25 g chloroacetic acid (0.05 mol) was neutralized with 25 mL sodium hydroxide solution (2 mol L^{-1}), and then 2.30 mL of aniline (0.025 mol) was added to the solution. The mixture was refluxed for 15 min to completely dissolve aniline. The solution was cooled to room temperature and *N*-phenyliminodiacetic acid was isolated in crystalline form. The synthetized white compound was collected on a Buchner funnel and washed with ice-cold water, and dried in an evacuated desiccator over potassium hydroxide [5].

2-4- General procedure for the synthesis of deep eutectic solvent (N-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio):

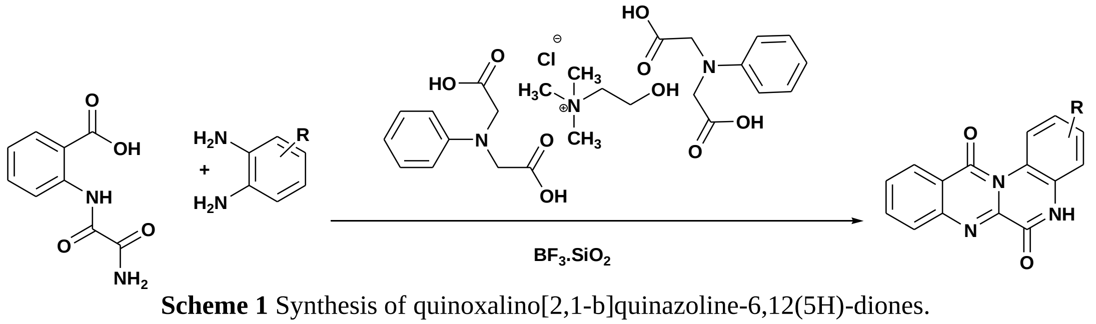
A 25 mL round bottom flask, with a magnetic stirrer was used to mix 0.05 mol choline chloride with 0.1 mol *N*-phenyliminodiacetic acid at 80 °C for 12 h until a homogeneous viscous brown liquid appeared. The obtained DES was used for extraction process [5].

2-5- General procedure for the synthesis of quinoxalino[2,1-b]quinazoline-6,12(5H)-diones derivatives:

A mixture of N-(2-carboxyphenyl) oxalamides (10 mmol), 1,2-diaminobenzenes (10 mmol), and 0.10 g of freshly prepared $BF_3.SiO_2$ in 5 g deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) were placed in a round bottom flask. The progress of the reaction was monitored by TLC. After the completion of the reaction, EtOAc (10 mL) was added to the mixture of reaction. The product was thoroughly extracted with ethyl acetate. The combined extracts were dried over Na_2SO_4 and Pure quinoxalino[2,1-*b*]quinazoline-6,12(5*H*)-diones derivatives were afforded by evaporation of the solvent, followed by recrystallization from isopropanol to afford the pure quinoxalino[2,1-b]quinazoline-6,12(5H)-diones derivatives. The catalyst, washed with ethyl acetate, and used for subsequent cycles after drying under vacuum.

3- Results and Discussion

Initially, the investigation was started by placing 10 mmol 1,2-diaminobenzenes and 10 mmol N-(2-carboxyphenyl) oxalamides, in 5 g deep eutectic solvent. Only trace amount of product was obtained when $BF_3.SiO_2$ wasn't utilized as catalyst (entries 1). The application of excess *N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) resulted only trace amount of product (entry 2). As the reaction was performed at a slightly elevated $BF_3.SiO_2$, the complete conversion of the starting material to the desired product with the yield of 63% was obtained within 8 h.



Scheme 1 Synthesis of quinoxalino[2,1-b]quinazoline-6,12(5H)-diones.

To optimize the reaction conditions i.e., temperature, catalyst loading etc., a few sets of the above-mentioned reaction were performed by varying one or more of the reaction parameters as presented in Table 1 and Scheme 1. It was observed that in the absence of catalyst, the product of the reaction was only monitored by TLC (Table 1). It was found that the best conditions could be achieved using 0.10 g of freshly prepared $BF_3.SiO_2$ in 5 g deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio).

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst (g)	Temp. (°C)	Solvent (g)	Time (h)	Yield[b] (%)
1	$BF_3.SiO_2$ (0.00)	R. T	DES (2)	6	trace
2	$BF_3.SiO_2$ (0.10)	R. T	Neat	6	trace
3	$BF_3.SiO_2$ (0.05)	R. T	DES (5)	8	63
4	$BF_3.SiO_2$ (0.08)	R. T	DES (5)	6	82
5	$BF_3.SiO_2$ (0.10)	R. T	DES (2)	6	78
6	$BF_3.SiO_2$ (0.10)	R. T	DES (5)	6	91

4- Conclusions

We have developed method for the coupling *N*-(2-carboxyphenyl) oxalamides with arylamines and 1,2-benzenediamines for the synthesis of 3-arylquinazolin-4-ones in the presence of $BF_3.SiO_2$ as a catalyst in deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio)). The advantages of this methods are the ready availability of the substrates, convenient *one-pot* protocol, and diversity of substituents.

Acknowledgements

We are grateful for the financial support provided by the University of Jiroft for this research, which leads to our exceptional success.

References

[1] X. Xiong Chang, N. Mujawar Mubarak, S. Ali Mazari, A. Sattar Jatoi, A. Ahmad, M. Khalid, R. Walvekar, E.C. Abdullah, R.R. Karri, M.T.H. Siddiqui, S. Nizamuddin, "A review on the properties and applications of chitosan, cellulose and deep eutectic solvent in green chemistry", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 104, 2021, 362-380.
[2] V.A. Mamedov, V.L. Mamedova, V.V. Syakaev, A.T. Gubaidullin, J.K. Voronina, T.A. Kushatov, D.E. Korshin, A.I. Samigullina, E.G. Tanysheva, S.K. Latypov, "New and efficient synthesis of 3-arylquinazolin-4 (1H)-ones and biologically important N-fused tetracycles based on N-(2-carboxyphenyl) oxalamide", Tetrahedron Letters, 2021, 153327.
[3] Z.-Y. Liao, W.-H. Yeh, P.-Y. Liao, Y.-T. Liu, Y.-C. Chen, Y.-H. Chen, T.-H. Hsieh, C.-C. Lin, M.-H. Lu, Y.-S. Chen, M.-C. Hsu, T.-K. Li, T.-C. Chien, "Regioselective synthesis and biological evaluation of N-substituted 2-aminoquinazolin-4-ones", Organic & Biomolecular Chemistry, 16, 2018, 4482-4494.
[4] B.B.F. Mirjalili, A. Bamoniri, A. Akbari, Nano-BF3. SiO2: A reusable and eco-friendly catalyst for thioacetalization and trans-thioacetalization reactions, Iranian Journal of Catalysis, 1, 2011, 87-92.
[5] A. Torabi, M. Shirani, A. Semnani, A. Akbari, "Deep eutectic solvent-based ligandless ultrasound-assisted liquid-phase microextraction for extraction of cobalt ions from food samples prior to spectrophotometric determination", Journal of the Iranian Chemical Society, 18, 2021, 893-902.

Efficient Synthesis of bis(indolyl)methanes in the presence of $BF_3.SiO_2$ in deep eutectic solvent

Ali Akbari[1]*, Muhammad Saleh Faryabi [1], and Hassan Raiesi Ahovan [2]

*Corresponding authors. Email: a.akbari@ujiroft.ac.ir

Abstract

An efficient synthesis of bis(indolyl)methanes with indole in the reaction with aldehyde derivatives in the present of $BF_3.SiO_2$ in deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio)).

Keywords*:* $BF_3.SiO_2$, Deep eutectic solvent, Bis(indolyl)methanes, Ionic liquids

1- Introduction

Deep eutectic solvents (DES) have risen as green catalysts and green solvents due to their properties like polarity, non-volatility, low toxicity, low-cost, thermal stability, and ready availability from bulk renewable resources without any modification. Use of DES as a replacement of typical organic solvents in reactions like, Perkin, Diels-Alder, Heck, Suzuki, Biginelli were well documented in the literature [1].

Bis(indolyl)methanes are quite important compounds which possess various biological activities such as anticancer, antiviral, antimicrobial, anti-hyperglycemic, and tranquilizer activities [2]. Owing to the vast application in drug and medicinal chemistry, the synthesis of bis(indolyl)methanes has attracted much attention for many synthetic chemists. The synthesis of bis(indolyl)methanes by the condensation of indoles and aldehydes with catalyzed by acids [3].

In this paper, we report the synthesis of bis(indolyl) methanes in the present of $BF_3.SiO_2$ as a catalyst in deep eutectic solvent. The reactions in the presence of deep eutectic solvent were also examined.

2- Experimental

2-1- General Procedures

The materials were purchased from Sigma–Aldrich and Merck and were used without any additional purification. Products were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR. IR spectra were run on a Bruker, Eqinox 55 spectrometer. ^{1}H-NMR spectra were obtained using a Bruker Avans 400 MHz spectrometer (DRX). The elemental analyser was done by Costech ECS 4010 CHNS-O analyser. Melting points were determined by a Buchi melting point B-540 B.V.CHI apparatus. The purity of the DES was characterized by ^{1}H-NMR spectrum obtained by a BRUKER 400 MHz spectrometer.

2-2- General procedure for the synthesis of N-phenyliminodiacetic acid

A 25 mL round bottom flask, 4.73 g chloroacetic acid (0.05 mol) was neutralized with 25 mL sodium hydroxide solution (2 mol L^{-1}), and then 2.30 mL of aniline (0.025 mol) was added to the solution. The mixture was refluxed for 15 min to completely dissolve aniline. The solution was cooled to room temperature and *N*-phenyliminodiacetic acid was isolated in crystalline form. The synthetized white compound was collected on a Buchner funnel and washed with ice-cold water, and dried in an evacuated desiccator over potassium hydroxide [4].

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, P. O. Box 8767161167, Iran.
2- کارشناس شیمی (شرکت تولید برق آذربایجان غربی نیروگاه شوباد)

2-3- General procedure for the synthesis of deep eutectic solvent (N-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio):

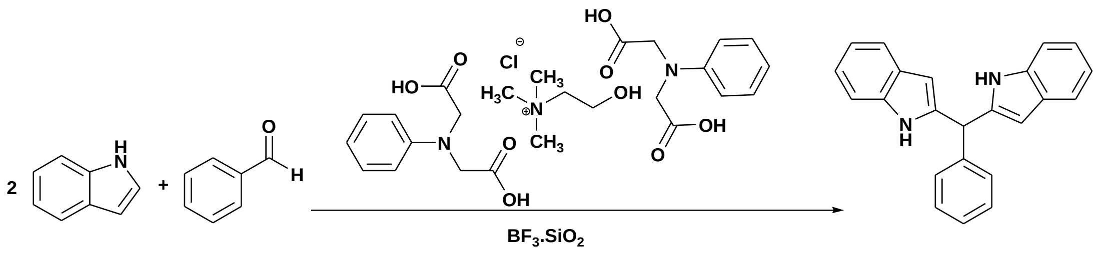
A 25 mL round bottom flask, with a magnetic stirrer was used to mix 0.05 mol choline chloride with 0.10 mol *N*-phenyliminodiacetic acid at 80 °C for 12 h until a homogeneous viscous brown liquid appeared. The obtained DES was used for synthesis process [4].

2-4- General procedure for the synthesis of bis(indolyl)methanes ester derivatives:

A mixture of indole (20 mmol), aldehyde (10 mmol), and 0.05 g of freshly prepared $BF_3.SiO_2$ in 2 g deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) were placed in a round bottom flask. The progress of the reaction was monitored by TLC. The product was thoroughly extracted with ethyl acetate. The combined extracts were dried over Na_2SO_4 and Pure bis(indolyl)methanes derivatives were afforded by evaporation of the solvent, followed by recrystallization from ethanol to afford the pure bis(indolyl)methanes derivatives. The catalyst, washed with ethyl acetate, and used for subsequent cycles after drying under vacuum.

3- Results and Discussion

Initially, the investigation was started by placing 20 mmol indole and 10 mmol benzaldehyde, in 2 g deep eutectic solvent. Only trace amount of product was obtained when $BF_3.SiO_2$ wasn't utilized as catalyst (entries 1). The application of excess *N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) resulted in no conversion (entry 2). As the reaction was performed at a slightly elevated $BF_3.SiO_2$, the complete conversion of the starting material to the desired product with the yield of 55% was obtained within 5 h.



Scheme 1 Synthesis of bis(indolyl)methanes.

To optimize the reaction conditions i.e., temperature, catalyst loading etc., a few sets of the above-mentioned reaction were performed by varying one or more of the reaction parameters as presented in Table 1 and Scheme 1. It was observed that in the absence of catalyst, the product of the reaction was only monitored by TLC (Table 1). It was found that the best conditions could be achieved using 0.05 g of freshly prepared $BF_3.SiO_2$ in 2 g deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio).

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst (g)	Temp. (°C)	Solvent (g)	Time (h)	Yield[b] (%)
1	$BF_3.SiO_2$ (0.00)	R. T	DES (2)	5	trace
2	$BF_3.SiO_2$ (0.10)	R. T	Neat	5	trace
3	$BF_3.SiO_2$ (0.02)	R. T	DES (2)	5	55
4	$BF_3.SiO_2$ (0.04)	R. T	DES (2)	5	82
5	$BF_3.SiO_2$ (0.05)	R. T	DES (2)	5	95
6	$BF_3.SiO_2$ (0.06)	R. T	DES (2)	5	96

4- Conclusions

The reactions for the synthesis of bis(indolyl)methanes were accelerated under deep eutectic solvent. The addition of *N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) was effective for the synthesis of bis(indolyl)methanes. In some reactions, the addition of DES gave higher yields than those of organic solvents. We discussed the effect of added $BF_3.SiO_2$ as a catalyst. The role of added $BF_3.SiO_2$ as a catalyst in DES procedures is both dissolving solid reactants and adjusting to the suitable polarity for the reactions. DES method is more economic and environmentally friendly compared with traditional methods. Thus, the $BF_3.SiO_2$ in DES due to its novelty, operational simplicity, recyclability and environmental friendliness, is highly desirable to address the environmental concerns and thus we believe that this protocol will find useful applications in green organic synthesis. Further applications of these approaches would be amenable for the synthesis of more complicated quinazoline containing heterocycles.

Acknowledgements

We are grateful for the financial support provided by the University of Jiroft for this research, which leads to our exceptional success.

References (Mail Titles Times New Roman, 10pt, bold)

[1] X. Xiong Chang, N. Mujawar Mubarak, S. Ali Mazari, A. Sattar Jatoi, A. Ahmad, M. Khalid, R. Walvekar, E.C. Abdullah, R.R. Karri, M.T.H. Siddiqui, S. Nizamuddin, "A review on the properties and applications of chitosan, cellulose and deep eutectic solvent in green chemistry", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 104, 2021, 362-380.
[2] L. Khanna, M. , S. Yadav, N. Misra, P. Khanna, "In water synthesis of bis(indolyl)methanes: a review", Synthetic Communications, 51, 2021, 2892-2923.
[3] S.O. Lee, J. Choi, S. Kook, S.Y. Lee, "Lewis acid-catalyzed double addition of indoles to ketones: synthesis of bis(indolyl)methanes with all-carbon quaternary centers", Organic & Biomolecular Chemistry, 18, 2020, 9060-9064.
[4] A. Torabi, M. Shirani, A. Semnani, A. Akbari, "Deep eutectic solvent-based ligandless ultrasound-assisted liquid-phase microextraction for extraction of cobalt ions from food samples prior to spectrophotometric determination", Journal of the Iranian Chemical Society, 18, 2021, 893-902.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

CuI in deep eutectic solvent is an efficient catalyst for the synthesis of indolo[1,2-a]quinoline derivatives

Ali Akbari[1]*, and Muhammad Saleh Faryabi [1]

*Corresponding authors. Email: a.akbari@ujiroft.ac.ir

Abstract

An efficient synthesis of substituted indolo[1,2-a]quinolines with indole in the reaction with 2-iodobenzaldehyde derivatives in the present of CuI in deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio)). The synthetic products were obtained in up to 95% yield. Our mechanistic study confirmed that the reaction sequence involved an intermolecular Knoevenagel reaction followed by an intramolecular Ullmann-type coupling reaction.

Keywords*:* Indolo[1,2-a]quinoline, Knoevenagel condensation, Ullmann-type reaction

1- Introduction

Deep eutectic solvents (DES) have risen as green catalysts and green solvents due to their properties like polarity, non-volatility, low toxicity, low cost, thermal stability, and ready availability from bulk renewable resources without any modification. Use of DES as a replacement of typical organic solvents in reactions like, Perkin, Diels-Alder, Heck, Suzuki, Biginelli were well documented in the literature [1].

Indolo[1,2-a]quinoline as a core structure of heterocyclic can be found in bioactive compounds. Moreover, they have great potential to be used as functional materials such as organic sensitizers for solar cells, organic semiconductors, bioimaging in live cells, and luminescent materials for organic electroluminescent devices. The first synthesized of the indolo[1,2-a]quinoline was reported in 1983 by thermal dehydrocyclization [2].

2- Experimental

2-1- General Procedures

The materials were purchased from Sigma–Aldrich and Merck and were used without any additional purification. Products were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR. IR spectra were run on a Bruker, Eqinox 55 spectrometer. ^{1}H-NMR spectra were obtained using a Bruker Avans 400 MHz spectrometer (DRX). The elemental analyser was done by Costech ECS 4010 CHNS-O analyser. Melting points were determined by a Buchi melting point B-540 B.V.CHI apparatus. The purity of the DES was characterized by 1H-NMR spectrum obtained by a BRUKER 400 MHz spectrometer.

2-2- General procedure for the synthesis of N-phenyliminodiacetic acid

A 25 mL round bottom flask, 4.25 g chloroacetic acid (0.05 mol) was neutralized with 25 mL sodium hydroxide solution (2 mol L^{-1}), and then 2.30 mL of aniline (0.025 mol) was added to the solution. The mixture was refluxed for 15 min to completely dissolve aniline. The solution was cooled to room temperature and *N*-phenyliminodiacetic acid was isolated in crystalline form. The synthetized white compound was collected on a Buchner funnel and washed with ice-cold water, and dried in an evacuated desiccator over potassium hydroxide [3].

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, P. O. Box 8767161167, Iran.

2-3- General procedure for the synthesis of deep eutectic solvent (N-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio):

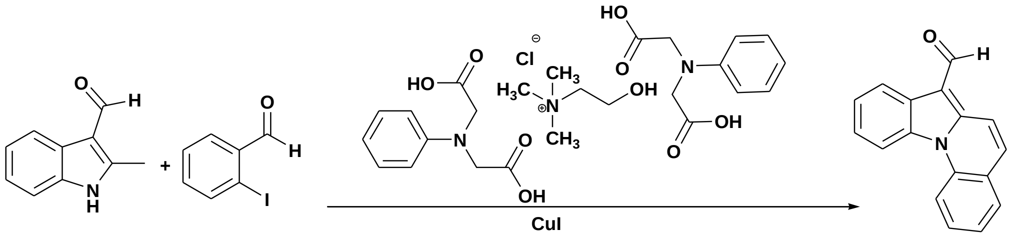
A 25 mL round bottom flask, with a magnetic stirrer was used to mix 0.25 mol choline chloride with 0.50 mol *N*-phenyliminodiacetic acid at 80 °C for 24 h until a homogeneous viscous brown liquid appeared. The obtained DES was used for synthesis process.[3]

2-4- General procedure for the synthesis of indolo[1,2-a]quinolines derivatives:

A mixture of 2-Methyl-1H-indole-3-carbaldehyde (10 mmol), 2-iodobenzaldehyde (12 mmol), and CuI (0.10 mmol) in 4 g deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) were placed in a round bottom flask. The progress of the reaction was monitored by TLC. The product was thoroughly extracted with ethyl acetate. The combined extracts were dried over Na_2SO_4 and Pure indolo[1,2-a]quinoline derivatives were afforded by evaporation of the solvent, followed by recrystallization from ethanol to afford the pure indolo[1,2-a]quinoline derivatives. The catalyst, washed with ethyl acetate, and used for subsequent cycles after drying under vacuum.

3- Results and Discussion

Initially, the investigation was started by placing 10 mmol 2-Methyl-1H-indole-3-carbaldehyde and 10 mmol 2-iodobenzaldehyde, in 5 g deep eutectic solvent resulted in no conversion. Only trace amount of product was obtained when CuI was utilized as catalyst (entries 2). The application of excess *N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) resulted in no conversion (entry 3). As the reaction was performed at a slightly elevated CuI, the complete conversion of the starting material to the desired product with the yield of 90% was obtained within 7 h.



Scheme 1 Synthesis of indolo[1,2-a]quinoline.

To optimize the reaction conditions i.e., temperature, catalyst loading etc., a few sets of the above-mentioned reaction were performed by varying one or more of the reaction parameters as presented in Table 1 and Scheme 1. It was found that the best conditions could be achieved using 0.10 mmol of CuI in 4 g deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio).
2-Methyl-1H-indole-3-carbaldehyde (10 mmol), 2-iodobenzaldehyde (12 mmol), and CuI (0.10 mmol) in 4 g deep eutectic solvent (*N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio)

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	2-Methyl-1H-indole-3-carbaldehyde	2-iodo benzaldehyde	Catalyst (g)	Temp. (°C)	Solvent (g)	Time (h)	Yield[b] (%)
1	10 mmol	10 mmol	CuI (0.00)	R. T	DES (5)	10	NO
2	10 mmol	10 mmol	CuI (0.10)	R. T	Neat	10	trace
3	10 mmol	10 mmol	CuI (0.10)	R. T	DES (5)	5	78
4	10 mmol	12 mmol	CuI (0.10)	R. T	DES (5)	5	92
5	10 mmol	10 mmol	CuI (0.10)	R. T	DES (4)	5	92
6	10 mmol	12 mmol	CuI (0.10)	R. T	DES (4)	5	95

4- Conclusions

The reactions for the synthesis of substituted indolo[1,2-a]quinoline has been developed. The addition of *N*-phenyliminodiacetic acid: choline chloride (2:1 mol ratio) was effective for the synthesis of indolo[1,2-a]quinoline. Most of the indole-3-carbaldehyde provided the desired products in good to excellent yields. In some reactions, the addition of DES gave higher yields than those of organic solvents. Our mechanistic study confirmed that the Knoevenagel condensation proceeded first followed by the Ullmann-type reaction.

Acknowledgements

We are grateful for the financial support provided by the University of Jiroft for this research, which leads to our exceptional success.

References

[1] X. Xiong Chang, N. Mujawar Mubarak, S. Ali Mazari, A. Sattar Jatoi, A. Ahmad, M. Khalid, R. Walvekar, E.C. Abdullah, R.R. Karri, M.T.H. Siddiqui, S. Nizamuddin, "A review on the properties and applications of chitosan, cellulose and deep eutectic solvent in green chemistry", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 104, 2021, 362-380.
[2] A. Thanetchaiyakup, S. Borwornpinyo, H. Rattanarat, P. Kanjanasirirat, K. Jearawuttanakul, S. Seemakhan, N. Chuanopparat, P. Ngernmeesri, "Copper-catalyzed synthesis and anticancer activity evaluation of indolo [1, 2-a] quinoline derivatives", Tetrahedron Letters, 2021, 153365.
[3] A. Torabi, M. Shirani, A. Semnani, A. Akbari, "Deep eutectic solvent-based ligandless ultrasound-assisted liquid-phase microextraction for extraction of cobalt ions from food samples prior to spectrophotometric determination", Journal of the Iranian Chemical Society, 18, 2021, 893-902.

بررسی پیاده سازی ZLD در نیروگاه سیکل ترکیبی شوباد: یک مورد مطالعه نیروگاه سیکل ترکیبی

محمد افشارمنش[۱] ،محمد کاظم صابریان[۲]،حسن ریسی[۳]

۱-کارشناس ارشد شیمی تجزیه(شرکت تولید برق آذربایجان غربی نیروگاه شوباد)۲-کارشناس ارشد شیمی کاربردی(شرکت تولید برق آذربایجان غربی نیروگاه شوباد)۳-کارشناس شیمی (شرکت تولید برق آذربایجان غربی نیروگاه شوباد)

*Email: nmbm_m1245@yahoo.com

چکیده:

نیروگاه سیکل ترکیبی شوباد کهنوج در جنوب استان کرمان واقع شده است. جهت تولید آب دمین در این نیروگاه، خط رزین با دبی حدودا ۳۳ متر مکعب بر ساعت پیش‌بینی شده است. کمبود آب و خطرات زیست‌محیطی پسابها، موجب شد تا مطالعات نصب یک سیستم ZLD، جهت تصفیه پساب صنعتی که به استخر تبخیری هدایت می‌شد، آغاز گردد. پژوهش حاضر علاوه بر بررسی مطالعات گذشته در مورد ZLD، به بررسی پسابهای نیروگاه پرداخته و در نهایت فرآیند هیبریدی پیش تصفیه-غشایی-گرمایی را به جای فرآیند صرفا گرمایی توصیه می‌کند. در همین راستا تکنولوژی EC از شرکت Crowley Environmental و تکنولوژی HERO از شرکت Aquatech معرفی می‌شود.

کلمات کلیدی: **ZLD، Zero Liquid Discharge، EC ، Electrocoagulation،HERO**، نیروگاه سیکل ترکیبی

۱ -مقدمه

نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج در جنوب استان کرمان واقع شده است. جهت بهره‌برداری از واحد بخار نیروگاه یک تصفیه‌خانه با دبی حدودا ۳۳ متر مکعب بر ساعت تولید آب دمین پیش‌بینی شده است. آب خام با دبی ۲۷,۵ متر مکعب بر ساعت و عبور از فیلتر شنی و سپس اسمز معکوس به آب پرمیت تبدیل می‌شود. پساب اسمز معکوس با دبی ۷ متر مکعب بر ساعت به استخر تبخیری هدایت می‌شود. آب پرمیت با عبور از خط رزین به آب دمین تبدیل می‌شود. آبی که جهت احیای خطوط رزین به کار می‌رود به مخزن خنثی‌سازی هدایت می‌شود تا با انجام عملیات خنثی‌سازی به استخر تبخیری هدایت شود. خوراک دیگر استخر تبخیری آب حاصل از بک‌واش فیلترCondensate Polishing Plant (CPP) می‌باشد. بک‌واش فیلترهای شنی نیز به آب‌های جاری هدایت می‌شود. همچنین مطالعات نصب سیستم Electrodeionization (EDI) نیز در تصفیه خانه انجام گردیده است که قطعا درآینده بر میزان وکیفیت آب ورودی به استخر تبخیری موثر می‌باشد. با توجه به اهمیت بهینه‌سازی مصرف آب، نصب سیستم ZLD جهت به حداقل رساندن خروج پساب صنعتی در مرحله مطالعات ابتدایی قرار دارد. در مقاله پیش رو ابتدا به معرفی فرآیند ZLD پرداخته و سپس نصب آن در نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲ -ZLD

ZLD یا Zero Liquid Discharge استراژی مدیریت فاضلاب صنعتی است که پساب مایع را حذف می‌کند و بازدهی استفاده از آب را افزایش می‌دهد. اگرچه این تکنولوژی مورد توجه جهانی قرار گرفته است اما هزینه ومصرف انرژی بالایی دارد. انتشار گازهای گلخانه‌ای و تولید جامدات زاید از اثرات زیست محیطی این فرآیند می‌باشد. با این وجود کمبود آب و آلودگی محیط زیست آبی باعث احیای تمایل جهانی به ZLD شده است. قوانین سختگیرانه، افزایش هزینه‌های دفع پساب و افزایش قیمت آب استفاده از ZLD را ضروری می‌سازد. حداقل سرمایه‌گذاری سالانه ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلیون دلاری برای ZLDتوسط کشورهای توسعه یافته و چین و هند در حال

وقوع است[1].در ابتدا ZLD بر اساس فرآیندهای حرارتی بود که در آن سیال در یک اواپراتور تبخیر می‌شد و در ادامه وارد کریستالایزر یا استخر تبخیری می‌گردید. آب مقطر کندانس شده برای استفاده مجدد جمع آوری می‌شد و جامدات تولید شده ممکن بود دفن شود و یا به مواد ارزشمند دیگری بازیافت شود. بنابراین Reverse Osmosis (RO) در سیستم‌های ZLD به کار گرفته شد تا مصرف انرژی و هزینه‌ها بهینه گردد.[1] . در ۲۰۰۹ ریک بوند و همکارش از شرکتBlack&Veatch دو پروژه این شرکت را در زمینه ZLDمعرفی کرده و فرآیندهای مناسب جهت حذف کلسیم، سیلیکا، باریم و مواد آلی طبیعی را جهت حداقل سازی خروج پساب مورد ارزیابی قرار داده است[9]. در ۲۰۱۵ دما المصری و همکارانش از قطر حذف سولفات را در دو مرحله از پساب مرحله اول RO انجام دادند[6]. در ۲۰۱۷ جاویر و همکارانش از دو دانشگاه استرالیا استراتژی‌های مختلف جهت حداقل‌سازی خروجی پساب RO را در صنایع Coal Seem Gas (CSG) بررسی کرده و سناریوهای مختلف پیاده‌سازی ZLD را مورد بررسی قرار دادند[3]. در همین سال النوری و همکارانش در لبنان، قطر و آمریکا، توزیع پساب یک شهرک صنعتی در را جهت بهینه‌سازی ورود پساب به واحد ZLD مورد بررسی قرار دادند.[7]

۳ بررسی ZLD در نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج

ZLD مبتنی بر عدم خروج پساب از واحدهای صنعتی به دلیل مشکلات زیست محیطی و کمبود آب می‌باشد که استراتژی‌های استقرار آن روز به روز در جهان امروز پیشرفت‌های بیشتری خواهد کرد. بنابراین ZLD توسعه خود را بر اساس پارامترهای حداقل مصرف انرژی و هزینه تنظیم کرده است. در این مقاله با تکیه بر اصول فوق تکنولوژی مناسب جهت فرآوری پساب نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج پیشنهاد می گردد. جدول شماره ۱ مشخصات انواع پساب نیروگاه را نشان می‌دهد. حجم سالیانه کل پساب حدودا برابر ۲۹۴۴۲ مترمکعب می‌باشد. بر اساس مدارک نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج، پساب سالیانه نت‌پیت که حاصل احیای خطوط رزین است حجمی معادل ۱۹۹۹ متر مکعب و پساب سالیانه RO برابر ۲۴۴۷۱ مترمکعب می‌باشد. پساب سالیانه حاصل از بک‌واش فیلترهای CPP که حاوی رزین پریکوت می‌باشد برابر ۹۶۰ مترمکعب می‌باشد[18]. پساب سالیانه حاصل از بک‌واش فیلترهای شنی برابر ۱۱۰۰متر-مکعب و پساب سالیانه ناشی از فلاشینگ خطوط RO با احتساب روزانه ۲،۵ مترمکعب برابر ۹۱۲ متر مکعب در سال است[19]. براساس شکل شماره ۱، پساب از فرایند پیش‌تصفیه به سمت یک فرآیند مبتنی بر ممبران هدایت شده و سپس وارد اواپراتور و کریستالایزر یا استخر تبخیری می‌شود تا مواد جامد و آب مناسب جهت استفاده مجدد حاصل شود.

جدول شماره ۱: مشخصات کلیه پساب‌های نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج(ppm)

Wastewater	Annual Volume(m^3)	pH	Turbidity	TDS	TSS	Na	K	Ca	Mg	No_3	SO_4	CL	EC	HCO_3	SIO_2	CO_2	Powder Resin
RO Reject	24471	6.97	Clear	7335	0.8	1839	8	429	101.6	27	2854	1531	8700	427	94	38	-
Regeneration Waste	1999	7	Clear	3200	1.2	3294	106	84	83	11	5535	685	5000	73	18	10	-
Backwash CPP Waste	960	7.5	High	13	6	4	-	-	-	-	-	-	10	-	0.02	10	2333
Sand Filter Backwash	1100	7.3	High	1800	7	467	2.5	108	25.4	9	687	390	2770	150.7	23.75	15	-
Flushing RO Waste	912	5.1	Clear	100	0.4	11	0.68	1	0.5	3	40	10	30	3.3	0.5	38	-

۳-۱ پیش‌تصفیه

براساس آنالیز پساب، نوع پیش‌تصفیه مشخص می‌گردد. در روش رسوب دهی شیمیایی (Chemical Precipitation) از آهک، سدیم بی کربنات و سود استفاده می‌شود تا سختی محلول اشباع کاهش یابد. رسوب نمک‌های کلسیم و منیزیم در این روش منجر به تولید لجنی می‌شود که خود از طریق فرآیند جذب سطحی، سیلیکا و مواد آلی را حذف می‌کند. بر اساس شکل شماره ۲، استفاده از EC می تواند مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور واحد EC محصول شرکت Crowley Environmental که فلوی تا ۴۰ متر مکعب بر ساعت را می‌پذیرد پیشنهاد می‌شود. این دستگاه محدوده گسترده‌ای از فلزات سنگین، جامدات معلق، COD و مواد کلوییدی را حذف می‌کند. اما به عنوان یک فرآیند پیش تصفیه، کاملا کلریدها و جامدات محلول را حذف نمی‌کند[16].

۲-۳ فرآیند های غشایی

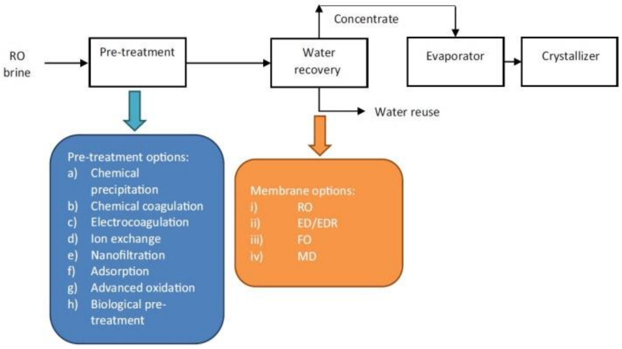
پس از مرحله پیش‌تصفیه، نوبت به فرایندهای مبتنی بر ممبران می‌رسد. RO، ED، (Electrodialysis reversal) EDR، FO، MD از فرآیندهای پیشنهادی این بخش می‌باشد. فرآیند (HERO) High Efficiency Reverse Osmosis از شرکت Aquatech، می تواند گزینه مطلوب باشد. این فرآیند در pH بالا کار می‌کند و طبق ادعای شرکت مذکور دایم در حال Cleaning می‌باشد. سرمایه گذاری مورد نیاز جهت تکنولوژی HERO در حد یک فرایند مرسوم RO می‌باشد. حذف تجهیزات CIP از مزایای تکنولوژی HERO می‌باشد. بازدهی ۹۰ درصد، باعث کاهش هزینه تولید هرگالن آب می‌شود[17].

۳-۳ فرآیندهای گرمایی

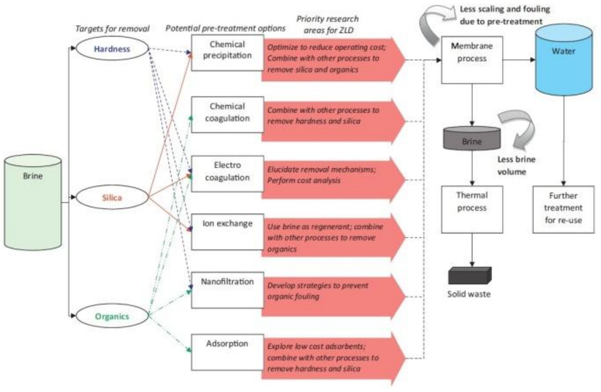
در ابتدا کلیه فرآیندهای ZLD گرمایی بود ولی فرآیندهای پیش تصفیه و غشایی به تدریج خود را نشان دادند تا مصرف انرژی را تا حد زیادی کاهش دهند. اواپراتورها اولین مرحله فرآیند گرمایی بودند که پساب را غلیظ کرده و سپس به سمت کریستالایزرها و یا استخر تبخیری هدایت می‌کردند. با توجه به ساخت استخر تبخیری جهت هر دو فاز نیروگاه، به نظر می‌رسد استفاده از کریستالایزر به‌صرفه نباشد. پساب خروجی از مرحله غشایی به اواپراتور هدایت شده و پس از تغلیظ راهی استخر تبخیری می شود تا فرآیند تبخیر کامل شده و جامدات نمکی تشکیل گردد. آب مقطر حاصل از اواپراتور جهت استفاده مجدد راهی تصفیه خانه می‌شود. پیشنهاد می شود انرژی مورد استفاده برای اواپراتور از AUXILIARY STEAM تامین شود. زیرا استفاده از انرژی الکتریکی هزینه های فرآیند را افزایش خواهد داد.

۴ نتیجه‌گیری

کاهش منابع آب و افزایش مشکلات زیست‌محیطی ناشی از دفع فاضلاب صنایع، انسان را وادار به استفاده از تکنولوژی‌هایی می‌کند که علی‌رغم صرف انرژی و هزینه زیاد، خروجی پساب مایع را به محیط زیست حداقل نماید. در ابتدا ZLD یک فرآیند کاملا گرمایی بود. اما امروز فرآیندهای هیبریدی که از فرآیندهای غشایی بهره می‌برند مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مقاله ضمن بررسی اجمالی مطالعات صورت گرفته در مورد ZLD، کلیه پساب‌های نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج معرفی و جدیدترین تکنولوژی‌های جهانی برای نصب در نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج مورد بررسی قرار گرفته است. در واحد پیش تصفیه، فرآیند EC از شرکت Crowley Environmental مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تکنولوژی HERO از شرکت Aquatech جهت نصب در نیروگاه پیشنهاد گردید. پس از این مرحله، اواپراتور و استخر تبخیری مابقی پساب تغلیظ شده را تقطیر و تبخیر می‌کنند. خروجی آب خالص از فرآیند غشایی و اواپراتور می‌تواند به مخزن کلین درین هدایت گردد تا مجددا در بویلر مورد استفاده قرار گیرد.



شکل شماره ۱: شمای کلی فرآیندZLD [14]



شکل شماره۲: مقایسه فرآیندهای پیش‌تصفیه [14]

۵- مراجع

[1] Tong, T. ; Elimelech, M. ; The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions; Environ. Sci. Technol 50 (2016) 6846−6855

[2] Fu, J. ; Hu, N. ; Yang, Z. ; Wang, L. ; Experimental study on zero liquid discharge (ZLD) of FGD wastewater from a coal-fired power plant by flue gas exhausted heat; Journal of Water Process Engineering 26 (2018) 100–107

[3] Rioyo, J. ; Aravinthan, V. ; Bundschuh, J. ; Lynch, M. ; A review of strategies for RO brine minimization in inland desalination plants; Desalination and Water Treatment 90 (2017) 110–123

[4] Bond, R. ; Batchelor, B. ; Davis, T. ; Klayman, B. ; Zero Liquid Discharge Desalination of Brackish Water with an Innovative Form of Electrodialysis: Electrodialysis Metathesis; Florida Water Resources Journal (2011) 36-44

[5] Srinivasulu, D. ; Kalyan, Y. ; Gangadhar, B. ; Kumar, P. P. ; Naidu, G. R. ; Zero Liquid Discharge (ZLD) System: An Approach Towards Sustainable Development; International Journal of Recent Scientific Research 9 (2018) 23145-23147

[6] Almasri, D. ; Mahmoud K. A. ; Abdel-Wahab, A. ; Two-stage sulfate removal from reject brine in inland desalination with zero-liquid discharge; Desalination 362 (2015) 52–58

[7] Alnouria, S. Y. ; Linke P. ; Mahmoud ; El-Halwagic, M. ; Interplant Water Networks Coupled with Two-Stage Treatment and ZLD Options; the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (2017) 2683-2688

[8] Assiry, A. M. ; Application of ohmic heating technique to approach near-ZLD during the evaporation process of seawater; Desalination 280 (2011) 217–223

[9] Bond, R. ; Veerapaneni, S. ; New Strategies for Managing Desalination Concentrate with Zero Liquid Discharge from Two WRF Research Projects; World Environmental and Water Resources Congress (2009) 5478-5487

[10] Noshadi, M. ; Kazemizadeh M.; Determining The Optimal ZLD Method For Ca And SiO2 Removal From RO Systems Effluent; IJST, Transactions of Civil Engineering 39 (2015) 575-587

[11] Ning, R. Y. ;Troyer T. L. ; Tandom reverse osmosis process for zero-liquid discharge; Desalination 237 (2009) 238–242

[12] Tsai, J. ; Macedonio, F. ; Drioli, E. ; Giorno, L. ; Chou, C. ; Hu, F. ; Li, C. ; Chuang, C. ; Tung, K. ; Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality?; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 00 0 (2017) 1–11

[13] Noshadi, M. ; Kazemizadeh, M. ; Ghotbi, Sh.; Modeling of Barium and Silica Removal from Wastewater of Reverse Osmosis in ZLD Process ; Journal of Water and Wastewater (2018)

[14] Semblante, G. U. ; Lee, J. Z. ; Lee, L. Y. ; Ong, S. L. ; Ng, H. Y. ; Brine pre-treatment technologies for zero liquid discharge systems; Desalination 441 (2018) 96–111

[15] Wenten, I. G. ; Ariono, D. ; Purwasasmita, M. ; Khoirudin; Integrated Processes for Desalination and Salt Production: A Mini-Review; Engineering International Conference 1818 (2016) 020065-1–020065-11

[16] Crowley Environmental & Dynameau Ltd; ec-brochure ver. 7 ; http://www.dynameau.co.uk/ec-brochure-ver-7.pdf

[17] Aquatech CO ; Hero – Brochure ; https://aquatech.com/wp-content/uploads/2017/12/Hero-Brochure.pdf

[18] MAP - KNJ1 – 10 – MOP – W – 08 - XA3 – 001 -2; Evaporation Pond Calculation Report; KAHNOOJ CCPP

[19] MAP – KNJ1 – 11 – WTR – W – 40 – ZA3 – 001 – 2; Raw Water, Pre-Treatment & RO Systems Design Criteria & Calculation; KAHNOOJ CCPP

The catalytic application of a polymer nanocomposite based on cellulose and ZnO nanoparticles

Atena Naeimi[1], Moones Honarmand[2], Sedighe Abbasspour*[3]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, 7867161167 Iran

[2] Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

[*3] Department of Chemistry, School of Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar 96179-76487, Iran

Corresponding author: sedigheabbaspoor771@gmail.com

Abstract

The catalytic activity of a polymer nanocomposite was investigated. The amount of catalyst, temperature, time, amount of oxidant and solvent were optimized. 0.022 gr of this polymer composite for oxidation benzyl alcohol at 80 °C within 6h is the best amount of catalyst. The longevity, easy and practical recoverability of the solid catalyst was also confirmed for six times.

