انجمن شیمی ایران

هفتمین کنفرانس شیمی کاربردی

دانشگاه سمنان - دانشکده شیمی

۲۷-۲۸ شهریور ماه ۱۴۰۳

7th Iranian Applied Chemistry Conference

Semnan University - Faculty of Chemistry

17-18 September 2024

برگزار کنندگان کنفرانس

دانشگاه سمنان

انجمن شیمی ایران

حامیان کنفرانس

سازمان توسعه منابع انرژی

شرکت صبا باتری

شرکت آلومینای ایران

پارک علم و فناوری

شرکت تولیدی شیمیایی کلران

شرکت کندر

شرکت پوشش فلز

دبیران کنفرانس

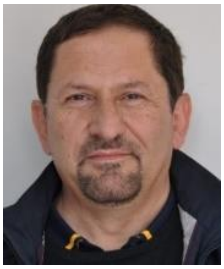
دبیر علمی — دکتر فریده نبی زاده

دبیر اجرایی — دکتر مصطفی فضلی

کادر اجرایی

دکتر سمیه ارغوانی بیدختی	فاطمه محمودیان	مهرناز شاهی
پارسا اسدی		مهدی اصغری
عباس اجلالی		الیاس افتخاری خراسانی
عرفان پارسا		فاطمه دماوندی
ساناز علاف اصغری		امیر سیدی سقزچی
مطهره سیف علیان		ساناز علاف اصغری
سمیه شاکری		مهدیه شجاعی
محمد صفا صالحیان بیدختی		نگین صدیقی
لیلا م. عبدی		سپیده قاسمی
لینا قاسمی		مونا محمودیان
فاطمه مرادیان		حوریه مزدرانی
علیرضا مومنی		ندا میرزاجانی ممه دل
آیدا نیک روش		شقایق یحیائی
حسین یوسفیان		هادی یوسفیان

کمیته علمی کنفرانس



دکتر عبدالرضا میرمحسنی

شیمی کاربردی دانشگاه تبریز

دکتر علی اولاد

شیمی کاربردی دانشگاه تبریز

دکتر علی رضا ختائی

شیمی کاربردی دانشگاه تبریز

دکتر محمود زارعی

شیمی کاربردی داشگاه تبریز

دکتر محمد صادق امینی فضل

شیمی کاربردی دانشگاه تبریز

دکتر سمیرا عارفی اسکوئی

شیمی کاربردی دانشگاه تبریز

دکتر محمد حسین رسولی فرد

شیمی کاربردی دانشگاه زنجان

دکتر رحمت الله پورعطا

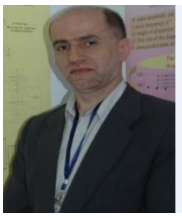
شیمی کاربردی دانشگاه زنجان

دکتر میرسعید سید دراجی

دانشیار گرایش شیمی کاربردی
دانشگاه زنجان

دکتر پروانه نخستین پناهی

شیمی کاربردی دانشگاه زنجان



دکتر جواد صاین

شیمی کاربردی دانشگاه بوعلی سینا همدان

دکتر جلال بصیری پارسا

شیمی کابردی دانشگاه بوعلی سینا همدان

دکتر سیمین اسدآبادی

شیمی کاربردی دانشگاه بوعلی سینا همدان

دکتر الهه احمدی

شیمی کاربردی دانشگاه بوعلی سینا همدان

دکتر زاهد احمدی

شیمی کاربردی-آلی دانشگاه امیر کبیر

دکتر زهرا شریعتی نیا

شیمی کاربردی-آلی دانشگاه امیرکبیر

دکتر مجید عبدوس

شیمی کاربردی-آلی دانشگاه امیرکبیر

دکتر سید علی حسینی

شیمی کاربردی دانشگاه ارومیه

دکتر حبیب مهری زاده

شیمی کاربردی دانشگاه ارومیه

دکتر علیرضا امانی قدیم

شیمی کاربردی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

دکتر فهیمه فرشی ازهر

شیمی کاربردی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

دکتر مهدیه صفرپور
شیمی کابردی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

دکتر سیروس زین الدینی
شیمی کاربردی دانشگاه رازی کرمانشاه

دکتر علی اکبر زینتی زاده
شیمی کاربردی دانشگاه رازی کرمانشاه

دکتر علیرضا شاکری
شیمی کاربردی دانشگاه تهران

دکتر علی طاهری نجف آبادی
شیمی کاربردی دانشگاه تهران

دکتر نقی سعادتجو
شیمی کاربردی دانشگاه سمنان

دکتر علیرضا اصغری
شیمی تجزیه دانشگاه سمنان

دکتر مریم رجبی
شیمی تجزیه دانشگاه سمنان

دکتر سیده مریم سجادی
شیمی تجزیه

دکتر احمد باقری
شیمی فیزیک دانشگاه سمنان

دکتر علی عرب
شیمی فیزیک دانشگاه سمنان

دکتر علی عموزاده
شیمی آلی دانشگاه سمنان

دکتر فیروزه نعمتی
شیمی آلی دانشگاه سمنان

دکتر اسکندر کلوری
شیمی آلی دانشگاه سمنان

دکتر نادیا کوکبی
شیمی آلی دانشگاه سمنان

دکتر مهدی بهزاد
شیمی معدنی دانشگاه سمنان

دکتر مهدی صالحی
شیمی معدنی دانشگاه سمنان

دکتر عاتکه سادات ترحمی
شیمی معدنی دانشگاه سمنان

دکتر سمیه ارغوانی بیدختی
شیمی تجزیه دانشگاه سمنان

دکتر علیرضا سلیمانی
شیمی کاربردی دانشگاه ملایر

دکتر وحید وطن پور
شیمی کاربردی دانشگاه خوارزمی

دکتر محسن شیدایی
شیمی کاربردی دانشگاه خوارزمی

دکتر امیر عزیزی
شیمی کاربردی دانشگاه خوارزمی

دکتر علیرضا خدابخشی
شیمی کاربردی دانشگاه اراک

دکتر فرهاد حیدری
شیمی کاربردی دانشگاه اراک

دکتر یعقوب منصورپناه
شیمی کاربردی دانشگاه لرستان

دکتر سید مهدی موسوی
شیمی کاربردی دنشگاه کاشان

دکتر محمد براتی
شیمی کاربردی دانشگاه کاشان

دکتر مجتبی میرزائی
شیمی آلی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی

دکتر شهرام قاسمی میر
شیمی کاربردی دانشگاه مازندران

دکتر سیده ساجده جعفریان امیری
شیمی کاربردی دانشگاه مازندران

دکتر سید رضا حسینی زوارمحله
شیمی کاربردی دانشگاه مازندران

دکترحمید عمادی
شیمی کاربردی دانشگاه مازندران

دکتر سید رضا نبوی
شیمی کاربردی دانشگاه مازندران

دکتر سیده سمیه تقوی
شیمی کاربردی دانشگاه مازندران

دکتر هادی باصری
شیمی کاربردی دانشگاه دامغان

دکتر جعفر محمودی
شیمی کاربردی دانشگاه دامغان

دکتر محمدعلی ناصری
گرایش شیمی آلی دانشگاه بیرجند

دکتر مجید کلاته بجدی
شیمی تجزیه دنشگاه بیرجند

سخن دبیر علمی

شیمی کاربردی، به عنوان پلی میان پژوهش‌های بنیادی و نیازهای صنعتی، نقشی کلیدی در توسعه پایدار کشورها ایفا می کند. این گرایش از علم شیمی، با ترکیب دانش شیمی و اصول مهندسی و صنعتی، به‌عنوان راهکاری مؤثر برای حل نیازهای صنعتی و فناوری‌های نوین عمل نموده و با ارائه راه‌حل‌های عملی در زمینه‌های متنوعی مانند حفاظت از محیط‌زیست، باتری‌ها و پیل‌های سوختی، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، الکتروشیمی صنعتی و بهینه‌سازی فرآیندهای شیمیایی، تحولاتی چشمگیر را در حوزه‌های مختلف صنعتی و زیست‌محیطی به همراه داشته است. در این کنفرانس، محورهایی همچون تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، نفت، گاز و پتروشیمی، باتری‌ها و پیل‌های سوختی، شیمی سبز و حفاظت از محیط زیست، حسگرهای شیمیایی، الکتروشیمی کاربردی و کنترل خوردگی فلزات، پلیمر و صنایع پلیمری، جداسازی و فرآیندهای غشایی، هوش مصنوعی در شیمی کاربردی و کاربرد نانو فناوری در صنایع شیمیایی و سایر حوزه‌های مرتبط بررسی خواهند شد. این موضوعات با تأکید بر اهمیت شیمی کاربردی، به گسترش مرزهای علم و صنعت کمک کرده و پاسخی به چالش‌های پیچیده دنیای امروز ارائه خواهند داد.

فریده نبی زاده چیانه

دبیر علمی کنفرانس

Innovative electrochemical engineering: A personal perspective

Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo

University of Castilla la Mancha, Spain

This lecture describes several case studies related to applications of electrochemical technology in the fields of energy and the environment, characterized by their innovation and high technological readiness level. First, it introduces how the lack of resources and their mismanagement is creating a serious problem on our planet and how electrochemical engineering, and the chemical engineering it is part of, can and are helping to achieve a more sustainable world. Subsequently, and based on the experience developed over the last twenty-five years in our laboratories, results of completed and ongoing projects are summarized. These projects have addressed the treatment of drinking water for rural populations in southern Africa using electrochemical disinfection and electrocoagulation techniques, the removal of pesticides in strongly polluted industrial sites using electrokinetic techniques, the treatment of wastewater streams using electrochemical advanced oxidation processes, the treatment of gaseous effluents using electrochemically assisted reactive absorption processes, and finally, a new concept of electrochemically assisted refinery with which we aim to change the paradigm of waste treatment and convert waste into raw materials. But not only will case studies related to the environment be described, but the concepts of sustainability will also be extended by integrating research conducted in the energy field. To this end, the latest advances in the development of high-temperature PEM fuel cells and the use of electrochemical cycles that achieve depolarization during electrolysis (Westinghouse process) or the production of valuable by-products (EDEN process) are described. Additionally, the coupling between the energy demands of electrolytic processes and the supply of renewable energy, especially through photovoltaic solar panels, is discussed. The presentation concludes in the frontiers between the worlds of electrochemical engineering and biology, showcasing developments made with microbial fuel cells for energy generation from the respiration of microorganisms, which have led to the development of the concept of a photomicrobial solar panel and some more new concepts that are still in the development phase.

تحول علم پلیمر به محصولات نوآورانه: سفر سی ساله ام از چالش ها و پیروزی ها

دکتر عبدالرضا میرمحسنی
دانشگاه تبریز

در طول دهه های گذشته محققان زیادی توجه خود را معطوف به پلیمرهای هوشمند و نیز پلیمرهای مهندسی نموده اند. پلیمرهای هوشمند دسته ای از پلیمرها هستند که با داشتن ساختار دینامیک قادر به پاسخگویی به انواع محرک های محیطی از جمله نور، PH، دما و... می باشند. این ویژگی آنها را به موادی ارزشمند در صنایع مختلف تبدیل کرده است. این مواد دارای کاربردهای چند منظوره از بیو مواد و حسگرها گرفته تا باطری و غشا و ماهیچه های مصنوعی می باشد.

استفاده از پلیمرهای مهندسی (Engineering Polymers) در پیوند با پلیمرهای هوشمند زمینه های بسیار کاربردی جدیدی را ایجاد کرده و باعث شده تا این زمینه در حال رشد به بخش مهمی از تحقیقات و تولیدات صنعتی تبدیل گردد. پلیمرهای مهندسی دسته‌ای از پلیمرها هستند که به دلیل خواص مکانیکی، حرارتی و شیمیایی برجسته، در کاربردهای صنعتی و مهندسی به کار می‌روند. این پلیمرها معمولاً دارای استحکام، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی بالایی هستند و به عنوان جایگزین مناسبی برای فلزات و سرامیک‌ها در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. و در صنایع مختلفی از جمله خودروسازی-صنایع الکترونیک-هوافضا-پزشکیو بسته بندی مورد استفاده قرار میگیرد. با امیزه کاری پلیمرهای هوشمند با پلیمرهای مهندسی(اپوکسی و پلی اورتان) میتوان به کاربردهای متنوعی از جمله پوشش های خود ترمیمی و کفپوش های بسیار مقاوم و... دست پیدا کرد.

در این ارائه سعی برای این است که بخشهایی از تحقیقاتی که در سالهای اخیر در آزمایشگاه تکنولوژی پلیمر گروه شیمی کاربردی دانشگاه تبریز انجام داده ایم و غالبا منجر به محصولات دانش بنیان شده را بطور خلاصه معرفی نماییم عملکرد این محصولات در زمینه پوشش های خود ترمیمی -سنسورهای پلیمری هوشمند -چسب های با عملکرد بالا و هادی- پوشش های ضدآب-کف پوشهای مقاوم و شوینده های پلیمری بدون آب مورد بررسی قرار میگیرد.

صنایع پتروشیمی/پترو شیمیایی: کلید توسعه‌ی صنعتی و اقتصادی کشور

دکتر نقی سعادتجو
دانشگاه سمنان

در این مقاله به علم شیمی و صنایع شیمیایی پرداخته شده و منابع طبیعی برای صنایع شیمیایی مورد بحث قرار گرفته است. نفت، گاز، مواد معدنی، گیاهی، سنتزی و... جزو منابع طبیعی مهم صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی محسوب می‌شوند .از منابع طبیعی فوق ترتیب مواد اولیه، مواد پایه/اساسی، مواد حد واسط، مواد میانی فرآورده‌های نهایی شیمیایی، پتروشیمیایی، محصولات پایین‌دستی و در آخر محصولات نهایی برای بازار تولید می‌گردد. دیاگرام زیر فرآیند تولید محصولات و فرآورده‌های نهایی پتروشیمیایی را از منابع طبیعی فوق نشان می‌دهد) .