Keywords: Nanocomposite, Cellulose; Oxidation reaction;

Introduction

Polymer nanocomposites are new challenges for solving the problems of industrials. For the first time in the 90s , when hybrid combinations of natural fillers and polymers were presented to the public [1-3]. A huge market opportunity was forecast: e.g. in 2001 revenues of 4 billion US$ in the US alone were estimated to be achieved in 2010 [4]. Despite the published and proven benefits of polymer nanocomposites such as mechanical properties, barrier properties, contribution to fire retardancy and some unique combination of properties the successes remain still very isolated. In 2006 the global revenues achieved in reality were estimated at only 33.7 million $ with a forecast of 144.6 million $ in 2013 [5]. Consequently, European Plastics News concluded more recently that "nanocomposites are still looking to break into main- stream volume markets" [6]. Nevertheless, the long-term perspective of nanocomposites is estimated at 9 billion $ in 2025[7]. Is it only a shift of timeline or moreover already resignation? What is the reason for the slow growth of nanocomposites and is there a chance to grow beyond niches? An indication of the slow or delayed growth of nanocomposites might be given by identifying their weaknesses and by addressing these. Technically and economically there are according to our point of view 3 key elements, which will be dis cussed in more detail below: processing challenges of nanocomposites, competition of nanocomposites with other materials, and (photo)oxidative instability of nanocomposites. Polymer nanocomposites based on organically modified layered cellulose are an area of substantial scientific interest and of emerging industrial practice. Despite the proven benefits of nanocomposites such as mechanical properties, barrier properties and contribution to fire retardancy, polymer nanocomposites are used today only in niche applications. The reasons for the limited growth of nanocomposites are explained through the availability of alternative solutions, processing and dispersion challenges and inferior oxidative and photooxidative stability. Recent developments show the improved dispersion of unmodified nanocellulose in

polyolefins with the help of selected copolymer structures. The (photo)oxidative instability of nanocomposites is compensated with adjusted stabilizer systems [8-14].

Experimental

Catalysts activity of modified cellulose with zinc oxide nanoparticles

Modified cellulose with ZnO was synthesized according to our previous papers [5 and 15]. 0.022 gr of modified cellulose with *ZnO* and $NaIO_4$ (0.2 mmol) were added to benzyl alcohol (0.01 mmol) under solvent-free conditions for 6 h at 80 °C. Products were tracked using TLC, and the catalyst was separated from reactions into reusability.

Catalyst recycling procedure

A mixture of benzyl alcohol (1 mmol, 0.1 mL), catalyst (0.005 g), and $NaIO_4$ (0.2 mmol) was stirred under solvent-free conditions at 70 °C within 6 h. Then, the catalyst was filtrated, washed, and used for the next runs.

The effect of time on the oxidation of benzyl alcohol

Oxidation of benzyl alcohol at the present of modified cellulose with ZnO at different times. After 6 hours the benzaldehyde was obtained completely.

The effect of solvents on the oxidation of benzyl alcohol

Ethyl acetate, acetonitrile, n- hexane, chloroform and without solvent were investigated as a media for oxidation of benzyl alcohol. Acetonitrile is the best media for oxidation of benzyl alcohol using modified cellulose with ZnO.

The effect of amounts of catalyst for oxidation of benzyl alcohol

Different amounts of catalyst were used for oxidation of benzyl alcohol using $NaIO_4$. 0.022 gr is the best amount of catalyst to have the best yield. 0.001, 0.008, 0.01 and 0.022 gr of catalyst for this investigation.

The effect of temperature for oxidation of benzyl alcohol

25, 40, 50, 60, 70, and 80° C were applied for oxidation of benzyl alcohol using $NaIO_4$ and modified cellulose with MWCNT. 80 °C are the best temperature for this reaction.

The effect of amount of $NaIO_4$ as oxidant for oxidation of benzyl alcohols

0.011, 0.022, 0.033, and 0.044 gr of oxidant ($NaIO_4$) were used for oxidation of benzyl alcohol.0.044 gr is the best amount of oxidant for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. Therefore, 2 uL of benzyl alcohol using 0.044

gr $NaIO_4$ at the present of 0.022 gr of modified cellulose with MWCNT at 80 °C within 6h was oxidized to benzaldehyde as a sole product without any acid acetic product (Figure 1)

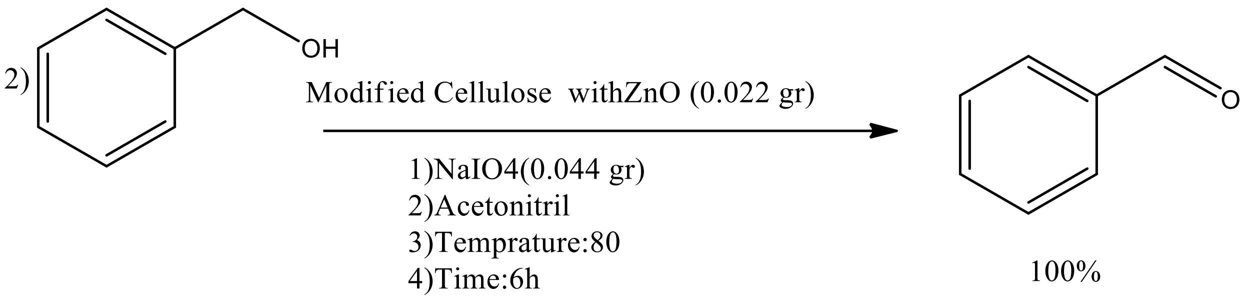


Figure 1. oxidation of benzyl alcohols using modified cellulose with ZnO nanocomposite

Recovery and the catalytic activity are imperative options for the industrial application of this biocatalyst. For this aim, the structure of catalyst must be unchanged. On the other hand, the reusability of the modified cellulose with ZnO was explored in the oxidation of benzyl alcohol. When the reactions were completed, the catalyst was separated by centrifugation and washed with acetonitrile. Recovered catalyst in dry state was used for the next runs. Stability as well as the activity of it was investigated and modified cellulose with ZnO was recycled for seven times (Figure 2).

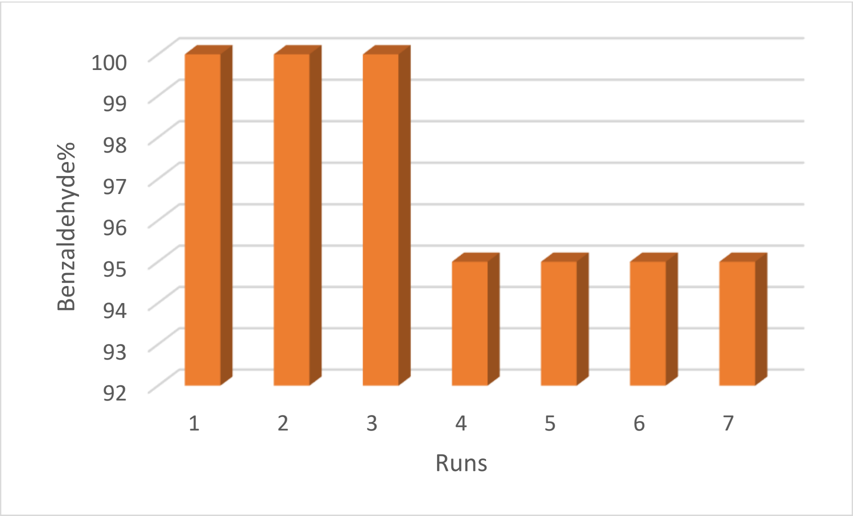


Figure 2. The reusability of catalyst for oxidation of benzyl alcohol at optimized conditions

References

[1] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, and T. Kurauchi.” Synthesis of nylon 6-clay hybrid”. J Mater Res 1993, 8, 1179-1184.

[2] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, and T. Kurauchi. “Mechanical properties of nylon 6 clay

hybrid" J Mater Res 1993, 8, 1185-1189.

[3] E. Giannelis "Polymer layered silicate nanocomposites". Adv Mater 1996, 8, 29-35.

[4] A. Sedri, A.Naeimi, and S. Z. Mohammadi "An innovative synthesis of MoO3/Ag nanocomposite and catalytic application of immobilized molybdenum complex on cellulose extracting from Carthamus tinctorius". Carbohydrate Polymers, 2018, 199, 236–243.

[5] A. Naeimi, S. Khoshkam, and T. Eslaminejad. Natural cellulose fibers from Quinoa wastes reinforced carbon nanotube/ZnO bio-nanocomposite as a novel recyclable catalyst for oxidation reaction. Polymer bulletin, https://doi.org/10.1007/s00289-021-03876-7.

[6] A. Naeimi, A. Amiri, and Z. Ghasemi, "A novel strategy for green synthesis of colloidal porphyrins/silver nanocomposites by Sesbania sesban plant and their catalytic application in the clean oxidation of alcohols". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 80, 107–113.

[7] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R.E.Gorga, "Review article: polymerematrix nanocomposites, processing, manufacturing and applications: an Overview". J Compos Mat. 2006,40,1511-1575.

[8] R. Pfaendner, K. Hoffmann, F. Meyer, and B. Rotzinger "Synthetic polymers comprising additive blends with enhanced effect". US patent 6610765, assigned to Ciba Specialty Chemicals Corporation; 2003.

[9] B. Rotzinger "Talc-filled PP: a new concept to maintain long term heat stability". Polym Degrad Stab 2006,91,2884-2887.

[10] S. Chmela, A. Fiedlerova, E. Borsig, J. Erler,and R. Mülhaupt, "Photo-oxidation and stabilization of sPP and ipp/boehmite-disperal nanocomposites". J Macromol Sci A Pure Appl Chem 2007,44,1027-1034.

[11] H. Chin, P.S. Solera, D.W. Horsey, N. Kaprinidis, and E.V. Sitzmann. "Synergistic combinations of nano-scaled fillers and hindered amine light stabilizers". US patent 7084197, assigned to Ciba Specialty Chemicals Corporation; 2006.

[12] F.P. LaMantia, N. Tzankova Dintcheva, V. Malatesta, and F. Pagani. "Improvement of photo-stability of LLDPE-based nanocomposites". Polym Degrad Stab 2006,91, 3208-3213.

[13] S. Morlat-Therias, E. Fanton, J.L. Gardette, N. Tzankova Dintcheva, F.P. LaMantia, and V. Malatesta "Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/ clay nanocomposites: towards durable nanocomposites". Polym Degrad Stab 2008, 93,1776-1780.

[14] S. A.Noghi, A.Naeimi, and H. Hamidian. "First electrospun immobilized molybdenum complex on bio iron oxide nanofiber for green oxidation of alcohols". Polymer, 2018, 149, 229–237.

[15] A. Naeimi, O. Jawhid, and S. Abbaspour. "The innovative bio-inspired fabrication of the cheap cross-linked cellulose/graphene oxide/ZnO bio-nanopolymer and its high catalytic performance" Journal of Polymer Research, 2020, 27, 385-395.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Photodegradation of diazinon in the presence of urchin-like TiO_2 microparticles

Mahboobeh Zahedifar[1*], Moslem Basij[2]
[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, 7867161167, Iran.
[2]Department of Plant Protection Faculty of Agriculture, University of Jiroft, Jiroft, 7867161167, Iran.

***Email: mzahedi@ujiroft.ac.ir**

Abstract

In the study, urchin-like TiO_2 microparticles have been synthesized by a simple hydrothermal method for diazinon degradation. The as-prepared particles were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The urchin-like structure of TiO_2 is revealed by TEM and SEM analysis. The degradation rate was strongly influenced by the pH, catalyst dosage and diazinon concentration. The degree of diazinon degradation was about 87% under UV irradiation after 3 h.

Keywords*:* Urchin-like TiO_2, diazinon, photocatalyst, degradation.

1- Introduction

Amongst many organophosphate insecticides, diazinon has been used frequently to control a lot of crops insects [1]. This pesticide can permeate to well water and surface from agricultural areas and threats ecosystem. Diazinon has been classified by the World Health Organization (WHO) as “moderately hazardous” Class II to organisms [2]. More recent researches have focused on new methods for removal of pesticides from aqueous solutions such as membrane separation [3], adsorption [4], filtration [5], and photodegradation [6]. Among them photodegradation is an efficient method for removal of water pollution due to its high efficiency, low cost and ability to convert the pollutants into the harmless substances. In this process the oxidation of organic contaminants occurs through reactions with highly reactive species, mainly hydroxyl radicals (•OH) that are produced on the surface of a semiconductor material by photonic activation [7]. One of the extensively used semiconductors is TiO_2, which is known as a cheap and nontoxic photocatalyst [8]. Recently, 3D urchin-like TiO_2 microstructure has been introduced as one of the rutile TiO_2 structures [9]. Efficient charge separation along with the very high surface area of 3D urchin-like microstructure can promote expressively the photocatalytic performance of TiO_2 structure [10].

2- Experimental

2-1- Synthesis of urchin-like TiO_2 microparticles

To a solution of TBT/toluene (was prepared by solving 4 mL of tetrabutyl titanate (TBT) in toluene (30 mL) in an ice bath under vigorous stirring), the aqueous solution of $TiCl_4$ (4 mL, 50 wt%, 0 ^{o}C) was added drop-wise under continuous stirring. The white precipitate was transferred to a stainless-steel Teflon-lined 50 mL autoclave after one hour of stirring.

Afterward, the white precipitate of 3D-TiO_2 was collected and washed with ethanol and distilled water alternately.

2-2- Photocatalytic degradation of diazinon by urchin-like TiO_2 microparticles

The proper amount of the diazinon solution was poured into a Pyrex reaction vessel. Then the appropriate amount of catalyst was added to the diazinon solution and placed inside the black box. After stirring for 30 min, the reaction mixture was irradiated under UV irradiation and stirred in a 1500-rpm stirrer. The effective parameters in photocatalytic degradation, including catalyst amount, diazinon concentration, and pH, were checked.

3-Results and Discussion

3-1- Synthesis and characterization of 3D urchin-like TiO_2 microstructure

Modifying the TiO_2 nanostructure from 0D to 3D hierarchical structure can contribute considerably towards the photocatalysis performance. Therefore, in this research hydrothermal technique was used for the synthesis of 3D hierarchical structure. Morphology and structure of the 3D urchin-like TiO_2 microstructure were studied by TEM and SEM analysis (Figs 1a, b). The 3D structure of TiO_2 which is formed from a bunch of nanorods (1D) TiO_2 is visible in SEM and TEM images. The average diameter of each nanorod and TiO_2 microstructure were found approximately 20 nm and 700 nm, respectively. (Fig 1).

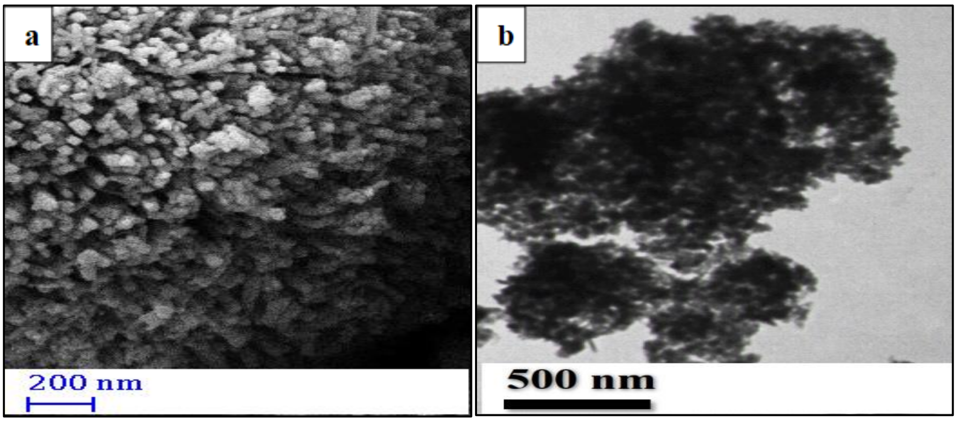


Fig. 1. a) SEM and b) TEM image of 3D urchin-like TiO_2 microstructure

The XRD pattern of 3D urchin-like TiO_2 microstructure is presented in Fig.2. The observed peaks are in agreement with the standard spectrum for TiO_2 rutile phase. Strong reflection peaks at 27.4°, 36.1°, 39.2°, 41.3°, 44.0°, 54.3°, 56.6°, 62.8°, 63.2°,69.0° and 69.8° support the development of 3D urchin like TiO_2 structure by the hydrothermal method in rutile phase (Fig. 2).

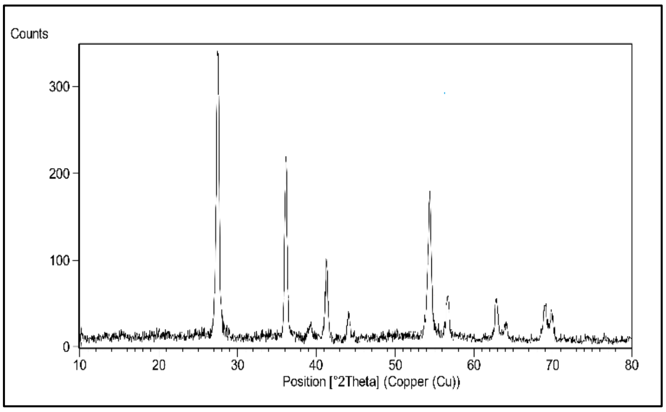


Fig. 2. XRD pattern of 3D urchin-like TiO_2 microstructure

FT-IR spectra were used to study the functional groups of 3D urchin-like TiO_2 microstructure. The broad peaks in the region of 550 cm^{-1} in Fig. 3 (3D-TiO_2 spectrum) are related to the Ti-O-Ti bending vibration.

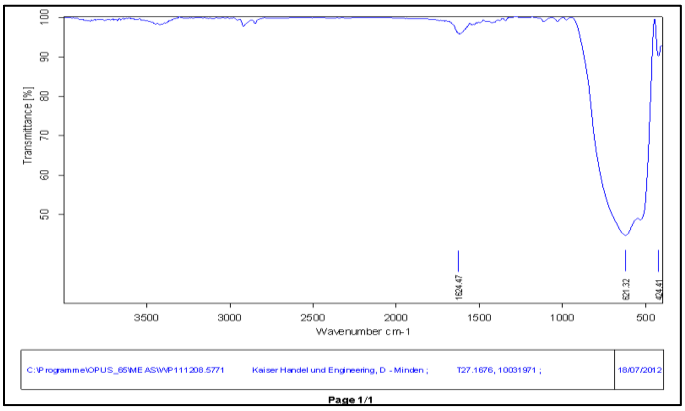


Fig. 3. The FT-IR spectrum of 3D urchin-like TiO_2 microstructure

3-2- Photocatalytic performance of 3D urchin-like TiO_2 microstructure

Effect of catalyst amount

The effect of 3D urchin-like TiO_2 microstructure catalyst amount on the photocatalytic degradation of diazinon was investigated for the diazinon solutions (30 mL, 20 mg/L) by using different amount of photocatalyst (0, 5, 10, 20 and 30 g/L) at room temperature under UV irradiation light. As seen in Fig. 4, increasing in the catalyst amount to 10 mg will increase degradation efficiency. Further increment in the catalyst dose from 10 mg didn’t show any considerable effect on the degradation efficiency which is related to blocking the light penetration. Therefore, the amount of 10 mg/30 mL of catalyst dosage was used as the optimum amount of photocatalyst for diazinon degradation.

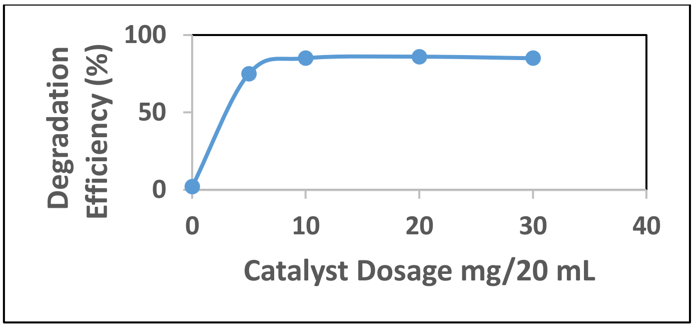


Fig. 4. Effect of catalyst dosage on the photodegradation of diazinon.

Effect of the solution pH

To study the effect of the solution pH on the photodegradation of diazinon (30 mL, 20 mg/L), the reaction was performed in the pH range of 3-9 by using 10 mg/L of photocatalyst at room temperature for 3 h under UV irradiation. Based on the results (Fig. 5), the most degradation efficiency was achieved at pH=8. By increasing the solution pH, the degradation efficiency of diazinon was increased because of the increment in the electrostatic interaction between the catalyst surface and diazinon and also producing more hydroxyl radicals from the reaction of hydroxy groups and photo-induced positive holes on the surface of TiO_2.

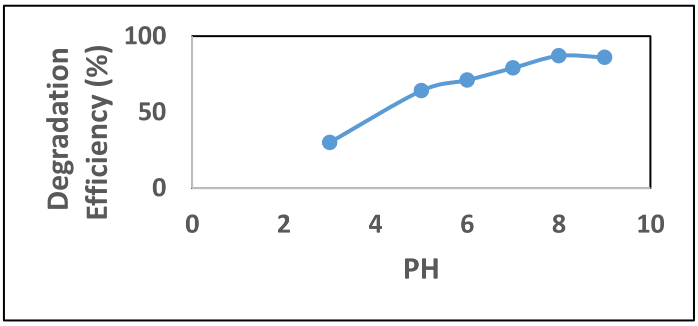


Fig. 5. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of diazinon.

Effect of diazinon concentration

Fig. 6 shows the effect of initial concentration (10-30 mg/L) of diazinon on the photocatalytic degradation efficiency using 0.1 g/L of 3D urchin-like TiO_2 microstructure catalyst at room temperature. As seen in Fig. 6, increasing the initial diazinon concentration was associated with decreasing the degradation efficiency, and when the diazinon concentration reached 20 mg/L. It can be attributed to the decreasing of oxidizing radicals' generation that is due to the adsorption of more reactant molecules on the active sites of catalyst surface in the higher concentration of diazinon. Consequently, this study showed the same results as several studies regarding diazinon treatment via the photocatalytic process of TiO_2.

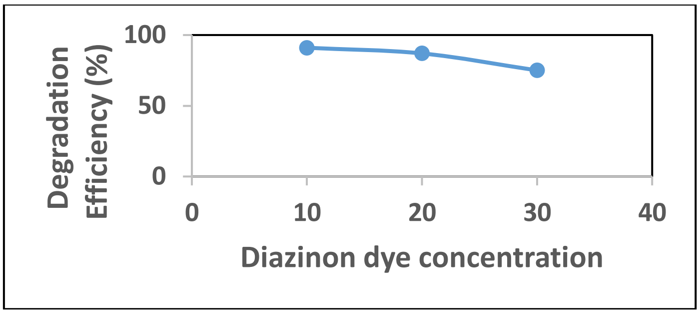


Fig. 6. Effect of initial concentration on the photodegradation of diazinon.

4-Conclusions

In conclusion, a highly efficient 3D urchin-like TiO_2 microstructure has been synthesized by a fasil hydrothermal method for diazinon degradation. Characterizations analyses have confirmed the urchin-like structure of TiO_2 microparticles which exhibited superior photocatalytic activity for diazinon photocatalytic degradation compared to TiO_2. High catalytic activity for diazinon degradation (87% degradation) in the presence of UV irradiation was found by 3D urchin-like TiO_2 microstructure in the optimized reaction condition.

Acknowledgements

The authors express appreciation to the University of Jiroft Faculty Research Committee for supporting this investigation.

References

1. S. Maddila, P. Lavanya, S.B. Jonnalagadda, "Degradation, mineralization of bromoxynil pesticide by heterogeneous photocatalytic ozonation" J. Ind. Eng. Chem. 2015, 24, 333-341.
2. H. Shemer, K.G. Linden, "Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H2O2 treatment" J Hazard Mater. 2006, 136, 553-559.
3. D. Mukherjee, P. Bhattacharya, A. Jana, S. Bhattacharya, S. Sarkar, S. Ghosh, S. Majumdar, S. Swarnakar, "Synthesis of ceramic ultrafiltration membrane and application in membrane bioreactor process for pesticide remediation from wastewater" Process Saf. Environ. Prot. 2018, 116, 22-33
4. H. Esfandian, A. Samadi-Maybodi, B. Khoshandam, M. Parvini, "Experimental and CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu-modified zeolite nanoparticle" J. Taiwan Inst. Chem. 2017, 75, 164-173
5. I.A. Shabtai, Y.G. Mishael, "Catalytic polymer-clay composite for enhanced removal and degradation of diazinon" J. Hazard. Mater. 2017, 335, 135-142
6. S. Kumar, G. Kaushik, M.A. Dar, S. Nimesh, U.J. LÓPez-Chuken, J.F. Villarreal-Chiu, "Microbial Degradation of Organophosphate Pesticides: A Review" Pedosphere, 2018, 28, 190-208
7. M. Sheydaei, S. Aber, A. Khataee, "Preparation of a novel γ-FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor" J. Mol. Catal. A: Chem. 2014, 392, 229-234
8. S.R. Mirmasoomi, M. Mehdipour Ghazi, M. Galedari, "Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using TiO2/Fe2O3 nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method" Sep. Purif. Technol. 2017, 175, 418-427.
9. Y. Du, X. Xu, L. Lin, M. Ge, D. He, "3D hierarchical flower-like rutile TiO2 nanospheres-based versatile photocatalyst" J. Mater. Sci. 2018, 53, 385-395.
10. C. Haw, W. Chiu, S. Abdul Rahman, P. Khiew, S. Radiman, R. Abdul Shukor, M.A.A. Hamid, N. Ghazali, "The design of new magnetic-photocatalyst nanocomposites (CoFe2O4–TiO2) as smart nanomaterials for recyclable-photocatalysis applications" New J. Chem. 2016, 40, 1124-1136.

بررسی امکان کنترل بیماری های عامل بوته میری در گیاهان گلخانه ای با استفاده از مخلوط اسیدهای آلی و ارگانوسیلیکون ها

مسلم بسیج[1]،حمیدرضا علیزاده[1]، نسرین سیدی[2]

۱- استادیار،دانشگاه جیرفت، دانشکده کشاورزی، گروه گیاه پزشکی ۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه جیرفت، دانشکده کشاورزی، گروه گیاه پزشکی

چکیده:

بوتـه میـری بیماری گیاهی است که منجر به پوسیدگی و عدم رشد بذر های جوانه زده و نهال های جوان می شود که این مهم برای کشاورزان از مهمترین عوامل محدود کننده عملکرد در مزارع و گلخانه ها است و توسـط چنـد قـارچ بیماریـزا ایجـاد مـی شـود. از طرفدیگر استفاده بیش از حد از قارچ کش ها سلامت انسان را تهدید می کند و باعث نگرانی های زیست محیطی می شود. در این پژوهش امکان کنترل یماری بوته میری با استفاده از مخلوط اسیدهای آلی و ارگانوسلیکون ها تحت عنوان اپتیماریوم روی بیمارگرهای قارچی *Botrytis cinerea*، *Alternaria solani*، *Fusarium oxysporum*، *Sclerotinia sclerotiorum* به عنوان جایگزینی برای روش های کنترل شیمیایی انجام شد. نتایج تاثیر ترکیب اپتیماریوم بر بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچهای مذکور پس از هفت روز نشان داد که این ترکیب در غلظت ۵۰۰۰ ppm به طور کامل از رشد میسلیومی همه قارچها جلوگیری کرد همچنین نتایج تاثیر ترکیب اپتیماریوم بر رشد میسلیومی قارچ های مورد آزمون نشان داد که ترکیب اپتیماریوم در غلظت ۵۰۰۰ ppm از جوانه‌زنی اسپور درهر سه گونه قارچ مورد بررسی ممانعت کرد. به‌طورکلی نتایج به دست آمده بیانگر دارا بودن ویژگی قارچ کشی و بازدارندگی از رشد قارچ ترکیب اپتیماریوم است و میتوان از این ترکیب بمنظور کنترل بیماری بوته میری گیاهان بهره برد.

واژه گان کلیدی: اسیدهای آلی، ارگانوسلیکون ها، بوته میری

مقدمه

توسعه سیستم‌های تولید پایدار یک چالش اساسی برای تحقیقات کشاورزی است. یکی از مولفه‌های مهم پایداری در کشاورزی، مدیریت آفات و بیماری‌ها با بهره‌برداری از سیستم‌های تنظیم داخلی اکوسیستم‌های کشاورزی است. به طور خاص در تولید سبزیجات به کاربرد سموم دفع آفات بستگی دارد. بیماری های بوته میری با عوامل پیتیوم و فوزاریوم سالانه بخش قابل ملاحظه ای از تولیدات خیار گلخانه ای را کاهش داده و بدنبال آزمون و خطای کارشناسان و کشاورزان حجم عظیمی از آفت کش ها در این راستا مصرف شده و وارد خاک می شوند. بنابراین استفاده از ترکیبات معدنی و اسیدهای آلی خطرات زیست محیطی را برای تولیدکنندگان و مصرف کنندگان جلوگیری می‌کند.

ترکیبات معدنی و اسیدهای آلی و نمک‌ها نقش مهمی در القای مقاومت گیاهان در برابر قارچ‌های بیماری‌زای گیاهی دارند، از طرفی بعنوان ماده نگهدارنده مواد غذایی استفاده می‌شوند بنابراین می‌توان بدون نگرانی از خطرات زیست‌محیطی این ترکیبات را جایگزین قارچ‌کش‌های شیمیایی کرد (El-Mohamedy *et al*. 2013). ترکیبات معدنی باعث کاهش نفوذ بیمارگر به گیاه و ایجاد عفونت می‌شوند از طرفی مقاومت گیاه را افزایش می‌دهند. ترکیبات معدنی روی، نیتروژن، پتاسیم، فسفر، منیزیم، کلسیم، آهن، منگنز و مس با افزایش رشد گیاه، مقاومت گیاه را در برابر پوسیدگی ناشی از گونه‌های پیتیوم را افزایش می‌دهد. به عنوان مثال روی برای کنترل *Glomus intraradices* و *P. deliense* قابل استفاده است.

اسیدهای آلی با منشا طبیعی به عنوان گزینه‌های جایگزین برای قارچ‌کش‌های مصنوعی هستند. از اسیدآلی‌ای که می‌توان از آن‌ها برای کنترل بیمارگرهای گیاهی استفاده کرد می‌توان به استالدهید، اسید استیک، آلدهیدها، اسید، اسید سالسیلیک و نمک‌هایی مثل سدیم بی کربنات، کلرید کلسیم، سولفات مس، اسید سوربیک و گوگرد نام برد (Gisi & Sierotzki 2015; Hassan *et al*. 2015). غشای قارچها نقش اساسی در حفظ نظم و یکپارچگی سلولی دارد. بنابراین، اغلب روش های کنترل بیماری شامل ترکیباتی هستند که به طور مستقیم یا غیرمستقیم غشاهای قارچی یا آنها را هدف قرار می دهند. برخی از این ترکیبات ضد قارچی بر سنتز اجزای غشای خاص (به عنوان مثال: مهارکننده های بیوسنتز استرول) تأثیر می گذارند و از مؤثرترین ضد قارچها در کنترل بیماری‌های گیاهی هستند (Avis, 2007). گیاهان با فعال کردن چندین مسیر دفاعی به منظور محافظت در برابر عفونت بیمارگر و مقابله با تهاجم بیمارگر، عملکردهای دفاعی پیچیده‌ای دارند. اسید سالیسیک، اسید جاسمونیک و اتیلن اغلب در پاسخ به بیمارگرهای مختلف ترشح می‌شوند (Chervin 2012). سولفات کلسیم و اسید فرمیک مانع از رشد اسپورهای قارچها می‌شود. استفاده از اسیدایندول استیک روی گیاه گوجه‌فرنگی نشان داده است محلول این اسید آلی می‌تواند علائم ناشی از گونه‌ی بیمارگر *Pythium ultimum* را کاهش دهد. اسید استیک با کاهش pH در مهار *F. oxysporum* نقش دارد (Huang *et al*. 2015). اسید تانیک جوانه‌زنی کنیدیم و رشد میسلیوم *Fusarium graminearum* را کاهش می‌دهد (Forrer *et al*. 2014).

اصلاح خاک با عناصر معدنی مانند ارگانو سیلیکون ها، مقاومت بسیاری از محصولات زراعی را در برابر عوامل بیماری‌زا بهبود می‌بخشد. از طرفی بیشبود این ماده برای گیاه ضرری ندارد، بنابراین برای کنترل بسیاری از بیمارگرهای گیاهی قابل استفاده است (Takahashi *et al*. 1990; Epstein, 1999). این ماده نقش مهم تغذیه‌ای در گیاهان گوجه‌فرنگی و خیار دارد و مقاومت این گیاهان در برابر بیمارگرهایی مانند *Pythium* aphanidermatum و *Fusarium* sp. افزایش می‌دهد (Heine 2005). سیلیکون با رسوب در دیواره‌ی سلولی اپیدرم و ایجاد یک پوشش روی برگ و شاخه‌های خیار و انگور مانع از نفوذ ریسه‌های قارچ شده و این گیاهان را در برابر سفیدک‌پودری محافظت می‌کند (Heine 2005).

هدف از انجام پژوهش حاضر بررسی اثر کنترلی ترکیبی از اسیدهای آلی و ارگانوسلیکون ها تحت عنوان اپتیماریوم روی بیمارگرهای قارچی *Botrytis cinerea*، *Alternaria solani*، *Fusarium oxysporum*، *Sclerotinia sclerotiorum* در شرایط آزمایشگاهی به عنوان جایگزینی برای روش های کنترل شیمیایی بوده است.

مواد و روش ها

تهیه قارچ‌های بیمارگر

جدایه‌های قارچی *Botrytis cinerea*، *Alternaria solani*، *Fusarium oxysporum*، *Sclerotinia sclerotiorum*، از دانشگاه جیرفت تهیه و در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته شد.

تهیه غلظت‌های مختلف ترکیب

جهت تهیه غلظت‌های مورد نیاز، ابتدا غلظت ۱۰۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ترکیب اپتیماریوم تهیه شد سپس با رقیق سازی مکرر، غلظت‌های ۱۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و در مراحل بعد مورد استفاده قرار گرفت.

ارزیابی تاثیر ترکیب اپتیماریوم بر رشد میسلیومی قارچ‌های *Botrytis cinerea*، *Alternaria solani*، *Fusarium oxysporum*، *Sclerotinia sclerotiorum*

در این آزمایش از محیط کشت PDA در ترکیب با غلظت‌های مختلف ترکیب استفاده شد. جهت کنترل از محیط کشت و آب مقطر استفاده شد. برای این منظور مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از غلظت مناسب ترکیب تهیه شده قارچکش و محیط کشت در تشتک پتری ۸ سانتی‌متری ریخته و پس از سرد شدن محیط، در شرایط استریل در زیر هود در هر تشک پتری یک دیسک نیم سانتی‌متری از حاشیه فعال هر یک از قارچ‌ها در مرکز پتری قرار داده شد و جهت رشد به انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سلسیوس منتقل شد. سپس رشد رویشی قارچ به طور روزانه و تا زمانی که رشد قارچ در پتری شاهد کامل شود اندازه‌گیری شد. سپس درصد بازدارندگی از رشد (I) با فرمول $I=(C-T)/C\times100$، که در آن که در آن I درصد بازدارندگی، C قطر کلنی در شاهد و T قطر کلنی در تیمار می باشد محاسبه شد (Meng et al., 2007).

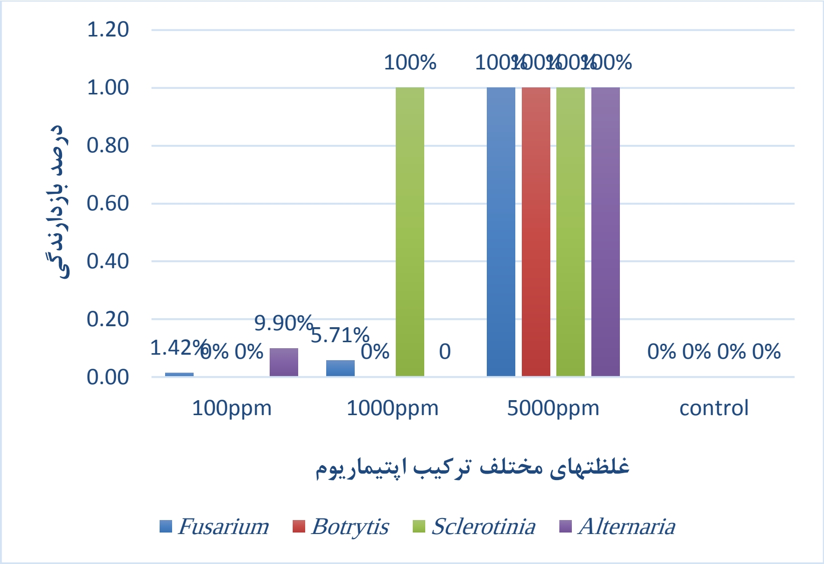
تاثیر ترکیب اپتیماریوم بر درصد جوانه‌زنی کنیدیوم‌های *Botrytis cinerea*، *Alternaria solani*، *Fusarium oxysporum*

بمنظور اندازه‌گیری درصد جوانه‌زنی اسپور قارچ‌ها، از محیط کشت سیب زمینی دکستروز آگار استفاده شد. برای تهیه سوسپانسیون اسپور قارچ‌ها، از کشت هفت روزه هریک از قارچ‌ها استفاده شد. برای این منظور پس از شست‌وشوی اسپورها از سطح پلیت با آب مقطر استریل و اضافه کردن توویین ۸۰ جهت جدا شدن کنیدیوم‌ها، مقدار ۱۰ میکرولیتر ازاین سوسپانسیون در زیر لام هموسیتومتر قرار گرفت و با شمارش اسپورها غلظت 1×10^{5} تهیه شد. سپس مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از این سوسپانسون‌ها به محیط کشت حاوی غلظت‌های مختلف قارچکش اضافه شد و با میله شیشه‌ای سترون در سطح پلیت کاملا پخش شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت در زیر میکروسکوپ تعداد اسپورهای جوانه زده شمارش و درصد جوانه‌زنی اسپور از فرمول $X=(C-T/C)\times100$ که در آن X درصد بازدارندگی ازجوانه‌زنی اسپور، C تعداد اسپورهای جوانه زده در شاهد، T تعداد اسپورهای جوانه زده شده در تیمار می‌باشد (Dar et al., 2013).

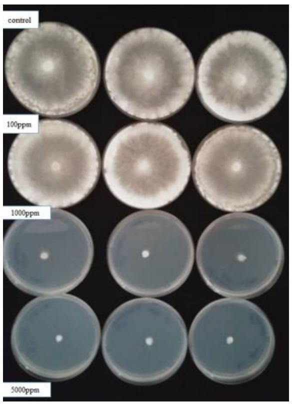
نتایج

تاثیر ترکیب اپتیماریوم بر رشد میسلیومی *Botrytis cinerea*، *Alternaria solani*، *Fusarium oxysporum*، *Sclerotinia sclerotiorum*

میزان تاثیر ترکیب بر بازدارندگی از رشد میسلیومی قارچ‌های *Botrytis cinerea*، *Alternaria solani*، *Fusarium oxysporum*، *sclerotinia sclerotiorum* پس از هفت روز براورد شد. نتایج نشان داد که این ترکیب در غلظت ۵۰۰۰ ppm به طور کامل از رشد میسلیومی همه قارچ‌ها جلوگیری کرد. از بین چهار بیمارگر مورد آزمایش، بیشترین اثر این ترکیب بر روی قارچ *Sclerotinia sclerotiorum* بود زیرا علاوه بر غلظت ۵۰۰۰ ppm در غلظت ۱۰۰۰ ppmنیز به طور کامل از رشد میسلیوم‌های قارچ جلوگیری کرد. دز غلظت ۱۰۰ ppm ترکیب، بین رشد میسلیومی تیمارها و شاهد تفاوت معنا داری وجود نداشت.