فرآیند تولید محصولات شیمیایی/پتروشیمیایی از منابع طبیعی | (منابع طبیعی ⟶ مواد اولیه ⟶ مواد اساسی ⟶ مواد میانی ⟶ فرآورده‌های نهایی ⟶ محصولات نهایی برای بازار |

در آخر وضعیت شیمیایی و پتروشیمیایی کشور در منطقه و جهان بررسی گردید و حال و آینده این صنایع نیز تشریح گردید.

کلمات کلیدی :صنایع پتروشیمی، منابع طبیعی، مواد اولیه، مواد اساسی، مواد میانی، فرآورده‌های نهایی و محصولات پایین د ستی.

فرایندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی؛ وضعیت فعلی و چشم اندازها

دکتر محمود زارعی

داشگاه تبریز

در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسایش پیشرفته جدید مبتنی بر فناوری الکتروشیمیایی، به اصطلاح فرآیندهای اکسایش پیشرفته الکتروشیمیایی(EAOPs) ، برای پیشگیری و اصلاح آلودگی‌های محیطی، به ویژه با تمرکز بر جریان‌های آب، توسعه یافته‌اند. این روش ها بر اساس تولید الکتروشیمیایی یک عامل اکسید کننده بسیار قوی، مانند رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) در محلول می باشد که می تواند مواد آلی را تا معدنی شدن آنها از بین ببرد. EAOPها شامل فرآیندهای ناهمگنی مانند اکسایش آندی و روش‌های فوتوالکتروکاتالیز می‌شوند که در آن $^{\bullet}OH$ در سطح آند به صورت الکتروشیمیایی یا فتوشیمیایی تولید می‌شود و فرآیندهای همگن مانند الکتروفنتون، فوتوالکتروفنتون، و سونوالکترولیز، که در آنها $^{\bullet}OH$ در محلول تولید می‌شود. این ارائه، یک مرور کلی از کاربرد EAOPs در حذف آلاینده‌های آلی آبی ارائه می‌کند، ابتدا آخرین کارها را مرور می‌کند و سپس به آینده نگاه می‌کند. یک دیدگاه جهانی در مورد اصول و سیستم های آزمایشگاهی ارائه می‌شود و آزمایش‌های در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی مورد بررسی و بحث قرار می‌گیرند.

چشم انداز های آینده در پیل های سوختی(تحقیقات ، فناوری و کاربردها)

دکتر جلال بصیری پارسا

دانشگاه بوعلی سینا همدان

پیل های های سوختی یک فناوری امیدوارکننده برای تولید انرژی پایدار است که انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی با راندمان بالا و اثرات زیست محیطی کم تبدیل می کند. این مقاله به بررسی چشم‌اندازهای آینده در تحقیقات، فناوری و کاربردهای پیل سوختی می‌پردازد، با تأکید بر پیشرفت‌ها در علم مواد، یکپارچه‌سازی سیستم و کاربردهای نوظهور در بخش‌های مختلف. ما چالش‌های فعلی، راه‌حل‌های بالقوه و نقش پیل‌های سوختی در انتقال جهانی به سمت سیستم‌های انرژی پاک‌تر را تحلیل می‌کنیم.

پیل های سوختی به عنوان یک فناوری تبدیل انرژی پاک و کارآمد توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده اند. آنها پتانسیل ایجاد انقلابی در سیستم های انرژی را در بخش های مختلف از جمله حمل و نقل، تولید برق ثابت و کاربردهای برق قابل حمل ارائه می دهند. هدف این مقاله ارائه یک نمای کلی از چشم‌اندازهای آینده در فناوری پیل سوختی، برجسته کردن زمینه‌های تحقیقاتی کلیدی، پیشرفت‌های تکنولوژیکی و کاربردهای بالقوه است.

مکسین-نوع جدیدی از مواد دو بعدی: سنتز، ویژگی‌ها، کاربردها

دکتر میرسعید سید دراجی*، سیده فاطمه حسینی

دانشگاه زنجان

در سال‌های اخیر، مواد دو بعدی در مقایسه با مواد سه بعدی به دلیل داشتن مساحت سطح بالا که منجر به تسهیل واکنش‌های سطحی در واحد حجم یا جرم می‌شود، مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. در سال ۲۰۱۱، خانواده جدیدی از مواد دو بعدی متشکل از کاربیدها یا نیتریدهای فلزات واسطه مانند Ti_2CT_x، $Ti_3C_2T_x$، Ti_3CNT_x، $Ta_4C_3T_x$ و ... با نام مکسین (MXene) کشف شده است. مکسین‌ها به دلیل خواص استثنایی مانند شیمی سطح غنی، ساختارهای باند قابل تنظیم، هدایت شبه فلزی، آب دوستی، پایداری حرارتی و سطح ویژه بالا، کاربردهای مختلفی را مورد هدف قرار داده‌اند. بنابراین، ما یک بررسی جامع از پژوهش‌های انجام شده توسط گروه تحقیقاتی در مورد روش‌های ساخت نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر مکسین، عملکرد فتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده‌ها و تکامل هیدروژن و کاربرد آن به عنوان پرکننده در پوشش‌های ضدخوردگی و جاذب‌های امواج مایکروویو ارائه می‌کنیم. علاوه بر این، این بررسی به طور خلاصه پایداری نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر مکسین، محدودیت‌های فعلی و نیازهای تحقیقاتی آینده را همراه با چالش‌های مختلف مربوطه در تلاشی برای آشکار کردن خواص منحصر به فرد نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر مکسین مورد بحث قرار می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: مکسین، مواد دوبعدی، فتوکاتالیست، پوشش‌های ضدخوردگی، جاذب امواج مایکروویو

شیمی آلی کاربردی

دکتر علی عموزاده
دانشگاه سمنان

این سخنرانی که در حقیقت حاصل حدود ۳۰ سال تدریس و ۲۰ سال همکاری با صنعت نویسنده آن است، با دیدی کلان به بررسی اهمیت شیمی آلی در صنایع کاربردی می پردازد. در حقیقت سخنران اعتقاد دارد که حدود ۴۰ ترکیب آلی (که از چاههای نفتی استخراج می شوند) پایه تمام مواد شیمیایی آلی هستند که در آزمایشگاه و صنعت استفاده می شوند.

سخنران به عنوان پایه ای ترین ترکیبات از اتیلن و اسید چرب (به عنوان ارزانترین مواد آلی) شروع کرده و رد آنها را در سنتز ترکیبات مفید بعدی از ساده تا پیچیده دنبال می کند. به عنوان مثال اتانول آمینها، اتیلن دی آمین تترا استیک اسیدها، پلی اتیلن گلیکولها، اترهای تاجدار، کریپتاندها، ایمیدازولها، ایمیدازولینها و ...همه و همه از همین دو دسته سنتز می شوند که کاربردهای گوناگونی در شاخه های مختلف مانند کنترل خوردگی، پاک کننده ها، صنایع نفت و گاز، صنایع آرایشی بهداشتی، داروسازی، بهبود دهنده خواص بتون و صنایع ساختمانی، صنایع چوب و کاغذ و سلولزی، پیشرانه ها و ... دارند که مساله اصلی ارزانی آنهاست. نویسنده توجه می دهد که ارزانی حتی در طراحی متاسفانه جنگ افزارهای شیمیایی نیز مساله اول است!

سخنران انتظار دارد شنونده در نهایت به اهمیت نقش شیمی آلی در پیشرفتهای امروز صنعتی بشر برسد.

Recent Developments Of New Electrode Materials For Environmental Electrochemistry

Dr. GÉSSICA DE OLIVEIRA SANTIAGO SANTOS

University of Sao Paulo, Brazil

Metal oxide mixture anodes (MOMs) are promising materials in electrochemical technologies. This presentation will provide an overview of the advancements in the past six years in the production of novel active and nonactive anodic materials through non-conventional synthesis methods. Recent progress in the use of alternative heating sources, particularly CO_2 laser and microwave heating, will be discussed, along with the use alternative greneer solvents such as ionic liquids and polyvinyl alcohol. Additionally, the importance of modifying the composition of these materials based on their intended application will be highlighted. The different applications to be addressed include oxidation of organic contaminants, production of oxidants, generation of carboxylic acids and coupled processes aiming hydrogen production and chlorine co-production. The advancements of such strategies represent significant time and energy savings making these electrodes more competitive than those prepared by conventional methods; moreover, the novel materials presented better stability and electrocatalytic activity showing convenient application perspectives. Finally, a conclusion will be provided on the impact of these pioneering methodologies in the future developments of electrode materials.

سنتز نوآورانه نانومواد حاصل از ضایعات با رویکرد مبتنی بر اقتصاد چرخشی

دکتر فائزه شه دوست فرد

دانشگاه فرهنگیان

بررسی کشورهای توسعه یافته نشان می‌دهد اقتصاد چرخشی مبتنی بر روش‌های خلاقانه و ارائه الگوی مصرفی جدید در بازیافت زباله در سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته است. بهره‌گیری از پتانسیل کاربردی زباله‌های دورریختنی به عنوان پیش ماده در انجام واکنش‌های شیمیایی به ویژه تولید محصولات نانویی با مزایای منحصربفرد نه تنها منجر به کاهش هزینه و ذخیره منابع اقتصادی می‌گردد بلکه کاهش آلودگی‌های زیست محیطی و حفظ منابع طبیعی را نیز به دنبال دارد. در این پژوهش با مروری بر مطالعات کتابخانه‌ای و جستجوی بیش از صد مقاله در نشریات بین‌المللی، کتب خارجی و داخلی و همچنین بررسی آمار و ارقام سایت‌های مرتبط جهت ارائه اطلاعات کافی در زمینه بازیافت زباله، اقتصاد چرخشی کشورهای توسعه یافته و نحوه استفاده از مواد بازیافتی در سنتز نانومواد و محصولات نانویی مبتنی بر ضایعات مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی و / یا بخش نظری

اقتصاد چرخشی یا اقتصاد دورانی که اغلب به آن Circularity نیز گفته می‌شود، یک نظام اقتصادی است که هدف آن کمینه کردن پسماندها و بیشترین استفاده از منابع است. در مقایسه با تئوری اقتصاد خطی که مبتنی بر استخراج، تولید، مصرف و دور ریختن است و مدلی بسیار سریع و ناپایدار برای کره زمین محسوب می‌شود، مدل اقتصاد چرخشی چرخه تولید و مصرف پایدارتری ایجاد می‌کند که در آن مواد خام برای مدت طولانی‌تر در چرخه تولید نگهداری می‌شود و می‌توان به طور مکرر از آن‌ها استفاده کرد. از آنجایی که ماهیت این مدل به‌گونه‌ای طراحی شده است که منابع را تا بیشترین زمان ممکن در اقتصاد نگه‌دارد، این امکان ایجاد می‌شود که زباله‌هایی که تولید می‌گردد به عنوان ماده خام برای صنایع دیگر استفاده شود.

سنتز نانومواد مبتنی بر شیمی سبز از مواد ضایعاتی می‌تواند سه هدف اساسی را دنبال کند: (۱) ابداع فرآیندها و محصولات نانویی با حداقل تاثیرات منفی بر سلامت انسان و محیط زیست و حفظ منابع طبیعی، (۲) افزایش قابلیت استفاده و سودهی اقتصادی و (۳) ایجاد ارتباطی روشن و سازنده بین جامعه و دست‌اندرکاران صنایع نانویی در جهت فرهنگ‌سازی بیشتر. از اینرو توجه به تحقیق و توسعه به عنوان اصلی‌ترین جنبه سرمایه‌گذاری در دستیابی به نانومواد ارزان و سازگار با محیط زیست و آموزش فرهنگ‌سازی در زمینه جمع‌آوری و بازیافت زباله به عموم مردم از اهمیت بسزایی برخوردار است. از آنجایی که پارامترهای متنوعی در انجام واکنش‌های شیمیایی مختلف مؤثر هستند یافتن یک روش مناسب در بررسی ویژگی سبز بودن یک فرآیند چالش برانگیز است. در اصطلاح شیمی تجزیه‌ای سبز (GAC)[1]از دو معیار سبز بودن شامل شاخص روش تحلیلی سبز تعریفی[۲] (ComplexGAPI)و شاخص رویکرد سبز تحلیلی[۳] (AGREE)برای ارزیابی سبز بودن یک روش پیشنهادی استفاده می‌شود [۱و۲] . نرم افزار شاخص ComplexGAPIیک ابزار نوآورانه است که بر اساس شاخص GAPI طراحی شده است. این شاخص شامل بررسی کل فرآیند آزمایشگاهی از جمله مراحل پیش از تجزیه و تحلیل، آماده‌سازی نمونه تا آنالیز نهایی است و در آن جنبه‌های مختلفی مانند نحوه عملکرد روش، عوامل محیطی، قابلیت

[1] Green Analytical Chemistry
[2] Complimentary Green Analytical Procedure Index
[3] Analytical Greenness Approach

حمل و نگهداری، ارتباط با اقتصاد سبز، مقدار انرژی مصرف شده، مقدار زباله تولید شده، نوع ابزار دقیق، مقدار معرف‌ها و حلال‌ها، سمیت و ایمنی مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتیجه این بررسی در یک پیکتوگرام به شکل شش ضلعی با رنگ‌های مختلف از سبز به زرد و قرمز رسم می‌شود که هر رنگ نمایانگر میزان سبز بودن روش به ترتیب با نسبت‌های کم، متوسط و زیاد می‌باشد. علاوه بر این، شاخص AGREEبه مجموعه‌ای از معیارهای دوازده‌گانه برای ارزیابی ریسک‌های محیطی و شغلی درگیر در یک روش تجزیه‌ای و مقدار مواد و انرژی مصرف شده با بازده بالا بستگی دارد. نتایج بررسی این معیارها در یک الگوی دایره‌ای شبیه به یک ساعت دایره‌ای قدیمی، با امتیازبندی از صفر تا یک مرتب می‌شود که میانگین امتیاز واقع در مرکز به عنوان شاخص پایداری زیست محیطی است و مقدار سبز بودن آن را تعیین می‌کند [۳]. بر اساس این دو شاخص میتوان رعایت اصول دوازده گانه شیمی سبز در واکنش‌های شیمیایی را مورد بررسی قرار داد.