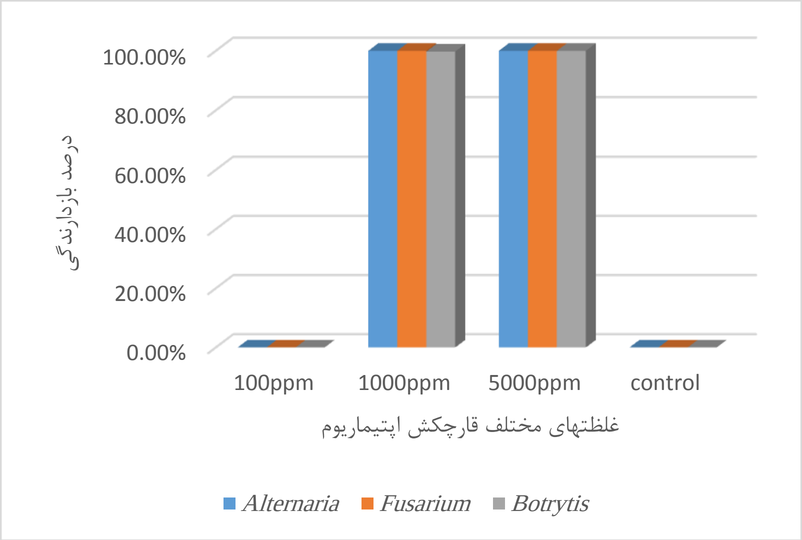
شکل ۱- تاثیر ترکیب اپتیماریوم بر رشد میسلیومی قارچها هفت روز پس از انجام تست



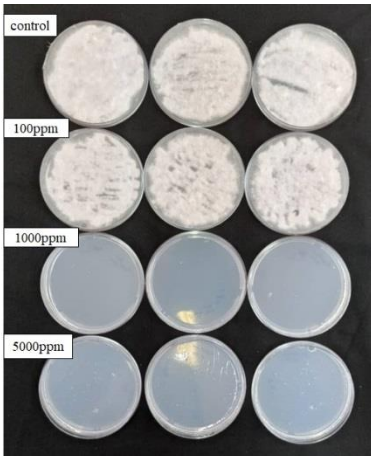
شکل ۲- بازداری ترکیب اپتیماریوم از رشد میسلیومی قارچ *sclerotinia sclerotiorum* هفت روز پس از انجام ازمایش

تاثیر قارچکش بر درصد جوانه زنی کنیدیوم های ***Fusarium oxysporum* ،*Alternaria solani* ،*Botrytis cinerea***

نتایج این آزمون پس از ۲۴ ساعت با شمارش اسپورهای جوانه زده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیب اپتیماریوم در غلظت ppm ۵۰۰۰ از جوانه‌زنی اسپور درهر سه گونه قارچ مورد بررسی ممانعت کرد. جوانه‌زنی اسپورها در غلظت ppm ۱۰۰ با شاهد تفاوت معنا داری را نشان نداد. این قارچکش در غلظت ppm ۱۰۰۰ به طور کامل از جوانه زنی اسپورهای قارچ *Fusarium oxysporum* جلوگیری کرده و تاثیر قابل توجهی در بازداری از جوانه‌زنی اسپورهای قارچ *Alternaria solani* و *Botrytis cinerea* داشته است.



شکل ۳- تاثیر ترکیب اپتیماریوم بر جوانه‌زنی قارچ‌های مورد آزمون یک روز پس از انجام آزمایش



شکل ۴-بازداری ترکیب اپتیماریوم از رشد میسلیومی قارچ *Fusarium oxysporum* سه روز پس از انجام ازمایش

منابع

Avis, T. J. (2007). Antifungal compounds that target fungal membranes: applications in plant disease control. *Canadian Journal of Plant Pathology*, *29*(4), 323-329

Chervin, C. (2012). Alternatives to synthetic fungicides using small molecules of natural origin. In *Plant Defence: Biological Control* (pp. 55-66). Springer, Dordrecht.

Dar, W. A., Beig, M. A., Ganie, S. A., Bhat, J. A., & Razvi, S. M. (2013). In vitro study of fungicides and biocontrol agents against *Fusarium oxysporum* f. sp. pini causing root rot of Western Himalayan fir (Abies pindrow). *Scientific Research and Essays*, *8*(30), 1407-1412.

El-Hersh, M. S., El-Hai, K. A., & Ghanem, K. M. (2011). Efficiency of molybdenum and cobalt elements on the lentil pathogens and nitrogen fixation. *Asian J. Plant Pathol*, *5*, 102-114.

Forrer, H. R., Musa, T., Schwab, F., Jenny, E., Bucheli, T. D., Wettstein, F. E., & Vogelgsang, S. (2014). *Fusarium* head blight control and prevention of mycotoxin contamination in wheat with botanicals and tannic acid. *Toxins*, *6*(3), 830-849.

Gisi, U., & Sierotzki, H. (2015). Oomycete fungicides: Phenylamides, quinone outside inhibitors, and carboxylic acid amides. In *Fungicide Resistance in Plant Pathogens* (pp. 145-174).

Hassan, R., El-Kadi, S., & Sand, M. (2015). Effect of some organic acids on some fungal growth and their toxins production. *Int J Adv Biol*, *2*(1), 1-11

Heine, G., Tikum, G., Horst, W. J. (2005): Silicon nutrition of tomato and bitter gourd with special emphasis on silicon distribution in root fractions. J. Plant Nutr. Soil Sci. 167, 600-6.

Huang, X., Wen, T., Zhang, J., Meng, L., Zhu, T., & Cai, Z. (2015). Toxic organic acids produced in biological soil disinfestation mainly caused the suppression of Fusarium oxysporum f. sp. cubense. *BioControl*, *60*(1), 113-124.

Meng, Z., Wei, Y., Xu, D., Hao, S., & Hu, J. (2007). Effect of 2-allylphenol against Botrytis cinerea Pers., and its residue in tomato fruit. *Crop Protection*, *26*(11), 1711-1715.

Takahashi, E., Ma, J. F., Miyake, Y. (1990): The possibility of silicon as an essential element for higher plants. Comments Agric. Food Chem. 2, 99-122.

پیش بینی زمان وقوع پسماند مایعات در یکی از چاه های گازی جنوب غربی ایران

محمد دوستی[1]، مسعود بیژنی*[2]

۱ – گروه مهندسی نفت ،دانشکده مهندسی نفت ، دانشگاه صنعتی سهند تبریز ، ایران ۲ – گروه مهندسی نفت ، دانشکده مهندسی نفت ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر(پلی تکنیک تهران) ، ایران

*Email : masoudbijani@aut.ac.ir

چکیده

پسماند مایعات یکی از مشکلاتی است که عمر تولید از چاه های گاز میعانی را تهدید می کند و می‌تواند عاملی بر کاهش و توقف تولید گاز از یک چاه باشد .کاهش پس فشار و عوامل متعدد دیگری بر تشکیل پسماند مایعات در چاه های گازی نقش دارند . نکته حائز اهمیت آن است که این پدیده می‌تواند با مرور زمان سبب کشتن چاه گردد. مهندسین بهره بردار باید توانایی پیش بینی زمان وقوع پسماند مایعات را برای چاه های گازی داشته باشند و راه های مقابله با آن را بررسی نمایند . در این تحقیق با استفاده از نرم افزار پایپ سیم ابتدا نرخ بحرانی پماند مایعات در یکی از چاه های گازی واقع در جنوب غربی ایران را بررسی می‌کنیم ، سپس با استفاده از کدنویسی در نرم افزار متلب ، می‌توان زمان وقوع پسماند مایعات را برای این چاه خاص پیش بینی کرد. همچنین با بررسی پارامتر های مختلف که بر پسماند مایعات تاثیر می گذارند ، میتوان مناسب ترین راهکار ها را برای بهینه سازی تولید از چاه های گازی در سراسر جهان ارائه نمود و از طرفی عمر تولید از یک مخزن را به مرور افزایش داد.

واژگان کلیدی : پسماند مایعات ، نرم افزار پایپ سیم ، نرم افزار متلب ، میدان نفتی پازنان ، چاه های گاز میعانی

۱ – مقدمه

چاه های گازی که در اعماق زمین حفاری می گردند ، می توانند شامل جزئیات زیادی مانند متان ، مایعات هیدروکربن دار و گاز های غیر هیدروکربنی باشند . یکی از رویکرد های اصلی در تعریف گاز ، "توصیف کیفی گاز بر اساس منشأ تولید ، نوع و مواد تشکیل دهنده ی آن" میباشد . بر این اساس مخازن گازی به سه دسته ی (۱) مخازن گاز تر، (۲) مخازن گاز خشک، (۳) مخازن گاز میعانی تقسیم بندی می شوند [۱]. در بین مخازن ذکر شده مخازن گاز میعانی از اهمیت ویژه ای بین متخصصین امر برخوردار است. مخزنی به عنوان مخزن گاز میعانی در نظر گرفته می شود که دمای آن مخزن از دمای بحرانی بیشتر و از مقدار حداکثر دما کمتر می باشد . در این دسته از مخازن با افت فشار مخزن ، فاز بخار همراه مایعات پدید می آید . برای جریان یافتن سیال از یک مخزن به سمت دهانه چاه بازم است تا اختلاف فشاری بین مخزن و دهانه چاه ایجاد گردد . اگر فشار دهانه چاه از فشار شبنم پایین تر باشد ، در این صورت قطرات مایع نیز می توانند در نواحی متخلخل اطراف چاه تجمع یابند. از طرفی گاز تولیدی به سمت دهانه چاه می

تواند همراه خود قطرات به دام افتاده مایع در حفرات را آزاد کرده و همراه خود به سمت چاه حمل نمایند [۲]. بنابراین گازی که به دهانه چاه رسیده است همراه خود قطرات مایع را نیز به همراه دارد . با ایجاد اختلاف فشار بین دهانه چاه در مخزن و سر چاه در سطح زمین ، مولکول های گاز تمایل به حرکت به سمت بالا دارند ، از طرفی این مولکول ها همراه خود قطرات مایع که به آن ها اشاره گردید را حمل می کنند . با گذشت زمان و تولید بیشتر از چاه گازی ، توانایی مولکول های گاز برای حمل قطرات مایع کاهش میابد . بنابراین قطرات مایع به سمت دهانه چاه برمیگردند و باعث ایجاد پس فشاری می گردند که فشار انتهای چاه را افزایش می دهد . همچنین این قطرات در انتهای چا جمع می گردند و دیگر مولکول های گاز توانایی حمل آن ها به طرف سطح زمین را ندارند. این پدیده می تواند باعث کاهش تولید گاز و کوتاهی طول عمر یک چاه تولیدی شود. از طرفی مایعات تولیدی نیز می توانند سبب آسیب رساندن به تجهیزات سطحی و زیر سطحی همانند خوردگی و فرسایش لوله های مغزی ، رسوب و غیره گردند . تجمع مایعات تولیدی در انتهای چاه و کاهش تولید گاز را پسماند مایعات می نامند [۳]. بنابراین پیش بینی زمان وقوع پسماند و ارائه مناسب ترین راهکار ها برای مقابله با آن و از طرفی از دست ندادن زمان می تواند بسیار مهم باشد. با توضیحات گفته شده لازم است در ادامه پس از معرفی میدان مورد مطالعه ، شرایط ایجاد پسماند و کاهش پسماند در چاه مورد نظر با استفاده از نرم افزار پایپ سیم مورد بررسی قرارگیرد.

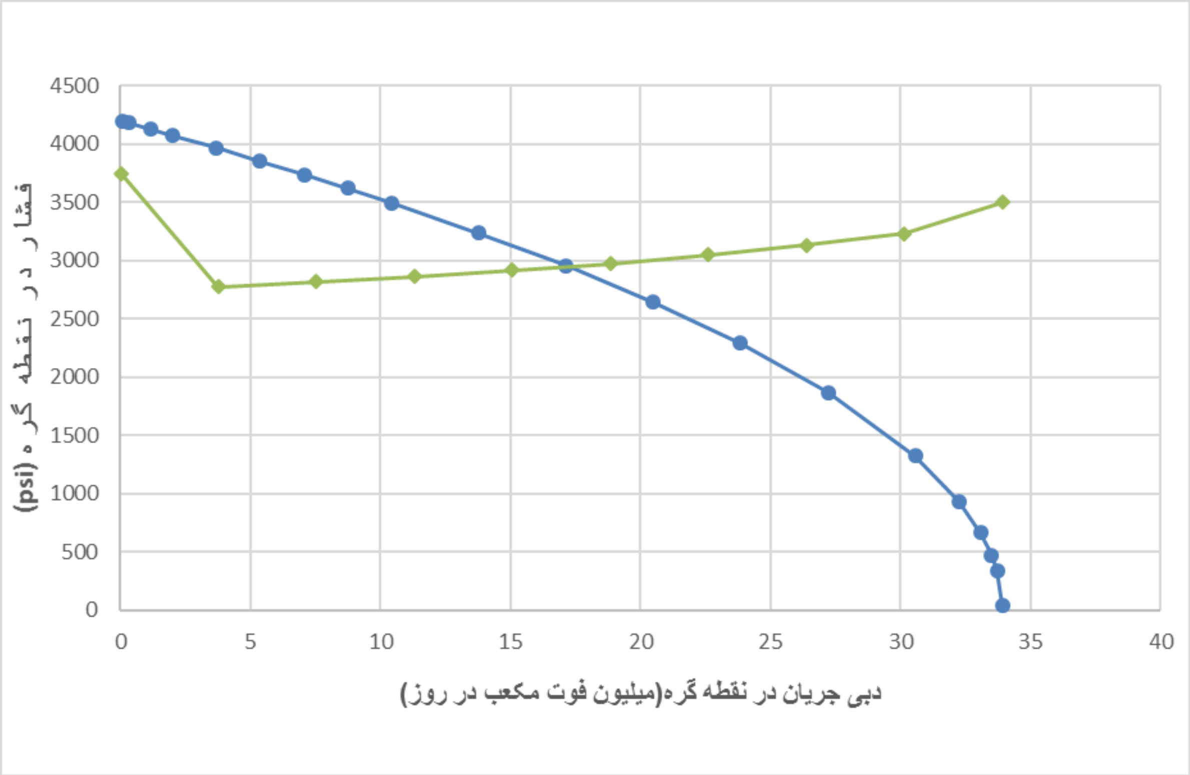
۲ – شبیه سازی در نرم افزار پایپ سیم و تحلیل

نرم افزار پایپ سیم یکی از نرم افزارهای تخصصی در زمینه نفت و گاز می‌باشد که به وسیله آن می‌توان محاسبات مربوط به حرکت سیالات در طول خطوط لوله از هنگام تولید از مخزن به سمت سر چاه و همچنین از سر چاه به سمت واحد های بهره برداری را با دقت زیادی انجام دهد . این نرم افزار کاربرد گسترده ای در میان مهندسین بهره برداری و صنایع نفت و گاز دارا می‌باشد . چاه گازی مورد نظر شماره ۱ میدان نفتی پازنان به عنوان چاه مورد مطالعه در این تحقیق استفاده می‌شود . میدان پازنان یکی از میادین مهم نفتی و گازی ایران است که در جنوب غرب کشور و در منطقه خوزستان واقع شده است . چاه شماره ۱ یکی از چاه های تولیدی گاز در این میدان است که هم اکنون از پدیده پسماند مایعات رنج می‌برد .

با وارد کردن دیتاهای مربوطه به این چاه در نرم افزار پایپ سیم ، نمودار موجود در شکل شماره یک برای شرایط تولیدی از این چاه به دست می‌آید . این چاه با لوله مغزی با قطر ۴ اینچ تولید روزانه گاز از مخزن مورد نظر را انجام می‌دهد.

نرخ جریان اولیه در ماه اول تولید از این چاه مقدار روزانه ۲۶ میلیون فوت مکعب بوده است . با گذشت زمان و افت فشار مخزن، نرخ جریان گاز از این چاه نیز کاهش چشمگیری داشته است . بر اساس شکل ۱ (محاسبه شده در نرم افزار پایپ سیم) مقدار نرخ تولید طبیعی از چاه شماره ۱ میدان پازنان ، روزانه ۱۸,۷ میلیون فوت مکعب می‌باشد . همچنین آنالیز گرهی انجام گرفته توسط نرم افزار پایپ سیم ، دبی بحرانی پسماند مایعات را نیز مشخص خواهد کرد . باید به این نکته توجه کرد که همواره مقدار نرخ تولیدی از چاه باید از دبی بحرانی بیشتر باشد و همواره سعی بر این باشد تا هیچ گاه دبی تولیدی گاز ، کمتر از این مقدار دبی بحرانی نباشد زیرا در این صورت ، مولکول های گاز نیروی لازم جهت حمل قطرات مایع را همراه خود از درون چاه به سمت سطح زمین نخواهند داشت و این قطرات مایع با غلبه بر مولکول های گاز به درون چاه بازمی‌گردند . بازگشت قطرات مایع به درون چاه و تجمع آن ها درون چاه ، سبب کاهش تولید گاز می‌شود و گاز دیگر راهی برای جریان به سمت سطح زمین پیدا نمی‌کند . این اتفاق در گذشت زمان باعث می‌شود تا عمر چاه تولیدی گاز کم شده و تولید از چاه متوقف شود . در شرایط نام

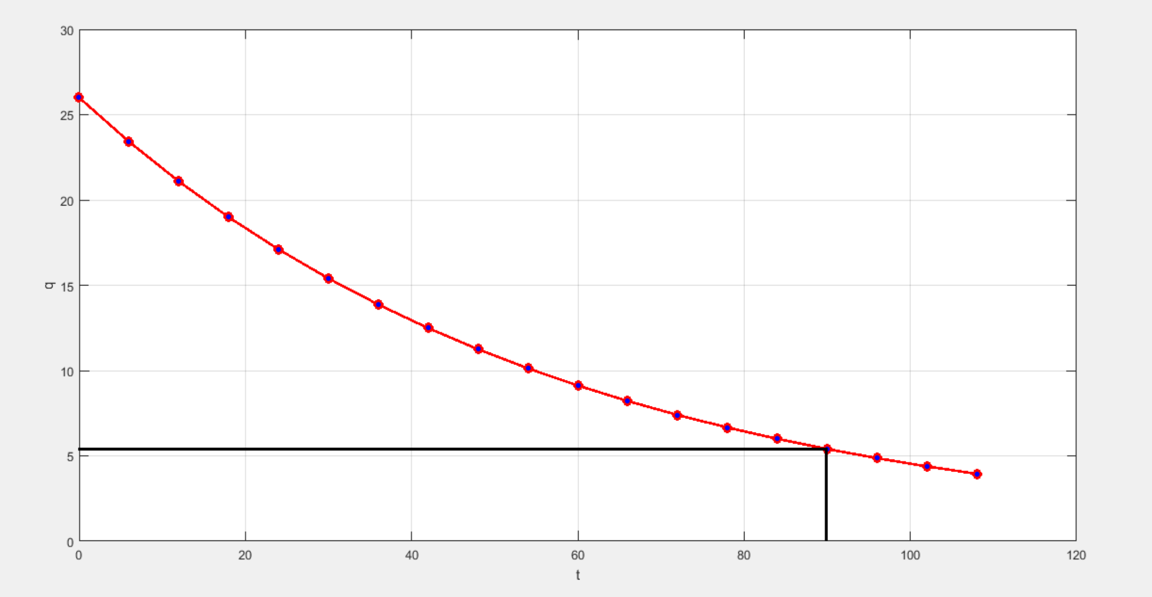
برده در چاه شماره ۱ میدان پازنان ، دبی بحرانی پسماند مایعات که توسط نرم افزار پایپ سیم محاسبه گردیده است مقدار روزانه ۵,۵ میلیون فوت مکعب می‌باشد [۴و۵].



شکل ۱ – شرایط تولیدی از چاه گازی شماره ۱ میدان پازنان ، آنالیز گرهی انجام گرفته می‌تواند نرخ طبیعی جریان از چاه را مشخص کند . همچنین با انجام این فرآیند دبی بحرانی پسماند مایعات برای این چاه به دست می‌آید .

پس از دریافت اطلاعات اولیه در پایپ سیم به نرم افزار متلب مراجعه می‌کنیم . با نوشتن برنامه مورد نظر این چاه برای شرایط تولیدی از آن ، در نرخ جریان اولیه از این چاه برای مدت ۹ سال (۱۰۸ ماه) تولید از این چاه بررسی می‌گردد . شکل ۲ این مورد را نشان می‌دهد . با توجه به این شکل ، نقطه مشخص شده در نمودار ، شرایط دبی بحرانی روزانه ۵,۵ میلیون فوت مکعب را مشخص می‌کند . با بررسی های انجام گرفته مشخص می‌شود که تولید تحت شرایط اولیه برای چاه گازی شماره ۱ ، این چاه پس از گذشت زمان حدود ۹۰ ماه از عمر تولیدی خود ، به پسماند مایعات دچار می‌شود و از این پدیده رنج می‌برد .

هم اکنون تولید سالانه گاز از مخازن و چاه های گازی در سراسر کشور عزیزمان در حدود ۲۹۰ میلیارد متر مکعب می‌باشد . در صورتی که چاه های گازی ما به پدیده پسماند مایعات دچار شوند ، این تولید سالانه می‌تواند مقدار قابل توجهی کاهش یابد و چه بسا به کمتر از ۲۰۰ میلیون متر مکعب در سال برسد . به طور میانگین درآمد سالانه شرکت گاز جمهوری اسلامی ایران از این تولید گاز رقمی در حدود ۴۵۰ میلیارد ریال برای مصارف خانگی گازمی‌باشد . از طرفی نیاز است تا این گاز توسط مخازن مختلف سراسر کشور تامین شود تا علاوه بر مصارف داخلی ، به دسترس عموم برسد و مقداری از اقتصاد کشور نیز از این راه تامین می‌گردد . بنابراین در صورتی که چاه های ما به پدیده پسماند گرفتار شوند ، علاوه بر کاهش چشمگیر تولید ، مقدار درآمد سالانه نیز افت چشمگیری خواهد کرد .



شکل ۲ – افت دبي توليد از چاه شماره ۱ ميدان پازنان در طول ۹ سال

۳- نتیجه گیری

پس از شناخت پسماند مایعات و شبیه سازی یکی از چاه های گازی میدان نفتی پازنان در نرم افزار پایپ سیم و سپس برنامه نویسی در محیط برنامه نویسی نرم افزار متلب ، نتایج زیر از این شبیه سازی برای پیش بینی پسماند مایعات در چاه مورد نظر به دست آمد :

(۱) با توجه به نرم افزار پایپ سیم و نتایج به دست آمده از این نرم افزار ،نرخ دبی بحرانی جریان گاز برای این چاه مقدار روزانه ۵,۵ میلیون فوت مکعب به دست می‌آید . بنابراین لازم است تا دبی تولیدی جریان گاز در طول عمر چاه همواره مقداری بالاتر از این مقدار بحرانی باشد .

(۲) پس از برنامه نویسی در محیط نرم افزار متلب ، مقدار تولید و دبی چاه مورد نظر از ماه اول تولید تا پایان سال نهم (ماه ۱۰۸ ام) مورد آنالیز قرار گرفت . در ماه اول تولید از چاه دبی گاز مقدار روزانه ۲۶ میلیون فوت مکعب و در پایان ماه ۱۰۸ ام دبی تولیدی این چاه مقدار ۳روزانه ۳,۹۴ میلیون فوت مکعب می‌باشد . افت دبی ای که باعث می‌شود این چاه در بین سال هفتم و هشتم تولید خود به پدیده پسماند مایعات دچار شود .

(۳) لازم است تا در هنگام تولید گاز از این چاه همواره شرایطی برای قرار دادن دبی تولید بالاتر از دبی بحرانی تلاش نمود و روش های افزایش تولید گاز از چاه و انگیزش چاه در پایان سال پنجم مورد استفاده قرار گیرد تا بتوان این چاه را از رخداد پسماند مایعات نجات داد .

مراجع

[1] Natgas , Natural Gas-From Wellhead to Burner Tip , Production , http://naturalgas.org/naturalgas/production/ , 2013(accessed 20 September 2013).

[2] James G.Speight ,PHD , DSC , Natural Gas : A Basic Handbook (Second Edition), 2019 , pp.25-57 , https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809570-6.00002-3

[3] F.B.Thomas , G.Andersen , D.B.Bennion , Gas Condensate Reservoir Performance , 2009 , Journal of Canadian Petroleum Technology , Volume 48 , Issue 07 , https://doi.org/10.2118/09-07-1

[4] Xiaolei Liu , Gioia Falcone, Catalin Teodoriu, Liquid Loading in Gas Wells: from Core-Scale Transient Measurements to Coupled Field-Scale Simulations , volume 157 , pp.1056-1066 , https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.025

[۵] مسعود بیژنی ، رضا مسیبی بهبهانی ، سیامک محمدی آزاد ، بررسی پارامترهای موثر بر پسماند مایع و بهینه سازی تولید یکی از چاه های گاز میعانی جنوب غربی ایران ، اسفند ۱۳۹۷،نشریه مهندسی گاز ایران ، سال پنجم ، شماره هشتم

سنتز و شناسایی نانوذرات مغناطیسی پالادیم و کاربرد آنها در واکنش کاهش ترکیبات نیترو

ندا سیدی [1]*، فاطمه علیزاده[2]
۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت ۲- کارشناسی ارشد ، دانش آموخته دانشگاه تحصیلات تکمیلی کرمان، کرمان
*Email: nedaseyedi@ujiroft.ac.ir

چکیده

نانوذرات مغناطیسی با دارا بودن خصوصیات ویژه‌ای از قبیل نسبت سطح به حجم بالا، قابلیت تهیه آسان و ارزان، سمیت پایین و رفتار سوپرپارامغناطیس و قابلیت جداسازی آسان از محیط واکنش، امروزه به عنوان بستر مناسب برای پایدارسازی و تثبیت نانوذرات فلزی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. در این پروژه تحقیقاتی نانوذرات پالادیوم بر بستر کربن کوانتوم دات مغناطیسی سنتز شد و ساختار کاتالیزورهای تهیه شده با تکنیک‌های مختلف از قبیل میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش پرتو ایکس تائید و به عنوان کاتالیزور در واکنش کاهش ترکیبات نیترو استفاده گردید. نتایج این مطالعه نشان داد، کاتالیزور سنتز شده به صورت مؤثر منجر به کاهش مشتقات نیترو بنرن می گردد.

واژگان کلیدی: نانوکاتالیزور، کاهش ترکیبات نیترو، Fe_3O_4@CQDs-Pd

۱ مقدمه

یکی از واکنش‌هایی که در صنعت و مطالعات دانشگاهی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است واکنش کاهش ترکیبات نیترو به آمین‌های مربوطه است که به عنوان حدواسطه‌های مهمی در صنایع رنگ‌سازی، پلیمر، آفت‌کش‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها و مواد شیمیایی کشاورزی کاربرد دارند. فلزات واسطه‌ی مختلفی در واکنش کاهش ترکیبات نیترو از خود فعالیت بالایی نشان می‌دهند می‌دهد (Omidvar, A. and et all, Göksu, H. and et all) با این وجود از میان فلزات مختلف، پالادیوم این واکنش را به صورت کاملا کارآمد و گزینش‌پذیر کاتالیز می‌کند امروزه با توسعه سیستم‌های کاتالیزوری برای این واکنش، تلاش‌ها در راستای استفاده از کاتالیزورهای موثر و قابل بازیافت و عوامل کاهنده و شرایط ملایم‌تر می‌باشد (Göksu, H). یکی از بسترهایی که اخیرا برای سنتز تاتو ذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته است، نانو مواد کربنی است. در میان نانو مواد کربنی، نانومواد کربنی فلوئورسان دار یا همان کربن‌کوانتوم‌دات‌ها برای کاربردهای مختلف مورد مطالعه گسترده‌ای قرار گرفته است. نانوذرات کربنی فلوئورسان کننده یا کربن‌دات‌ها دسته جدیدی از مواد کربنی هستند که به تازگی ظهور کرده و به عنوان رقبای بالقوه کوانتوم‌دات‌های نیمه‌هادی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Lim, S. Y. and et all). در این پژوهش، نانوذرات پالادیم بر بستر کربن کوانتوم دات های مغناطیسی سنتز و در کاهش ترکیبات نیترو مورد استفاده قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

تمامی مواد شیمیایی و حلالهای مورد استفاده از کارخانه مرک خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- تهیه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) به روش همرسوبی سنتز شد. (Jolivet, J. P. and et all)

۲-۳- تهیه کربن کوانتوم نانودات (CQDs)

ابتدا در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری، آب لیموترش (۳۰ میلی لیتر) و اوره (۱گرم) در آب لیموترش (۳۰ میلی لیتر) حل شدند. سپس مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق تحت امواج فراصوت قرار گرفت و مخلوط واکنش به داخل اتوکلاو منتقل شد و در دمای ۲۸۰ درجه‌سانتی‌گراد برای مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. سپس راکتور در دمای اتاق سرد شد و مواد داخل راکتور برای حذف ذرات بزرگ‌تر به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه (rpm) سانتریفیوژ شد.

۲-۴- تهیه نانوذرات مغناطیسی با پوشش کربن کوانتوم نانودات (Fe_3O_4@CQDs)

مقدار ۰/۵ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 که قبلا به روش همرسوبی ساخته شده بود در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۲۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون کربن دات سنتز شده به ظرف حاوی نانوذرات مغناطیسی اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد همزده شد. در نهایت نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با کربن دات (Fe_3O_4@CQDs) را با اعمال میدان مغناطیسی خارجی جدا نموده و با آب یون‌زدایی شده و اتانول شست‌وشو داده شد. به منظور خشک کردن ترکیب ساخته شده، درون آون در دمای ۶۰ درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد.

۲-۵ - تهیه پالادیوم تثبیت شده برروی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با کربن کوانتوم دات (Fe_3O_4@CQDs-Pd)

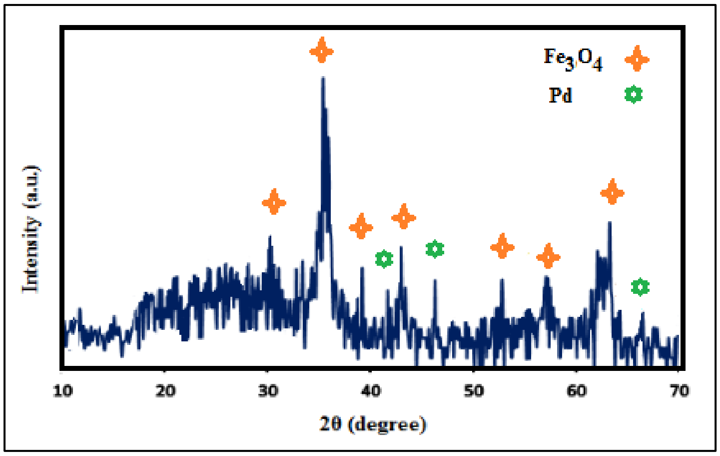
۰/۸گرم از ترکیب نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با کربن کوانتوم‌دات (Fe_3O_4@CQDs) در ۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در ظرف دیگر، $PdCl_2$ (۰/۰۱۶ میلی‌مول، ۳ میلی‌گرم) در ۳ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا نمک $PdCl_2$ حل شود. سپس محلول $PdCl_2$ به صورت قطره قطره به ترکیب Fe_3O_4@CQDs-Pd اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌سانتی‌گراد هم‌زده شد. در مرحله بعد مخلوط واکنش را به وسیله اعمال میدان مغناطیی خارجی جدا نموده و با آب یون‌زدایی شده و اتانول شست‌وشو داده شد. به منظور خشک کردن Fe_3O_4@CQDs-Pd به مدت ۲۴ ساعت در آون دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد.

۲ -۶- دستور کار عمومی برای واکنش کاهش ترکیبات نیترو

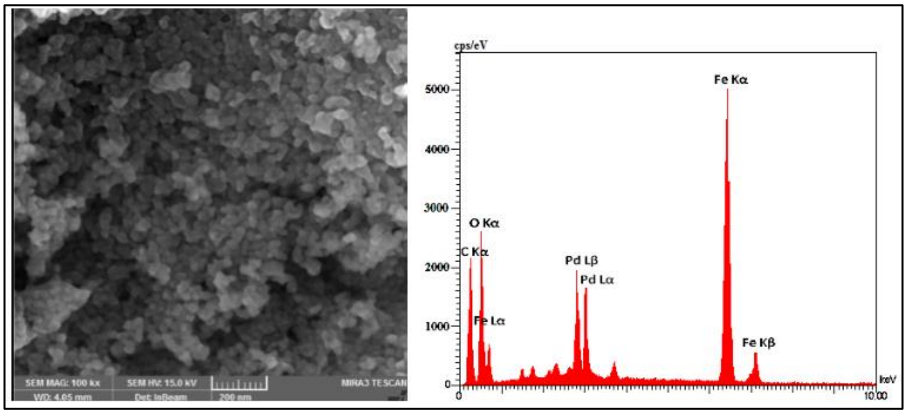
کاتالیزور Fe_3O_4@CQDs-Pd (۵ میلی‌گرم حاوی 0/10 درصد مولی پالادیوم)، نیتروآرن (۰/۵ میلی‌مول)، کاهش دهنده سدیم بورهیدرید(۲ اکی‌والان، ۷۶ میلی‌گرم) در ظرف واکنش حاوی مگنت و ۲ میلی‌لیتر آب و اتانول با نسبت (۴:۱) در دمای اتاق تحت اتمسفر نیتروژن هم‌زده شد. پیشرفت واکنش از طریق دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد.

۳ نتایج و بحث

از آنالیزهای SEM و XRD جهت تایید ساختار Fe_3O_4@CQDs-Pd استفاده گردید. آنالیز پراش پرتو ایکس از کاتالیزور Fe_3O_4@CQDs-Pd با ظاهر شدن انعکاس براگ مربوط به نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) در نواحی ۶۳، ۵۷/۰، ۵۳/۴، ۴۳/۱، ۳۵/۵، ۳۰/۱ =2θ و برای ذرات پالادیوم در نواحی ۶۸/۲، ۴۶/۷، ۴۰/۲ =2θ نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات Pd(0) می‌باشد (Jenkins, R. and et all). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کاتالیزور حضور نانوذرات مغناطیسی کاملا تکپاش را اثبات کرد. همچنین این آنالیز یکنواختی و ریخت‌شناسی کاملا منظم کاتالیزور را نشان داد. آنالیز EDX وجود عناصر کربن، نیتروژن، آهن و پالادیوم را در ساختار کاتالیزور سنتز شده به خوبی نشان داد



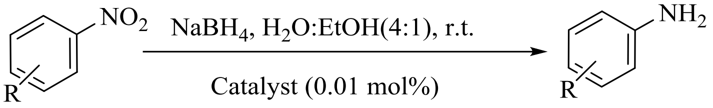
شکل ۱: تصویر XRD کاتالیزور Fe_3O_4@CQDs-Pd



شکل ۲: تصویر SEM **کاتالیزور** Fe_3O_4@CQDs-Pd

در ادامه ابتدا فعالیت کاتالیزوری Fe_3O_4@CQDs-Pd در واکنش کاهش ترکیبات آروماتیک نیترو مورد بررسی قرار گرفت (. به منظور بهینه کردن شرایط واکنش، کاهش نیترو بنزن به آنیلین به عنوان واکنش مدل انتخاب گردید، عوامل کاهنده مختلف و مقادیر مختلف پالادیوم در واکنش کاهش نیتروبنزن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که واکنش در حضور ۰/۰۱ مول درصد از پالادیوم در مدت زمان ۲ ساعت با بازده بسیار خوبی پیش رفت و بازده ۹۷ درصد بدست آمد. از عوامل کاهنده دیگر (N_2H_4 ،

HCO_2NH_4 ، glycerol و *i*-PrOH) نیز به منظور بهینه کردن شرایط واکنش استفاده شد ولی بازده‌های خوبی به‌دست نیامد. همچنین به منظور اطمینان از اینکه سدیم بور هیدرید به تنهایی قادر به احیا ترکیب نیترو نیست، واکنش مدلی در غیاب کاتالیزور انجام شد که بازدهی نداشت. در نتیجه سدیم بور هیدرید به عنوان بهترین عامل کاهنده، آب و اتانول با نسبت (۴:۱) به عنوان حلال و ۰/۰۱ مول درصد کاتالیزور به عنوان بهترین شرایط برای انجام واکنش کاهش ترکیبات آروماتیک نیترو انتخاب شد. با در دست داشتن شرایط بهینه واکنش، مشتقات مختلف ترکیبات آروماتیک نیترو در واکنش کاهش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد واکنش کاهش ترکیبات آروماتیک نیترو مختلف دارای گروه‌های الکترون دهنده مانند Me و OMe- و به طور موثر و با بازده‌های عالی انجام می‌شود. همچنین واکنش ترکیبات آروماتیک نیترو با گروه‌های الکترون کشنده مانند NO_2, Br– و COMe– نیز ترکیبات آمین متناظر با بازده بالایی را ایجاد کرد. همچنین واکنش ترکیبات آروماتیک نیترو با گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده با بازده‌های خوبی پیش رفت.



شکل ۳. واکنش‌های کاهش ترکیبات آروماتیک نیترو در حضور کاتالیزور Fe3O4@CQDs-Pd

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه جیرفت به دلیل حمایت از این پروژه تحقیقاتی کمال تشکر را دارند.

منابع

Göksu H, Ho SF, Metin Ö, Korkmaz K, Mendoza-Garcia A, Gültekin MS, Sun S. (2014) Monodisperse NiPd alloy nanoparticles catalyzed reduction of nitro and nitrile compounds via a tandem reaction of hydrolysis of ammonia borane/hydrogenation. ACS Catal. 4:1777.

Göksu H. (2015) Recyclable aluminium oxy-hydroxide supported Pd nanoparticles for selective hydrogenation of nitro compounds via sodium borohydride hydrolysis. New Journal of Chemistry. 39(11), 8498.

Omidvar A, Jaleh B, Nasrollahzadeh M, Dasmeh HR. (2017). Fabrication, characterization and application of GO/Fe_3O_4/Pd nanocomposite as a magnetically separable and reusable catalyst for the reduction of organic dyes. Chemical Engineering Research and Design. 1;121:339.

Lim SY, Shen W, Gao Z. (2015) Carbon quantum dots and their applications. Chemical Society Reviews. 44(1), 362.

Jolivet JP, Chanéac C, Tronc E. (2004) Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. Chemical communications. 481-3.

Jenkins R, Snyder RL. (1996) Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, JD Winefordner, Ed. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, John Wiley & Sons Inc.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Investigation of Enzyme-like Activities of CeO_2 Nanoparticles for H_2O_2 Detection

Mozhgan Eghbali[1*], Rezgar Ahmadi[2], abdollah Salimi[3]
mozhganeghbali74@gmail.com

Abstract

As prospective alternatives for natural enzymes, catalytically active nanomaterials, known as “nanozymes” have attracted considerable interest over the past decade. In this research, cerium oxide nanoparticles (CeO_2 NPs) were synthesized using precursor $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ by hydrothermal method. The morphology of the nanoparticles was investigated with scanning electron microscopy. The excellent catalytic response of CeO_2 NPs in oxidation of 3,3',5,5'-tetramethyl benzidine (TMB) in the presence of H_2O_2 was obtained by taking the UV-vis spectra of the reaction solution after adding the nanoparticles. The superior peroxidase catalytic activity of CeO_2 NPs can be related to increase of oxygen defects in the NPs surface through fluctuation in the atomic number between Ce^{3+} and Ce^{4+} neighbors and interatomic distances.

Keywords*:* Catalyst, CeO_2, Nanozyme, Peroxidase activity.

1-Introduction

Nanozymes are catalytic nanomaterials for enzyme reactions with stability and cost advantages compared to protein-based enzymes [1].Therefore, the discovery and development of new enzyme mimics are highly desirable [2]. Nowadays, CeO_2-based materials are widely used in catalysis science. This is mainly due to the unique features of ceria, i.e., redox properties caused by Ce^{3+}/Ce^{4+} transitions, oxygen storage capacity, defect structure (including oxygen vacancies), own catalytic activity in a number of environmentally important reactions as well as its propensity to interact with various materials, especially noble metals [3]. A number of synthesis methods can be used to prepare CeO_2 nanomaterials, such as precipitation method, sol–gel method, hydrothermal or solvothermal method, surfactant-assisted method, electrochemical deposition, and so on. Moreover, the combination of two or more methods is sometimes used to fabricate CeO_2 nanomaterials. The hydrothermal/solvothermal treatment is a common method to synthesize inorganic nanomaterials. It involves the use of an autoclave under controlled temperature and pressure with the reaction in an aqueous solution [4]. Nanoceria has many types of enzyme-mimicking activities, ranging from oxidase, peroxidase, catalase, nuclease, phosphatase and photolyase-like to superoxide dismutase. CeO_2 nanomaterials are extremely important for energy and catalytic applications [1]. Wang et al. introduced two strategies to achieve better catalytic performances, which are increasing the number of active sites and increasing the intrinsic activity of each active site, providing reasonable guidance for the development of enhanced catalysts [5]. Baldim et al. showed that CeO_2 NPs coated with different polymers exhibited improved peroxidase-like activity [6]. CeO_2 has sparked increasing interests on account of its excellent oxygen storage capacity in the fields of hydrocarbons reforming, exhaust converters and water gas shift reaction etc. Meanwhile, CeO_2 can also improve the corrosion-resistant ability of carbon in acid [7]. A recent review

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran
2- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran
3- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

carefully discusses the metal (M = Pt, Pd, Rh, Ru, Re, Ni, Au, Cu)–CeO_2 interfaces in several catalytic reactions (CO oxidation, WGS, CO_2 hydrogenation, CH_4 reforming, reforming of alcohols) [3]. Other compounds such as fluoride and nucleoside triphosphates are reported to improve the oxidase-like activity of CeO_2 NPs [8]. Ceria are often used in solid oxide fuel cells (SOFCs), catalysis, oxygen sensors, glass-polishing, ceramics, and ultraviolet absorbent [4]. As the number of vacancies increases, the movement of oxygen atoms becomes easier in the crystal, allowing the ceria to reduce and oxidize molecules or co-catalysts on its surface. The increased diffusion rate of oxygen in the lattice causes increased catalytic activity. So the catalytic activity of ceria is directly related to the number of oxygen vacancies in the crystal [4]. The purpose of the present work is to study the peroxidase activity of CeO_2 NPs produced by hydrothermal/solvothermal treatment.

2-Experimental

2-1- Synthesis

Typically, 5 mL of 0.8 M $Ce(NO_3)_3$ aqueous solution was added to 60 mL of 8 M NaOH aqueous solution and stirred for 30 min. Then, the mixture was transferred to a 100 mL Teflon-lined autoclave and treated hydrothermally at 100 °C for 24 h. The obtained precipitates were washed by distilled water and ethanol alternatively for 3 times and dried at 60 °C overnight.

2-2- Colorimetric measurements

The mimic peroxidase properties of CeO_2 were tested by dispersing CeO_2 (0.5 mg) in phosphate-buffered saline (PBS, 0.1 M, pH 4.0) in the presence of 200 µL TMB (0.8 mM) and H_2O_2 (1.2 mM) with a total volume of 1.0 ml. Then, the mixed solution was kept for 10 min, the photographs and UV spectra of the mixtures were taken. The kinetic analysis of peroxidase-like activity of CeO_2 was investigated by monitoring the absorbance after changing the concentration of TMB and H_2O_2 [9].