واژه های کلیدی: اقتصاد سبز، ضایعات، نانومواد، شیمی سبز، زباله

[1] Turner, C. Sustainable Analytical Chemistry-more than just being Green. Pure Appl. Chem. *85* (2013) 2217-2229.

[2] Pena-Pereira, F., Wojnowski, W., Tobiszewski, M. AGREE-Analytical GREEnness Metric Approach and Software. Anal. Chem. *92* (2020) 10076-10082.

[3] Kayani, K.F., Shatery, O.B., Mustafa, M.S., Alshatteri, A.H., Mohammed, S.J., Aziz, S.B. Environmentally Sustainable Synthesis of Whey-based Carbon Dots for Ferric Ion Detection in Human Serum and Water Samples: Evaluating the Greenness of the Method. RSC Adv. *14* (2024) 5012-5021.

[4] Jaswanth Gowda, B.H., Gulzar Ahmad, M., Chinnam, S., Paul, K., Ashrafuzzaman, Md. Chavali, M., Gahtori, R., Pandit, S., Kesari, K.K., Gupta, P.K. Current Trends in Bio-Waste Mediated Metal/Metal Oxide Nanoparticles for Drug Delivery, J. Drug Deliv. Technol. *71* (2022) 103305.

[5] Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S.M., Issaabadi, Z. Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. Inter. Sci. Technol. *28* (2019) 199-322.

[6] Shahdost-Fard, F., Faridfar, Sh., Keihan, A.H., Aghaei, M., Petrenko, I., Ahmadi, F., Ehrlich, H., Rahimi-Nasrabadi, M. Applicability of a green nanocomposite consisted of spongin decorated $Cu_2WO_4(OH)_2$ and AgNPs as a high-performance aptasensing platform in Staphylococcus aureus detection. Biosensors Journal, *13* (2023) 271.

[7] Madani-Nejad, E. Shokrollahi, A. Shahdost-Fard, F. Central composite design-*assisted visual and non-invasive* detection of sertraline by sweet lemon waste-derived core-shell AuNPs@CDs, Anal. Chim. Acta (2024), 342721, In Press.

Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Mechanistic Modeling of Electrochemical Processes on Gold

Dr. Zahed Ghelichkhah

Lehigh University, Pennsylvania State, USA.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is one of the most powerful techniques for extracting mechanistic information from electrochemical reaction models [1-3]. In this technique, electrochemical reactions at the electrode/solution interface are perturbed using a small AC voltage over a range of frequencies. This results in an AC current response that is related to various electrochemical processes, such as passive film formation, capacitive components, and double layer capacitance. The electrochemical equations can be linearized to analyze the behavior of capacitance, diffusion, and Faradaic reactions at the electrode/solution interface due to the slight perturbation. EIS data are typically interpreted using common Equivalent Electrical Circuits (EECs), which are a type of analog tool used to analyze impedance data. However, EECs often fail to accurately describe the physical facts of the electrochemical systems, leading to inaccuracies in the interpretation of the electrochemical phenomena. In contrast, physical models aim to explain the underlying mechanism of the processes occurring at the interface, in addition to replicating the experimental data of interest. The main goal of EIS is to understand the process of charge transfer during a reaction and elucidate the response mechanism [2-3]. The current work discusses the application of EIS in modeling electrochemical processes, including the adsorption of bisulfate, sulfate, and oxygen on gold in the double layer and pre-oxide formation regions [4], as well as the mechanism of the HER in sulfuric acid solutions [5].

[1]. V. Vivier, M. E. Orazem, Impedance Analysis of Electrochemical Systems, *Chem. Rev*, 122, 12, (**2022**)11131–11168.

[2]. R. Srinivasan, R, F. Fasmin, An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy, *CRC Press: Boca Raton, FL*, (**2021**)

[3]. D. D. Macdonald, Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*. 35, (**1990**)1509–1525.

[4]. Z. Ghelichkhah, R. Srinivasan, D. D. Macdonald, G. S. Ferguson, Anion-catalyzed active dissolution model for the electrochemical adsorption of bisulfate, sulfate, and oxygen on gold in H_2SO_4 solution, *Electrochim. Acta* .2023, 439, 141515.

[5]. Z. Ghelichkhah, D. D. Macdonald, G. S. Ferguson, Mechanistic Analysis of Hydrogen Evolution Reaction on Stationary Polycrystalline Gold Electrodes in H_2SO_4 Solutions. *Corros. Mater. Degrad.* 5(**2024**) 241-264.

استفاده از نانومواد در ساخت و اصلاح غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب و پساب مزیت ها، چشم اندازها و چالش ها

دکتر وحید وطن پور

دانشگاه خوارزمی

در دهه گذشته، استفاده از نانومواد با ساختارهای داخلی متنوع و عملکردهای سطحی تنظیم شده در غشاهای پلیمری نوید بزرگی برای توسعه غشاهای با کارایی بالا نشان داده است. ایده کلی برای توسعه غشاهای نانوکامپوزیت القای خواص حرارتی، الکتریکی، آبدوست و ضد باکتریایی نانومواد به غشای بکر بوده است [۱]. به عنوان مثال، نانوذرات TiO_2 به طور موثری رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار اکسیدکننده تولید می‌کنند که به آسانی به آلاینده‌های آلی در آب حمله کرده و تجزیه می‌کنند [۲]. بار سطحی غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده توسط فلز رسانا و نانوذرات اکسید فلزی مانند اکسید قلع ایندیم را می توان با اعمال میدان الکتریکی خارجی برای جلوگیری از جذب عوامل گرفتگی بر اساس دافعه الکترواستاتیک تنظیم کرد [۳]. افزودن نانومواد میله ای یا لوله ای، مانند نانولوله های CNT و نانومیله های TiO_2، با نسبت طول به قطر بالا، باعث بهبود پایداری حرارتی غشاها بیش از نانوذرات کروی گزارش شده است [۴]. نانوصفحات و نانوروبان‌های GO فرصتی هیجان‌انگیز برای ادغام همه این ویژگی‌های مطلوب ارائه می‌کنند [۵]. با این حال، ادغام نانومواد به یک فیلم پلیمری برای ساخت یک غشای نانوکامپوزیت مقاوم ممکن است عملکرد مورد نظر را به پلیمر القا نکند و حتی خواص نفوذ آن را بدتر کند. چالش اصلی تجمع شدید این نانومواد است که حفره‌های غیرانتخابی را در زمینه پلیمری تشکیل می‌دهد و گزینش پذیری غشاء را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. این مشکل زمانی شدیدتر می شود که نانومواد با نسبت ابعاد بالاتر مانند GO و CNT به بستر پلیمری اضافه شوند. اگرچه غشاهای نانوکامپوزیتی توسعه‌یافته برای فرآیند غشاء، نفوذپذیری، ترشوندگی سطح، نیاز به شستشوی کمتر و تمایل ضدگرفتگی بهبود یافته را نشان داده‌اند، توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی مقاوم و بدون نقص به‌ویژه در غشاهای TFC هنوز یک زمینه تحقیقاتی باز است.

همراه با پیشرفت چشمگیر فناوری نانو، نانومواد چند منظوره به عنوان افزودنی های قوی در توسعه مواد غشایی گنجانده شده اند. اهداف کلی بهبود نفوذپذیری و انتخاب پذیری غشا، تنظیم آب دوستی و عملکرد شیمیایی، کنترل توپوگرافی سطح و افزایش قابلیت ضدگرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی است [۶-۸]. نانوپرکننده‌ها به پنج روش کلی در ساختار غشایی گنجانده شده‌اند: (۱) ادغام توده‌ای در لایه انتخابگر بالایی، (۲) ادغام حجیم در لایه ساپورت، (۳) پوشش در سطح لایه انتخابگر بالایی، (۴) ادغام به عنوان لایه میانی، بین لایه بالایی و زیرلایه، و (۵) استفاده به عنوان لایه انتخابگر یا پشتیبان بالا ایستاده. با بررسی سیستماتیک خواص سطحی نانومواد، و بهینه‌سازی دقیق مسیرهای سنتز، می‌توان غشاهای نانوکامپوزیتی جدید و یکپارچه را برای کاربردهای تصفیه آب و فاضلاب طراحی کرد.

واژه های کلیدی: نانومواد، غشاهای بستر آمیخته، تصفیه آب و پساب، نانوفیتراسیون، اسمز معکوس

منابع

[1] X. Sui, Z. Yuan, Y. Yu, K. Goh, Y. Chen, 2D material based advanced membranes for separations in organic solvents, *Small*. 16 (2020) 2003400.

[2] B. Khorshidi, I. Biswas, T. Ghosh, T. Thundat, M. Sadrzadeh, Robust fabrication of thin film polyamide-TiO2 nanocomposite membranes with enhanced thermal stability and anti-biofouling propensity, Sci. Rep. 8 (2018) 784.

[3] B. Khorshidi, J. Hajinasiri, G. Ma, S. Bhattacharjee, M. Sadrzadeh, Thermally resistant and electrically
conductive PES/ITO nanocomposite membrane, J. Membr. Sci. 500 (2016) 151–160.

[4] Y. Zhang, P. Liu, Polysulfone (PSF) composite membrane with micro-reaction locations (MRLs) made by doping sulfated TiO2 deposited on SiO2 nanotubes (STSNs) for cleaning wastewater, J. Membr. Sci. 493 (2015) 275–284.

[5] A. Karkooti, A.Z. Yazdi, P. Chen, M. McGregor, N. Nazemifard, M. Sadrzadeh, Development of advanced nanocomposite membranes using graphene nanoribbons and nanosheets for water treatment, J. Memb, Sci, 2018.

[6] E.M.V. Hoek, M.T.M. Pendergast, A.K. Ghosh, Nanotechnology-based membranes for water purification, in: Nanotechnology Applications for Clean Water, 2nd Ed., 2014, 133–154,

[7] J.R. Aguilar Cosme, R. Castro-Munoz, V. Vatanpour, Recent Advances in Nanocomposite Membranes for Organic Compound Remediation from Potable Waters, ChemBioEng Rev 2023, 10, No. 2, 1–22.

[8] W. Sun, J. Shi, C. Chen, N. Li, Z. Xu, J. Li, H. Lv, X. Qian, L. Zhao, A review on organic–inorganic
hybrid nanocomposite membranes: a versatile tool to overcome the barriers of forward osmosis, RSC Adv. 8 (2018) 10040–10056.

کاربرد هوش مصنوعی در پردازش داده‌ها، پیش بینی و حداکثرسازی حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی (مطالعات انجام شده و افق‌های پیش رو)

دکتر سعید فرزین و دکتر مهدی ولیخان انارکی
دانشگاه سمنان

در سال‌های اخیر، کاربرد هوش‌مصنوعی در حل مسائل تصفیه پساب‌های صنعتی به دلیل مواردی مانند کاهش هزینه‌ها و پیش‌بینی دقیق، رشد فزاینده‌ای یافته است. این الگوریتم‌ها از توانایی قابل توجه‌ای در زمینه‌های تولید داده‌های مصنوعی، پیش‌بینی تغییرات حذف آلاینده‌ها در شرایط مختلف و حداکثرسازی حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی، برخوردارند. در سخنرانی حاضر، به بیان نتایج مطالعات انجام شده در یادگیری ماشین، یادگیری عمیق و الگوریتم‌های بهینه‌سازی فراابتکاری برای حل مسائل فوق، پرداخته خواهد شد. در ادامه، مزایا و چالش‌های مربوط به روش‌های مبتنی بر هوش مصنوعی در حل مسئله حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. سپس، کاربرد روش‌های هوش مصنوعی در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب بررسی می‌شود. در نهایت به بررسی برخی از راه‌حل‌های موفق ارائه شده توسط روش‌های مبتنی بر هوش‌مصنوعی و همچنین افق‌های پیش‌رو در زمینه کاربردهای این روش‌ها در تصفیه پساب‌های صنعتی پرداخته خواهد شد. با توجه به مطالعات بررسی شده، هوش‌مصنوعی می‌تواند به‌عنوان جایگزین روش‌های سنتی سبب کاهش هزینه‌ها و افزایش کارایی در تصفیه پساب‌های صنعتی شود.

کلمات کلیدی: هوش‌مصنوعی، یادگیری ماشین، یادگیری عمیق، الگوریتم‌های بهینه‌سازی فراابتکاری، تصفیه پساب، حذف آلاینده‌ها

پلیمرهای هوشمند در تصفیه آب به روش اسمز مستقیم

دکتر علیرضا شاکری
دانشگاه تهران

اسمز مستقیم یک فرایند نوظهور غشایی است که در آن اختلاف فشار اسمزی بین محلول خوراک و محلول کشنده به عنوان نیروی محرکه عمل می کند. در این فرایند آب به صورت خودبخودی از محلول خوراک به سمت محلول کشنده با فشار اسمزی بالا حرکت می کند و در مرحله بعد آب منتقل شده، از محلول کشنده جدا می شود. عملکرد این فرایند تا حد زیادی به خصوصیات غشا و محلول کشنده وابسته می باشد. استفاه از غشاها و محلول های کشنده متداول گسترش این فرایند را با محدودیت های جدی مواجه کرده است. پلیمرهای هوشمند نوعی از مواد پلیمری هستند که می توانند خواص فیزیکی و شیمیایی خود را در پاسخ به یک محرک خارجی تغییر دهند. با توجه به مزیت های بیشمار پلیمرهای هوشمند، مطالعات بسیاری جهت استفاده از آنها در فرایند اسمز مستقیم صورت گرفته است که میتوان آنها را به صورت زیر خلاصه نمود:

۱. ساخت غشاهای هوشمند اسمز مستقیم

غشاهای اصلاح شده با این پلیمرها نیز می توانند خواص سطحی یا اندازه منافذ خود را در پاسخ به یک محرک خارجی تغییر دهند. این عامل باعث می شود تا عملکرد غشاها (نفوذپذیری یا انتخاب پذیری) به صورت هوشمند در طول فرایند با استفاده از دما یا pH محلول خوراک قابل تغییر باشد. علاوه بر این مورفولوژی غشا که وابسته به خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمر هوشمند می باشد و را می توان درحین ساخت با استفاده از محرک خارجی کنترل نمود.