3-Results and Discussion

Figure. 1 is the representative SEM images of as-synthesized CeO_2 NPs at different magnifications. The SEM images displayed in Figure. 1 provide a direct observation of the nanostructure morphology and distribution of the CeO_2 nanoparticles. Figure. 1.(a) shows the average diameter of about 35 nm for the CeO_2 NPs.

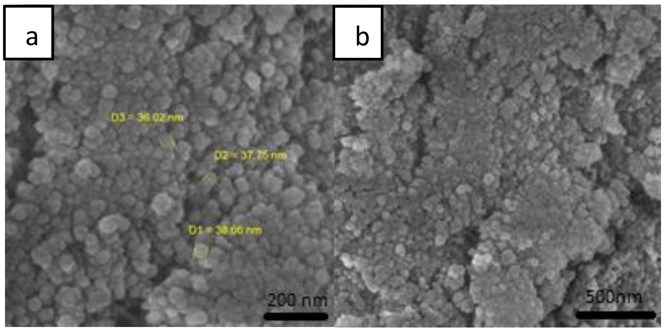


Figure 1. SEM image of CeO_2 nanoparticles.

The results of study on the peroxidase activity are presented in Figure 2. To display the peroxidase activity of CeO_2 NPs, catalytic oxidation of the chromogenic substrate TMB in the presence of H_2O_2 was examined. Figure. 2.(A) shows UV-vis spectra of the solution of 0.8 mM TMB and 12 mM H_2O_2 with and without CeO_2 NPs and also the photo of this mixture is displayed in inset (B) of Figure 2. The intensity of absorption peak at 652 nm in the presence of TMB + H_2O_2 can be used to evaluate the peroxidase activity of the sample. After 5 minute the CeO_2 + TMB+ H_2O_2 system produced a strong adsorption at 652 nm and the color of solution turned to blue (Figure. 2.(B)). The peroxidase activity mechanism consists in the reduction of the hydrogen peroxide to water and molecular oxygen. The CeO_2 NPs have the same action mechanism as well as the peroxidase enzyme as follows:

$$Ce^{3+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Ce^{4+} + \bullet OH + H_2O \quad (1)$$

$$TMB + \bullet OH + H^+ \rightarrow TMBox + H_2O \quad (2)$$

Recent studies have shown the oxidation of Ce^{3+} into Ce^{4+}, induced by H_2O_2, leads to the stable intermediate compounds such as peroxo- or hydroperoxoforms on the nanoparticle surface [10].

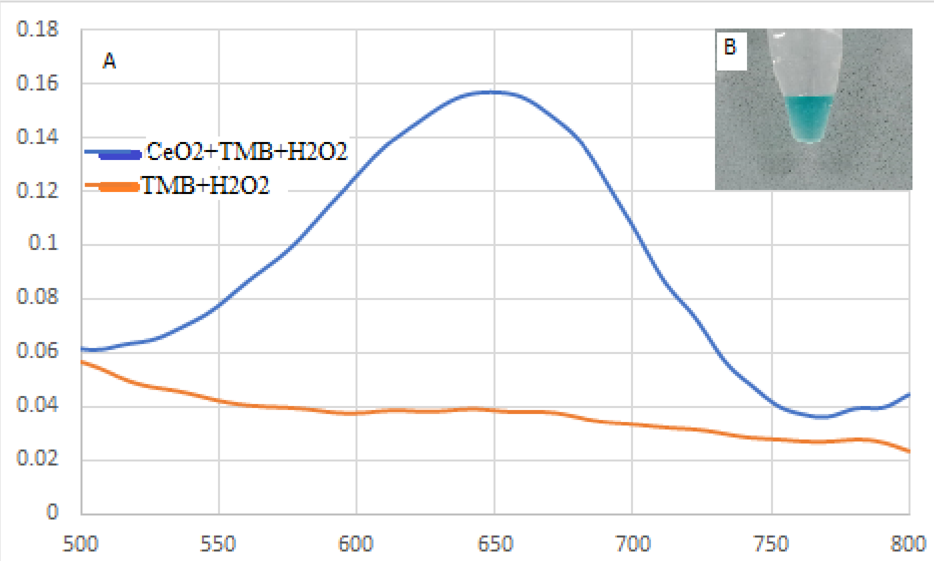


Figure 2. (A)UV-vis spectra of TMB and H_2O_2 solutions with and without of CeO2 nanoparticles. (B) Photograph of the mixture of TMB, H_2O_2 and CeO_2 NPs after 5 min mixing.

4-Conclusions

This paper presents a catalytic properties study of CeO_2 NPs produced by a hydrothermal/solvothermal treatment. The study's results of the CeO_2 NPs catalytic activity show their peroxidase activity. The intensity of absorption peak at 652 nm in the presence of TMB + H_2O_2 shows the peroxidase activity of the sample. The CeO2 NPs nanozyme can perform a Ce^{3+}-dependent peroxidase activity through a Fenton/ Haber Weiss reaction over a wide range of pH and temperature compared with natural enzymes. The higher Ce^{3+}

concentration of total cerium can exist on the surface of NPs due to existence of more surface defects. With changes in the oxidation state, CeO_2 could generate defects or oxygen vacancies in the lattice structure through loss of oxygen or the electron. This allows us to consider CeO_2 NPs as a potential chemistry sensor and biosensor for the detection of hydrogen peroxide.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Research Center for Nanotechnology of the University of Kurdistan.

References

[1] Zhao, Y., et al., CeO2 Nanoparticle Transformation to Nanorods and Nanoflowers in Acids with Boosted Oxidative Catalytic Activity. ACS Applied Nano Materials, 2021. **4**(2): p. 2098-2107.
[2] Cao, F., et al., Single crystalline CeO2 nanotubes. Nano Research, 2021. **14**(3): p. 715-719.
[3] Salaev, M., et al., Pt–CeO2-based composites in environmental catalysis: A review. Applied Catalysis B: Environmental, 2021: p. 120286.
[4] Zhang, D., et al., Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials. Dalton transactions, 2012. **41**(48): p. 14455-14475.
[5] Wang, J., et al., The application of CeO 2-based materials in electrocatalysis. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(30): p. 17675-17702.
[6] Baldim, V., et al., Polymer-coated cerium oxide nanoparticles as oxidoreductase-like catalysts. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**(37): p. 42056-42066.
[7] Du, C., et al., Metal organic framework for the fabrication of mutually interacted PtCeO2C ternary nanostructure: advanced electrocatalyst for oxygen reduction reaction. Electrochimica Acta, 2018. **266**: p. 348-356.
[8] Yadav, N. and S. Singh, Polyoxometalate-Mediated Vacancy-Engineered Cerium Oxide Nanoparticles Exhibiting Controlled Biological Enzyme-Mimicking Activities. Inorganic Chemistry, 2021. **60**(10): p. 7475-7489.
[9] Alizadeh, N., A. Salimi, and R. Hallaj, Mimicking peroxidase-like activity of Co3O4-CeO2 nanosheets integrated paper-based analytical devices for detection of glucose with smartphone. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **288**: p. 44-52.
[10] Bazhukova, I., et al., Catalytic activity of cerium oxide nanoparticles. 2020.

کاربرد گرافن اکسید آمیخته شده در چارچوب فلز-آلی و لایه شده با هیدروکسید دوگانه در سطح جاذب‌ها میکرواستخراج با فاز جامد در تعیین مقادیر ناچیز کلروبنزن‌ها

محمد حجتی
استادیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب
*Email: M_hojjati@azad.ac.ir, Mohammad.Hojjati@gmail.com

چکیده

چارچوب های فلز-آلی متخلخل ترکیباتی بلوری ولی با چگالی پایین از دسته مواد نانو متخلخل می باشند که دارای دو واحد یون فلزی یا کلاستر، به عنوان گره و لیگاندهای آلی به عنوان اتصال دهنده می باشند. مهمترین ویژگی این ترکیبات نانومتخلخل مساحت سطح بالا و برهمکنش های موثر این ترکیبات با گونه های استخراج شونده می باشد. مسئله ی مهم در استفاده از این ترکیبات در روش های فاز جامد ریز استخراج این است که پس از جذب گونه های مورد نظر بر روی چارچوب فلز-آلی متخلخل جمع آوری جاذب به خوبی صورت نمی گیرد. مواد نانومتخلخل (Nanoporous Materials) دارای حفره هایی در ابعاد نانو بوده و بسیار متنوع می باشند. مساحت سطح بالا، گزینش پذیری شکل و اندازه (Size and Shape Selectivity) از مهمترین ویژگی های این مواد است که سبب کاربردهای فراوان کاتالیزوری، تصفیه و جداسازی شده و نقش آن ها را در نانوفناوری پررنگ تر کرده است. پیشرفت این مواد در آینده وابسته به ساخت مواد نانومتخلخل مهندسی شده و کنترل شده برای کاربردهای موردنظر است. کلروبنزن ماده ای شیمیای است که در تولید حشره کش ها، علف کش ها و همچنین تولید لاستیک استفاده می شود و باعث عوارض نرولوژیکی و اثر بر مجاری تنفسی می گردد.

در این مطالعه، یک جاذب کارآمد جدید از اکسید گرافن آمیخته شده با چارچوب فلز آلی و لایه شده با هیدروکسید دو گانه به صورت $GO@Mo\text{-}Ni\text{-}LDH@UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ سنتز و به عنوان فیبر فاز جامد بر روی سرنگ تزریق GC نشانده شد و برای جذب و واجذب کلروبنزن ها در آنالیز با گاز کروماتوگرافی استفاده شد. جاذب با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX)، پراش پرتو ایکس (XRD) و برونائر-امت تلر (BET) مشخص شد. تأثیر پارامترهای مختلف مؤثر بر فرآیند $GO@Mo\text{-}Ni\text{-}LDH@UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ مورد مطالعه قرار گرفت. فاکتورهای اصلی مانند pH فاز آبی، زمان استخراج، مقدار جاذب، نوع و حجم حلال شوینده، زمان دفع و حجم نمونه بهینه شدند. حداکثر بازیابی استخراج در pH بهینه ۸.۰ و زمان استخراج ۲۰.۰ دقیقه به دست آمد. فرآیند جذب توسط مدل لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب ۷۳۵.۱۲ میلی گرم بر گرم برازش شد. منحنی کالیبراسیون خطی با ضرایب همبستگی از ۰.۹۹۸۱-۰.۹۹۹۶ برای محدوده غلظت ۰.۵-۱۰۰ نانوگرم در میلی لیتر بود. در شرایط بهینه، محدوده تشخیص و کمی سازی به ترتیب از ۰.۰۱۰-۰.۱۵۶ نانوگرم در لیتر و ۰.۱۹۴-۲.۳۰ نانوگرم بر لیتر بود. بازیابی ها از ۸۹.۶ تا ۱۰۴.۱ درصد با انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۱.۲ درصد متغیر بود، علاوه بر این، کامپوزیت $GO@Mo\text{-}Ni\text{-}LDH@UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ کارایی بالایی برای حذف کلروبنزن ها از نمونه های خاک و آب نشان داد.

واژگان کلیدی: چارچوب های فلز-آلی متخلخل, میکرواستخراج فاز جامد , کلروبنزن، SPME

۱ مقدمه

استفاده از چارچوب های فلز-آلی متخلخل در جداسازی، اخیراً این ترکیبات به طور گسترده و مستقیم درجمع آوری نمونه ،پیش تغلیظ به عنوان پرکننده در ستون های کروماتوگرافی و خالص سازی مواد مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از این ترکیبات باعث دستیابی به حساسیت و گزینش پذیری بالا و حد تشخیص های پایین می شود. این روش به دلیل سهولت در آماده سازی سریع نمونه در محیط آزمایشگاهی و در محل نمونه برداری و بدلیل قابل بازیابی بودن جاذب بسیار مورد توجه قرار گرفت (Zhang *et.al.* 2020). ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های فلز – آلی از جمله ساختار سه بعدی بلوری، تخلخل دائمی، مساحت سطح بالا، چگالی بسیار کم، حفره‌های یک‌پارچه، پایداری حرارتی مناسب و قابلیت عامل‌دار کردن، در کنار شرایط سنتزی ملایم، این ترکیب‌ها را نسبت به همتاهای قبلی خود ارجحیت داده و آن‌ها را یکی از مهم‌ترین مواد توسعه‌یافته در چند سال اخیر ساخته است(Farha *et al.* 2012) .

کلروبنزن‌ها دسته‌ای از ترکیب‌های آروماتیک بوده که از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شوند. این مواد از جانشینی اتم‌های هیدروژن با گروه‌های کلر در حلقه بنزن تشکیل می‌شوند. بر حسب تعداد و موقعیت گروههای کلر در حلقه بنزن، ۱۲ ترکیب مختلف از این خانواده وجود دارد که دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی می‌باشند. به‌طور کلی کلروبنزن‌ها حلالیت کمی در آب داشته و با افزایش تعداد گروه‌های کلر از میزان حلالیت آن‌ها کاسته می‌شود. مونوکلروبنزن و دی‌کلروبنزن‌ها به صورت مایع بی‌رنگ در دمای اتاق وجود دارند، درحالی که سایر کلروبنزن‌ها به صورت جامدهای بلوری سفیدرنگ در دسترس می‌باشند. این ترکیبات اشتعال پذیری پایینی دارند (Rezaei Kahkha *et.al.* 2017).

تاکنون منبع شناخته شده‌ای برای کلروبنزن‌ها در طبیعت گزارش نشده‌است. این مواد امروزه در صنایع گوناگون به‌عنوان ماده اولیه استفاده می‌شوند. از جمله موارد مصرف این ترکیب‌ها میتوان به کاربرد آن‌ها به‌عنوان پیشراننده در افشانه‌ها، گریس‌زدایی از سطح‌های فلزی، خوشبو کننده هوا، مواد ضد بید، محافظ چوب و سیال‌های دی‌الکتریک اشاره کرد.این مواد همچنین برای تهیه حد واسط برای تهیه سایر ترکیب‌های شیمیایی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال از کلروبنزن‌ها برای تهیه نیتروکلروبنزن در صنعت استفاده می‌شود که در ادامه به محصول‌هایی همچون نیتروفنل و نیتروآنیلین تبدیل میشود. از کلروبنزنها در تهیه سایر ترکیب‌های شیمیایی مانند پلیمر، رزین و آفت‌کش‌ها استفاده میشود. افزون بر موارد ذکر شده کلروبنزن‌ها در طی سوخت ناکامل زباله‌ها و یا به عنوان محصول جانبی در فرایند تهیه سایر مواد شیمیایی نیز ایجاد می‌شوند. بنابراین کلروبنزن‌ها طی فرایندهای تولید مواد شیمیایی، به‌طور مستقیم و یا به عنوان حدواسط، وارد محیط زیست میشوند (Wang *et.al.* 2016). کلروبنزن‌ها با داشتن ثابت‌های نسبت اکتانول/آب بالا افزون بر خاک، رسوب، فاضلاب و آب، به‌طور گسترده در میکروارگانیسمها و موجودهای زنده تجمع می‌کنند. میزان تجمع به حلالیت نسبی و خاصیت آبگریزی این ترکیبها وابسته می‌باشد. به‌طور کلی میزان سمیت کلروبنزن‌ها با افزایش تعداد کلرهای حلقه بنزن افزایش می‌یابد. حذف کلروبنزن‌ها در جو از طریق واکنش این ترکیب‌ها با رادیکال‌های هیدروکسیل صورت می‌پذیرد که منجر به تولید نیتروکلروبنزن، کلروفنل و دی‌کربونیل آلیفاتیک می‌گردد. این ترکیبها در مرحله بعد در فرایند نورکافت و یا در واکنش با رادیکالهای هیدروکسیل از بین خواهند رفت. کلروبنزن‌ها با تعداد گروه کلر کمتر پایداری کمتری داشته و سریع‌تر تجزیه می‌گردند. (Oladipo *et.al.* 2019).

غلظت پایین کلروبنزن‌ها در محیط زیست، لزوم آماده‌سازی و پیش تغلیظ همچون استفاده از SPME ، پیش از استفاده از دستگاه‌های تجزیه‌ای را به همراه خواهد داشت. کروماتوگرافی گازی و طیف بینی جرمی، متداولترین روش‌های تجزیه‌ای برای

اندازه‌گیری کلروبنزن‌ها میباشند (زارع سخویدی و همکاران۱۳۹۶). مزیت روش SPME بی نیازی از محلول شیمیایی در آماده سازی نمونه و قابلیت استفاده ی مجدد در زمان طولانی است، افزایش حساسیت روش انالیز در SPME به علت تزریق کل نمونه ی جمع شده در فیبر نیز از دیگر مزایای این روش میباشد. این روش بر اساس بازیافت حرارتی عمل می نماید

در تحقیق حاضر از کامپوزیت های جدید از چارچوب های فلز-آلی متخلخل بر پایه مولیبدن و نیکل کوپل شده با گرافن اکساید به منظور استخراج ، شناسایی و پیش تغلیظ کلروبنزن ها استفاده شد.

۲ مواد و روش‌ها

در این تحقیق از دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent مدل ۶۸۲۰ ساخت چین مجهز به آشکارساز یونش شعله ای برای بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند جذب و واجذب استفاده شد. برای جداسازی آنالیتها از ستون موئینه VOCOL با قطر داخلی 0.25mm، طول 60m و ضخامت فاز ساکن 1.5µm استفاده گردید. برای تعیین پارامترهای تجزیهای و آنالیز نمونههای حقیقی از دستگاه کروماتوگرافی گازی Packard Hewllet مدل ۶۸۹۰ مجهز به آشکارساز طیف سنجی جرمی مدل ۵۹۷۳ Detector Selective MS HP ساخت آمریکا استفاده شد.

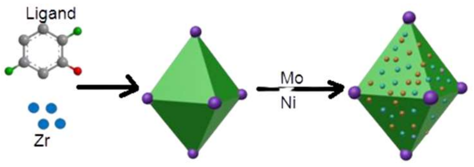
گاز حامل هلیوم با دبی یک میلی لیتر در دقیقه انتخاب گردید. برای جداسازی کلروبنزن، برنامه ریزی دمای اولیه ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ دقیقه، سپس افزایش ۱۰ درجه بر دقیقه تا دمای نهایی ۱۶۰ درجه در دستگاه تنظیم گردید. شدت منبع یونش ۱۱۰ الکترون ولت و دمای مسیر انتقال طیف سنج جرمی نیز ۲۳۰ درجه سانتیگراد انتخاب گردید

فیبر فیلامنت کوارتز سیلیکا SPME با پوشش GO@Mo-Ni-LDH@UiO-66-NH_2 با یک روش پوششی چسب فیزیکی ساده در پنج مرحله ساخته شد. SPME پوشش داده شده با GO@Mo-Ni-LDH@UiO-66-NH بر روی پلانگر در یک میکروسرنگ ۱۰ میکرولیتری GC بکار گرفته شد تا یک دستگاه SPME خانگی را تشکیل دهد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه داشته شد و قبل از استفاده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد در محفظه تزریق GC با گاز حامل نیتروژن تا ایجاد یک خط زمینه پایدار قرار گرفت.

شکل۱. نانوکامپوزیت GO@Mo-Ni-LDH@UiO-66-NH_2 نشانده شده برسطح پلانگر سرنگ GC

۳ نتایج و بحث

نمونه های تهیه شده با دستگاههای مختلف نظیر TEM، SEM، XRD و TGA مورد آنالیز قرار گرفتند. این جاذبهای نانو متخلخل عملکرد خوبی دارند. دلیل این روند مناسب را می توان در مساحت سطح بالا و برهمکنش های سطحی گروه های عاملی چارچوب های فلز-آلی متخلخل دانست که منجر به زمانهای استخراج کوتاه تر و فاکتورهای تغلیظ بالاتر می شود (Banerjee *et al.* 2016). نتایج نشان داد کلروبنزن جذب شده بر سطح نانوکامپوزیت بعد از چند روز حتی در دمای معمولی بدون سپتوم هم واجذب نشده است.



شکل ۲. نمای شماتیک ساخت GO@Mo-Ni-LDH@UiO-66-NH_2

فاکتورهای اصلی مانند pH فاز آبی، زمان استخراج، مقدار جاذب، نوع و حجم حلال شوینده، زمان دفع و حجم نمونه بهینه شدند. در pH بهینه ۸ و زمان استخراج ۲۰ دقیقه بهترین درصد استخراج به دست آمد. فرآیند جذب توسط مدل لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب ۷۳۵/۱۲ میلی گرم بر گرم برازش شد. منحنی کالیبراسیون خطی با ضرایب همبستگی از ۰/۹۹۹۶ -۰/۹۹۸۱ برای محدوده غلظت ۱۰۰ – ۰/۵ نانوگرم در میلی لیتر بود. در شرایط بهینه، محدوده تشخیص و کمی سازی به ترتیب از ۰/۱۵۶ نانوگرم در لیتر و ۲/۳۰ نانوگرم بر لیتر بود. بازیابی ها از ۸۹.۶ تا ۱۰۴.۱ درصد با انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۱.۲ درصد متغیر بود، علاوه بر این، کامپوزیت $GO@Mo\text{-}Ni\text{-}LDH@UiO\text{-}66\text{-}NH_2$ کارایی بالایی برای حذف کلروبنزن ها از نمونه های خاک و آب نشان داد.

منابع

Banerjee, D., Simon, C.M., Plonka, A.M., Motkuri, R.K., Liu, J., Chen, X., Smit, B., Parise, J.B., Haranczyk, M., Thallapally, & P.K. (2016). Metal-organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation. *Nature Communications*, 7, 11831.

Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T.; Yazaydın, A.O., & Hupp, J.T. (2012). Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?. *J. Am. Chem. Soc* 134, 15016.

Oladipo, A.A., Ifebajo, A.O. & Gazi, M. (2019). Magnetic LDH-based CoO–$NiFe_2O_4$ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions. *Appl. Catal. B Environ* 243. 243.

Rezaei Kahkha, M.R., Daliran, S., Oveisi, A.R., Kaykhaii, M. & Sepehri, Z. (2017). The Mesoporous Porphyrinic Zirconium Metal-Organic Framework for Pipette-Tip Solid-Phase Extraction of Mercury from Fish Samples Followed by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Food Anal. Methods* 10. 2175.

Wang, H., Ding, J., Ren, N. (2016). Recent advances in microwave-assisted extraction of trace organic pollutants from food and environmental samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 75, 197.

Zhang, K., Sun, D., Ma, C., Wang, G., Dong, X. & Zhang, X. (2020). Activation of peroxymonosulfate by $CoFe_2O_4$ loaded on metal-organic framework for the degradation of organic dye. *Chemosphere* 241. 125021.

زارع سخویدی، م.، و بهرامی، ع.، و غیاثوند، ع. (۱۳۹۶). نمونه برداری و تعیین مقدار کلروبنزن در هوا با روش میکرواستخراج فاز جامد-گاز کروماتوگرافی طیف بین جرمی. *سلامت کار ایران*, ۱۴(۴), ۵۱-۶۲.

The role of surface – Active Agents and their production in agricultural pesticide industries

Fatemeh Ghaziani[1]

E-mail Address, ghaziani@ut.ac.ir

Abstract

Surface active agents increase pesticide efficiency. Surfactants increase the uptake of herbicides, growth regulators and defoliation by foliar application. Therefore, the choice of surfactant in an agrochemical formula is very important. Surfactants include anionic, nonionic, amphoteric and cationic. Emulsifiers were prepared here for use in the EC formulation of pesticide industries.

Keywords*:* Surfactant formulation, Pesticide, Agriculture, Surface active agents, HLB**.**

1- Introduction

Surface-active agents have a characteristic molecular structure consisting on a structural group that has a very little attraction for water, known as a hydrophobic group, together with a group that has strong attraction for water, called hydrophilic group. Two oldest types of surface-active agent were soaps and sulfated oils until a few decades ago. Surfactants are now present in a vast number of industrial and household preparations. These may be in the form of aqueous solutions (such as liquid household detergents, shampoos, and industrial detergent concentrates or baths), aqueous emulsions (such as floor polishes, metal cleaners, leather conditioning agents, cosmetics, soluble oils, or emulsion type pesticides), solid mixtures with electrolytes (as in numerous household and industrial cleaning powders), oily or waxy media (insecticide oils, oil polishers and dry cleaning fluids), largely insoluble powders (scouring powders, and insecticide dusts), or combinations of these types.

Surfactant molecules have both hydrophilic (water loving) and lipophilic (oil loving) groups. Surfactants are used in various formulations of EC, SC, and etc. to improve the performance of pesticides and fertilizers. The hydrophilic-lipophilic balance of a surfactant is a measure of the degree to which it is hydrophilic or lipophilic, determined by calculating values for the different regions of the molecule, as described by Griffin in 1949 and 1954. Other methods have been suggested, notably in 1957 by Davies. Griffin's method for non-ionic surfactants as described in 1954 works as follows:

$$HLB = 20 \times \frac{(M_h)}{M} \qquad (1)$$

where Mh is the molecular mass of the hydrophilic portion of the molecule, and M is the molecular mass of the whole molecule, giving a result on a scale of 0 to 20. The HLB system employs certain empirical formulas to calculated the HLB number. HLB numbers correspond to the degree of water or oil solubility of a particular surfactant. Surfactants with higher HLB numbers (greater than 10) are more hydrophilic and Surfactants with lower HLB number (less than 10) are more hydrophobic (lipophilic). So, higher HLB surfactants will created oil-in-water emulsions (O/W) and lower HLB surfactants will create water-in-oil emulsions (W/O):

The HLB value can be used to predict the surfactant properties of a molecule.

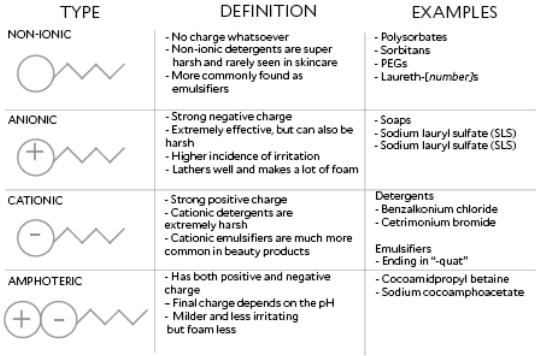
1 - Assistant Professor, College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Daneshkadeh Ave., Karaj, Iran. And Managing Director of Armaghan Sehat Alborz Company.

Table 1. Surfactant HLB values are proportional to the polarity of the hydrophilic head group.

Surfactant HLB Value	Uses Surface
< 10	Lipid-soluble (water-insoluble)
> 10	Water-soluble (lipid-insoluble)
1-3	anti-foaming agent
3-6	W/O (water in oil) emulsifier
7-9	wetting and spreading agent
13-16	detergent
8-16	O/W (oil in water) emulsifier
16-18	solubiliser or hydrotrope

There are a wide range of pesticide formulations used to protect plants from pests. All these formulas need to use a surface active agent or surfactant that is not only essential, but also helps increase the biological yield of agricultural chemicals. Most active ingredient used in pesticide formulation are water-insoluble compounds. The addition of surfactants can cause the sprayed toxin solution to adhere to the target surface, and spread over it and cover a wide area. In addition, the surfactant plays a very important role in optimizing biological efficiency. Increasing the foliar uptake of active ingredients is of particular importance for herbicides, growth regulators, and defoliants. Classification scheme separates surfactants into anionic, cationic, nonionic, and ampholytic types by the ionic charge present (or absent) in the long – chain or hydrophobic portion of their molecules. Table 2 lists some of the major types of surfactants as classified on this basis.

Table 2. Classification of surfactants by Ionic Type



TYPE	DEFINITION	EXAMPLES
NON-IONIC	- No charge whatsoever - Non-ionic detergents are super harsh and rarely seen in skincare - More commonly found as emulsifiers	- Polysorbates - Sorbitans - PEGs - Laureth-[*number*]s
ANIONIC	- Strong negative charge - Extremely effective, but can also be harsh - Higher incidence of irritation - Lathers well and makes a lot of foam	- Soaps - Sodium lauryl sulfate (SLS) - Sodium lauryl sulfate (SLS)
CATIONIC	- Strong positive charge - Cationic detergents are extremely harsh - Cationic emulsifiers are much more common in beauty products	Detergents - Benzalkonium chloride - Cetrimonium bromide Emulsifiers - Ending in "-quat"
AMPHOTERIC	- Has both positive and negative charge – Final charge depends on the pH - Milder and less irritating but foam less	- Cocoamidpropyl betaine - Sodium cocoamphoacetate

Surfactants usually have multiple functions in relation to pesticide efficacy. Increasing the foliar uptake of active ingredients is of particular importance for herbicides, growth regulators, and defoliants. Therefore, the choice of the Surfactant in an agrochemical formulation is crucial.

2-Experimental

For screening of the suitable surfactants (emulsifiers), according to the following scheme that shows the initial preferential couplings, in relation to their well-known multipurpose activity, prepare:

1) System "A" to emulsify (active ingredients, solvents and stabilizer), containing 5% of a surfactant of EC 9820.
2) System "B" to emulsify (active ingredients, solvents and stabilizer), containing 5% of a surfactant of EC 9850.
3) Mix the two solutions according to the following method:

a) % of system "A" :   10   20   30   40   50   60   70   80   90
b) % of system "B" :   90   80   70   60   50   40   30   20   1

We find the best balance in order to have a good blooming and consequently good emulsion stability without creaming or oil separation. If the results are not satisfactory, repeat the test with another nonionic until the suitable pair is found. Finally check the best ratio of balancing with the FAO. If a number of tubes matched, the best ones were selected for emulsion stability and used for subsequent tests. The percentage combination that best complies with the standard is selected to produce the product (MT 36.3, CIPAC Handbook K, p. 137, 2003).

After finding the appropriate percentage composition of the formulation, physical and chemical tests of the desired product are performed according to the FAO or WHO standard and if these standards are not available, according to the standard accepted by the Plant Protection Organization.

3-Results and Discussion

With this emulsifier system, we were able to formulate a large part of agricultural pesticides and meet the needs of the industrial sector in the pesticide industry. The products produced with these formulations are in accordance with the international standards of FAO and WHO and are completely competitive with foreign samples. These emulsifiers improve the dispersion and absorption properties of toxins by the plant to a desirable level. For example, a group of emulsifiers used in the EC formulation is presented in the table below.

As can be seen in the table 3, emulsifier produced for chlorpyrifos, include a combination of 4.98% EC 9820 emulsifier and 1.02% EC 9850 emulsifier.

Table 3 Consumption of emulsifiers used in the toxicity industries of EC formulation

	class	Active	Conc.	%	F.T	EC 9810(%)	EC 9820(%)	EC 9850(%)	Isobutanol	Stabilizer 9895	Cyclohexanone	NMP	Xylene(Mix)
1	insecticide	chlorpyrifos	408	w/w	EC		4.98	1.02					51.94%
2	insecticide	Diazinon	600	w/w	EC		4.8	1.2		3%			27.85%
3	insecticide	Ethion	470	w/w	EC		5.34	0.66					46.11%
4	insecticide	Phosalone	350	w/w	EC		6.32	1.68			15%		40.16%
5	insecticide	Cypermethrin	400	w/w	EC		6.3	0.7					50%
6	insecticide	Deltamethrin	25	w/v	EC		4.83	2.17					up to 100
7	insecticide	Permethrin	250	w/w	EC		4.98	1.02					67.69%
8	insecticide	Fenitrothion	500	w/w	EC		7	3		2			35.37%
9	Acaricide	Propargite	570	w/w	EC		6.16	0.84					۲۹,٦۷%
10	insecticide	Fenvalerate	200	w/w	EC		5.39	1.61					72.5%
11	Fungicide	propiconazole	250	w/w	EC	با مشاوره کارشناسان شرکت فرموله شود							
12	insecticide	Fenpropathrin	100	w/v	EC		7.1	2.9					up to 100
13	insecticide	Pyriproxyfen	100	w/v	EC		4.9	2.1	12%				up to 100
14	insecticide	Abamectin	18	w/v	EC		5.5	4.5	10%				up to 100
15	insecticide	Hexaflumuron	100	w/v	EC		6.3	3.7	5%		10%	7%	up to 100
16	insecticide	perofenofos	500	w/v	EC		5.36	2.64					Up to 100
17	Acaricide	Hexythiazox	100	w/v	EC		4.14	1.86					up to 100
18	Acaricide	Bromopropylate	250	w/v	EC		3.78	2.22	5%				up to 100
19	herbicide	Oxyfluorfen	200	w/w	EC		6.72	1.28				20%	48%
20	herbicide	Clodinafop-propargyl	80	w/v	EC		7	3		1.5%			up to 100
21	herbicide	Diclofop-methyl	360	w/w	EC		6.56	1.44					54.5%
22	herbicide	Haloxyfop-R-methyl	108	w/v	EC		5.84	2.16					up to 100

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

دانشگاه جیرفت

23	herbicide	Butachlor	600	w/v	EC		5.88	0.12					up to 100
24	herbicide	Pertilachlor	500	w/v	EC		6.16	0.84					up to 100
25	herbicide	Oxadiazon	120	w/v	EC		5.76	1.24					up to 100
26	herbicide	Acetochlor	500	w/v	EC		4.98	1.02		2%			up to 100
27	herbicide	Trifluralin	480	w/v	EC	8%							up to 100
28	insecticide	روغن امولسیون شونده	۸۰۰	V/Vی اW/W	۱,۵ درصد امولسیفایر ۹۸۹۸ بدون نیاز به تغلیظ کننده تیلوز								
29	insecticide	روغن ای سی EC	90-96	V/Vی اW/W	با مصرف ۴ تا ۱۰ درصد امولسیفایر ۹۸۹۹قابل تولید است.								

*رد صد مصفی امولسیفاری اراله شه پیشنهادی بوه و با تغییر ماه موثره ممکن است جزیی تغییر داشة باشد لذا شرکت ها براسا صلاحدید میتواند مقادیر را تغییر دهد بیآ
سخ ۳۴۲ ی ی م)

Acknowledgements

Appreciation is expressed to Godarz Sajjadi moghaddam, Tecnical manager of the company's Armaghan Sehat Alborz for their excellent help in the formulation of pesticides.

References

[1] Banduhn MC, Frazier HW (1978) G 3780A surfactant: biodegradation in nature waters. report no. MSL-0488. Monsanto Company, St. Louis.
[2] Coret J, Chamel A (1995) Effects and possible mode of action of some nonionic surfactants on the diffusion of glyphosate and chlorotoluron across isolated plant cuticles. Pestic Sci 43:163–166.
[3] Griffin, WC (1949) Classification of Surface-Active Agents by “HLB”. J. Soc. Cosmet. Chem.; 1; 311-326.
[4] Davies, JT; Rideal, EK (1963) "International phenomena"; 2nd Edition, Academic Press; London.
[5] Hochberg EG (1996) The market for agricultural pesticide inert ingredients and adjuvants. In: Foy CL, Pritchard DW (eds) Pesticide formulation and adjuvant technology. CRC Press, Boca Raton, pp 203–208.
[6] Knowles A (2008) Recent developments of safer formulations of agrochemicals. Environmentalist 28:35–44.
[7] Krogh KA, Halling-Sørensen B, Mogensen BB, Vejrup KV (2003) Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. Chemosphere 50:871–901.
[8] Lee GWJ, Tadros TF (1982) Formation and stability of emulsions produced by dilution of emulsifiable concentrates. Part I. An investigation of the dispersion on dilution of emulsifiable concentrates containing cationic and non-ionic surfactants. Colloids Surf 5:105–115.
[9] Lee JF, Liao PM, Kuo CC, Yang HT, Chiou CT (2000) Influence of a nonionic surfactant (Trion X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids. J Colloid Interface Sci 229:445–452.
[10] Zoller U (2009) Handbook of detergents. Part F: production, vol 142, Surfactant science series.Taylor and Francis Group, New York.
[11] Wang L, Li X, Zhang G, Dong J, Eastoe J (2007) Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. J Colloid Interface Sci 314:230–235.

به‌کارگیری مواد پرانرژی تاریخ‌مصرف گذشته در مواد منفجره تجاری برای مصارف عمرانی

امیررضا احدزاده[۱]، مرتضی غفوری*[۲]

۱- دانشجوی رشته شیمی پیشرانه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، ۲- دانشیار، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

*M.Ghafoori@gmail.com

چکیده

ژل-آب‌ها نوعی از مواد منفجره تجاری هستند که برای کاربردهای عمرانی مورداستفاده قرار می‌گیرند. قابلیت دیگر مواد منفجره تجاری ژل-آب، استفاده به‌عنوان حامل پیشرانه‌های تفنگی تاریخ‌مصرف گذشته برای تولید مواد منفجره جهت مصارف عمرانی است. فرآیند مورداستفاده برای این منظور، مشابه فرآیند مرسوم مورداستفاده در صنعت برای تولید ژل-آب‌ها است. این روش شامل تهیه محلول اکسیدکننده، اختلاط با عامل ژل‌کننده و سپس پر کردن فضای بین دانه‌های پیشرانه است که به‌تدریج به ژل تبدیل می‌شود. درصد وزنی قابل‌استفاده از پیشرانه‌های تفنگی تاریخ‌مصرف گذشته در فرمولاسیون ژل-آب در حدود ۱۰-۶۰ ٪ است که موجب افزایش چشمگیر سرعت انفجار ژل-آب می‌شود. درحالی‌که سالانه مقادیر بسیار زیادی از پیشرانه‌های تفنگی تاریخ‌مصرف گذشته با صرف هزینه، احتمال بروز حادثه و مشکلات محیط‌زیستی توسط سوزاندن، منفجر کردن یا مدفون کردن امحاء می‌شوند، به‌کارگیری این مواد پرانرژی در فرمولاسیون مواد منفجره ژل-آب، علاوه بر رفع مشکلات روش‌های غیر ایمن امحاء، استفاده مجدد از این منابع ارزشمند انرژی در کاربردهای عمرانی را نیز امکان‌پذیر کرده و ارزش‌افزوده بالایی تولید می‌کند.

واژگان کلیدی: پیشرانه تفنگی، بازیابی، منفجره واترژل، Blasting Agent، Water Gel

۱ مقدمه

مواد منفجره تجاری برای کاربردهای عمرانی همچون استخراج از معادن و ساخت‌وساز مورداستفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات منفجره معمولاً به شوک، اصطکاک یا ضربه نسبتاً غیرحساس بوده و توسط بوستر یا چاشنی منفجر می‌شوند. مواد منفجره تجاری معمولاً سرعت انفجار کمتری نسبت به انواع نظامی دارند تا دقت عمل بیشتری ازلحاظ نیروی موردنیاز برای حرکت دادن و خرد کردن سنگ‌ها یا سازه‌ها داشته باشند (Agrawal, 2010)، (Zapata, Garcia-Ruiz, 2020). آنفو[۱]، دوغاب[۲]، ژل-آب[۳] و امولسیون ازجمله مهم‌ترین مواد منفجره تجاری هستند که به‌طور گسترده تولید و استفاده می‌شوند. آنفو به دلیل قیمت کمتر، معمولاً برای کاربردهایی که نیاز به ماده منفجره مقاوم به آب نیست، استفاده می‌شود. دوغاب‌ها برای شرایطی که ماده منفجره مقاوم به آب و حساسیت بالا موردنیاز است مناسب هستند. امولسیون‌ها در شرایطی مناسب هستند که ماده منفجره مقاومت به آب داشته و قدرت باربرداری بالا موردنیاز نباشد و ژل-آب‌ها هنگامی‌که مقاومت به آب و قدرت باربرداری بالا موردنیاز است، کاربردی هستند (Houston, McGillis, 2006). امولسیون‌ها و ژل-آب‌ها به دلیل تأمین ملزومات میدانی ویژه همچون مقاومت به آب، قدرت باربرداری بالاتر، قابلیت بسته‌بندی/پمپاژ، حساسیت به چاشنی، ظرفیت کسب بالاترین سطح مجاز بودن، تنوع در ترکیب و فرآیندهای تولید و... تا حدود زیادی جایگزین آنفو شده‌اند (Mahadevan, 2013). مشخصات چند نوع ماده منفجره تجاری در جدول ۱، ارائه شده است.

---

[1] Ammonium nitrate/Fuel Oil
[2] Slurry
[3] Water-gel

جدول ۱- مشخصات مواد منفجره Gamsit A، Gotthartdit 100، Tovex S و Emulga (Ringgenberg, Mathieu, 2004).

نام	نوع (طریقه استفاده)	چگالی (g/cm³)	سرعت انفجار (m/s)	آزمون انبساط بلوک سربی (Cm³/10 g)	حجم گاز (l/kg)
Gamsit A	ژلاتینی (بسته‌بندی شده)	۱٫۴۰	۶۲۰۰	۴۲۰	۸۵۰
Gotthardit 100	دوغاب (بسته‌بندی شده)	۱٫۲۰	۴۷۰۰	–	۷۱۵
Tovex S	ژل-آب (بسته‌بندی شده)	۱٫۳۰	۴۰۰۰	۳۸۰	۶۵۰
Emulga	امولسیون (قابل پمپاژ)	۰٫۹۵–۱٫۱۵*	۳۹۰۰–۴۵۰۰	غیر قابل اندازه‌گیری: حساس به چاشنی نیست	بیشینه. ۹۶۰

* چگالی را می‌توان به‌صورت محلی، با توجه به ماهیت سنگ تنظیم کرد

یک کاربرد ویژه برای ژل-آب‌ها استفاده به‌عنوان حاملی برای مواد پرانرژی خارج از رده، به‌منظور بازیابی این مواد پرانرژی ارزشمند است. در حال حاضر باروت‌های تفنگی تاریخ‌مصرف گذشته در مقادیر زیاد وجود دارند که به‌وسیله منفجر کردن و مدفون کردن امحاء می‌شوند. این روش‌ها علاوه بر هزینه‌بر بودن، خطر بالا و آلوده کردن محیط‌زیست، موجب از دست رفتن انرژی ارزشمند این مواد می‌شوند. در مقایسه با روش‌های مرسوم، استفاده از مواد منفجره ژل-آب برای دفع مقادیر زیاد پیشرانه‌های تاریخ‌مصرف گذشته، ساده‌تر و مناسب‌تر است (Wang, et al., 2013)، (Wang, et al., 2013). در فرمولاسیون ژل-آب‌ها از صمغ‌ها، پلی آکریلامیدها و امثال آن‌ها، به‌عنوان ژل‌کننده، و از ترکیبات فلزی پلی والانت معدنی به‌ویژه کروم و آنتیموان، می‌توان به‌عنوان عامل اتصالات عرضی استفاده کرد. اکسیدکننده اصلی نیز آمونیوم نیترات است. استفاده از مواد حساس‌کننده همچون پودر آلومینیوم، مونومتیل آمونیوم نیترات، میکروبالون یا ادغام حباب‌های گازی، جهت دستیابی به حساسیت به آغازش مطلوب نیز ضروری است. همچنین، ترکیب باید دارای موازنه اکسیژن نزدیک به صفر باشد. (Forshey, Lisotto, 1973)، (Dubovik, et al., 2008)، (Cranney, et al., 1996)، (Mahadevan, 2013). گستره مناسب کسر جرمی اجزاء فرمولاسیون ژل-آب‌ها، در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- ترکیبات انواع مختلف مواد منفجره دوغابی و ژل-آب‌ها (Mahadevan, 2013).

اجزاء (%)	غیر آلومینیومی	آلومینیومی	حساس به چاشنی	فله‌ای
آمونیوم نیترات	۵۷٫۵	۶۲٫۵	۵۷٫۵	۶۷
سدیم نیترات	۱۰٫۰	۸٫۰	۱۰٫۰	۵٫۰
آب	۱۵–۱۸	۱۵	۱۲–۱۴	۱۶
صمغ‌ها	۱٫۵	۱٫۲	۱٫۲	۰٫۸
شکر	۱۳٫۰	۸٫۰	–	–
اتیلن گلیکول	–	–	۶٫۰	۲٫۰
اوره	–	۲٫۰	۴٫۰	۶٫۰
آلومینیوم	–	۶٫۰	۴٫۰	۱٫۰
گوگرد	–	–	۳٫۰	۲٫۰
موازنه اکسیژن	۰٫۰	۰٫۰	-۳٫۰	۰٫۰

۲ فرآیند ساخت

معمولاً پیشرانه‌های مورداستفاده تک‌پایه، حاوی تقریباً ۹۵ ٪ نیتروسلولز و پیشرانه‌های دوپایه، متشکل از ۵۶ ٪ نیتروسلولز، ۲۶٫۵ ٪ نیتروگلیسیرین، ۹ ٪ دی‌نیترو تولوئن، ۴٫۵ ٪ دی‌بوتیل فتالات و ۴ ٪ بهبوددهنده هستند (Wang, et al., 2013). تصاویر یک نمونه پیشرانه تک‌پایه پیش و پس از خرد کردن، در شکل ۱ نشان داده شده است.

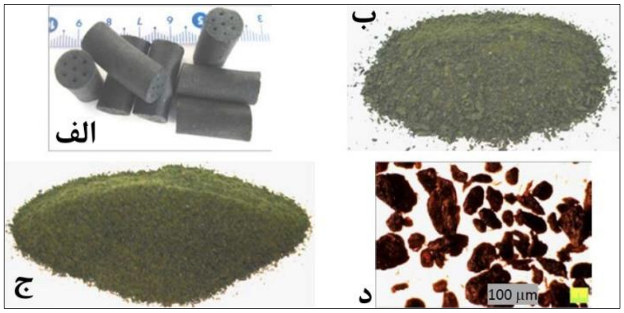
فرآیند ساخت یک نوع ژل-آب نوین حاوی پیشرانه‌های تفنگی شامل سه مرحله اصلی است:

۱) تهیه محلول اکسیدکننده حاوی آمونیوم نیترات، سدیم نیترات و اوره، با چگالی برابر با ۱٫۳۸ g/cm^3 در ۲۵٫۱۵ °C و موازنه اکسیژنی برابر با ۱۵٫۴ ٪.

۲) تهیه سیستم ژل‌کننده متشکل از یک آکریلامید منومری و عامل اتصالات عرضی 'N,N- متیلن دی‌آکریلامید و عامل آغازگر آمونیوم پرسولفات و انحلال در محلول اکسیدکننده.

۳) انتقال جرم موردنیاز از دانه‌های پیشرانه به یک محفظه‌ی پلاستیکی استوانه‌ای شکل، و نهایتاً ریختن محلول تهیه‌شده داخل محفظه پیشرانه‌ها به صورتی که فضای اطراف دانه‌های پیشرانه به‌طور کامل پر شود.

بعد از مدت‌زمانی معین، منومر و عامل اتصالات عرضی موجود در محلول شبکه‌ای شده و یک کوپلیمر را تشکیل می‌دهند که یک شبکه سه‌بعدی ژل-آب را از طریق واکنش با آغازگر به وجود می‌آورد. افزودن سدیم نیترات موجب کاهش بلورینش محلول می‌شود و اوره مقاومت انجماد در دماهای پایین را بهبود می‌دهد (Wang, et al., 2013)، (Wang, et al., 2014).



شکل ۱- پیشرانه تک‌پایه: الف) دست‌نخورده؛ ب) آسیاب شده؛ ج) غربال‌شده؛ د) تصویر ریزنگار نوری (Ribeiro, et al., 2014).

۳ مزایای به‌کارگیری پیشرانه‌های تفنگی در مواد منفجره ژل-آب

مواد منفجره ژل-آب برای استفاده به‌عنوان حامل مواد پرانرژی غیرنظامی شده ارجح‌تر هستند، زیرا با استفاده از مواد غیرنظامی شده به‌عنوان ماده حساس‌کننده، هزینه تولید به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد (Persson, 2008). افزون بر این، ازنقطه‌نظر عملکردی مواد منفجره ژل-آبی حاوی پیشرانه‌های تفنگی، مقاومت به آب و عملکرد انفجاری بهتری نسبت به مواد منفجره امولسیونی انفجار سنگ و ریخته‌گری روباز[1] دارند. همچنین در فرآیند تولید، ذرات پیشرانه با قطر کمتر از ۵ mm می‌توانند به‌صورت مستقیم و بدون فرآوری اضافی به ترکیب افزوده شوند. به‌منظور استفاده در انفجار سنگ، مقدار بهینه از پیشرانه تفنگی مورداستفاده در فرمولاسیون ۲۰-۱۰ ٪ وزنی است که برای کاربردهای انفجار به‌صورت ریخته‌گری روباز، می‌تواند تا ۴۰-۶۰ ٪ افزایش یابد. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن پیشرانه‌های تفنگی به ماده منفجره ژل-آبی، سرعت انفجار به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. روش مورداستفاده برای تولید بر اساس فرآیندهای تولید موجود برای مواد منفجره بوده و موجب کاهش هزینه تولید و افزایش عملکرد ماده منفجره می‌شود. افزون بر این‌ها، امحاء پیشرانه‌های تفنگی تاریخ‌مصرف گذشته توسط مواد منفجره ژل-آبی روشی کنترل‌شده، ایمن و دوستدار محیط‌زیست است (Wang, et al., 2013). خصوصیات مواد منفجره ژل-آبی حاوی پیشرانه‌های تفنگی در جدول ۳ نشان داده شده است.

نوعی ماده منفجره ژل-آب حاوی تقریباً ۶۰٪ پیشرانه‌های تک‌پایه یا سه‌پایه بدون نیاز به فرآیند خطرناک خرد کردن پیشرانه‌ها تولید شده است. روش یادشده برای دفع مقادیر زیاد پیشرانه‌های تاریخ‌مصرف گذشته ساده‌تر و مناسب‌تر است. ماده منفجره تهیه‌شده، عملکرد انفجاری عالی با سرعت انفجار بیش از ۶۰۰۰ m/s و چگالی ۱٫۴۰ g/cm^3 دارد. به دلیل داشتن موازنه اکسیژن منفی، این

[1] Open-Cast

ماده منفجره با موفقیت به‌عنوان عامل انفجاری برای کاربرد ریخته‌گری روباز مورداستفاده قرارگرفته است. همچنین یک خط تولید آزمایشی برای این منظور احداث شده که در حال حاضر در مقیاس کوچک است (Wang, et al., 2013)، (Wang, et al., 2014).

جدول ۳- عملکرد مواد منفجره ژل-آبی حاوی پیشرانه‌های تفنگی (Wang, et al., 2013)

نوع	کسر جرمی پیشرانه (٪)	چگالی (g/cm^3)	سرعت انفجار (km/s)
منفجره دوغابی HJZ	۳۴٫۵	۱٫۰۵-۱٫۱۵	۴٫۲
ژل-آب انفجار سنگ	۱۰-۲۰	۱٫۱۷	۴٫۶
ژل-آب ریخته‌گری روباز	۴۰-۶۰	۱٫۴۲	۶٫۸

نتیجه‌گیری

به‌منظور جلوگیری از خطرات و هزینه‌های اضافی نگهداری، سالانه مقادیر زیادی پیشرانه‌های تفنگی تاریخ‌مصرف گذشته امحاء می‌شود. خطر بروز حادثه در حین حمل‌ونقل و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از مدفون کردن یا منفجر کردن و هزینه‌بر بودن فرآیند امحاء، موجب شده است تا در کشورهای مختلف روش‌های نوینی برای امحاء این مهمات توسعه داده شود. باوجوداینکه پیشرانه‌های تفنگی تاریخ‌مصرف گذشته قابلیت عملیاتی شدن را ازدست‌داده‌اند، اما همچنان دارای انرژی بالا و انفجاری هستند. به‌کارگیری این مهمات در مواد منفجره ژل-آبی برای مصارف عمرانی همچون معادن و راه‌سازی، روشی کنترل‌شده، ایمن و اقتصادی است.

منابع

Agrawal, J.P. (2010). High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics. John Wiley & Sons.

Cranney, D.H., Lawrence, L.D. & Jackson, M.M., Dyno Nobel Inc. (1996). Low density watergel explosive composition. U.S. Patent 5,490,887.

Dubovik, A.V., Apolenis, A.V., Annikov, V.E. & Aleshkina, E.I. (2008). Sensitivity and detonability of water-containing explosive compositions. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 44(3), 360-364.

Forshey, D. & Lisotto, E., US Department of the Interior. (1973). Urea stabilized gelled slurry explosive. U.S. Patent 3,713,918.

Houston, D. & McGillis, W., Explosives Technologies International Canada Ltd. (2006). Explosive compositions. U.S. Patent 20,060,243,362.

Mahadevan, E.G. (2013). Ammonium nitrate explosives for civil applications: slurries, emulsions and ammonium nitrate fuel oils. John Wiley & Sons.

Persson, P.A. (1994). Can re-use of demil explosives and propellants in commercial blasting be made environmentally acceptable. New mexico inst of mining and technology Socorro energetic material research and test center.

Ribeiro, J.B., Mendes, R., Tavares, B. & Louro, C. (2014). Features of the incorporation of single and double based powders within emulsion explosives. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 500, No. 19, p. 192017). IOP Publishing.

Ringgenberg, O. & Mathieu, J. (2004). Commercial high explosives. CHIMIA International Journal for Chemistry, 58(6), 390-393.

Wang, P., Wei, X.A., He, W.D. & Shi, Y.L. (2013). Applications and Technologies of Reusing Waste Gun Propellants. In Advanced Materials Research (Vol. 781, pp. 1998-2002). Trans Tech Publications Ltd.

Wang, P., Xei, X. & He, W. (2013). Preparation and performance of a novel water gel explosive containing expired propellant grains. Central european journal of energetic materials, 10(4), 495-507.

Wang, P., Wei, X.A. & He, W. (2014). Thermal stability and underwater energy of water gel explosive using expired single-base propellants as ingredients. Journal of energetic materials, 32(1), 51-59.

Zapata, F., & García-Ruiz, C. (2020). Chemical Classification of Explosives. Critical reviews in analytical chemistry, 1-18.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Lead oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solutions under solar irradiation

Moones Honarmand*[1], Atena Naeimi[2], Mohammad Ali Chaji[2]
Corresponding Author's honarmand@birjandut.ac.ir

Abstract

Herein, lead oxide (PbO) nanoparticles were successfully fabricated using *Rosmarinus officinalis*. The photocatalytic activity of PbO nanoparticles was evaluated for the degradation of methylene blue as an organic dye. About 91% of photo-degradation of methylene blue dye was achieved in 60 minutes under solar irradiation. The obtained results revealed that the PbO nanoparticles could be used as a low-cost green photocatalyst for the efficient degradation of methylene blue from aqueous media in environmental pollution clean-up.

Keywords*:* Lead oxide, Nanoparticles, *Rosmarinus officinalis,* Methylene blue, Degradation

1- Introduction

Effluents from various industries are contaminated with chemicals including dyes, phenols, and pesticides[1]. These pollutants are toxic and carcinogenic[2-4]. They not only pose serious risks to human health but also have a negative impact on the ecosystem. Given that these chemicals are resistant to natural degradation, their presence in the environment, especially in water, has caused great concern to communities around the world. In this study, methylene blue dye are selected. Methylene blue is a water soluble dye that used as a colorant in textile industries[5]. It is a toxic organic dye and causes anemia, bladder irritation and gastrointestinal problems[6]. So, the removal of such dye effluents from water is very necessary for avoiding adverse health hazards and also to prevent our ecosystem. Many traditional water treatment methods such as membrane filtration, adsorption and chemical treatment are ineffective for complete removal of methylene blue. In contrast, these methods also produce secondary pollutants such as toxic gases and sludge as solid waste that require further treatment.

Photocatalysis, using nanoscale semiconductor photocatalysts, is a new green and cost-effective alternative to large-scale treatment of water contaminated with organic dyes and other toxic pollutions. The advantages of metal oxide semiconductors, such as lead oxide (PbO) nanopartciels are not only their high photocatalytic efficiency, but also their high light sensitivity, non-hazardous nature, low cost and environmental friendliness[7,8]. Recently, PbO nanoparticles are synthesized *via* several methods such as thermal and chemical decomposition, electro-chemical, spray pyrolysis, sol–gel, microwave radiation, and solvothermal[9-11]. Since the mentioned procedures are often expensive, complex, time-consuming, and toxic, it is crucial to discover simple, fast, cost-effective, and environmental- friendly methods. For this purpose, the biological protocols were introduced which involves the use of biological components such as plants for the green synthesis of metal oxide nanoparticles. This combination leads to multipurpose applications.

Herein, the synthesis of PbO nanoparticles by the reduction of aqueous Pb^{2+} ions using *Rosmarinus* officinalis extract was studied. Then, the degradation of methylene blue in presence

[1]- Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran
[2]- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, 7867161167 Iran

of biosynthesized PbO nanoparticles was investigated. This method does not cause secondary pollution and is an effective route to remove toxic methylene blue from the effluent.

2- Experimental

2.1- Preparation of *Rosmarinus* officinalis extract

The *Rosmarinus officinalis* was collected from the Gardens located in Birjand university of Technology. They washed with water to clean the surface pollutants and dried in the shade. The dried leaves were powdered by the mortar. 10 g of powders were added to 200 ml of distilled water and refluxed for 20 minutes. After they were filtered with filter paper. This solution as a reducing and capping agent was maintained in the refrigerator for the biosynthesis of nanoparticles.

2.2- The biosynthesis of PbO nanoparticles

The biosynthesis of PbO nanoparticles was clearly illustrated in (Figure 1).

Figure 1. The biosynthesis of PbO nanoparticles

2.3- Photocatalytic activity of biosynthesized PbO nanoparticles

The biosynthesized PbO nanoparticles were tested against methylene blue under sunlight. About 50 mL of methylene blue (50 ppm) was mixed with 50 mg of PbO nanopaticles. Every 10 minutes interval, about of 3 mL sample was collected and analyzed by UV–visible spectroscopy.

The degradation efficiency of PbO nanoparticles was calculated based on follow Eq:

$$Degradation\ efficiency\ (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

C and C_o (mg/L) are initial and final concentrations of methylene blue, respectively.

3-Results and Discussion

The phenolic compounds in the extract of *Rosmarinus* officinalis are responsible for the bioreduction of Pb^{2+} and turning them into Pb nanoparticle. PbO nanoparticles were obtained by calcination in a furnace at 450 ˙C.

The morphology of biosynthesized PbO nanoparticles was specified by FESEM image. FESEM image of PbO nanoparticles was depicted in Figure 2. The biosynthesized PbO nanoparticles were quite spherical and uniform in shape.

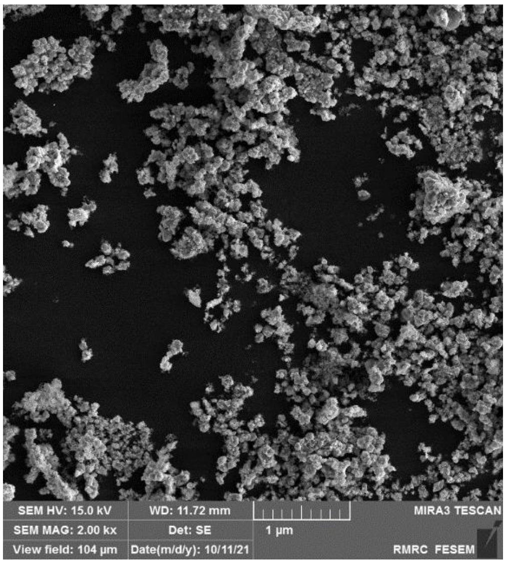


Figure 2. SEM image of PbO nanoparticles

The photocatalytic activity of PbO nanoparticles was studied for the degradation of methylene blue under sunlight. As shown Figure 3, the degradation efficiency increased over time and reached to value up to 86% after 60 min.

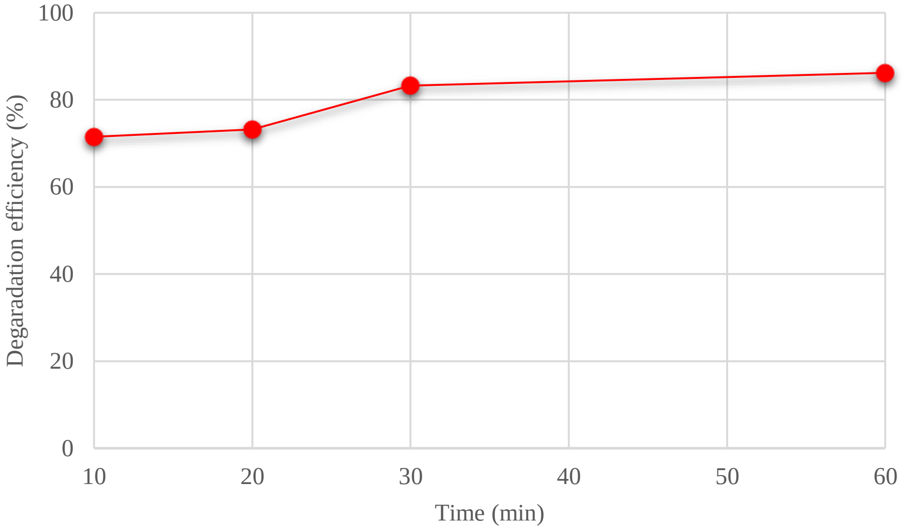


Figure 3. The degradation efficiency of methylene blue using PbO nanoparticles

4-Conclusions

The lead oxide (PbO) nanoparticles was synthesized by an environmentally friendly method. The PbO nanoparticles were used an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue from aqueous solutions under sunlight. The obtained results revealed that the degradation process using biosynthesized PbO nanoparticles could be applied as an effective method for the removal of organic dyes.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Birjand University of Technology for the support of this study.

References

[1] A.R. Khataee, M.B. Kasiri, Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, J. Mol. Catal. A Chem. 328 (2010) 8–26. doi:10.1016/j.molcata.2010.05.023.

[2] M. Abdel Salam, M.R. Abukhadra, A. Adlii, Insight into the Adsorption and Photocatalytic Behaviors of an Organo-bentonite/Co3O4 Green Nanocomposite for Malachite Green Synthetic Dye and Cr(VI) Metal Ions: Application and Mechanisms, ACS Omega. (2020). doi:10.1021/acsomega.9b03411.

[3] M. Golmohammadi, M. Honarmand, S. Ghanbari, A green approach to synthesis of ZnO nanoparticles using jujube fruit extract and their application in photocatalytic degradation of organic dyes, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 229 (2020) 117961–117969. doi:10.1016/j.jvb.2019.103347.

[4] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, H. Ali Khonakdar, U. Wagenknecht, Synthesis, characterization and catalytic activity of Fe3O4@SiO2 nanoparticles supported copper(II) complex as a magnetically recoverable catalyst for the reduction of nitro compounds, Nigrosin and Methylene blue, Sep. Purif. Technol. 203 (2018) 185–192. doi:10.1016/j.seppur.2018.04.029.

[5] M. Honarmand, M. Golmohammadi, A. Naeimi, Biosynthesis of tin oxide (SnO2) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes, Adv. Powder Technol. 30 (2019) 1551–1557. doi:10.1016/j.apt.2019.04.033.

[6] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, A green and novel approach for the synthesis of SnO2 nanoparticles and its exploitation as a catalyst in the degradation of methylene blue under solar radiation, Mater. Lett. 145 (2015) 74–78. doi:10.1016/j.matlet.2015.01.029.

[7] E. Nazaripour, F. Mousazadeh, M. Doosti Moghadam, K. Najafi, F. Borhani, M. Sarani, M. Ghasemi, A. Rahdar, S. Iravani, M. Khatami, Biosynthesis of lead oxide and cerium oxide nanoparticles and their cytotoxic activities against colon cancer cell line, Inorg. Chem. Commun. 131 (2021) 108800–108808. doi:10.1016/j.inoche.2021.108800.

[8] M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, F. Davar, Preparation of PbO nanocrystals via decomposition of lead oxalate, Polyhedron. 28 (2009) 2263–2267. doi:10.1016/j.poly.2009.04.009.

[9] K. Gavrichev, A. Bolshakov, D. Kondakov, A. Khoroshilov, S. Denisov, Thermal transformations of lead oxides, J. Therm. Anal. Calorim. 92 (2008) 857–863. doi:10.1007/s10973-007-8590-x.

[10] G. Murugadoss, R. Jayavel, R. Thangamuthu, M.R. Kumar, PbO/CdO/ZnO and PbS/CdS/ZnS nanocomposites: Studies on optical, electrochemical and thermal properties, J. Lumin. 170 (2016) 78–89. doi:10.1016/j.jlumin.2015.10.034.

[11] R. Tayebee, B. Maleki, M. sabeti, A new simple method for the preparation of PbO nanoparticles and implementation of an efficient and reusable catalytic system for the synthesis of 1H-pyrazolo[1,2-b]phthalazine-5,10-diones, J. Iran. Chem. Soc. 14 (2017) 1179–1188. doi:10.1007/s13738-017-1068-2.

Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using biosynthesized CuO nanoparticles

Majid Mahjoore[1], Ahmad Aryafar[2], Moones Honarmand[2]*
Corresponding Author's honarmand@birjandut.ac.ir

Abstract

The aim of the present study was to investigate the catalytic activity of copper oxide (CuO) nanoparticles in the photodegradation of ciprofloxacin as a model pharmaceutical pollutant. The CuO nanoparticles were synthesized using *Ferula*. The biosynthesized CuO nanoparticles showed high photocatalytic performance and 92.93% of ciprofloxacin was degraded in the presence of this efficient photocatalyst.

Keywords*:* CuO nanoparticles, *Ferula*, Ciprofloxacin, Photocatalyst

1- Introduction

Todays, antibiotics have been attracted increasing public attention and scientific interest for the treatment of various infections. Ciprofloxacin (CIP) as a broad-spectrum antibiotic has been extensively utilized in the control of diseases and often detected in wastewater[1]. The antibiotic contamination increases the abundance of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic-resistant genes in water[2,3]. Therefore, finding one or more efficient and economical technologies to eliminate CIP in water is essential.

Photocatalytic technology has a clear application perspective due to its environmental friendliness and higher sustainable stability[4]. The semi-conductive materials have been used as photocatalyst in the degradation of pollutants[5]. Among these semiconductors, copper oxide (CuO) nanoparticles has been applied as an efficient photocatalyst due to its unique properties such as their physical and chemical stability, and cost-effective[6-8]. The different methods have been used for the synthesis of CuO nanoparticles. Some of these procedures have harsh conditions and produce harmful waste. In recent years, to overcome these shortcomings, eco-friendly and green synthesis of nanoparticles using plant extract has become popular.

Ferula is a flowering plant of the Apiaceae family that is native to the Mediterranean region from East to Central Asia and grows mostly in arid climates. Ferula contains a large amount of phenolic compounds[9]. These compounds are reducing agents of metal ions[10]. Therefore, green synthesis of nanoparticles is expected to be done well using *Ferula*[11,12].

In most photocatalytic process, serious energy consumption, including power losses and loss of light energy, is still ignored. Sunlight is an abundant and free source. So, the sunlight was selected as the light source in this study. For this purpose, CuO nanoparticles were fabricated using *Ferula* and applied an environmental friendly nanocatalyst for photodegradation of ciprofloxacin under sunlight.

2- Experimental

2.1- The biosynthesis of CuO nanoparticles

[1]- Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran
[2]- Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

At first, *Ferula* was collected from plains of South Khorasan province in Iran. *Ferula* immersed into water to remove impurities. After that, it was collected and dried, which was powdered by the mortar. The dried Ferula (10 g) was further dispersed into water (100 mL) and refluxed for 20 minutes. Then, the Ferula extract was obtained through filtration using filter paper and maintained in refrigerator for the biosynthesis of CuO nanoparticles. The biosynthesis of CuO nanoparticles was clearly exhibited in (Figure 1).

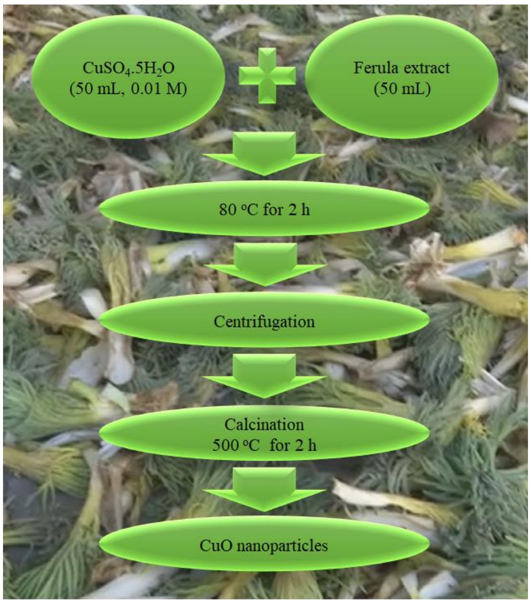


Figure 1. The biosynthesis of CuO nanoparticles

2.2- Degradation experiments of ciprofloxacin

The photodegradation batch experiments of ciprofloxacin from aqueous solution using CuO nanoparticles were carried out in the shaker at 180 rpm under direct sunlight. In this test, ciprofloxacin solutions were prepared at concentration of 10 ppm, then 0.05 g of CuO nanoparticles were added into the 50 mL above solution. At given time intervals, the working solutions were filtered and checked on a UV–vis spectrophotometer at λ_{max} =275 nm. The degradation performance of CuO nanoparticles was calculated based on follow Eq:

$$Degradation\ performance\ (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

C_i and C_f (mg/L) are initial and final concentrations of ciprofloxacin, respectively.

3-Results and Discussion

The biosynthesized CuO nanoparticles using *Ferula* extract were confirmed by the characteristic peaks in the XRD patterns. As exhibited in Figure 2, the observed peaks at 2θ= 32.51°, 35.61°, 38.78°, 48.84°, 54.02°, 58.46°, 61.68°, 66.42°, 68.24° and 72.45° corresponding to (110), (002), (111), (202), (020), (202), (113), (311), (113) and (311) respectively. The crystallite size of CuO nanoparticles was calculated using the Debye-Scherrer equation and found to be 30 nm.

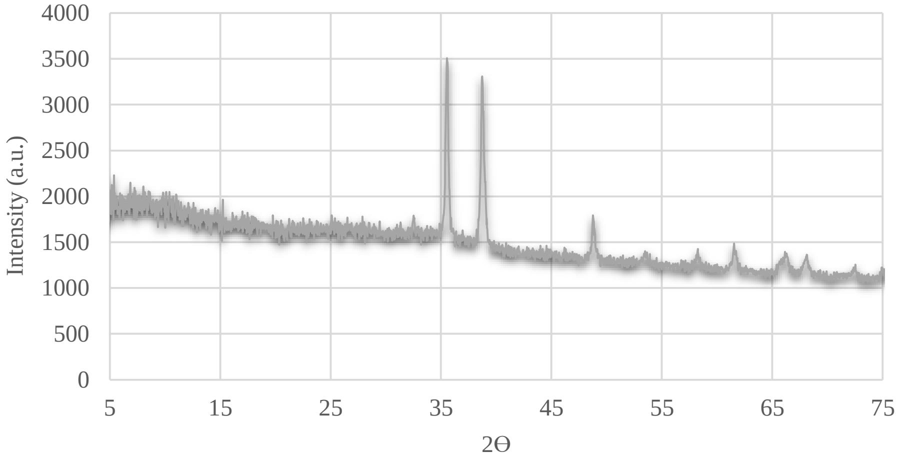


Figure 2. XRD pattern of CuO nanoparticles

The photocatalytic performance of CuO nanoparticles was examined for the degradation of ciprofloxacin from aqueous solutions under direct sunlight. As exhibited Figure 3a, the changes in UV absorption from 200 to 600 nm were showed at different reaction times. No other peak is seen during the degradation process. This result indicated that ciprofloxacin in the presence of CuO nanophotocatalyst is directly mineralized into safe small products. The degradation efficiency increased over time and reached to 92.93% after 30 minutes (Figure 3b).

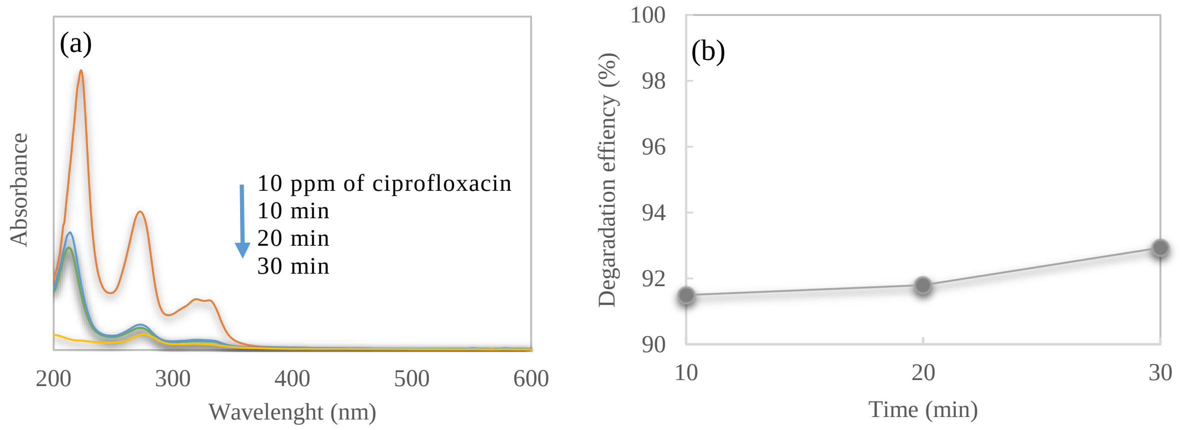


Figure 3. (a) The changes in UV absorption and (b) Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using CuO nanoparticles

4-Conclusions

In this study, an environmentally-friendly, inexpensive, simple and green approach for the synthesis of CuO nanoparticles was introduced. *Ferula* extract act as an efficient reducing and capping agent for the synthesis of CuO nanoparticles. CuO nanoparticles served as an effective photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin under sunlight. It is expected that this study could stimulate a novel perspective for the biosynthesis of nanocatalyst towards wastewater treatment.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the University of Birjand and Birjand University of Technology for the support of this study.

References

[1] O. Nemati, A. Asghar, M. Yazdani, M. Taghavi, Catalytic ozonation of cipro fl oxacin using γ -Al_2O_3 nanoparticles in synthetic and real wastewaters, J. Water Process Eng. 32 (2019) 100894–100900.

[2] M. fang Li, Y. guo Liu, G. ming Zeng, N. Liu, S. bo Liu, Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review, Chemosphere. 226 (2019) 360–380. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.03.117.

[3] H. Chen, J. Wang, Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe_3O_4 /Co_3O_4 composites, Chemosphere. 234 (2019) 14–24.

[4] B. Shao, X. Liu, Z. Liu, G. Zeng, W. Zhang, Q. Liang, Y. Liu, Q. He, X. Yuan, D. Wang, S. Luo, S. Gong, Synthesis and characterization of 2D/0D g-C_3N_4/CdS-nitrogen doped hollow carbon spheres (NHCs)composites with enhanced visible light photodegradation activity for antibiotic, Chem. Eng. J. 374 (2019) 479–493. doi:10.1016/j.cej.2019.05.202.

[5] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca, P. Gholami, Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO_2 nanoparticles on montmorillonite, Ultrason. Sonochem. 35 (2017) 251–262. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.09.027.

[6] I. Khan, I. Khan, M. Usman, M. Imran, K. Saeed, Nanoclay-mediated photocatalytic activity enhancement of copper oxide nanoparticles for enhanced methyl orange photodegradation, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (2020) 8971–8985. doi:10.1007/s10854-020-03431-6.

[7] S. Prakash, N. Elavarasan, A. Venkatesan, K. Subashini, M. Sowndharya, V. Sujatha, Green synthesis of copper oxide nanoparticles and its effective applications in Biginelli reaction, BTB photodegradation and antibacterial activity, Adv. Powder Technol. 29 (2018) 3315–3326. doi:10.1016/j.apt.2018.09.009.

[8] J.W. Kim, C.S. Ki, I.C. Um, Y.H. Park, A facile fabrication method and the boosted adsorption and photodegradation activity of CuO nanoparticles synthesized using a silk fibroin template, J. Ind. Eng. Chem. 56 (2017) 335–341. doi:10.1016/j.jiec.2017.07.029.

[9] E. Majidaee, S.R.H. Talei, S. Gholamnezhad, M.A. Ebrahimzadeh, Comparing the effect of different extraction methods and the role of solvent polarity on total phenolic and flavonoid contents and antioxidant activities of ferula Persica, J. Maz. Univ. Med. Sci. 30 (2020) 26–39.

[10] M. Honarmand, M. Mirzadeh, M. Honarmand, Green synthesis of SnO_2-ZnO-eggshell nanocomposites and study of their application in removal of mercury (II) ions from aqueous solution, J. Environ. Heal. Sci. Eng. 18 (2020) 1581–1593. doi:10.1007/s40201-020-00576-8.

[11] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, C. Silva, Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 10715–10722. doi:10.1039/b000000x.

[12] N. Hosseinzadeh, T. Shomali, S. Hosseinzadeh, F. Raouf Fard, M. Pourmontaseri, M. Fazeli, Green synthesis of gold nanoparticles by using Ferula persica Willd. gum essential oil: production, characterization and in vitro anti-cancer effects, J. Pharm. Pharmacol. 72 (2020) 1013–1025. doi:10.1111/jphp.13274.

تهیه و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پلیمرهای طبیعی: رویکرد توسعه صنایع سبز

ناهید رضازاده[۱]، ندا اسفندیاری[۱] *، سودابه داوران[۲]، عفت علیزاده[۳]
۱- دانشکده علوم و فناوری زیستی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، ۲-گروه شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران، ۳-گروه بیوتکنولوژی پزشکی، دانشکده علوم نوین پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران
*** ne_esfandiari@sbu.ac.ir**

چکیده

امروزه دغدغه محققین، صرفه‌جویی در انرژی و هزینه و کاهش آلودگی محیط زیست است. یکی از رویکردهای مهم در کاهش آلودگی‌های محیطی جایگزین کردن پلیمرهای حاصل از نفت با پلیمرهای طبیعی است. سلولز باکتریایی پلیمری طبیعی، دارای ویژگی‌هایی از جمله زیست سازگاری، تجزیه‌پذیری زیستی، استحکام کششی، تخلخل و خلوص بالا است. یکی دیگر از پلیمرهای طبیعی و دوستدار طبیعت کیتوزان است که خواصی از قبیل زیست‌سازگاری، تجزیه‌پذیری زیستی، ضد باکتری و خود ترمیمی دارد. برای تهیه این نانوکامپوزیت، ابتدا کیتوزان را در اسید استیک حل کرده سپس پلیکل سلولز باکتریایی را به این محلول اضافه و این مخلوط یک شبانه روز بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان دهنده الیاف سلولزی و تخلخل و پوشش موفقیت‌آمیز کیتوزان است. تشکیل پیوندهای موجود در نانوکامپوزیت، توسط طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مشخص شد. میزان جذب آب فیلم نانوکامپوزیت از فیلم سلولز باکتریایی بیشتر گزارش شد و فیلم مرطوب نانوکامپوزیت نسبت به فیلم خشک دارای استحکام بیشتری است. با توجه به خواص ذاتی و نتایج حاصله، پیشنهاد شد که از این نانوکامپوزیت در تهیه داربست‌های ترمیمی، دارورسانی، ترمیم زخم، بسته‌بندی مواد غذایی، بهداشت محیط زیست، پوشش‌های سبز زیستی، تصفیه پساب و صنعت نساجی استفاده شود.

واژگان کلیدی : سلولز باکتریایی، کیتوزان، نانوکامپوزیت.

مقدمه

در حال حاضر افزایش مصرف پلیمرهای نفتی باعث تجمع ضایعات پلاستیکی تجزیه ناپذیر شده و خطر بزرگی برای محیط زیست و زندگی بشر به شمار می‌آیند. محققین مواد طبیعی و زیست تخریب‌پذیر را راه حلی برای رفع این مشکل می‌دانند (Siracusa, Rocculi et al. 2008). پلیمرهای طبیعی به دلیل خواص منحصر به فرد مانند: سازگاری زیستی، عدم سمیت، خود ترمیمی و تجزیه پذیری زیستی به عنوان موادی پرکاربرد در پزشکی و صنعت به‌شمار می‌روند. یکی از این پلیمرها سلولز است. سلولز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است که توسط گیاهان به میزان بالایی تولید می‌شود. استخراج سلولز از گیاهان علاوه‌بر پرهزینه بودن، انرژی و زمان زیادی احتیاج دارد، از معایب استخراج سلولز از گیاهان، ناخالص بودن سلولز به‌دست آمده است چرا که همراه سلولز مواد دیگری هم‌چون همی سلولز، سولفوکسید سمی و لیگنین استخراج می‌شود، همچنین اندازه کوچک فیلم‌های سلولزی سبب کاهش استحکام فیلم‌ها می‌شود. (Mangayil, Rajala et al. 2017). باکتری‌های مختلفی از جمله گلوکونواستوباکتر، سارسینا و آگروباکتریوم توانایی تولید سلولز باکتریایی را دارند. سلولز باکتریایی دارای خواصی از جمله پلیمریزاسیون، تبلور، استحکام کششی، میزان جذب آب بالا، سازگاری زیستی، زیست تخریب پذیری، تخلخل زیاد است (Morales-Narváez, Golmohammadi et al. 2015). کیتوزان دومین پلیمر فراوان موجود در طبیعت و آمینو پلی‌ساکاریدی طبیعی است که از استیل‌زدایی کیتین تهیه می‌شود، دارای خواصی از جمله: زیست سازگاری، ضد میکروبی، آبدوستی، ضد آلرژی و تجزیه‌پذیری زیستی است (Díez-Pascual and Díez-Vicente 2015). این

دو پلیمر طبیعی در حوزه پزشکی به طور گسترده در دارورسانی، ترمیم زخم و مهندسی بافت به کار می‌روند (Wichai, Chuysinuan et al. 2019)، سلولز باکتریایی در صنعت رنگ و پوشش به دلیل تخلخل و جذب بالا به عنوان پوشش رنگی زیستی (Song, Su et al. 2018)، کیتوزان در تهیه پارچه‌های ضد باکتری (Gulati, Sharma et al. 2021) و به دلیل ویژگی خودترمیمی، از آن به عنوان پوششی سبز در صنایع پتروشیمی برای جلوگیری از خوردگی لوله‌های انتقال نفت استفاده می‌شود (Mittal 2014). از این دو پلیمر برای تصفیه پساب در صنعت آب و فاضلاب (Jaafari, Barzanouni et al. 2020) و همچنین در بسته بندی مواد غذایی به عنوان پوششی ضد آب و ضد باکتری مورد استفاده قرار می‌گیرند (Deng, Jung et al. 2017). در این مطالعه فیلم نانو کامپوزیت سلولز باکتریایی کیتوزان تهیه شد و توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مشخصه‌یابی و استحکام کششی و میزان تورم و جذب آب این فیلم بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد

کیتوزان با وزن مولکولی متوسط و با ویسکوزیته 200-800 cp از شرکت سیگما آلدریچ (Sigma Aldrich) آلمان خریداری شد و اسید استیک از شرکت مرک (Merck) آلمان تهیه گردید. فیلم‌های سلولز باکتریایی نیز در آزمایشگاه تهیه شد.

روش ها

تهیه سلولز باکتریایی

برای تهیه سلولز باکتریایی از باکتری گلوکونواستوباکتر زایلینوس در محیط کشت HS با Ph 5 استفاده شد. چند کلنی در محیط کشت، تلقیح و به مدت چند روز انکوبه شدند. ورقه‌های سلولز در محلول NaOH اتوکلاو شدند، نهایتا این ورقه‌های شسته و استریل شده در آب مقطر نگه‌داری شدند.