۲. سنتز محلول کشنده هوشمند

بازیابی آسان و فشار اسمزی بالا از پارامترهای مهم در انتخاب محلول کشنده برای فرایند اسمز مستقیم می باشد. پلیمرهای حساس به دما، نوعی از پلیمرهای هوشمند هستند که در دماهای پائین به صورت محلول می باشند در حالی که با افزایش دما رسوب می دهند. استفاده از این پلیمرها در سنتز ماکروژل های هوشمند می تواند باعث جداسازی آسان آب در مرحله بازیابی محلول کشنده شود. در این فرایند ماکروژل های هوشمند در دماهای پائین آب را از سمت محلول کشنده جذب می کنند و سپس در مرحله بازیابی، با افزایش دما و رسوب پلیمر هوشمند، آب جذب شده از ساختار ماکروژل خارج می شود.

Polyamide thin film membranes; challenges and approaches to combat fouling monster

دکتر یعقوب منصور پناه
دانشگاه لرستان

Thin-film composite (TFC) and thin-film nanocomposite (TFN) membranes are the most well-known and widely used membrane categories for water treatment and desalination. TFC membranes has been widely used in nanofiltration (NF), reverse osmosis (RO), forward osmosis (FO) and pressure retarded osmosis (PRO) process. TFC-PA membrane includes a dense active polyamide (PA) layer and a porous support backbone, and has excellent perm-selectivity with high water flux and high salt rejection. Generally speaking, top layer is created via interfacial polymerization (IP), layer-by-layer (LBL) assemble, and coating on top of a porous ultrafiltration (UF) or microfiltration (MF) substrate, being mainly responsible for the permeation of water/solvents and separation of ions or solutes. The PA thin-film composite membranes has the advantages of simple preparation process and easy modification. However, due to the hydrophobicity of the PA layer and the microporous structure of the support layer, TFC-PA membrane is highly susceptible to membrane fouling, which limits its water flux and stability in the actual process. Here are some of the main strategies to combat membrane fouling: Surface modification, Chemical cleaning, Physical cleaning, Pre-treatment of feed, Optimization of operational conditions, Antifouling membrane design, and Biological control.

بازیافت انرژی از پیرولیز بطری های پلاستیکی بازیافتی از جنس پلی اتیلن ترفتالات تحت گرمایش مادون قرمز

دکتر بهنام خوش اندام

دانشگاه سمنان

بازیافت و یا تبدیل زباله های جامد به منابع انرژی از موضوعات روز مورد تحقیق بوده و با توجه به روند افزایش جمعیت، به عنوان یک مسئله در حوزه مهندسی پسماند های جامد شهری مطرح می شود. در این میان، بطری ها و ظروف پلاستیکی از جنس پلی اتیلن ترفتالات، حدود ۱۲ درصد از کل پسماند های جامد را تشکیل داده و لازم است تا مورد تحقیق جهت بازیافت قرار گیرد. پیرولیز پسماند های جامد و تبدیل آنها به انرژی یکی از روش های بازیافت است. پیش بینی می شود که بازار پلی اتیلن ترفتالات از سال ۲۰۲۲ تا ۲۰۳۲ از ۲۹ بیلیون دلار به ۴۳/۹۷ بیلیون دلار افزایش یابد، که متعاقب آن افزایش میزان بازیافت را بدنبال خواهد داشت. پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات به محصولات مایع، گاز و جامد می انجامد. پیرولیز تحت گرمایش مادون قرمز با شیب دمایی های متفاوت از Oc/min 21 تا Oc/min 161 مورد مطالعه قرار گرفته و با افزایش شیب دمایی، نسبت مایع به گاز تولیدی افزایش و میزان ذغال تولیدی کاهش یافته است. گرمایش مادون قرمز ۱۰ برابر سریعتر از روش های معمول گرمایش در فرایند پیرولیز بوده و بازده فرایند پیرولیز تحت مادون قرمز با افزایش شیب دمایی، بر اساس نسبت مایع به گاز تولیدی، نیز افزایش یافته است.

واکنشهای استریفیکاسیون و پلیمرهای حاصل از آن

مهندس ناصر صفائیان

واکنشهای شیمیایی که میان یک الکل یا یک باز از یکطرف و یک اسید از طرف دیگر اتفاق می افتد را واکنشهای استریفیکاسیون مینامیم. اگر واکنش میان یک باز و یک اسید معدنی اتفاق بیفتد محصول یک نمک معدنی خواهد بود که محل بحث ما نیست ولی اگر این دو گروه مواد اولیه الی باشند در انصورت محصولات رنج وسیعی از ترکیبات را تشکیل میدهند که کاربردهای بسیار وسیعی در صنعت دارند و هر روز این دامنه وسیعتر میشود. در این جلسه نگاه مختصری خواهیم داشت به این نوع واکنشها در صنعت و کاربرد محصولات انها و نیز دستگاههای مورد نیاز برای تولید انها. این موضوع با توجه به وجود رنج وسیعی از مواد اولیه و ماشین الات مورد نیاز برای تولید محصولات مورد نظر(بعضی از حلالها ونرم کننده های صنعتی و انواع رزینها وفومها و عایقهاوکفپوشهاو...) در کشور میتواند پتانسیل خوبی برای سرمایه گذاری و صادرات باشد و همچنین زمینه بسیارخوبی برای محققان جوان و دانشجویان علاقمند در رشته های شیمی و مهندسی شیمی تا ضمن توسعه دانش مورد نیاز برای ارتقا این محصولات زمینه ساز این حرکت باشند.

نقش آزمایشگاه شیمی در کنترل فرآیندها در صنایع کلر آلکالی

مهندس حسین ادب
مدیر ارشد کیفیت شرکت کلران

کنترل فرآیندها در صنایع شیمیایی با استفاده از تجهیزات کنترلی فرآیندی آنلاین و استناد به نتایج نمونه های آزمایشگاهی صورت می پذیرد و طرح ریزی صحیح برنامه های کنترلی و انجام نمونه برداری های مناسب از واکنش های مختلف و محصولات تولیدی میانی و نهایی و آنالیز صحیح نمونه ها، مهمترین پارامترها برای کنترل یک فرآیند می باشد.