تهیه و مشخصه یابی سلولز باکتریایی_کیتوزان

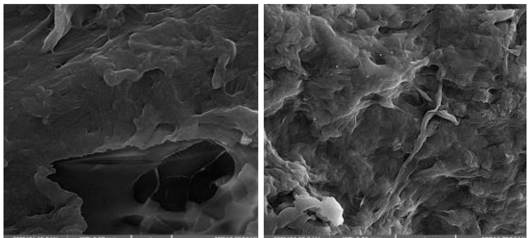
محلول ۰/۵ گرم کیتوزان در ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۵٪ اسید استیک تهیه شد. پلیکل‌های سلولز باکتریایی (۰/۵ گرم) داخل این محلول شناور شد. مخلوط به مدت یک شبانه روز بر روی هم زن مغناطیسی قرار داده شد و نهایتا فیلم نانوکامپوزیت در پتری دیش خشک گردید (شکل ۱). مورفولوژی فیلم حاصل به روش میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه گردید. میزان جذب آب و استحکام کششی فیلم تعیین گردید. ساختمان شیمیایی فیلم نانوکامپوزیتی به روش اسپکتروسکوپی FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم نانوکامپوزیتی سلولز باکتریایی-کیتوزان

مورفولوژی ساختاری فیلم نانوکامپوزیت سلولزباکتریایی-کیتوزان توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان دهنده پوشش موفقیت آمیز کیتوزان در ماتریکس سلولز باکتریایی است (شکل۲).

شکل ۱ـ فیلم سلولز باکتریایی-کیتوزان



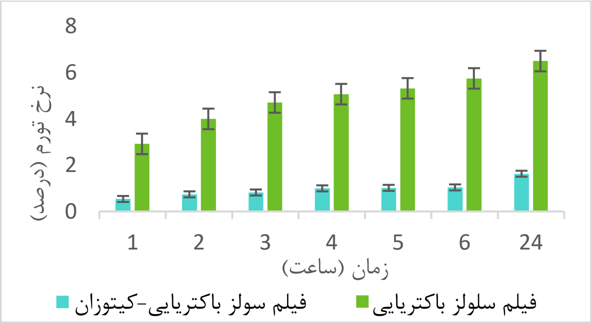
شکل ۲ -تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم سلولزباکتریایی-کیتوزان

میزان جذب آب فیلم نانوکامپوزیتی سلولز باکتریایی-کیتوزان

جهت سنجش میزان جذب آب، ابتدا از فیلم خشک نانوکامپوزیت به مقدار ۱۱میلی گرم بریده شد که این مقدار توسط ترازوی آنالیتیک اندازه گیری شد. سپس نمونه فیلم در ۱۰ سی سی آب مقطر غوطه‌ور گردید و در فواصل زمانی معین از آب خارج و آب اضافی فیلم را با کاغذ صافی گرفته و وزن آن هر بار با ترازوی آنالیتیک اندازه‌گیری شد و در نهایت میزان جذب آب توسط فرمول ۱. مشخص گردید (شکل۳).

$$swelling\ ratio = \frac{(Ww)-(Wd)}{(Wd)}$$

فرمول ۱- جهت سنجش میزان جذب آب. Ww وزن نمونه پس از جذب رطوبت و Wd وزن نمونه خشک اولیه است.



شکل ۳- سنجش میزان جذب آب فیلم سلولز باکتریایی و فیلم سلولز باکتریایی-کیتوزان

استحکام کششی فیلم نانوکامپوزیتی سلولز باکتریایی-کیتوزان

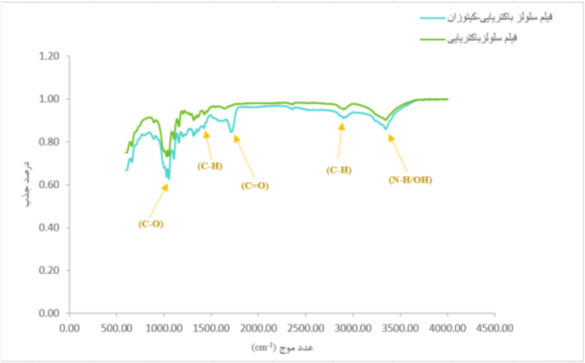
جهت تعیین مشخصات مکانیکی مقایسه‌ایی بین دوحالت فیلم مرطوب و خشک این نانوکامپوزیت انجام شد که نتایج مربوط به استحکام کششی و مدول یانگ این دو فیلم در جدول ۱ مشخص گردید.

جدول ۱ـ مشخصات مکانیکی فیلم مرطوب و خشک سلولز باکتریایی-کیتوزان

نمونه	استحکام کششی (مگاپاسکال)	مدول یانگ (مگاپاسکال)
سلولز باکتریایی-کیتوزان، (خشک)	۰/۲۳	۲/۸۰
سلولز باکتریایی-کیتوزان، (مرطوب)	۳/۶۸	۱۰۷/۹

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز فیلم نانوکامپوزیتی سلولز باکتریایی-کیتوزان

جهت بررسی تشکیل پیوندهای موجود در فیلم سلولز باکتریایی و فیلم سلولز باکتریایی-کیتوزان از آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد، که نتایج مربوط به این آزمون در شکل ۴ مشخص شده است.



شکل ۴- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

بحث

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، تخلخل ساختار و الیاف سلولزی و پوشش موفقیت‌آمیز کیتوزان در ماتریکس سلولز باکتریایی را نشان می‌دهد (شکل۲). سلولز باکتریایی به دلیل حضور فراوان گروه‌های (OH) در ساختار خود و تمایل به برقراری پیوند با مولکول‌های آب، جذب آب بیشتری نسبت به فیلم سلولز باکتریایی-کیتوزان دارد. زیرا گروه‌های هیدروکسیلی سلولز با گروه‌های آمینه کیتوزان برهمکنش‌های الکتروستاتیکی برقرار می‌کنند، در نتیجه تعداد گروه‌های هیدروکسیل موجود در سلولز نانوکامپوزیت، کمتر و پیوند کمتری با مولکول‌های آب برقرار می‌کنند شکل۳. فیلم مرطوب سلولز باکتریایی-کیتوزان دارای استحکام کششی ۳/۶۸ مگاپاسکال و مدول یانگ ۱۰۷/۹ مگاپاسکال است که نسبت به حالت فیلم خشک خواص مکانیکی بهتری دارد جدول۱. بدلیل تعداد فراوان گروه عاملی (OH) در هر دو پلیمر و ایجاد پیوند میان گروه (OH) سلولز و گروه آمینه کیتوزان، جذب نسبتا قوی درcm^{-1} ۳۳۴۳ایجاد شده‌است. فراوانی زیاد پیوند (CO) در هردو پلیمر، باعث جذب فوق العاده قوی در محدودهcm^{-1} ۱۰۳۰-۱۰۵۴ شده است، جذب درcm^{-1} ۲۸۹۶ وcm^{-1} ۱۴۲۷ به ترتیب مشخصه ارتعاش کششی و خمشی پیوند (CH) است. پیوند (CO) در محدودهcm^{-1} ۱۷۰۰-۱۶۰۰ مشخص شده است شکل۴.

نتیجه گیری

با توجه به خواص ذکر شده برای این دو پلیمر زیستی و طبیعی، این نانوکامپوزیت سازگار با بدن انسان و محیط زیست می‌باشد و انتخابی مناسب برای تهیه داربست‌های سلولی، زخم پوش‌ها و دارورسانی می‌باشد. با توجه به خواص مکانیکی و میزان جذب آب و همچنین دارا بودن خواص ذاتی این دو پلیمر طبیعی، این نانوکامپوزیت می‌تواند کاندیدی مناسب جهت استفاده در صنایع بسته بندی مواد غذایی و صنعت نساجی و به عنوان ماده‌ایی پرکاربرد در پوشش‌های سبز سازگار با محیط زیست باشد.

منابع

Deng, Z., J. Jung and Y. Zhao (2017). "Development, characterization, and validation of chitosan adsorbed cellulose nanofiber (CNF) films as water resistant and antibacterial food contact packaging." LWT-Food Science and Technology **83**: 132-140.

Díez-Pascual, A. M. and A. L. Díez-Vicente (2015). "Wound healing bionanocomposites based on castor oil polymeric films reinforced with chitosan-modified ZnO nanoparticles." Biomacromolecules **16**(9): 2631-2644.

Gulati, R., S. Sharma and R. K. Sharma (2021). "Antimicrobial textile: recent developments and functional perspective." Polymer Bulletin: 1-25.

Jaafari, J., H. Barzanouni, S. Mazloomi, N. A. A. Farahani, K. Sharafi, P. Soleimani and G. A. Haghighat (2020). "Effective adsorptive removal of reactive dyes by magnetic chitosan nanoparticles: Kinetic, isothermal studies and response surface methodology." International journal of biological macromolecules **164**: 344-355.

Mangayil, R., S. Rajala, A. Pammo, E. Sarlin, J. Luo, V. Santala, M. Karp and S. Tuukkanen (2017). "Engineering and characterization of bacterial nanocellulose films as low cost and flexible sensor material." ACS applied materials & interfaces **9**(22): 19048-190.

Mittal, V. (2014). Self-healing anti-corrosion coatings for applications in structural and petrochemical engineering. Handbook of smart coatings for materials protection, Elsevier**:** 183-197.

Morales-Narváez, E., H. Golmohammadi, T. Naghdi, H. Yousefi ,U. Kostiv, D. Horák, N. Pourreza and A. Merkoçi (2015). "Nanopaper as an optical sensing platform." ACS nano **9**(7): 7296-7305.

Siracusa, V., P. Rocculi, S. Romani and M. Dalla Rosa (2008). "Biodegradable polymers for food packaging: a review." Trends in Food Science & Technology **19**(12): 634-643.

Song, J. E., J. Su, J. Noro, A. Cavaco-Paulo, C. Silva and H. R. Kim (2018). "Bio-coloration of bacterial cellulose assisted by immobilized laccase." Amb express **8**(1): 1-11.

Wichai, S., P. Chuysinuan, S. Chaiarwut, P. Ekabutr and P. Supaphol (2019). "Development of bacterial cellulose/alginate/chitosan composites incorporating copper (II) sulfate as an antibacterial wound dressing." Journal of Drug Delivery Science and Technology **51**: 662-671.

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Removal of copper from water samples using grantia aucheri as an efficient biosorbent

Mahboube Shirani[1]
Email address: m.shirani@ujiroft.ac.ir

Abstract

In this research study, grantia aucheri as an efficient biosorbent was used for removal of copper from wastewater. The influence of important parameters including pH, temperature, time, and amount of biosorbent on the adsorption process were investigated. The optimum conditions of 4.5, 25 °C, 8 min, 15 mg were obtained for pH, temperature, time, and amount of sorbent, respectively. Maximum experimentally achieved adsorption percentage of 98.9 ± 2.5 was obtained under the optimum conditions which showed the high adsorption potential of the proposed sorbent. The experimental data were found to fit properly to the Fredluich model which indicated that the sorption took place on a heterogeneous material. Sorption capacities of 145 mg g^{-1} was achieved for copper from sorption isotherms.

Keywords*: *Copper, Removal, Grantia aucheri, Biosorbent, Wastewater

Introduction

Water is the source of life. Each person on Earth needs at least 20–50 L of clean water for daily activities, including drinking, cooking and cleaning. Consuming polluted water is a major concern and need to be taken care of because it might cause death to human and life-beings. Heavy metal wastewater originated from urbanization and industrialization activities, leading to heavy metal accumulation in the water bodies. The high solubility of heavy metals in aquatic environments leads to the high potential to be absorbed by living organisms. Thus, the accumulation of heavy metal throughout the food chain will cause harmful effects, especially to humans, as the concentration will increase along the food chain. The common heavy metals present in industrial wastewater include nickel, zinc, silver, lead, iron, chromium, copper, arsenic, cadmium and uranium [2]. However, copper was found to be in higher concentrations among all the heavy metals because it is commonly used in industrial applications. Water pollution caused by heavy metal ion poses a significant threat to environment and human health due to its non-degradability and toxicity Cu^{2+} ion usually exists in wastewaters of many industries including mining, metallurgical, printed circuits, pipe corrosion, and metal platingindustries, etc. [3]. However, improper disposal of wastewaters containing Cu^{2+} ion can bring human health issues and serious environmental problems. According to the U.S. Environmental Protection Agency (EPA), the maximum acceptable concentration of Cu^{2+} ion in drinking water is 1.3 mg L^{-1} . An excessive amount of Cu^{2+} ion in the human body could cause serious harm to the kidneys and liver. Therefore, developing an efficient adsorbent is necessary to remove Cu^{2+} ion from aqueous solution. Many techniques have been used for the removal of Cu^{2+} ion from various industrial effluents, such as chemical precipitation, ion exchange, membrane filtration, and adsorption Among these methods, biosorption offers an effective method for the removal of Cu^{2+} ion from aqueous solution because it has obvious advantages, such as good stability and selectivity, biocompatibility, and biodegradability. In this research study, grantia aucheri, as an efficient biosorbent was used for removal of copper from water samples.

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Jiroft, Jiroft, P. O. Box 7867161167, Iran

Experimental

Chemicals and instrumentation

Copper nitrate (II) (99.99%, Sigma Aldrich, USA), sodium hydroxide and hydrochloric acid (Merck, Germany) were purchased for the process. Digital ultrasonic cleaner (CD-4820, China) was used to efficiently increase the contact surface of the biosorbent and dye molecules. Centrifuge (Selecta lab, China) was utilized to separate the biosorbent from the solution after the adsorption process. UV-visible spectrophotometer (Winlab, PerkinElmer, USA) was applied for data analysis.

Biosorbent preparation

The leaves were stem was collected. They were washed carefully and then rinsed with deionized water. The stems were put in the shade for 2 days to be completely dried. The dried stems were grinded completely. The prepared powder was used for adsorption of copper.

Removal process

To 10 mL aqueous solution of Cu^{2+}, 15 mg of biosorbent was added and the solution was stirred for 8 min. Then, the solution was centrifuged to separate the biosorbent. The sedimented biosorbent was desorbed by nitric acid (0.1 mol L^{-1}). The nitric acid containing copper ions was analyzed by flame atomic absorption spectrometry.

Results and Discussion

Characterization

The SEM image of the biosorbent is shown in Fig. 1 (a) which indicates the microstructure of the sorbent which has high porosity. The FT-IR spectroscopy was also used for characterization of the biosorbent to show the functional groups on the surface of the sorbent (Fig. 1 (b)).

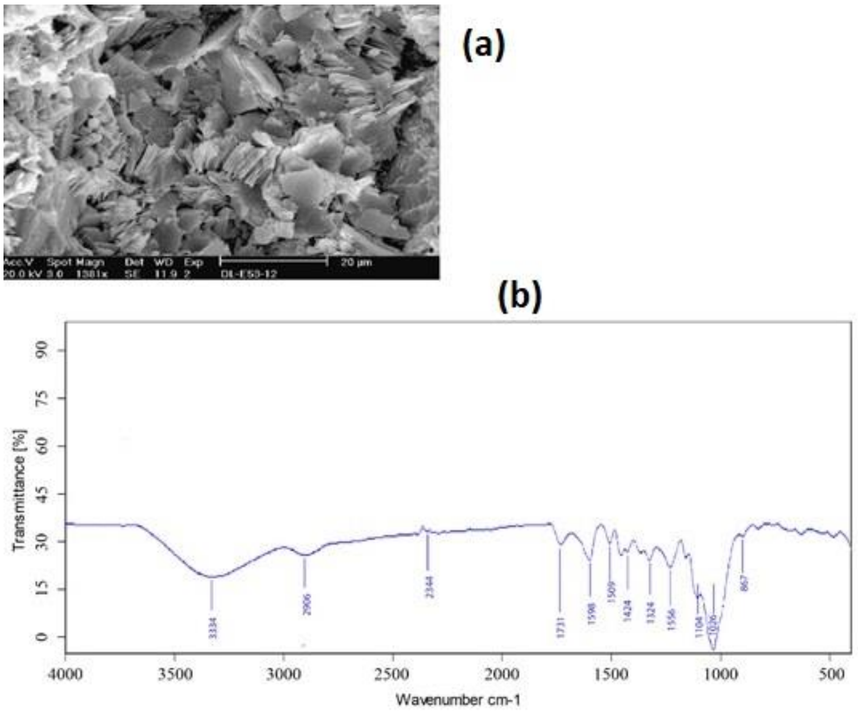


Fig. 1. The SEM image (a) and the FT-IR spectrum (b) of grantia aucheri

Optimization of the process

The effect of the five dominant parameters of pH, temperature, time, and amount of sorbent on the adsorption process were investigated.

The acidity and basicity of the solution plays an important role in adsorption of copper onto the biosorbnet. To this aim the pH of the solution in the range of 2.5-6.5 was studied. As the results show in Fig. 1 (a), at pH of 4.5 the adsorption was maximum.

The adsorption process can be exothermic or endothermic owing to the temperature of the solution. The effect of the temperature in the range of 25-45 C was investigated. As the results show in Fig. 1 (b), by increasing the temperature, a decreasing trend was observed. Hence, the process has the best result at room temperature.

The contact time relates to the equilibrium of the adsorption of copper onto the biosorbent. The contact time in the range of 3-15 min was considered and the optimum time of 8 min was obtained (Fig. 1 (c)).

The amount of biosorbent reflects the active sites that can be occupied by the analyte molecules. The more the biosorbent is, the more the adsorption efficiency is. The amount of biosorbent in the range of 5-25 mg was studied and the optimum amount of 15 mg was selected for further studies (Fig. 1 (d)).

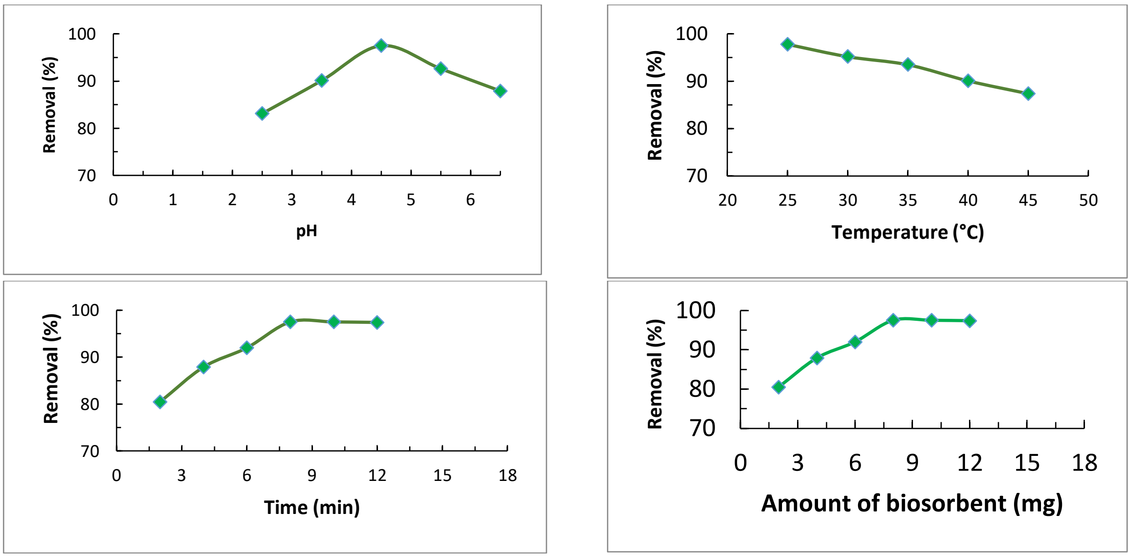


Fig. 1 the effect of influential parameters on removal of copper ions

Adsorption isotherms

The adsorption isotherms show the partition of the adsorbate molecules between the liquid sample solution and the solid sorbent in the adsorption process. In other words the adsorption isotherms clarify the relationship between the adsorbent and adsorbate at a specific temperature. Therefore, to evaluate the adsorption isotherm of the proposed method, the common isotherms of Langmuir and Freundlich were studied at different concentrations in the range of 10 – 500 mg L^{-1} at the optimum conditions. The langmuir equatin (2) and Fredluich equatin (3) are as follows:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (3)$$

The linear regression analysis of C_e/q_e versus C_e for Langmuir model and log q_e versus log C_e for Freundlich model are shown in and Table 1.

Table 1. Isotherm parameters for adsorption of copper at the optimum conditions

Dye	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
	Q_{max} (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	R_L	K_f	1/n	N	R^2
Cu^{2+}	145	0.0285	0.9444	0.065	1.492	0.6869	1.456	0.9755

Conclusions

In this study, removal of copper ions by grantia aucheri as a novel biosorbent was considered. The effect of the five dominant parameters of pH, temperature, time, amount of sorbent and sample solution volume on the adsorption process were investigated. The adsorption isotherms were considered and the proposed process followed langmuir isotherm. The optimum conditions of 4.5, 25 °C, 8 min, 15 mg and 25 mL were acquired for pH, temperature, time, amount of sorbent and sample solution volume, respectively. Under optimum conditions the maximum sorption capacity of 145 mg g^{-1} was achieved. The proposed biosorbent could efficiently adsorb copper from water and soil samples.

Acknowledgements

The author gratefully appreciates the Research Council of the University of Jiroft.

References

[1] Z. Zeng, P. Zheng, D. Kang, Y. Li, W. Li, D. Xu, W. Chen, C. Pan, “The removal of copper and zinc from swine wastewater by anaerobic biological-chemical process: Performance and mechanism”, Journal of Hazardous Materials, 2021, 401, 123767.
[2] C. Tang, P. Brodie, Y. LibNathan, J. Grishkewich, M. Brunsting, K. Chiu, “Shape recoverable and mechanically robust cellulose aerogel beads for efficient removal of copper ions”, Chemical Engineering Journal, 2020, 392, 124821.
[3] S. Yuan, K. Ning, Y. He “Removal of copper ions using poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel microspheres with controllable size prepared by W/O Pickering emulsions”, 2020, 298, 1465–1472.

سنتز سبز کامپوزیت گرافن اکساید عاملدار شده با پلی‌اتیلن‌ایمین

محمدجواد جهانشاهی[1*]، سیامک امیری دوماری[2]، فاطمه اسمعیلی بندری[3]، ندا سیدی[4]

1- دکترای شیمی، مدرس گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران 2- دانشجوی لیسانس، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران - دانشجوی لیسانس، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران ، 4- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت،جیرفت، ایران

Email: jahanshahi.mohamadjavad@gmail.com

چکیده

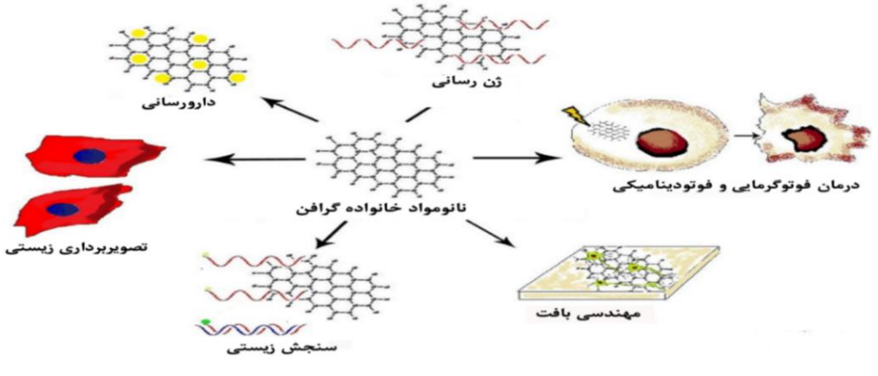
ظهور گرافن در سال ۲۰۰۴ میلادی، انقلاب وسیعی را در تحقیقات نانومواد دو بعدی ایجاد کرد بطوریکه طوفان استفاده از آن جهان را فرا گرفت. گرافن به‌دلیل سطح بسیار غیرفعال و بی‌اثرش، پایداری کمی در محیط زیستی دارد و تا حد زیادی طبیعت آب‌گریز گرافن کاربرد آن را به عنوان یک نانوحامل زیستی محدود می‌نماید. از بین همه ی نانومواد خانواده گرافن تنها گرافن اکساید (GO) است که یک ماهیت دوگانه دوستی طبیعی دارد. دستیابی به محلولی پایدار و همگن از صفحات گرافنی می تواند، زمینه ساز تولید نانوکامپوزیت‌های هادی الکتریسیته به روش کووالانسی باشد. گونه‌ی مهمی از روشهای عاملدار کردن و اصلاح سطح گرافن اکساید که در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفت، آمینه کردن GO با پلی‌اتیلن‌ایمین(PEI) بود که منجر به پیشنهاد یک روش سبز برای سنتز کامپوزیتی از گرافن اکساید (GO) اصلاح شده با پلی‌اتیلن‌ایمین(PEI) به‌نام (GO-PEI) شد. این کامپوزیت می تواند به‌عنوان یک کاندیدای مناسب برای دارورسانی به سلول سرطانی یا ژن رسانی، آشکارسازی گازهای نیتروآروماتیک و تصفیه پسابهای صنعتی و بیولوژیکی معرفی و مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی :

پلی‌اتیلن‌ایمین، سنتز سبز کامپوزیت، دارورسانی، گرافن اکساید.

۱- مقدمه

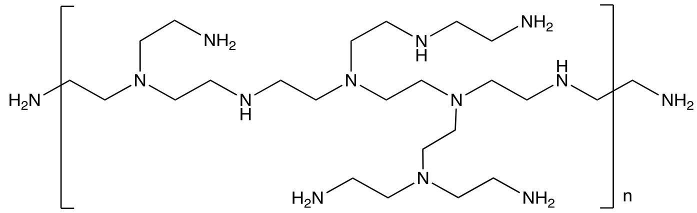
نانو مواد مبتنی بر گرافن به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان مانند مساحت سطح وسیع (۲۶۰۰m^2g^{-1})، هدایت الکتریکی ویژه ($۲/۵×۱۰^۵ cm^2V^{-1}s^{-1}$)، هدایت گرمایی بالا (۳۰۰۰ $m^{-1}K^{-1}$) و انتقال نوری (تقریباً ۹۷/۷٪) در زمینه پزشکی به عنوان نانوحامل‌هایی برای رهایش داروهای درمانی به سامانه زیستی کاندیدای مناسبی هستند. همان‌طورکه در شکل ۱ نشان داده شده است، موارد استفاده از نانومواد خانواده گرافن بسیار وسیع است، به طوریکه آنها به‌عنوان نانوحامل برای بارگذاری داروها و ژن‌ها، کاوشگرهای تصویربرداری و سنسوری، رادیوایزوتوپ‌ها و آنتی‌بادی‌های هدف‌گیرنده برای دارورسانی هدفمند ایفاء نقش می‌کنند و همچنین برای درمان فوتوگرمایی و مهندسی بافت به شدت مورد توجه قرار گرفتند (Cherian, 2014).



شکل ۱- طرحی از سامانه‌های هدفمند تشخیصی و درمانی مبتنی بر نانوصفحات گرافنی

در مورد کاربردهای اصلی نانوحاملهای کامپوزیتی مبتنی بر گرافن‌اکساید پتانسیل بالقوه‌ای که باعث شده کامپوزیت‌های گرافنی در مقایسه با نانولوله‌های کربنی به عنوان ابزار دارورسان و ژن‌رسان به سلول‌های سرطانی توجه دانشمندان را به خود جلب کند این است که گرافن دارای دو بعد جانبی است. بنابراین مساحت سطح خارجی‌اش حداقل دو برابر نانولوله‌های کربنی است که باعث افزایش ظرفیت بارگذاری و اتصال می‌شود و این موضوع سبب شده است که حدود ۷۵ ٪ تمرکز استفاده از گرافن در دارورسانی و ژن‌رسانی باشد. چیدمان ویژه اتم‌های کربن در گرافن و گرافن‌اکساید باعث تمایل اتصال غیرکووالانسی داروها بر سطح‌شان شده است که این خود باعث رهایش بهتر دارو به سلول هدف می‌شود. این مشخصات دلایل مقبولیت عام استفاده از گرافن و گرافن‌اکساید در کاربردهای دارورسانی برای درمان سرطان است. البته قسمتی از مطالعات اخیر کاربرد همزمان گرافن اکساید (GO) را برای دارورسانی و اهداف دیگری مثل تصویربرداری را نشان می‌دهد. همچنین استفاده از قابلیت درمان فوتوگرمایی نانوحامل‌های کامپوزیتی مبتنی بر نانومواد گرافنی با یک سهم ۳۲ ٪، دومین سهم را پس از دارورسانی و ژن‌رسانی در مطالعات اخیر داشته‌اند. در درمان فوتوگرمایی از قابلیت جذب نور در ناحیه NIR توسط گرافن استفاده می‌شود. تابش nm ۸۰۸ برای ریشه‌کنی انواع تومورها هم به صورت برون‌تنی و هم درون‌تنی در مدل حیوانی به‌کار گرفته شده است. مساحت سطح گرافن چهار برابر بزرگتر از هر نانوماده کشف‌شده دیگری است، که این مساحت سطح بسیار بالا، به گرافن این قابلیت را می‌دهد که ظرفیت بارگذاری دارو در آن بیشتر از هر نانوحامل دیگری باشد. حضور الکترون‌های π غیرمستقر در حلقه‌های آروماتیکی گرافن شرایط را برای یک برهمکنش قوی π-π^* بین آن و داروهای غنی از الکترون‌های π همچون داروی ضدسرطان کورکومین (Cur) و داکسوروبیسین(Dox) به وجود می‌آورد. همچنین برهمکنش‌های الکترواستاتیکی و آب‌گریزی گرافن نیز می‌تواند به بارگذاری داروهای آب‌گریز بر روی پلتفرم گرافن کمک کند. علاوه بر این، طبیعت چربی‌دوستی گرافن باعث تسهیل عبور آن از میان غشای سلول‌های زیستی می‌شود. اما حتی با وجود این ویژگی منحصربه‌فردشان، محدودیت‌هایی برای ورود نانومواد گرافنی به درون سلول وجود دارد که باعث افزایش سمیت سلولی‌شان می‌شود(Cherian, 2014). این محدودیت‌ها شامل شکل، اندازه جانبی صفحات و طبیعت آب‌گریزی گرافن است که برای رفع این نواقص، عامل‌دار کردن گرافن (و مشتقات آن) با مولکول‌های آلی یا معدنی قبل از هر استفاده زیست‌پزشکی ضرورت می‌بخشد. گرافن به‌دلیل سطح بسیار غیرفعال و بی‌اثرش، پایداری کمی در محیطهای زیستی و آبی دارد و تا حد زیادی طبیعت آب‌گریز گرافن کاربرد آن را به عنوان یک نانوحامل زیستی محدود می‌نماید. تحقیقات جدید نشان می‌دهد که با تنظیم بار سطحی مشتقات گرافن با گروه‌های عاملی آمین دار می‌توان برهمکنش آنها با سطح پلاکت‌های خونی را کاهش داد، و بنابراین به طور قابل توجهی سمیت سلولی را به حداقل رساند(Singh et al., 2012).

پلی‌اتیلن‌ایمین که در شکل ۲ نمایش یافته، به عنوان جز دیگر مورد استفاده در این پژوهش، دارای انواع گروه‌های آمینی، آمین نوع اول، دوم و سوم است و همچنین پتانسیل آن برای دارورسانی و ژن‌رسانی سال‌هاست که اثبات گردیده است. این پلی‌کاتیون محلول در آب دارای ویژگی معکوس‌شوندگی بار الکتریکی در اثر تغییر pH محیط است که این ویژگی خاص استفاده از آن را در دارورسانی به هسته سلول‌های سرطانی بدلیل مقاومت در برابر جذب پروتئین غیر اختصاصی، افزایش جذب سلولی و افزایش قابلیت فرار اندوزوم مورد توجه ویژه قرار داده است(Kim & Kim, 2014).



شکل۲- طرحی از ساختار پلی‌اتیلن‌ایمین و انواع آمین‌های موجود در سطح آن

در این پژوهش، یک ترکیب کامپوزیتی از گرافن اکساید (GO) اصلاح شده با پلی‌اتیلن‌ایمین(PEI) به‌نام (GO-PEI) سنتز شد. مطالعات نشان داده است که نانو کامپوزیت GO-PEI کاندیدای مناسبی برای مطالعات مربوط به حامل های داروهای ضد سرطانی، حامل های ژنی، آشکارسازی گازهای نیتروآروماتیک و تصفیه پسابهای صنعتی و بیولوژیکی است.

۲- مواد و روش‌ها

پودر گرافیت خام، پلی‌اتیلن‌ایمین پرشاخه‌ای (Mw~25 KDa)، تری‌اتیل‌آمین، پودر NHS و پودر EDC.HCl، سولفوریک اسید، فسفریک اسید و پتاسیم پرمنگنات، هیدروژن پر اکساید، اتانول، دی اتیل اتر و دیگر مواد از سیگما آلدریچ تهیه شد.

۲-۱- سنتز صفحات اکسایدگرافن (GO)

اکسایدگرافن (GO) با استفاده از روش هامر بهبود یافته، از گرافیت خام تولید شد. پودر گرافیت (G) در نسبت ۹ : ۱ از مخلوط اسید H_2SO_4: H_3PO_4 کاملا حل و به مدت یک ساعت مخلوط شدند. پس از آن مقدار ۹ گرم پرمنگنات‌پتاسیم به محلول اضافه و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت هم‌زده می‌شوند. سپس این مخلوط با ریختن ۴۰۰ میلی‌لیتر آب سرد به‌همراه ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید خنک شد و برای جداسازی محلول حاصل که دارای رنگ زرد مایل به قهوه ای بود، آن‌را به مدت یک شب رها و محلول‌رویی ساکشن شد. سپس محصول بدست‌آمده با یک غشای

PTFE (اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر) فیلتر گردید و با ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول HCl ۳۰ درصد وزنی و ۲۰۰میلی‌لیتر اتانول شسته، و توسط دی‌اتیل‌اتر خشک شد. سرانجام، حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر آب به محصول نهایی GO اضافه شد و به مدت ۳ ساعت توسط یک پروب سونیکاتور با قدرت زیاد پراکنده شد تا نانوصفحه GO لایه‌برداری‌شده، به‌دست آید (Kadumudi et al., 2021) .

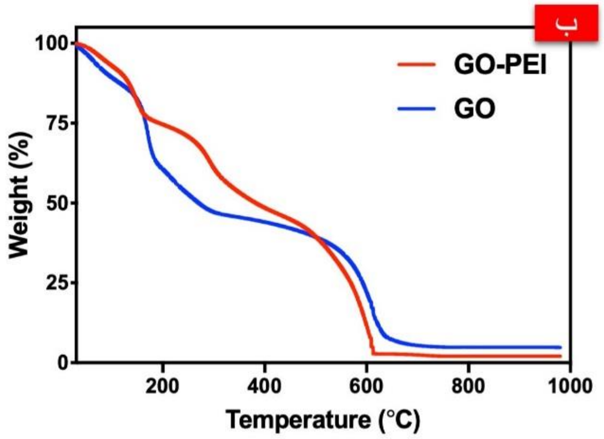
۲-۲- روش سنتز کامپوزیت GO-PEI

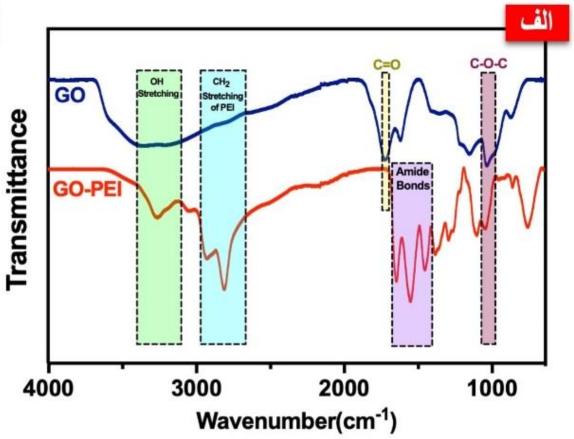
از واکنش اتصال عرضی توسط تسهیل‌کننده EDC/NHS به منظور اتصال گروه‌های آمین موجود در PEI به گروه‌های کربوکسیل روی سطح GO استفاده شد. برای این کار، حدود ۱۰ میلی‌گرم محلول GO سنتز شده در آب دیونیزه با یک مخلوط از EDC.HCl : NHS به نسبت (1:0.6) در یک فلاسک استوانه‌ای ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد و حدود ۲۶۰ میکرولیتر تری‌اتیل‌آمین (TEA) به محلول پلی‌اتیلن‌ایمین اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت همزدن شدید قرار گرفت و سرانجام به مدت سه روز در برابر غشای دیالیز در آب Milli-Q دیالیز شد[39]. پس از دیالیز، محلول حاصل تحت خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید تا محصول نهایی GO-PEI بدست آید (Kim & Kim, 2014).

۳- نتایج و بحث

از بین همه ی نانومواد خانواده گرافن تنها گرافن اکساید (GO) است که یک ماهیت دوگانه دوستی طبیعی دارد که به آن قابلیت آبدوستی می‌دهد که این قابلیت آبدوستی آن بخاطر حضور گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن است و حضور حوزه‌های گرافنی اصلاح نشده در سطح نیز باعث آبگریزی نسبی گرافن اکساید می‌شود. گرافن اکساید (GO) فرم خیلی اکسایش یافته گرافن است که حاوی گروه‌های کربوکسیلی (-COOH) در لبه‌ها و گروه‌های اپوکسی (-O-) و هیدروکسیلی (-OH) در سطح بازل می‌باشد که وجود این گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار باعث می‌شود GO نسبتاً آبدوست شود. از سویی دیگر حضور این گروه‌های عاملی مختلف در گرافن‌اکساید باعث شده تا طرح بازل سطح آن بستر مناسبی برای پذیرش انواع عوامل هدف چه به صورت پیوندهای کووالانسی قوی و چه به صورت پیوندهای غیرکووالانسی باشد که این موضوع باعث استفاده گسترده از آن در سال‌های اخیر شده است. دستیابی به پراکندگی پایدار از صفحات گرافن درون آب می تواند، زمینه ساز تولید نانوکامپوزیت‌های هادی الکتریسیته به روش کووالانسی می باشد[13]. گونه‌ی مهمی از روشهای عاملدار کردن و اصلاح سطح گرافن اکساید که به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است آمین دار کردن آن با پلی‌اتیلن‌ایمین(PEI) می‌باشد. گروههای آمین ($-NH_3^+$) با بار مثبت زمینه‌ی برهم‌کنشهای یونی با الکترون‌های π غیرمستقر در گازهای نیتروآروماتیک که دارای بار منفی می‌باشند، فراهم می آورد و این منجر به تغییر مقاومت الکتریکی سنسور و تشخیص گازهای نیتروآروماتیک توسط سنسور می شود به طوریکه می توان، نانو کامپوزیت GO-PEI را کاندیدای مناسبی برای آشکارسازی گازهای نیتروآروماتیک معرفی کرد(Jahanshahi et al. 2019).

تجزیه و تحلیل طیف FTIR برای بررسی ترکیبات شیمیایی و تغییر ساختار اکسایدگرافن (GO) هم قبل و هم بعد از عامل دار کردن آن با پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) استفاده شد. شکل ۳ (الف)، طیف‌های FTIR را نشان می دهد، که در آن چندین پیک مشخصه برای GO و GO-PEI با گروه های عاملی مختلف وجود دارد که شامل: ارتعاشات کششیO-H در محدوده cm^{-1} ۳۴۰۰-۳۱۰۰، ارتعاشات کششی گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در ناحیه cm^{-1} ۱۷۳۰، و ارتعاشات کششی گروه‌های اپوکسی در ناحیه cm^{-1} ۱۰۵۰ است. با این حال، پس از آمین دار کردن GO توسط PEI، یک پیک پهن از cm^{-1} ۲۸۱۰ تا cm^{-1} ۲۹۳۰ اضافه می شود که بیانگر ارتعاشات کششی پیوندهای CH_2 موجود در ساختار PEI است. همچنین پیک های شاخصی که معرف تشکیل پیوند آمیدی در GO-PEI است، در محدوده ی cm^{-1} ۱۴۶۰، ۱۵۵۰ و ۱۶۴۸ ظاهر شد و این مشاهدات اثبات کرد که تشکیل پیوند آمیدی بین PEI و GO موفق بوده است (Jahanshahi et al., 2019, 2020).





شکل ۳-(الف) طیف FTIR از نمونه‌های GO و GO-PEI سنتز شده و (ب) طیف TGA از نمونه‌های GO و GO-PEI سنتز شده

آنالیز گرانشی‌گرمایی یا (TGA) که در شکل ۳ (ب) نمایش یافته است، یک روش تکمیلی است که می‌تواند ترکیبات و تغییرات پایداری حرارتی آنها را آشکار کند. همانطور که در طیف TGA مشاهده می شود، برای هر دو نمونه GO و GO-PEI، کاهش وزن زیر محدوده دمایی °C ۱۰۰ بیانگر حذف آب جذب شده در سطح نمونه ها می باشد. طیف TGA برای GO در محدوده دمایی کمتر از °C ۲۰۰، یک کاهش وزن شدید که بیش از ۴۰ درصد است را نشان می دهد درحالی کامپوزیت GO-PEI در همین محدوده دمایی فقط ۲۵ درصد کاهش وزن دارد که دلیلش این است، در دمای زیر °C ۲۰۰، اکثر گروه های عاملی اکسیژن دار از اسکلت GO حذف می شوند ولی برای کامپوزیت GO-PEI حذف گروه های عاملی در دماهای بالاتر یعنی در محدوده ی °C ۳۵۰ رخ می دهد. در نمونه GO-PEI کاهش وزن قابل‌توجهی که در دمای ۳۵۰-۶۰۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد را می‌توان به تخریب حرارتی PEI نسبت داد. در نهایت افزایش مقاومت گرمایی برای نمونه GO-PEI، نشان‌دهنده اتصال موفق PEI به‌روی GO بوده است (Jahanshahi et al., 2019).

در این پژوهش، یک روش سبز برای سنتز کامپوزیتی ازگرافن اکساید (GO) اصلاح شده با پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) به‌نام (GO-PEI) بکار گرفته شد. این کامپوزیت می تواند به‌عنوان یک کاندیدای مناسب برای دارورسانی به سلول سرطانی یا ژن رسانی، آشکارسازی گازهای نیتروآروماتیک و تصفیه پسابهای صنعتی و بیولوژیکی معرفی و مورد استفاده قرار گیرد.

منابع :

Cherian, R. S. (2014). Graphene: A Multifaceted Nanomaterial for Cutting Edge Biomedical Application. *International Journal of Medical Nano Research*, *1* (1). doi:10.23937/2378-3664/1410003

Jahanshahi, M. et al. (2019). Sericin grafted multifunctional curcumin loaded fluorinated graphene oxide nanomedicines with charge switching properties for effective cancer cell targeting. *International Journal of Pharmaceutics*, *572*, s. 118791. doi:10.1016/j.ijpharm.2019.118791

Jahanshahi, M. et al. (2020). An innovative and eco-friendly modality for synthesis of highly fluorinated graphene by an acidic ionic liquid: Making of an efficacious vehicle for anti-cancer drug delivery. *Applied Surface Science*, *515*. doi:10.1016/j.apsusc.2020.146071

Kadumudi, F. B. et al. (2021). The Manufacture of Unbreakable Bionics via Multifunctional and Self-Healing Silk–Graphene Hydrogels. *Advanced Materials*, *33* (35), s. 2100047. doi:10.1002/adma.202100047

Kim, H. & Kim, W. J. (2014). Photothermally controlled gene delivery by reduced graphene oxide-polyethylenimine nanocomposite. *Small*, *10* (1), s. 117–126. doi:10.1002/smll.201202636

Singh, S. K. et al. (2012). Amine-Modified Graphene: Thrombo-Protective Safer Alternative to Graphene Oxide for Biomedical Applications. *ACS Nano*, *6* (3), s. 2731–2740. doi:10.1021/nn300172t

نقش روغنهای معدنی در کشاورزی

فاطمه غازیانی[1]
۱- استادیار، گروه علوم دامی دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران
*Email Address: ghaziani@ut.ac.ir

چکیده

روغن های معدنی باغبانی ابزار ارزشمندی در مدیریت تلفیقی آفات هستند. نکته کلیدی در ساخت و انتخاب HMO[1] بهینه سازی خواص شیمیایی و فیزیکی برای به حداکثر رساندن اثر آفت کشی آنها و به حداقل رساندن هرگونه سمیت گیاهی بالقوه است. خواصی مانند دمای تقطیر معادل توزیع تعداد کربن n-پارافینی میانگین محتوای پارافینیک و باقیمانده سولفونه نشده عوامل کلیدی در ترکیب HMO هستند که بر کارایی آفت‌کش و ایمنی گیاه تأثیر می‌گذارند.

واژگان کلیدی: باقی مانده غیرقابل سولفوناسیون، روغنهای باغبانی، روغنهای معدنی، روغنهای کشاورزی

۱ مقدمه

ترکیبات، روغن ها و به خصوص روغن های باغی که از مواد نفتی استحصال می‌شوند می‌توانند به عنوان لارو کش موثر، مهارکننده‌های رشد حشرات و دورکننده عمل کنند. روغن‌های باغبانی به مخلوط پیچیده ای از هیدروکربن‌ها با مقادیر ناچیزی از کمپلکس‌هایی از نیتروژن و گوگرد اطلاق می‌شود. این ترکیبات برای کنترل آفات مختلف و حذف حشراتی که باعث بیماری در گیاهان هستند استفاده می‌شوند . از آنجایی که این ترکیبات غیر سمی‌اند جایگزین مناسبی برای سموم درکنترل حشرات و آفات به خصوص در کشاورزی ارگانیک هستند. علاوه بر این، روغن‌های باغبانی هم یک ماده طبیعی و هم ایمن برای کنترل حشرات و آفاتی که به گیاهان آسیب می‌رسانند در نظر گرفته می‌شوند.

فعالیت روغن های اسپری مشتق شده از نفت بعنوان آفت کش مدت هاست که شناخته شده هستند. اخیرا، علاقه مجدد به استفاده از روغن های معدنی برای مدیریت کنترل آفات بوجودآمده است. روغن های معدنی برای محیط زیست خطرناک نیستند و آفات کمتر در مقابل آن مقاومت نشان میدهند، بهمین دلیل همچنان بعنوان آفت کش مصرف میشوند. علاوه برآن بدلیل تغییرات آب وهوایی و گرمایش زمین وعدم تامین نیازسرمایی درختان میوه وخصوصا درختان پسته بعنوان تامین کننده نیاز سرمایی کاربرد گسترده‌ای پیدا نموده‌اند.

خواص حشره‌کشی روغن‌های معدنی از قدیم الایام شناخته شده است و برای کنترل آفات حشرات درختان میوه برای بیش از یک قرن استفاده می‌شد. استفاده از روغن های معدنی برای کنترل بیماری های ویروسی به دهه ۱۹۳۰ برمی‌گردد (روهرباخ

[1] -Horticultural mineral oil

و همکاران ۱۹۸۸). بردلی و همکاران (۱۹۶۲، ۱۹۶۶) و بردلی (۱۹۶۳) نشان دادند روغن ها از انتقال ویروس‌های غیر پایدار جلوگیری می‌کنند، و از آن زمان روغن های معدنی به طور گسترده برای مدیریت بیماری‌های ویروسی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. روغن های معدنی با نام‌های مختلف روغن‌های باغبانی، روغن‌های معدنی باغبانی نامگذاری می‌شوند (HMOs)

اگرچه روغن‌های نفت خام مخلوط پیچیده‌ای از تعداد زیادی ترکیب هستند، اما عمدتاً از هیدروکربن‌ها تشکیل شده‌اند. نوع نسبت و ترکیب خاص ترکیبات موجود در یک نفت خام معین معمولاً از یک میدان نفتی به میدان دیگر و حتی در میان چاه‌های داخل همان میدان متفاوت است. این مواد خام در عمل تجاری با توجه به اینکه پایه آنها یا آسفالت پارافینیک (اغلب به اشتباه نفتنیک نامیده می شود) یا اگر حاوی هر دو دسته از ترکیبات مخلوط باشند، طبقه بندی می شوند، این نامگذاری از نوع باقیمانده پس از تقطیر ناشی می شود.

به دلیل پیچیدگی ترکیبات موجود در هر نفت خام خاص، تنها طبقه بندی شیمیایی دلخواه این مخلوط ها امکان پذیر است، اما برای اهداف عملی، اجزای اصلی را می توان به عنوان زنجیره های پارافینی (مستقیم) یا حلقه های نفتین شاخه دار، حلقه های معطر، هیدروکربن های غیر اشباع یا مواد آسفالتی طبقه بندی کرد. به طور سنتی نفت خام از مناطق مختلف بر اساس مقادیر نسبی این مواد طبقه بندی شده است.

مجموعه ای از خواص خاص تعیین شده توسط روش های تحلیلی به طور معمول برای توصیف یک روغن نفتی با توجه به ساختار حلقه آن استفاده می شود که به درجه هیدروژنه شدن و شهر پارافین آن و در نتیجه مناسب بودن آن برای کنترل آفات و بیماری های گیاهی مربوط می شود. از جمله رایج ترین این خواص می توان به ویسکوزیته، وزن مولکولی، داده های نقطه جوش و محدوده جوش، باقیمانده سولفونه، نقطه آنیلین، نقطه ریزش و گرانش اشاره کرد.

نقطه جوش و محدوده جوش

آزمایش تقطیر روشی برای تعیین دامنه کامل ویژگی های فرار یک روغن نفتی با جوشاندن تدریجی نمونه تحت حرارت کنترل شده است. نقطه جوش میانی یا دمای تقطیر ۵۰ درصد دمایی است که در آن ۵۰ درصد مایع پس از متراکم شدن در یک محفظه متصل به ظرف تقطیر در یک ظرف جمع شده است و محدوده جوش (۱۰ تا ۹۰ درصد محدوده تقطیر) دما است. بین نقاط جوش ۱۰ تا ۹۰ درصد پخش کنید. اگر محدوده جوش کوچک باشد، روغن باریک یا محدوده باریک ((NR و متشکل از اجزایی با نوسانات مشابه است. اگر عریض باشد، روغن را عریض برش یا برد وسیع می نامند. به این ترتیب داده های نقطه جوش مستقیماً با اندازه مولکولی ترکیبات موجود در روغن مرتبط است.

باقیمانده سولفون نشده

باقیمانده سولفون نشده یا مقدار UR معیاری است برای انحراف پالایش یک روغن و نشان دهنده مقدار مواد سمی گیاهی باقیمانده پس از فرآیند تقطیر و پالایش است. روش مورد استفاده برای تعیین این مقدار (ASTM D 483) شامل چندین بار تکان دادن روغن داغ با مخلوطی از اسید سولفوریک دود غلیظ است. هر چه مقدار باقیمانده سولفون نشده بیشتر باشد، برای گیاه ایمن تر است. روغن های برتر Superior دارای حداقل ۹۲٪ UR هستند.

روغنها را می‌توان به صورت زیر دسته بندی کرد: روغنهای معدنی (Mineral oil)، روغنهای کشاورزی (Agricultural Mineral Oil)، روغنهای باغبانی(Horticultural Mineral Oil)

روغنهای باغبانی ابزار ارزشمندی در مدیریت تلفیقی آفات است و استفاده زیادی دارند. دارای خاصیت حشره کشی ملایم بوده و بعنوان اجوانت در کاهش مصرف سموم شیمیایی و کاهش هزینه های کنترل آفات و تقویت فعالیت علف کشها استفاده می‌شود.

نکته کلیدی در تولید آنها بهینه کردن ویژگیهای شیمیایی وفیزیکی آنها در حداکثر نمودن خواص آفت کشی وحداقل نمودن پتانسیل سمیت گیاهی (گیاهسوزی) هست.

۲ مواد و روش‌ها

برای تعیین توزیع مناسب تعداد کربن می‌توان از روشهای ASTM D 1160 و ASTM D 2887 برای رنج تقطیر و با روش کروماتوگرافی گازی استفاده کرد. با روش تقطیر در خلاء ۱۰ میلیمتر جیوه (ASTM D 1160) تعداد کربن مشخص می‌شود.

۳ نتایج و بحث

در جدول یک ویژگیهای انواع روغن‌های نفتی ارائه شده است. فاکتورهای مهمی که در روغنهای باغبانی مد نظر می‌باشد: دمای تقطیر، توزیع متناسب تعداد کربن ها nCy، متوسط تعداد کربنهای پارافینیک و باقی مانده غیرقابل سولفوناسیون می‌باشد.

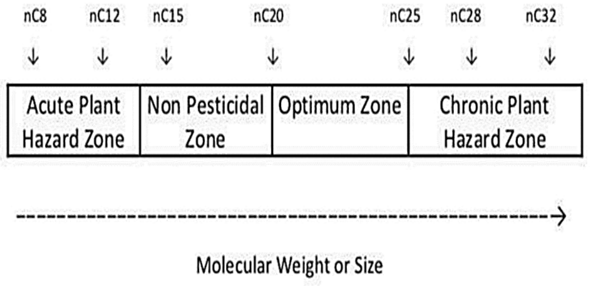
جدول ۱- ویژگیهای انواع روغن‌های نفتی

	Mineral oil	Agricultural Mineral Oils (AMOs)	Horticultural Mineral Oils (HMOs)
Mineral oil	---	As per FDA 21CFR178.3620	Standard retained
Agricultural Mineral Oils (AMOs)	---	√	Standard retained
Source	Virgin petroleum distillate	Highly Paraffinic crude or Hydrotreated / Hydrocracked base stocks	Highly Paraffinic crude or Hydrotreated / Hydrocracked base stocks
UV Absorbance Limit	Meet standard	//	//
Initial Boiling Point	232˚C	//	//
Colour (ASTM D1500)	≤ 5.5	(1.5-3)	0.5
Unsulfonated residue	---	Min 92%	Min 92%
Paraffin Content (%C) (ASTM D2140)	---	Min 60%	Min 60%
Median equivalent n-paraffin C number (median nCy) (ASTM D2887)	---	---	21.23.25
Equivalent n-paraffin C number range (nCy range) (ASTM D2887)	---	---	5-6

از طرفی روغن های نفتی نیز در کشاورزی کاربردهای زیادی دارد. بعنوان اجوانت همراه سموم شیمیایی، ب عامل کنترل کننده آفات و عامل کمکی تنظیم کننده رشد می‌باشند.

مشتقات نفتی که در ساخت روغن های کشاورزی(باغبانی) بکار می‌روند شامل: پارافینیک ها، نفتنیک ها، اولفین ها و آروماتیک ها هستند. باید توجه داشت که محتوای پارافینیک روغنهای کشاورزی باید حداقل ۶۰ درصد طبق استاندارد (ASTM D 2140) باشد و درصد پارافین بالای ۶۰ درصد به تنهایی برای کاهش ریسک گیاهسوزی کافی نیست.

دومین همایش ملی توسعه در علوم و صنایع شیمیایی



شکل ۱ – در این شکل تاثیر تعداد کربن (nCy) را از نظر خطر و اثربخشی نشان می‌دهد.

FAO انواع روغنها براساس زمان مصرف و فرمولاسیون مطابق زیر تقسیم بندی نموده است:

EC زمستانه برای درختان بدون برگ (خزان کننده) با فرمولاسیون وامولسیون شونده

EC زمستانه برای درختان غیر خزان کننده با فرمولاسیون و امولسیون غلیظ

EC تابستانه ، بافرمولاسیون تابستانه برای باغ وباغچه، بافرمولاسیون امولسیون غلیظ

EC تابستانه برای گلخانه ها، بافرمولاسیون امولسیون غلیظ

خلاصه ویژگی‌های روغن‌های پایه کشاورزی در استاندارد FAO							
		Winter use on Dormant Plants		For Summer use			
ویژگی های روغن پایه	EC ,Woody plants	EC	Stock Emulsion	EC	Stuck Emulsion	Orchards	Glasshouses
% Mineral oil	Min 75% w/w	Min 90% w/w	Min60% w/w	Min 90% w/w	Min60% w/w	Min60% w/w	Min60% w/w
U.S.R	Min 65% v	Min 65% w/w	Min 65% w/w	Min 92% w/w	Min 92% w/w	Min 92% V	Min 95%
Relative Density	0.86 - 0.93	0.83 - 0.88	0.83 - 0.88	0.83 - 0.88	0.83 - 0.88	0.84 - 0.92	0.84 - 0.92
Viscosity @ 40˚C				10 -18 CSt	10 -18 CSt	10 - 20 CSt @70 ˚C	10 - 20 CSt @70 ˚C
Pour Point	-5 ˚C	-5 ˚C	-5 ˚C	-5 ˚C	-5 ˚C	-5 ˚C	-5 ˚C
Distillation range	5% v,@350 ˚C	5% v,@350 ˚C	5% v,@350 ˚C	up to 350˚C,Max 10%	up to 350˚C,Max 10%	310&340˚C ,10%	310&340˚C ,10%
	###	###	###	360 & 410˚C,Min 50%	360 & 410˚C,Min 50%	350&375˚C ,50%	350&375˚C ,50%
	###	###	###	up to 430 ˚C,Min 90%	up to 430 ˚C,Min 90%	380&400˚C ,80%	380&400˚C ,80%
phenols	Max 6% w/w		Max 0.2% w/w		Max 0.2% w/w		
Acidity		100 µg KOH/1g product		100 µg KOH/1g product			

روغن های کشاورزی پایه نفتی درایران :

روغن ولک یک نام تجاری برای روغن های نفتی است دارای ۸۰ درصد روغن پارافین و ۲۰٪ موادهمراه شامل امولسیفایر و آب هستند. پارافین مصرفی دارای درجه سولفوناسیون ۹۲ بوده و موارد استفاده آن بعنوان یک آفت کش عمومی است.

منابع

Bradley RHE (**1963)** Some ways in which a paraffin oil impedes aphid transmission of potato virus Y. Can J Microbiol 9:369–380.

Bradley RHE, Wood FA, Wade CV **(1962)** Aphid transmission of potato virus Y inhibited by oils. Virology 18:327–329.

Bradley RHE, Moore CA, Pond DD (**1966**) Spread of potato virus Y curtailed by oil. Nature 209(5030):1370– 1371.

Davidson NA, Dibble JE, Flint ML, Marer PJ, Guye A. **(1991).** Managing Insects and Mites with Spray Oils. Publication 3347. Oakland: University of California.

Rohrbach KG, Beardsley JW, German TL, Reimer NJ, Sanford WG (**1988**) Mealybug wilt, mealybugs and ants on pineapple. Plant Dis 72:558–565.

Mohd AS & Kailash CN, et al.,(**2021**) Use of Petroleum-Derived Spray Oils for the Management of Vector-Virus Complex in Potato, Potato Research

مزیت‌ها و چالش‌های استفاده از آفت‌کش‌های زیستی در مدیریت تلفیقی آفات کشاورزی

بهاره پارسا مطلق[۱*]

۱- استادیار، اگرواکولوژی، گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه جیرفت

Email: bparsam@ujiroft.ac.ir

چکیده

امروزه به دلیل استفاده گسترده از آفت‌کش‌های شیمیایی و پدید آمدن مشکلات و آلودگی‌های زیست‌محیطی استفاده از آفت‌کش‌های زیستی رواج یافته است. آفت‌کش‌های زیستی ارگانیسم‌های زنده یا محصولات طبیعی هستند که آفات کشاورزی از قبیل باکتری‌ها، قارچ‌ها، علف‌های هرز، ویروس‌ها و حشرات را کنترل می‌کنند. استفاده از این قبیل آفت‌کش‌ها علاوه بر ارتقا کیفیت محصولات تولیدی، بخش مهمی از برنامه‌های مدیریت تلفیقی آفات به‌منظور کنترل آن‌ها به شمار می‌روند از این رو جایگزین‌های طبیعی برای آفت‌کش‌های شیمیایی بوده و هم‌چنین امن‌تر و دوست دار محیط‌زیست می‌باشند. اگرچه آینده روشنی در افزایش سهم آفت‌کش‌های زیستی در بازار آفت‌کش‌ها وجود دارد اما هنوز مسیر تولید آن‌ها به پتانسیل اصلی خود نرسیده است و همکاری بیشتر بین محققین، تولیدکنندگان و کشاورزان لازم است. در این مقاله مروری، به مزیت‌ها و چالش‌های کلی تولید و تجاری‌سازی آفت‌کش‌های زیستی پرداخته‌شده است.

واژگان کلیدی: آفات، دوستدار محیط‌زیست، مدیریت تلفیقی آفات، میکروارگانیسم

۱.مقدمه

آفات کشاورزی، مانند باکتری‌ها، علف‌های هرز، حشرات و قارچ‌ها می‌توانند از کیفیت محصولات زراعی بکاهند از طرفی، آفات (به معنی اعم آن شامل بی‌مهرگان، بیمارگرها و علف‌های هرز) ۲۷ تا ۴۲ درصد به محصولات کشاورزی خسارت وارد می‌کنند و در صورت عدم اجرای برنامه‌های کنترل، این ارقام به ۴۸ تا ۸۳ درصد می‌رسد (Chandler *et al.*, 2011). اگرچه این آفت‌کش‌ها در کاهش جمعیت آفات موفق بودند اما کاملاً مشخص است که کاربرد آن‌ها می‌تواند بر محیط‌زیست و خود محصولات زراعی تأثیر منفی بگذارد. آفت‌کش‌های زیستی را می‌توان به‌عنوان جایگزینی برای آفت‌کش‌های شیمیایی مورداستفاده قرارداد چراکه این آفت‌کش‌ها برای مدیریت آفات و تولید محصولات زراعی پایدار مؤثر واقع‌شده است (Prabha, 2016). شواهد مختلفی نشان می‌دهد که آفت‌کش‌های زیستی جایگزین‌های عالی برای آفت‌کش‌های مصنوعی به شمار می‌رود. به‌خصوص اینکه این آفت‌کش‌ها موثر هستند، برای اهداف خاص به کار می‌روند و خطرات زیست‌محیطی کمتری دارند (Mishra, 2015). مدیریت یکپارچه آفات روشی است برای استفاده از روش‌های شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی برای کنترل آفات (Ghewande, and Nandagopal, 1997). هدف از این تحقیق، خلاصه‌ای از وضعیت کنونی آفت‌کش‌های زیستی در کشاورزی و تحقیق در مورد نقش آن‌ها در برنامه‌های مدیریت یکپارچه آفات در جهت بهبود کنترل مؤثر آفات می‌باشد.

۱-۱. انواع آفت‌کش‌های زیستی و مزایای آن‌ها

سموم زیستی یا آفت کش های زیستی را می توان به عنوان یک محصول طبیعی از ارگانیسم های زنده از قبیل گیاهان، نماتد ها، مواد معدنی و میکرو ارگانیسم هایی نظیر باکتری ها، قارچ ها و ویروس ها تعریف کرد که از جمعیت آفت ها کاسته و یا آنها را محدود می کنند. اخیرا استفاده از آفت کش های زیستی در سرتا سر جهان رو به افزایش است. بزرگترین بازار آفت کش های زیستی در اختیار آمریکای شمالی (۴۴ درصد)، اتحادیه اروپا و اقیانوسی هر کدام با ۲۰ درصد می باشد. کشور های آمریکای لاتین و جنوبی ۱۰ درصد و آسیا و هند هر کدام در حدود ۶ درصد سهم بازار را در اختیار دارند(Bailey *et al.*, 2010).

آفت‌کش‌های زیستی را می‌توان به سه دسته اولیه طبقه‌بندی کرد. اولین گروه آفت‌کش‌های میکروبی هستند که شامل محصولاتی می‌شوند که از میکروارگانیسم‌هایی نظیر باکتری‌ها، قارچ‌ها، ویروس‌ها، تک‌یاخته‌ها و جلبک‌ها منشأ گرفته‌اند. دومین گروه شامل مواد آفت‌کش داخل گیاهان است که موجب اصلاح نژاد گیاه می‌شود. سومین گروه آفت‌کش‌های بیوشیمی غیر سمی هستند که به‌طور طبیعی برای کنترل آفات مورداستفاده قرار می‌گیرند، مانند تنظیم‌کننده‌های رشد گیاه که رشد، جفت‌گیری و فرمون های جذاب در آفات را از بین می برند (Gupta and Dikshit, 2010; Kachhawa, 2017)

۱-۲. نقش آفت‌کش‌های زیستی در مدیریت تلفیقی آفات[1]

مدیریت تلفیقی آفات در دوره پس از انقلاب سبز و در نتیجه مشکلات ایجادشده توسط سموم کشاورزی مطرح شد .در جستجو برای یافتن شیوه‌های جایگزین مصرف سموم شیمیایی، کاربرد آفت‌کش‌های میکروبی به‌عنوان یک راهکار مؤثر و دوستدار محیط‌زیست موردتوجه ویژه‌ای قرارگرفته است (Chandler *et al.*, 2011). هدف از مدیریت تلفیقی آفات این است که ابزاری برای کنترل و کاهش مقاومت به آفت‌کش‌های شیمیایی فراهم کند. مدیریت تلفیقی آفات برای کنترل آفات از رویکردهای شیمیایی و طبیعی چندگانه استفاده می‌کند که وابستگی به ابزارهای شیمیایی را کاهش می‌دهد. اولین سطح از مدیریت یکپارچه آفات استراتژی‌های مدیریت آفات مبتنی بر بیولوژی و شیمی را در هم ادغام می‌کند، مثلاً علف‌های هرز، بندپایان، بیماری‌ها و مهره‌داران. دومین سطح استراتژی‌های مدیریت چندگانه را برای تمام طبقه‌بندی‌های آفات یکپارچه‌سازی می‌کند. سومین سطح رویکردهای با کل سیستم مزرعه تولید را یکپارچه‌سازی می‌کند و در نهایت، در مرحله چهارم، با بررسی تمام نگرانی‌ها از جانب کشاورز، توزیع‌کننده محصول، استاد، محقق، مشاور خصوصی، صنعت، همسایه کشاورز، دوستداران محیط‌زیست و سازمان‌های تنظیم‌کننده، قلمروهای فرهنگی، اجتماعی و سیاسی یکپارچه‌سازی می‌شود (Samada and Tambunan, 2020).

استفاده از کنترل بیولوژیکی می‌تواند در مقایسه با آفت‌کش‌های شیمیایی به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای کمک کند (Heimpel, 2013). اطلاعات به‌دست‌آمده از ۸۵ پروژه مدیریت تلفیقی آفات از ۲۴ کشور آسیایی و آفریقایی که طی ۲۰ سال گذشته انجام‌گرفته نشان می‌دهد که مدیریت تلفیقی آفات مصرف روش‌های کشاورزی اکولوژیکی را افزایش داده و نیاز به آفت‌کش‌های شیمایی را کاهش داده است. این امر منجر به کاهش خطرات مقاومت، مسمومیت انسانی و آلودگی شده است (Jørs *et al.*, 2017).

۱-۳. وضعیت کنونی آفت‌کش‌های زیستی

به‌کارگیری آفت‌کش‌های زیستی به دلیل روش‌های تولید گزاف، ثبات ذخیره‌سازی ضعیف، حساسیت به شرایط محیطی، مشکلات کارآمدی و غیره، در مقایسه با آفت‌کش‌های شیمیایی مصنوعی، محدود است. برخی از مشکلات را می‌توان با بهبود فرمولاسیون حل کرد. این اقدام در افزایش و حفظ فعالیت آفت‌کش‌ها موفق بوده است (Gasic and Tanovic, 2013). به علاوه، موانع دیگر تجاری سازی عبارتند از مشکلات کنترل کیفیت، ماندگاری کم، آگاهی کم و هزینه بیشتر است (Arthurs, and Dara, 2018).

به لحاظ تجاری، برخی از آفت‌کش‌های زیستی در دسترس کشاورزان قرار دارند. طبق اطلاعات موجود، حدود ۱۷۵ آفت‌کش زیستی، با ۷۰۰ محصول ماده فعال موجود برای استفاده، در جهان به ثبت رسیده است بطوریکه تنها در هند، ۱۲ آفت‌کش زیستی به ثبت رسیده است (Samada and Tambunan, 2020).

[1]- Integrated Pest Management

۴-۱. چشم‌انداز آینده و چالش‌های آفت‌کش‌های زیستی

طی ده سال گذشته میزان فروش آفت‌کش‌های زیستی در حدود ۱۰ درصد در سال رو به رشد بوده است. در سال ۲۰۱۴، مصرف آفت‌کش‌های زیستی تا ۱۵/۶ درصد افزایش پیدا کرد. در سال ۲۰۰۹، آفت‌کش‌های زیستی ۳/۵ درصد (۱/۶ میلیون دلار آمریکا) از بازار آفت‌کش‌های جهان را در برگرفته بود (Moosavi and Zare, 2015). کشاورزانی که به آفت‌کش‌های امن‌تری برای حفاظت از محصولات گیاهی خوددارند، جایگزین کردن آفت‌کش‌های زیستی به‌جای عوامل شیمیایی یک گزینه عالی است. از طرفی اجرا، تولید و توسعه آفت‌کش‌های زیستی با چالش‌های بسیاری روبه‌رو است. برای پشتیبانی از تجاری‌سازی آفت‌کش‌های زیستی، به تحقیقات بیشتر در تولید، انتقال و فرمولاسیون نیاز است (Samada and Tambunan, 2020). در مدیریت آفات در کشاورزی ارگانیک، استفاده از آفت‌کش‌های گیاهی مناسب است. در کشورهای درحال‌توسعه، آفت‌کش‌های گیاهی نقش مهمی در تولید و محافظت از غذا دارند. گرایش جامعه مدرن به " مصرف‌گرایی سبز[۲]" به کاهش مواد مصنوعی در مواد غذایی به نفع محصولات غذایی منجر می‌شود. آن‌ها گزینه‌های امنی برای مدیریت آفات گیاهی سازگار با محیط‌زیست می‌شود(Dubey *et al*., 2010). مواد شیمیایی محصولات طبیعی در آینده برای کنترل آفات گیاهی در کشورهای صنعتی یا کشورهای درحال‌توسعه نقش مهمی را ایفا می‌کنند (Dimetry, 2012). باغ‌ها، خانه‌ها، گلخانه‌ها، پارک‌ها و کشاورزی ارگانیک بازارهای اولیه آفت‌کش‌های زیستی محسوب می‌شوند. مراحل تجاری‌سازی آفت‌کش‌های زیستی جدید عبارت‌اند از غربالگری، جداسازی، شناسایی و سنجش ترکیبات فعال موجود در عصاره‌ها (Pavela, 2007). تجاری سازی آفت‌کش‌های زیستی با چالش‌های مختلفی روبه‌رو است (Chandler *et al*., 2011). به‌عنوان‌مثال، تجاری‌سازی محصول میکروب‌های مفید به کشف و توسعه سویه‌های میکروبی جدید و همچنین به توانایی افزایش تولید سلول‌های میکروبی و فرمولاسیون محصول نیاز دارد. به‌علاوه، آزمایش‌های عملکرد میکروبی در مقیاس میدانی و استانداردسازی چالش‌هایی هستند که باید به آن پرداخت. انتظار می‌رود تجاری‌سازی محصولات فرمولاسیون میکروبی بهره‌وری و حفظ محیط‌زیست را ارتقا دهد. چشم‌انداز تجاری‌سازی میکروب‌ها و محصولات میکروبی در کشاورزی گسترده است (Prihastuti, 2014).

۲. نتیجه‌گیری

آفت‌کش‌های زیستی با کاهش مصرف آفت‌کش‌های شیمیایی که برای سلامت انسان و محیط‌زیست خطرناک است، نقش مهمی را ایفا می‌کنند و جایگزین‌های امیدوارکننده‌ای برای روش‌های آسیب‌زای مقابله با آفات می‌باشند. با توجه به مقاومت آفات، لازم است به‌منظور افزایش کارایی تولید محصولات کشاورزی، روش‌های مناسبی را برای کنترل آفات استفاده کرد. ازاین‌رو ضرورت دارد بر استفاده و توسعه روش‌های زیستی به همراه سایر روش‌های تلفیقی به‌منظور کنترل آفات، تمرکز کرد. آفت‌کش‌های زیستی به دلیل روش‌های کاربردی ارتقا یافته، به‌طور گسترده‌ای مورداستفاده قرارگرفته‌اند.

۳. منابع

Arthurs, S. & Dara, S.K. (2018). Microbial biopesticides for invertebrate pests and their markets in the United States. *Journal of Invertebrate Patholgy, 165: 13-21.*

Cavoski, I., P. Caboni & Miano, T. (2012). Natural pesticides and future perspectives. *Pesticides Modern World, 1: 170-190.*

Chandler, D., A. S. Bailey, G. M. Tatchell, G. Davidson & Greaves, J. (2011). The development, regulation and use of biopesticides for integrated pest management. Philosophical Trans. Royal Society B: *Biology Science., 366: 1987-1998.*

Dimetry, N.Z., (2012). Prospects of botanical pesticides for the future in Integrated Pest Management programme (IPM) with special reference to neem uses in Egypt. Archives Phytopathol. *Plant Protection., 45: 1138-1161.*

[2]- “green consumerism”

Dubey, N.K., R. Shukla, A. Kumar, P. Singh & Prakash, B. (2010). Prospects of botanical pesticides in sustainable agriculture. *Current Science., 98: 479-480.*

Gasic, S. & Tanovic, B. (2013). Role of biopesticides in crop protection: Present status and future prospect. *Pesticidi i Fitomedicina, 28: 97-102.*

Ghewande, M. P. & Nandagopal,V. (1997). Integrated pest management in groundnut (*Arachis hypogaea* L.) in India. *Integrated Pest Managment Reviews., 2: 1-15.*

Heimpel, G. E., Y. Yang, J. D. Hill & Ragsdale, D. W. (2013). Environmental consequences of invasive species: greenhouse gas emissions of insecticide use and the role of biological control in reducing emissions. PLoS ONE, 8: e72293-e72293

Jors, E., A. Aramayo, O. Huici, F. Konradsen & Gulis, G. (2017). Obstacles and opportunities for diffusion of integrated pest management strategies reported by Bolivian small-scale farmers and agronomists. *Environmental Health Insights, 11: 1-14.*

Mishra, J., S. Tewari, S. Singh &N.K. Arora, 2015. Biopesticides: Where we stand. Plant Microbes Symbiosis: *Applied Facets, 9: 37-75.*

Moosavi, M.R. & Zare, R. (2015). Factors affecting commercial success of biocontrol agents of phytonematodes. *Biocontrol Agents Phytonematodes, 1: 423-445.*

Pavela, R., 2009. Larvicidal effects of some Euro-Asiatic plants against *Culex quinquefasciatus* Say (*Diptera: Culicidae*). *Parasitology Research., 105: 887-892.*

Prabha, S., Yadav, Ashwani, A. Kumar & Yadav *et al*., (2016). Biopesticides - an alternative and eco-friendly source for the control of pests in agricultural crops. *Plant Archives, 16: 902-906.*

Pretty, J. & Bharucha, Z.P. (2015). Integrated pest management for sustainable intensification of agriculture in Asia and Africa. *Insects, 6: 152-182.*

Prihastuti, T. (2014). Commercialization prospects of microbial and Soil microbial formulation in Indonesia in agriculture. *International Journal of Soil Crop Science, 2: 46-53.*

Lukmanul Hakim Samada, L. H., & Tambunan, U. S. F. 2020. Biopesticides as Promising Alternatives to Chemical Pesticides: A Review of Their Current and Future Status. *Online Journal of Biological Science. 20 (2): 66-76.*

Advantages and challenges of using biopesticides in integrated pest management of agriculture

Bahareh Parsa Mtolagh [1] *

1-Assistant Professor, Department of Agronomy and Plant Breeding, Faculty of Agriculture, University of Jiroft, Jiroft, Iran.

* Corresponding author E-mail: bparsam@ujirotft.ac.ir

Tell: 09137253711

Abstract

Today, due to the widespread use of chemical pesticides and the emergence of environmental problems and pollution, the use of biopesticides has increased. Biopesticides are living organisms or natural products that control agricultural pests such as bacteria, fungi, weeds, viruses and insects. The use of such pesticides, in addition to improving the quality of products, is an important part of integrated pest management programs to control them. Therefore, they are natural alternatives to chemical pesticides and are also safer and more environmentally friendly. However, there is a bright future in increasing the share of bio-pesticides in the pesticide market. But their production path has not yet reached its full potential, and more cooperation is needed between researchers, producers and farmers.In this review article, the general advantages and challenges of bio-pesticide production and commercialization are discussed.

Keywords: Eco-friendly, Integrated Pest Management, Microorganism, Pests

2nd National Conference on Development in Science and Chemical industry (NCDSCI)

Facial Synthesis of the Novel Oxazocine as Promising Antitumor Agents or Corrosion Inhibitors

Mansoureh Rakhshanipour [1], Toktam Afrough[2]
Corresponding Author's E-mail Address: t.afrough@gmail.com

Abstract

An efficient two-steps strategy for the synthesis of the benzo[f]pyrimido[4,5-b] [1,5]oxazocine as a novel tricyclic system has been developed via inter- and intramolecular heterocyclization of 2,4-dichloro-5- (chloromethyl)-6-methylpyrimidine and 2-aminobenzylalcohol in room temperature and short reaction times under mild conditions, followed amination with some secondary amines.

Keywords*:* Heterocyclization, Benzo[f]pyrimido[4,5-b] [1,5]oxazocine, Corrosion Inhibitors, Antitumor Agents, Heterocyclic compounds.

1- Introduction

Oxazocines are eight-membered heterocycles containing two oxygen and nitrogen heteroatoms, which often exist in various natural products and pharmacologically active substances, have attracted significant research attention due to their remarkable biological activities. In addition, more chemotherapeutic activities have been ascribed to oxazocines as anti-depressant, anti-thrombotic [1], MAPKAP-K2 (MK2) inhibitors [2], agonist activity at κ-opioid receptor [3]. Results obtained from the synthesized derivatives of oxazocine as promising antitumor agents towards hepatic and breast cancer, showed reasonable medical indices especially potent activities with lower possible side effects [4].

Using inhibitors is an important method for protecting materials against deterioration due to corrosion, especially in acidic media. Most well-known acid inhibitors are organic compounds containing nitrogen, sulfur, and oxygen atoms. Among them, N-heterocyclic compounds are considered to be the most effective corrosion inhibitors for steel in acid media. The adsorption on the steel surface is carried out and the adsorption takes place through the nitrogen heteroatom as well as those with triple or conjugated double bonds or aromatic rings in their molecular structures. The synthesized oxazocine derivative has additional π- bonds as well as N and O heteroatoms, which are assumed to be the active center of adsorption. Therefore, the molecule is expected to show better adsorption ability and corrosion inhibition efficiency for 304 stainless steel in HCl pickling solutions [5].

Oxazocines exist in different isomeric forms viz. (a) 1,3-oxazocine, (b) 1,4-oxazocine, and (c) 1,5-oxazocine. Among them, 1,5-oxazocine scaffold has gained importance since 1972, when the first attempt was made by Tanaka by the condensation of bis(2-bromomethylphenyl) ether with primary amines [6]. Diverse synthetic routes are published for the formation of oxazocine and fused heterocyclic compounds possessing oxazocine core which involve the reaction of phenyloxy phenyl acetic acid with PPA and NaN_3 in H_2SO4, followed by reduction with $LiAlH_4$ [7], treatment of 2-imino-1,2-diphenylethanone with Na in THF followed by addition of dihaloalkanes [8], SNAr of fluorine in 2-fluoro-5-nitrobenzoic acid with OH function of the immobilized poly substituted phenols [9], condensation of 4,6-dichloro-2-(methylthio)pyrimidine-5-carboxylic acid with 3-[3,5-bis(trifluoromethyl)-phenylmethylamino]-1-propanol [10], palladium catalyzed intramolecular cycloamination of ortho bromobenzylated aromatic amines [11], intermolecular tandem reactions between N-(ω-hydroxyalkyl)-4,5,6,7-tetrachlorophthalimides and alkenes [12], nitronealkenes intramolecular cycloaddition [13], tandem reaction between 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone and different quinolinium salts in the presence of t-BuOK in DMF [1],

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, 98613-35856, Zabol, Iran
2- Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, 91775-1436 Mashhad, Iran

[4+3]-cycloaddition of ortho quinone methides and isomüchnones [14], catalytic RhII/ZnII [4+3] cycloaddition reaction of β,γ-unsaturated α-ketoesters with diazoimides [15], ring annulations of the propargyloxyphenyl pyrazoles in a solution of H_2O:EtOH [16], and intramolecular thermal cyclization of 4-azido1,2,3-triazoles bearing ortho propargyloxy substituents in the 5 position [17].

Multistep syntheses and the formation of side products are the double disadvantages of the reported procedures [9]. Based on these findings, we became interested in the application of (SNAr) powerful technique toward the assembly of medium- and large-ring heterocycles. In this study, we describe a simple and efficient two-steps method for the synthesis of a new family 5H-benzo[f]pyrimido[4,5-b] [1,5]oxazocine from a two-component reaction between 2,4-dichloro-5-(chloromethyl)-6-methylpyrimidine and 2-aminobenzylalcohol in the presence of Et_3N in $CHCl_3$/DMF and then amination with some secondary amines.

In this study, we describe a simple and efficient two-steps method for the synthesis of a new family 5H-benzo[f]pyrimido[4,5-b] [1,5] oxazocine from a two-component reaction between two mentioned compounds in the presence of Et_3N in $CHCl_3$/DMF and then amination with some secondary amines.

2-Experimental

We recorded the melting points on an Electrothermal melting point apparatus (IA 9100). The FT-IR spectra were achieved on Avatar 370 FT-IR Thermo Nicolet and merely prominent absorptions have been listed. The ^{13}C NMR (75 MHz) and ^{1}H NMR (300 MHz) spectra were recorded on a Fourier transformer spectrometer and Bruker Avance DRX-300. Chemical shifts were observed in ppm downfield from TMS as internal standard. A scanning of mass spectra was conducted on a Varian Mat CH-7 at 70 eV. Elemental analyses were carried out on a Thermo Finnigan Flash EA microanalyzer.

2-Chloro-4-methyl-6,11-dihydro-5H-benzo[f]-pyrimido[4,5-b][1,5]oxazocine (3, $C_{13}H_{12}ClN_3O$)

A solution of 0.12 g 2-aminobenzylalcohol 2 (1 mmol) in 0.5 cm^3 DMF was added dropwise at room temperature to a solution of 0.21 g 2,4-dichloro-5-(chloromethyl)-6-methylpyrimidine 1 (1 mmol) [18] and 0.28 cm^3 Et_3N (2 mmol) in 1 cm^3 $CHCl_3$ for 3 h. After the completion of reaction, solvent was evaporated and the residue extracted by EtOAc (2 × 20 cm^3). The combined organic phase was dried over Na_2SO_4 and removed under reduced pressure. The resulting solid purified by chromatography to give the pure product 3. Cream powder; m.p.: 120–121 ºC; ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 2.70 (s, 3H, CH_3-pyrimidine), 4.46 (s, 2H, CH_2-N), 4.68 (s, 2H, CH_2-O), 4.97 (brs, 1H, NH), 6.79–6.84 (m, 2H, Ar),7.12–7.17 (m, 1H, Ar), 7.30–7.35 (m, 1H, Ar) ppm; ^{13}CNMR (75 MHz, CDCl3): δ = 22.4, 41.6, 64.8, 111.0, 118.0, 125.2, 127.4, 129.2, 129.8, 146.8, 158.6, δ =162.5, 171.9 ppm; IR (KBr): v = 3366, v =3015, 2921, 2864, 1607, 1545, 1511, 1325 cm−1; MS (70 eV): m/z= 261 (M+).

Synthesis of 2-substituted-4-methyl-6,11-dihydro-5H-benzo[f]Pyrimido [4,5-b] [1,5]oxazocines

The solution of 2-chloro-4-methyl-6,11-dihydro-5H-benzo[f]pyrimido[4,5-b][1,5]oxazocine (3, 1 mmol), the appropriate secondary amine (2 mmol), and 0.28 cm3 Et_3N (2 mmol) in 2 cm^3 DMF were stirred at room temperature. The progress of the reaction was monitored by TLC using $CHCl_3$: MeOH as eluent (30:1). After the complete reaction the solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by chromatography to give desired 2-substituted-4-methyl-6,11-dihydro-5H-benzo[f]pyrimido[4,5-b][1,5] oxazocine.

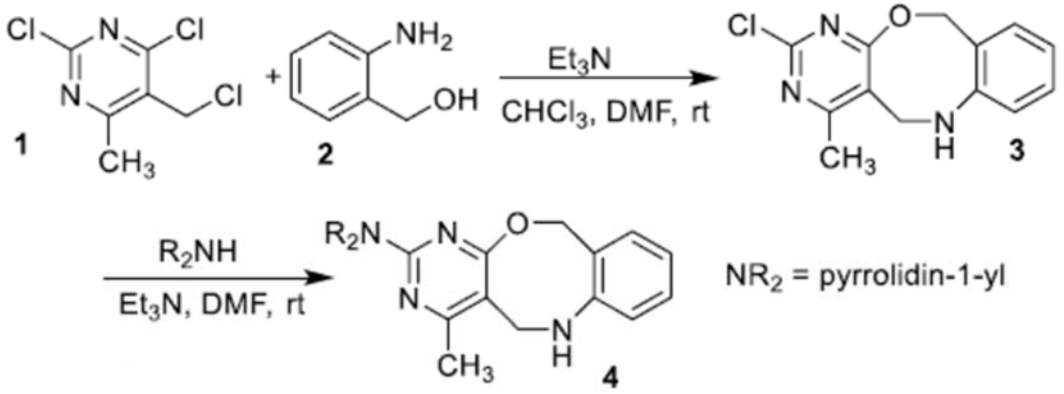
3-Results and Discussion

The synthetic pathway of the desired 2-substituted-4-methyl-6,11-dihydro-5H-benzo[f] pyrimido[4,5-b] [1,5]oxazocine 4 is shown in Scheme 1.

Initially, the precursor namely 2,4-dichloro-5-(chloromethyl)-6-methylpyrimidine (1) was prepared according to the previous published method. Compound 1 was treated with 2-aminobenzylalcohol as a nucleophile in the presence of triethylamine (TEA) in room temperature and DMF/$CHCl_3$, based on simple two-steps reactions, gave 3 (Scheme 1).

The analysis of the major isolated product showed that the desired product was destroyed during heating in presence of Et_3N as base and DMF solvent. For this reason, this test was repeated in room temperature and minimum solvent DMF that fortunately, the desired product was obtained in good to excellent yields.

The structural elucidation of the synthesized compound 4 was accomplished using its physical, chemical, and spectral data. the ^{1}H NMR spectrum of compound 4 exhibited two singlet signals at δ = 4.74 and 4.14 ppm corresponding to the CH_2-O and CH_2-N groups of oxazocine core, respectively. A singlet signal at 2.37 ppm was assigned to the methyl group on the pyrimidine ring, two triplets at 1.91 and 3.78 ppm assignable to the methylene protons of the pyrrolidine moiety, and a D_2O exchangeable singlet at 5.00 ppm belonging to NH. Also, multiple signals at region 6.73–7.34 ppm corresponded to the aromatic protons. ^{13}C NMR spectrum of 4 showed fifteen distinguished signals for the corresponding carbons. The FT-IR spectrum showed absorption band at 3275 cm^{-1} corresponding to NH group of oxazocine core.



Scheme 1. The synthetic pathway of the desired 2-substituted-4-methyl-6,11-dihydro-5H-benzo[f]pyrimido-[4,5-b][1,5] oxazocine **4**

4-Conclusions

In summary, we have developed a reaction between two available reactive precursors, 2,4-dichloro-5-(chloromethyl)-6- methylpyrimidine and 2-aminobenzylalcohol, using a simple and fast protocol under mild conditions, followed by amination with a secondary amine, to generate new 5H-benzo[f]pyrimido[4,5b][1,5]oxazocine scaffolds in good to excellent yields. Efforts to understand the regio-chemistry reaction using the ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, HMBC, and NOESY studies are underway.

References

[1] FM. Qamsari, S. Moradi, A. Foroumadi, M. Mahdavi, A. Moghimi, (2019): “Tandem synthesis of benzo[d]naphtha [2,3-g][1,3] oxazocine- 8,13(6H,14H)-dione derivatives”, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 150, 347–352.
[2] AU. Rao, D. Xiao, X. Huang, W. Zhou, J. Fossetta, D. Lundell, A. Palani, (2012): “Facile synthesis of tetracyclic azepine and oxazocine derivatives and their potential as MAPKAP-K2 (MK2) inhibitors”, Bioorganic & medicinal chemistry letters, 22(2), 1068-1072.
[3] S. Mitra, T.S. Banerjee, SK. Hota, D. Bhattacharya, S. Das, P. Chattopadhyay, (2011): “Synthesis and biological evaluation of dibenz [b, f] [1, 5] oxazocine derivatives for agonist activity at κ-opioid receptor”, European journal of medicinal chemistry, 46(5), 1713-1720.
[4] RM. Borik, (2020): “One-Pot Synthesis of Novel Furochromone and Oxazocine Derivatives as Promising Antitumor Agents with Their Molecular Docking Studies”, Journal of Chemistry, 2020.

[5] MN. El-Haddad, KM. Elattar, (2015): “Synthesis, characterization and inhibition effect of new antipyrinyl derivatives on mild steel corrosion in acidic solution”, International Journal of Industrial Chemistry, 6, 105-117.
[6] S. Tanaka, K. Hashimoto, H. Watanabe, K. Sakaguchi, (1973): Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 21, 1683.
[7] MR. Stillings, S.Freeman, PL. Myers, MJ. Readhead, AP. Welbourn, MJ. Rance, DC. Atkinson, (1985): "Substituted 5H-dibenz [b, g]-1, 4-oxazocines and related amino acids with antiinflammatory activity", Journal of Medicinal Chemistry, 28, 225.
[8] KN. Mehrotra, IS. Singh, J. Roy, (1985): "Cyclizations of dianions from 2-imino-1, 2-diphenylethanone to oxazolines, oxazocines, and oxazonines", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 58(8), 2399-2402.
[9] X. Ouyang, Z. Chen, L. Liu, C. Dominguez, AS. Kiselyov, (2000): "Novel and highly efficient synthesis of substituted dibenz [b, g] 1, 5-oxazocines. A direct comparison of the solution versus solid-phase approach", Tetrahedron, 56(16), 2369-2377.
[10] I. Araya, S. Kanazawa, H. Akita, (2008): "Comprehensive Organic Synthesis Comprehensive Organic Synthesis 2, 341-388, 1991", Chemical & pharmaceutical bulletin, 56(2), 176-180
[11] S. Mitra, T. S. Banerjee, S.K. Hota, D. Bhattacharya, S. Das, P. Chattopadhyay, (2011): "Synthesis and biological evaluation of dibenz [b, f][1, 5] oxazocine derivatives for agonist activity at κ-opioid receptor", European journal of medicinal chemistry, 46(5), 1713-1720.
[12] J. Tang, Y.L. Jiang, BX. Wang, YM. Shen, (2014): "Synthesis and antimicrobial activities of oxazepine and oxazocine derivatives", Zeitschrift für Naturforschung C, 69(7-8), 283-290.
[13] J. Xiang, T. Zhu, Q. Dang, X. Bai, (2016): "Electronic effects on the cis/trans selectivity in formation of isoxazolidine-fused eight-membered ring via an intramolecular nitrone-alkene cycloaddition", Chemistry of Heterocyclic Compounds, 52(8), 601-608.
[14] H. Lam, Z. Qureshi, M. Wegmann, M. Lautens, (2018), "Transition-Metal-Free [4+ 3]-Cycloaddition of ortho-Quinone Methides and Isomünchnones: Catalytic and Diastereoselective Assembly of Oxa-bridged Oxazocine Scaffolds", Angewandte Chemie, 130(49), 16417-16421.
[15] C. Xu, K. Wang, D. Li, L. Lin, X. Feng, (2019): "Asymmetric Synthesis of Oxa-Bridged Oxazocines through a Catalytic RhII/ZnII Relay [4+ 3] Cycloaddition Reaction", Angewandte Chemie International Edition, 58(51), 18438-18442.
[16] D. Sarkar, SR. Sahoo, (2019): "Monohydrochloride Assisted Synthesis of Functionalized Isoxazoles and Pyrazoles from Allenic Ketones: First Synthesis of (Z)-2-Methyl-7H-benzo [b] pyrazolo [5, 1-d] [1, 5] oxazocines. European Journal of Organic Chemistry", 2019(10), 2035-2049.
[17] B. Tsyrenova, V. Nenajdenko, (2020): "Synthesis and spectral study of a new family of 2, 5-diaryltriazoles having restricted rotation of the 5-aryl substituent", Molecules, 25(3), 480.
[18] S. Batinac, DM. Sermek, M. Cetina, K. Pavelic, M. Mintas, S. Raic-Malic, (2004): “Synthesis of the novel bicyclic oxepinopyrimidine and fluorinated pyrrolidinopyrimidines”, Heterocycles-Sendai Institute of Heterocyclic Chemistry, 63(11), 2523-2536.

کاربرد لیکوئیت کریستال ها در تولید الیاف و پارچه های هوشمند

*** مرتضی ابراهیم نژاد افروزی [۱]** ، حسن سلمانی تیله نویی [۲]

۱- عضو هیئت علمی دانشگاه فنی و حرفه ای مازندران ، دانشکده فنی امام محمد باقر ساری ، دپارتمان نساجی و شیمی ،ebi450@yahoo.com

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه فنی و حرفه ای مازندران ، دانشکده فنی امام محمد باقر ساری ، دپارتمان علوم مهندسی Hasan.salmani@gmail.com

چکیده

در این مقاله ، برای اولین بار در کشور ، موفق شده ایم به کمک لیکوئیت کریستالها تحقیقات وسیعی در زمینه تولید الیاف هوشمند انجام دهیم . لیکوئیت کریستال ها یک مایع واقعی ایزوتروپیک است و الیاف حاصل از فرایند لیکوئیت کریستال ها ، الیافی هستند که در ساختار پارچه هایی بکار می روند که به طور گسترده در صنایع پزشکی ، کشاورزی ، ورزشی و نظامی مورد استفاده قرار می گیرند. لیکوئیت کریستال ها ترکیبات کاملا جدید و نوینی هستند که قابلیت های مخصوص بخود را دارندو می توانند حافظه پنهانی در خود ایجاد نمایند ، در واقع ، حافظه پنهانی در این ترکیبات وجود دارد که قادرند هوشمندانه عمل نمایند و کاربرد های متنوعی داشته باشند.این حافظه پنهان ایجاد شده در الیاف تولیدی ، کاربردهای خاصی را در تولید نخ و پارچه هایی ایجاد می کند که می توان از آن در تولید پارچه های هوشمند استفاده کرد

کلمات کلیدی: لیکوئید کریستال ، الیاف هوشمند ، ایزوتروپیک ، حافظه پنهان ، کایرال

۱. مقدمه

لیکوئیت کریستال ها یک مایع واقعی ایزوتروپیک است ، به این معنی که خواص آن در همه جهات یکنواخت است - نتیجه اینکه مولکولهای آن در حرکت تصادفی ثابت قرار دارند. در مقابل ، جامدهای کریستالی ناهمسانگرد هستند. خاصیت نوری و سایر خواص مانند هدایت حرارتی و الکتریکی با جهت متفاوت است. یک فاز کریستال مایع دارای بسیاری از خصوصیات ظاهری یک مایع است ، اما واحدهای مولکولی آن به گونه ای تشکیل می شوند که مقداری ناهمسانگردی ایجاد کنند ، مهمترین آنها در خصوصیات نوری آنها است. جذابیت لباس های هوشمند با فیبر مایع به حدی است که غول هایی مانند اپل و گوگل در فکر طراحی و تولید فن آوری های مرتبط با آن بودند. پروژه های بی شماری توسط این شرکت ها در دست اجراست. کفش های هوشمند ، لباس های هوشمند که از زخم بستر جلوگیری می کند ، لباس هایی که توانایی داشتن صفحه نمایش با لامپ ال – ای - دی را دارند یا لباسی که یکی از اصلی ترین کارکردهای آن هنگام اندازه گیری ضربان قلب و تنفس فرد با استفاده از فیبرهای نوری و حسگرهای موجود در پارچه است . در این مقاله ، برای اولین بار در کشور ، موفق شده ایم به کمک لیکوئیت کریستالها تحقیقات وسیعی در زمینه تولید الیاف هوشمند انجام دهیم . الیاف حاصل از فرایند لیکوئیت کریستال ها ، الیافی هستند که در ساختار پارچه هایی بکار می روند که به طور گسترده در صنایع پزشکی ، کشاورزی ، ورزشی و نظامی مورد استفاده قرار می گیرند. لیکوئیت کریستال ها ترکیبات کاملا جدید و نوینی هستند که قابلیت های مخصوص بخود را دارندو می توانند حافظه پنهانی در خود ایجاد نمایند ، در واقع ، حافظه پنهانی در این ترکیبات وجود دارد که می توانند هوشمندانه عمل نمایند و کاربرد های متنوعی داشته باشند. هدف از ارائه این مقاله ، تولید الیاف هوشمند به کمک خواص لیکوئیت کریستال ها می باشد .

این حافظه پنهان ایجاد شده در الیاف تولیدی ، کاربردهای خاصی را در تولید نخ و پارچه هایی ایجاد می کند که می توان از آن در تولید پارچه های هوشمند استفاده کرد

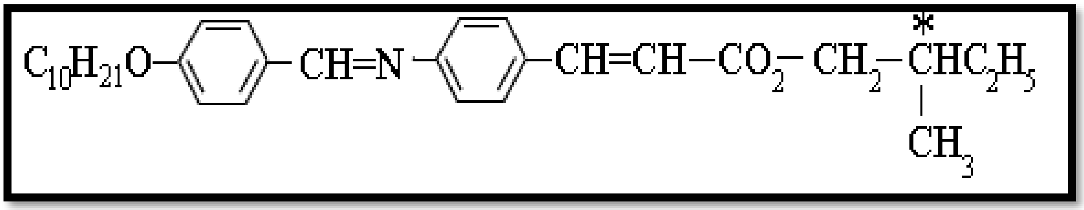
مانند بسیاری از اکتشافات علمی ، همه اینها با یک مشاهده غیر منتظره آغاز شد. در سال ۱۸۸۸ ، یک فیزیولوژیست اتریشی ، که در پراگ مشغول به کار بود ، تلاش کرد تا نقطه ذوب یک مشتق کلسترول را که از یک گیاه استخراج کرده بود ، اندازه گیری کند. در کمال تعجب ، او دریافت که به نظر می رسد این ماده دارای دو نقطه ذوب است. در دمای ۱۴۵ درجه سانتیگراد ، جامد کریستالی ابتدا درون یک مایع ابری ذوب می شود ، و سپس در دمای ۱۷۸ درجه ابری ناگهان ناپدید می شود و مایع شفاف و شفافی را که معمولاً پس از ذوب انتظار دارد ، از بین می برد.

یک فیزیکدان که این ماده را مورد بررسی قرار داد ، تشخیص داد که مایع ابری دارای درجه خاصی از نظم است. او پیشنهاد کرد که این ماده از یک ماده تاکنون ناشناخته باشد و نام "کریستال مایع" را مطرح کند. اما علم برای پذیرش این مفهوم کاملاً آماده نبود و علی رغم تعدادی از آزمایش های تأیید شده بین سالهای ۱۹۱۰ تا ۱۹۳۰ ، این زمینه تا اواسط دهه ۱۹۶۰ تا زمانی که فیزیکدان فرانسوی پیر ژیل دو ژنز (۱۹۳۲-۲۰۰۷) کاملاً خفته باقی مانده بود . مدل نظری برای خواص بلورهای مایع ، به ویژه توانایی آنها در پراکندگی نور. برای این و برای مطالعات مرتبط با پلیمرها ، به دی ژنز سال ۱۹۹۱ در رشته فیزیک جایزه نوبل اعطا شد.

واحدهای ساختاری قادر به تشکیل کریستالهای مایع همیشه مولکولهایی هستند ، که معمولاً ترکیبات آلیفاتیکی هستند که این ترکیبات آلیفاتیک نسبتاً دراز که دارای نواحی ساختاری نقطه ای متفاوت هستند و می توانند به صورت آرایش یافته با گروه های عاملی موجود در ساختار پلیمری خود در تعامل باشند. و در نتیجه در برابر حتی درجه حرارت های بیش از حد مشخص قابلیت مقاومت بالایی دارند . این نیروهای جذاب می توانند با ایجاد آرایش یافتگی منظم در ساختار مولکولی خود موجب نظم کریستالی در ساختار این مولکول ها می شود و حتی با از بین رفتن این نیرو های بین مولکولی آرایش یافته ، در تمام جهات این نیرو ها در تمام جهات مشاهده می شود . اگرچه طیف وسیعی از مولکولها به عنوان کریستالهای مایع شناخته می شوند ، اما ساده ترین و معمول ترین ساختارها را می توان با طرح کلی زیر نشان داد

دو حلقه بنزن درجه ای از آرایش یافتگی را بر روی مولکول قرار می دهد که باعث افزایش جاذبه های بین مولکول می شود . حلقه های بنزنی بصورت مسطح بر روی گروه های عاملی بصورت پیوند مضاعف قرار می گیرند . یکی از گروه های عاملی مهم که با حلقه بنزنی اتصال دارد بصورت زیر است

رابطه (۱) :ساختار الیاف لیکوئیت کریستال پس از القای الکتریکی



$$-(HC=N)-$$

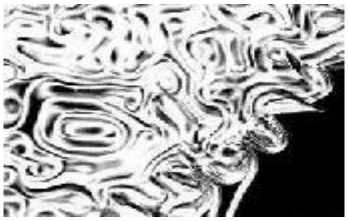
دو حلقه بنزن درجه ای از آرایش یافتگی را بر روی مولکول الیاف آغشته به لیکوئیت کریستال ها

گروه ترمینال اغلب (اما نه همیشه) گروهی است که تا حدودی قطبی هستند و باعث ایجاد جاذبه های بین مولکولی در طول محور طولانی می شوند. زنجیره جانبی معمولاً یک زنجیره هیدروکربن است که برای کشش مولکول خدمت می کند

۲. تجربیات و روش تحقیق

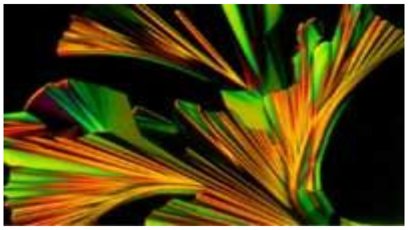
ابتدا لازم است با خواص بلورهای مایع لیکوئیت کریستال ها آشنا شویم و خواص مورد نظر را در آن بررسی کنیم .

فازهای کریستال مایع از نظر ظاهری ابری هستند ، به این معنی که آنها تقریباً به همان شکلی که کلوئیدهایی مانند شیر ، نور را پراکنده می کنند. این پراکندگی نور نتیجه ای از نوسان نواحی عدم یکنواختی است زیرا گروه های کوچکی از مولکول ها تشکیل و پراکنده می شوند شکل (۱)



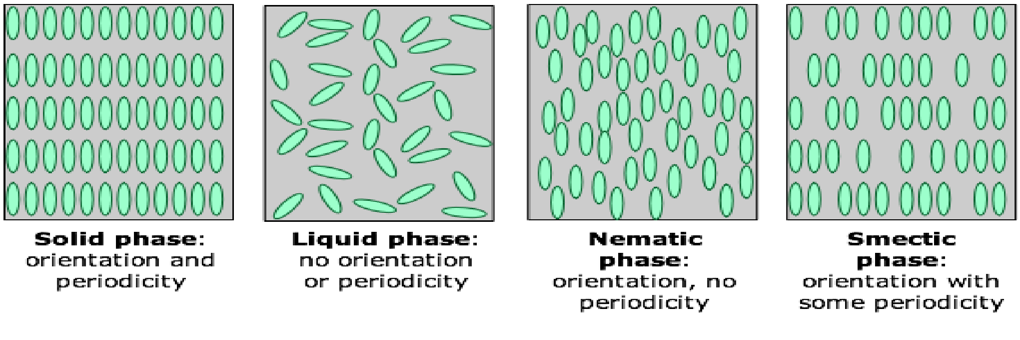
شکل (۱) فازهای کریستال مایع از نظر ظاهری ابری

ناهمسانگردی کریستالهای مایع باعث می شود که آنها از تجمع بی نظمی استفاده کنند شکل (۲). یعنی نوری که وارد بلور می شود ، در دو پرتوی متضاد شکسته می شود که با سرعت های مختلفی حرکت می کنند. مشاهده یک ماده ضد عفونی کننده بین فیلترهای قطبش متقابل ، الگوهای برجسته و جلوه های رنگی را نشان می دهد .



شکل (۲) ناهمسانگردی کریستالهای مایع

مراحل نمایی و اسمزیک الیاف آغشته به لیکوئیت کریستال ها لایه ها و زیر لایه های زیادی از بلورهای مایع وجود دارد ، اما برای اهداف مورد نظر در این پروژه آنها را به دو دسته تقسیم می کنیم ، که آنها را با دو مرحله متراکم ماده مقایسه می کند



شکل (۳) مراحل نمایی و اسمزیک الیاف آغشته به لیکوئیت کریستال ها

در یک مرحله نماتیک (این اصطلاح به معنای "رشته مانند" است) مولکولها در یک جهت قرار گرفته اند اما به راحتی در حین حرکت به طور تصادفی ، دقیقاً مانند یک مایع معمولی ، دور می شوند. با توجه به قطب بودن آنها ، ترکیب مولکول های میله مانند

می تواند با اعمال یک میدان الکتریکی کنترل شود. این پایه فیزیکی برای نمایشگرهای کریستال مایع و برخی از دستگاههای الکتروپتیک دیگر است فازهای اسمزی (مولکولهای صابونی) مولکولها در لایه ها قرار گرفته اند و محورهای مولکولی بلند تقریباً عمود بر صفحههای چند لایه هستند. تنها سفارش دوربرد در امتداد این محور امتداد دارد.

۳. نتیجه‌گیری

پس از آشنایی با فناوری جدید درخصوص لیکوئیت کریستال ها ، در ادامه با تولید الیاف هوشمند آشنا می شویم . به جهت پیوند حاصل بین گروه های عاملی حلقه بنزنی در ساختار مولکولی لیکوئیت ها لازم است این ترکیبات را با الیاف سلولزی که دارای گروه های عاملی هیدروکسیل می باشند مناسب ترین الیاف جهت تولید الیاف هوشمند کریستالی می باشند . برای آغشته کردن الیاف سلولزی به لیکوئیت کریستالها لازم است از دستگاه سنجش نوری و کابینت نوری استفاده شود . در واقع به کمک تابش طیف های نوری با طول موج های معین نوعی القا الکتریکی در ساختار مولکولی الیاف سلولزی ایجاد می شود . این طیف های نوری در غالب طیف های یو وی و فلوئورسانس و های لایت و ال . دی و یو ال . دی شامل می گردد و در نتیجه خواص مورد نظر از طریق القای الکتریکی فتو ولتائیک بر روی ساختار مولکولی الیاف قرار می گیرد و نهایتا" خواص مورد نظر به الیاف القا می گردد .

برای درک بهتر مطلب مثالی میزنم ، هر گاه یک سیم مفتول آهنی را بصورت یک فنر مارپیچ در آوریم به مرور زمان این مفتول آهنی رفتار فنر را می آموزد و اگر آنرا تحت کشش قرار دهیم و سپس کشش اعمال شده را حذف کنیم مجددا" فنر به طول اولیه خود بر می گردد .

این مثال در واقع نشان دهنده خاصیت الیاف آغشته به لیکوئیت کریستال می باشد که الیاف تحت تاثیر این طیف های القایی می توانند خواص ایزو ترمی و یا حرارتی و یا کششی و یا تنشی را به الیاف مورد نظر القا کنیم و خواص مورد نظر را مشاهده کنیم

۴. مراجع

[۱] دیوید هیمل بلاو ، دکتر مرتضی سهرابی (مترجم) ، اصول بنیادی و مبانی محاسباتی در مهندسی شیمی ، دانشگاه صنعتی امیر کبیر ، تابستان۱۳۸۴

[2] Robert .E Treybal, Heat Transfer . 17 Edition. 2017

[3] Bernard, p, Corbman, Textiles Fiber to Fabric . sixth edition . 2009

[٤] رابرت تریبال ، دکتر مرتضی سهرابی (مترجم) ، انتقال جرم ، انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر ، ویرایش سوم ، پاییز ۱۳۹۲

تولید رنگ های رادار گریز در رنگرزی پارچه های سلولزی

* مرتضی ابراهیم نژاد افروزی [1] ، حسن سلمانی تیله نویی [2]

۱- عضو هیئت علمی دانشگاه فنی و حرفه ای مازندران ، دانشکده فنی امام محمد باقر ساری ، دپارتمان نساجی و شیمی ،ebi450@yahoo.com

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه فنی و حرفه ای مازندران ، دانشکده فنی امام محمد باقر ساری ، دپارتمان علوم مهندسی Hasan.salmani@gmail.com

چکیده

در این مقاله برای نخستین بار با نوعی پارچه های رنگرزی شده آشنا می شویم که به کمک فناوری نانو و اثر القایی الکتریکی، می توان رنگدانه های استحصال شده از نوعی گل بنام گل کاغذی ، رنگی تهیه کنیم که در مقابل امواج رادارها مقاوم بوده و تا حدودی قابلیت ردیابی ندارد ، بعبارت دیگر امواج ارسالی رادارها را به گرما تبدیل و با آزاد شدن گرما، امواج الکترومغناطیس به گیرنده‌های رادار بازتاب نخواهند شد و دیگر قابل تشخیص نخواهند بود . این فرایند طی دو مرحله انجام می شود. مرحله اول استحصال رنگ از رنگدانه گل کاغذی به کمک فناوری نانو و تاثیر تابش طیف فتو ولتائیک با اثر القایی الکتریکی می باشد . مرحله دوم فرایند رنگرزی بر روی پارچه سلولزی (پنبه ای) مرسریزه شده می باشد . در این مقاله از گل کاغذی به عنوان یک رنگزای طبیعی جدید برای رنگرزی الیاف سلولوزی استفاده شده است .

واژگان کلیدی : امواج الکترومغناطیس ، طیف فتو ولتائیک ، زنگرزی طبیعی ، سلولوز، گل کاغذی ، مرسریزاسیون

۱ مقدمه

میدانیم در مناطق جنگی و نظامی برای استتار ، هواپیماها و تانک ها و ادوات جنگی و حتی سربازان از پارچه یا روکش هایی استفاده می شود (شکل ۱) ، این روش استتار فقط تا حدودی می تواند ادوات جنگی را از چشم خلبانان پوشیده نگه دارد .

شکل ۱ : انواع کاور های مورد استفاده در صنایع نظامی

ولی اگر امواج راداری به این ادوات جنگی تابیده شود ، براحتی شناسایی شده و ردیابی می شود . در این طرح با نوعی رنگدانه آشنا می شویم که از نوعی گل بنام گل کاغذی ، تهیه می شود . این گیاه از انواع فراوان گلهای رنگی در مازندران و استان های شمالی کشورمان ایران است .برای استحصال این رنگدانه ، از فناوری نانو و اثر القایی فتو الکتریکی استفاده می شود . ویژگی این رنگدانه بسیار منحصر بفرد می باشد بطوریکه می تواند در مقابل امواج رادارها مقاومت کرده و تا حدودزیادی ، قابلیت ردیابی ندارد ، بعبارت دیگر , ساختار شیمیایی این رنگدانه ها به گونه ای است که امواج ارسالی رادارها را به گرما تبدیل و با آزاد شدن گرما، امواج الکترومغناطیس به گیرنده‌های رادار بازتاب نخواهند شد و دیگر قابل تشخیص نخواهند بود . این فرایند طی دو مرحله انجام می شود. مرحله اول استحصال رنگ از رنگدانه گل کاغذی به کمک فناوری نانو و تاثیر تابش طیف فتو ولتائیک با اثر القایی الکتریکی می باشد . مرحله دوم فرایند رنگرزی بر روی پارچه هایی که قابلیت رنگرزی مناسب داشته و بر روی ویژگی رادار گریزی این رنگدانه ها تاثیر منفی نداشته باشد که با بررسی و تحقیقات بعمل آمده بهترین گزینه از بین انواع پارچه های موجود (الیاف گیاهی ، الیاف حیوانی و الیاف مصنوعی) ، پارچه هایی است که دارای ساختار الیاف طبیعی بوده و ساختار شیمیایی آن با ساختار

طبیعی رنگدانه همسو می باشد ، پارچه هایی می باشد که از الیاف سلولزی (پنبه ای) تهیه شده باشد . در ادامه لازم است مولکول های الیاف سلولزی را به روش مرسریزاسیون ، متورم نماییم تا جذب رنگدانه به راحتی صورت پذیرفته و در خاصیت رادار گریزی پارچه رنگرزی شده تاثیر منفی نداشته باشد . در این طرح برای نخستین بار از گل کاغذی به عنوان یک رنگزای طبیعی جدید برای رنگرزی الیاف سلولوزی استفاده شده است .

۲ مواد و روش‌ها

تاثیر آماده سازی الیاف به کمک القای الکتریکی بهمراه مرسریزاسیون بر خواص رنگرزی الیاف پنبه خصوصا" و امکان جایگزینی دندانه های معدنی با عملیات کابینت نور در رنگرزی الیاف سلولوزی با این رنگزا مورد برزسی قرار گرفته است . هر گاه پنبه را با محلول سود ترکیب کنیم مرسریزاسیون روی میدهد، در عملیات مرسریزاسیون نخ و پارچه تحت کشش مناسبی انجام شود ، به طوری که از جمع شدگی آنها جلوگیری بعمل آید ، سطح نخ و پارچه شفافیت قابل توجه ای پیدا می کنند.اثر تورم باعث می شود که سطح مقطع الیاف مدورتر شوند و در نتیجه پیچشهای طبیعی آن باز شده و در واقع برای توده ثابت یک لیف ، سطح جانبی بیشتری به وجود می آید، از طرفی رنگدانه استحصال شده از گل کاغذی بجهت کوچک بودن ساختار پیگمنت آن لازم است به کمک کابینت نور و اثر القایی مثبت با طول موج های متقاوت ، فرایند رنگرزی با ثبات بالا ایجاد می شود .

در نتیجه پیچشهای طبیعی آن باز شده و در واقع برای توده ثابت یک لیف ، سطح جانبی بیشتری به وجود می آید،به عنوان یک رنگزای طبیعی جدید برای رنگرزی الیاف سلولوزی استفاده شده است .

استان مازندران به جهت دارا بودن آب و هوای معتدل و مرطوب ، برای پرورش و رشد گل کاغذی که به نام علمی موسوم است بسیار مستعد و مناسب است . سالانه شاهد ملیون ها ملیون گل های پرپر شده کاغذی در رنگ های متنوع و زیبا هستیم که با گذشت زمان بتدریج رنگدانه خود را از دست میدهند و شبیه به کاغذ های کاهی مچاله شده ای در می آیند که اغلب کارگران شهرداری از پراکندگی آنها در سطح خیابان های شهر ناراضی و شاکی هستند و حتی گاها" مشاهده شده بدون هیچ دلیل منطقی و عاقلانه ای تیشه به ریشه این درختان زده و خیال خود را از وجود این گیاه زیبا راحت می کنند. در حالیکه زیبایی و چشم نوازی این گل زبان زد شهروندان و مسافران می باشد و اغلب سر در ویلا ها و نرده های ویلا ها را با این گل زیبا تزئین می کنند.

بطوری که در شکل ۱ مشاهده می شود انتشار این گیاه زیبا و فراوان بسیار جالب و ارزشمند است .

شکل۲ : رشد گل کاغذی بصورت خودکار در استان مازندران

علت اینکه از این گل کاغذی استفاده شده است این می باشد که با توجه به گسترش علوم و تنوع رنگ های شیمیای ، در نظر است از رنگزا های طبیعی مانند رنگزای گل کاغذی استفاده شود .از طرفی استان مازندران به جهت مستعد بودن آب و هوا برای رشد این گیاه ، شرایط مناسبی را برای پرورش و رشد فراوان این گیاه زیبا را فراهم کرده و به گونه ای می توان گفت بسیار فراوان و قابل دسترس می باشد گل کاغذی علاوه بر فراوانی از تنوع رنگی متنوعی برخوردار است .

فرایند استحصال رنگ از رنگزای گل کاغذی

بر خلاف بیشتر ترکیبات آلی مواد رنگزا به دلایل زیر رنگی هستند

جذب نور در طیف مریی(۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر) و داشتن دست کم یک کروموفور (گروه جاذب رنگ)

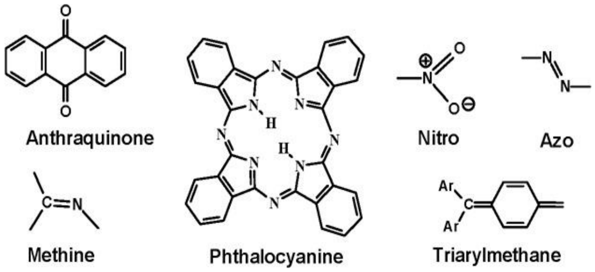
داشتن یک سیستم مزدوج (کانجوکیت-پیوندهای دوگانه یک در میان) و نمایش دادن رزونانس الکترون ها که یک موازنه نیرو در ترکیب آلی است هرگاه هر یک از این ویژگی ها در ساختار ملکولی نباشد رنگ از بین می رود. همچنین علاوه بر کروموفور ها،بیشتر موادرنگی شامل گروه هایی به نام آکسوکروم ها (رنگ یار) هستند. مثال های آن، کربوکسیلیک اسید،سولفونیک اسید،آمینو و گروه هیدروکسیل می باشند. اگرچه این ها مسئول ایجاد رنگ نیستند، اما می توانند رنگ ماده رنگی را تغییر دهند و بیشتر به دلیل تاثیر آن ها بر انحلال پذیری مواد رنگی استفاده می شوند

جدول ۱ : طول موج نور جذب شده در مقابل رنگ ماده ی آلی

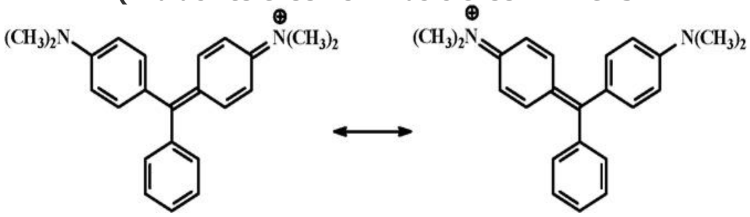
Wavelength Absorbed (nm)	Colour Absorbed	Colour Observed
400–435	Violet	Yellow-Green
435–480	Blue	Yellow
480–490	Green-Blue	Orange
490–500	Blue-Green	Red
500–560	Green	Purple
560–580	Yellow-Green	Violet
580–595	Yellow	Blue
595–605	Orange	Green-Blue
605–700	Red	Blue-Green

بقیه ی عوامل شرکت کننده در رنگ در شکل ۴ و ۳ نشان داده شده است

شکل ۳ : مثال هایی از گروه های کروموفریک استحصال شده قبل از اثر القای الکتریکی در مواد رنگزای گلهای کاغذی

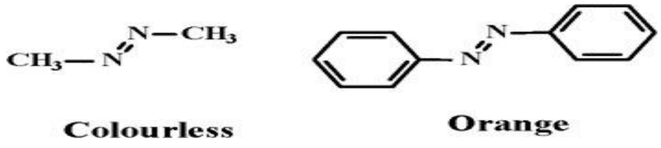


شکل ٤ :یک جفت ساختار رزونانسی به نام سبز مالاشیت از گل کاغذی قبل و بعد از تابش طیف های نوری با فرکانس های مختلف
(Malachite Green C.I. Basic Green RHFGDJ



با توجه به نیاز کروموفور مولد رنگ در ترکیبات آلی، مهم است که توجه داشته باشید کروموفور باید بخشی از سیستم مزدوج (کانجوکیت) (پیوندهای دوگانه یک در میان) باشد.که این در شکل ۴ نشان داده شده است در این مرحله با قرار دادن رنگدانه استحصال شده در معرض تابش پرتو های نور های پلاریزه شده قابلیت رادار گریزی این رنگدانه را ایجاد نمودیم که با انجام تست های مربوطه شاهد این قابلیت در مقابل انواع فرکانس های تابانده شده بودیم .

شکل ۵ : رنگدانه استحصال شده با تابش طیف نوری پلاریزه شده با قابلیت رادار گریزی



در این مثال میتوانید جای گیری گروه آزو را بین گروه های متیل که یک ترکیب بی رنگ ایجاد می کند را ببینید. اما هنگامی که گروه آزو بین حلقه های آروماتیک قرار بگیرد یک رنگ زرد- نارنجی به دست می آید. در مورد مشابه دیگر، ساختار ها در شکل ۳ اهمیت سیستم طولانی مزدوج (کانجوکیت) را نشان می دهد. آشکار است که وقتی از ویتامین آ تا بتاکاروتن طول سیستم مزدوج (کاجوکیت) دو برابر میشود باعث انتقال برجسته ی اثر باتوکرومیک و در نتیجه تیره تر شدن رنگ می گردد

نتیجه گیری نهایی :

در پایان این مقاله که نتیجه یک کار عملیاتی و اجرایی در دانشکده فنی (دپارتمان نساجی) امام محمد باقر ساری انجام گردید ، در یافتیم که رنگزای حاصل از گل کاغذی ، یک نمونه رنگ زای بسیار ضعیفی است که بدون انجام مرسریزاسیون و طیف های نوری کابینت نور چندان قابل جذب بر الیاف سلولزی نمی باشند ، ولی به کمک فرایند مرسریزاسیون و تورم حاصل در سطح مقطع الیاف و بار دار کردن مولکول های رنگزا در کابینت نور به کمک تابش طیف های لامپ های دوتریم و رزونانس اثر القایی می توان مولکول های رنگ را مانند فرایند دیسپرس بر روی مولکول های الیاف نشاند و موجب رنگ پذیری آن شد ، در نتیجه این فرایند پارچه حاصل را اگر در معرض تابش امواج مغناطیسی رادار ها قرار دهیم می توانند این امواج را به صورت گرما تبدیل کرده و در نتیجه نمی توانند مجددا" بازتابش کنند . در این مقاله با نوعی پارچه های رنگرزی شده آشنا می شویم که به کمک فناوری نانو و اثر القایی الکتریکی، می توان رنگدانه های استحصال شده از نوعی گل بنام گل کاغذی ، رنگی تهیه کنیم که در مقابل امواج رادارها مقاوم بوده و تا حدودی قابلیت ردیابی ندارد ، بعبارت دیگر امواج ارسالی رادارها را به گرما تبدیل و با آزاد شدن گرما، امواج الکترومغناطیس به گیرنده‌های رادار بازتاب نخواهند شد و دیگر قابل تشخیص نخواهند بود . این فرایند طی دو مرحله انجام می شود. مرحله اول استحصال رنگ از رنگدانه گل کاغذی به کمک فناوری نانو و تاثیر تابش طیف فتو ولتائیک با اثر القایی الکتریکی می باشد . مرحله دوم فرایند رنگرزی بر روی پارچه سلولزی (پنبه ای) مرسریزه شده می باشد . در این مقاله از گل کاغذی به عنوان یک رنگزای طبیعی جدید برای رنگرزی الیاف سلولوزی استفاده شده است . تاثیر آماده سازی الیاف به کمک القای الکتریکی بهمراه مرسریزاسیون بر خواص رنگرزی الیاف پنبه و امکان جایگزینی دندانه های معدنی با عملیات کابینت نور در رنگرزی الیاف سلولوزی با این رنگزا مورد برزسی قرار گرفته است . اگر عملیات مرسریزاسیون نخ و پارچه تحت کشش مناسبی انجام شود و از جمع شدگی آنها جلوگیری بعمل آید ، سطح نخ و پارچه شفافیت قابل توجه ای پیدا کرده و. در اثر تورم سطح مقطع الیاف مدورتر شوند و از طرفی رنگدانه استحصال شده از گل کاعذی بجهت کوچک بودن ساختار پیگمنت آن لازم است به کمک طیف های منشر شده در کابینت نور و اثر القایی مثبت با طول موج های متفاوت ، فرایند رنگرزی با ثبات بالا ایجاد کرده و قابلیت باز تابش و پراکندگی امواج رادار و سیگنال های الکتریکی را دارا می باشد .

منابع :

۱- Bernard p b. Corbman, Textiles Fiber To Fabric London Melbourne Auckland Publication Sixth edition, 2009

۲- Dyeing and chemical technology of textile fibers E . R . Trotman Sixth Edition,2011

۳- شیمی تجزیه رنگ احمد مومن هروی . علیرضا عظیمی نانوایی انتشارات امیر کبیر ، ۱۳۸۲

۴- فیزیک رنگ محاسباتی دکتر سیدحسین امیر شاهی مهندس فرناز آگهیان انتشارات ازکان دانش، ۱۳۸۰

۵- ون وایلن ، زونتاگ ، بورگناک ،اصول ترمودینامیک(۱) ، انتشارات آشینا ، ویرایش ششم ، تابستان ۱۳۹۰

۶- جی،پی،هولمن ، ف اصیفاء(مترجم) ، انتقال حرارت ، انتشارات میقات ، زمسنان ۱۳۹۸

۷- جان.اچ.لایلی ، دکتر محمود میلانی(مترجم)،شناسایی و کنترل فازی،نیاز دانش(ناشر)چاپ اول ۱۳۹۳،