در این بین طرح ریزی روش های آزمون مناسب، صحه گذاری روش های آزمون، کنترل مواد و تجهیزات آزمایشگاهی، کالیبراسیون تجهیزات و ... در آزمایشگاه شیمی با استقرار سیستم مدیریت کیفیت آزمایشگاه بر اساس استاندارد ISO/IEC 17025 می تواند راه گشا باشد.

راستی آزمایی آزمون هایی که در آزمایشگاه های صنایع مختلف در حال انجام می باشد با استفاده از متدهای ارائه شده همچون استفاده از مواد CRM ، مقایسه بین آزمایشگاهی، تکرارپذیری و تجدیدپذیری نتایج و ... برای واحدهای مختلف تولیدی و فرآیندی، اطمینان خاطر از نتایج را به همراه دارد که می تواند در اخذ تصمیمات کاری تاثیرگذار باشد.

ایمن سازی آزمایشگاه با توجه به ماهیت مواد مورد استفاده برای انجام آنالیز ها و آشنایی با مخاطرات نمونه های مورد آزمایش نیز برای حفظ ایمنی و سلامت پرسنل آزمایشگاه و تداوم فعالیت های کاری بسیار مهم است.

سورفکتانت ها و کاربرد های آن ها در صنعت و زندگی

مهندس علی ربانی

مدیر تحقیق و توسعه شرکت کندر

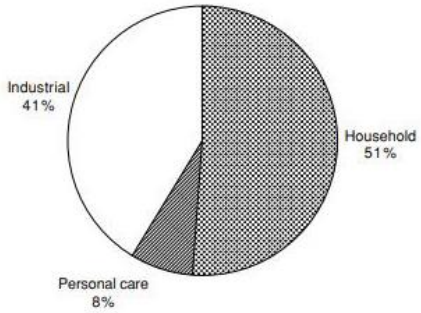
سورفکتانت ها و کاربرد های آنها در صنعت و زندگی:

سورفکتانت ها گروهی از مواد شیمیایی هستند که زندگی روزمره ما را به روش های بی شماری تحت تاثیر قرار می دهند .آنها در مواد غذایی ، نوشیدنی ها ، محصولات مراقبت از لباس ، مراقبت از بدن ، مراقبت از دهان و مراقبت از خانه نقش بی بدیلی دارند .بعبارتی جزء لاینفک زندگی روزمره ما هستند .در حوزه سلامت ، مخصوصا در معضل چند سال گذشته در مقابله با ویروس کرونا نقش آن همچون ستاره درخشانی بر تارک سلامتی جامعه درخشید. مضاف بر موارد قید شده در بالا ، سورفکتانت ها در صنایع مختلف دیگری مثل نفت و گاز که دامنه بسیار وسیعی دارد و همچنین در صنایع دارویی ، نساجی ، کشاورزی ، اطفاء حریق ، تصفیه پساب کاربرد دارند و عملکرد آنها بسته به اهداف می تواند متفاوت باشد.جدول ذیل بخشی از کاربرد های سورفکتانت ها را ترسیم نموده است :

Consumer products	
Household cleaners	Personal care products
Automatic dish detergents	Bath and shower products
Fine fabric detergents	Cream rinse/conditioners
Hard surface cleaners	Hair preparations
Heavy duty laundry detergents	Shampoo
Powders and tablets	Shaving creams
Liquid	Skin creams and lotions
Laundry aids	Toothpaste
Fabric softeners	Others
Pre-wash	Aftershaves
Bleach	Denture cleaners
Light duty dish liquids	Deodorants
Toilet soaps	Hair sprays
Scourers	Hair dyes
Specialty cleaners	Lipstick
Rug cleaners	Mouthwash
Oven cleaners	Nail polishes
Toilet bowl cleaners	
Window cleaners	
Metal polishes	

Commercial/industrial Industrial and institutional cleaners industrial processes		
Car wash products	Agricultural chemicals	
Carpet cleaners	Asphalt	
Commercial dishwashing	Cement	
Dairy and food plant cleaners	Corrosion inhibitors	
Dry cleaning	Dispersants	
Electroplating baths	Food and beverage	
Hard surface cleaners	Leather	
I&I hand cleaners	Metalworking fluids	
I&I laundries	Oilfield chemicals	
Metal cleaners	Oil spill control	
Printed circuit board cleaners	Ore flotation	
Transport vehicle cleaners	Paint	
Aircraft	Paper	
Bus	Petroleum additives	
Truck	Plastics and elastomers	
Marine	Polishes	
Railroad	Slurries	
Agents	Textiles	
Processing	Wallboard	
Foam	Miscellaneous	
Remediation	Adhesives	Mould release agents
	Animal feed	Sugar processing
	Fire extinguishing	Polyurethane foam
	Inks	Soil remediation
	Pharmaceutical	Medical

مصرف جهانی سورفکتانت ها در حوزه های مختلف بصورت ذیل می باشد:



سورفکتانت ها ساختار های دوگانه ای دارند که بخشی از آنها آبدوست و بخشی آبگریز هستند.این ساختار ویژه باعث خواص فعال سطحی آنها مانند کاهش کشش سطحی ، تشکیل مایسل در محلول می شود . در اصل فلسفه استفاده از سورفکتانت ها کاهش کشش سطحی آب می باشد که با دستگاه تنسیومتر اندازه گیری می شود .شکل مایسل سورفکتانت ها در ویژگی هایی که آنها به محصولات شوینده میدهند ، تاثیر گذار هست که ذیلا بخشی از اشکال مایسل که بصورت کروی ، چند لایه و استوانه ای هست آورده شده است:

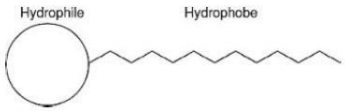


Figure 1.1 Simplified surfactant structure.

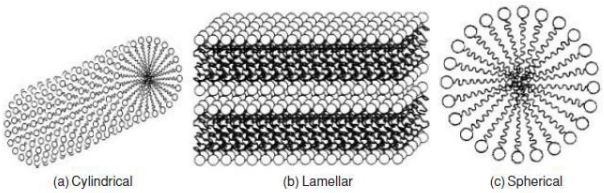


Figure 1.2 Typical micelle configurations.

یکی از ویژگی های سورفکتانت ها نقطه سی ام سی آنها می باشد که بعنوان اثر انگشت برای سورفکتانت ها می باشد که هر سورفکتانتی نقطه سی ام سی مخصوص به خودش را داراست و این ویژگی در تلفیق سورفکتانت ها عمدتا اثر سینرژی دارد .این سمینار به ویژگی ها و کاربرد سورفکتانت ها در صنعت و زندگی و همچنین به سنتز برخی از آنها می پردازد که پر کاربردترین سورفکتانت ها برای صنعت شوینده ، اسید سولفونیک هست که به ویژگیها و روش تولید صنعتی آنها اشاره خواهد شد.

طراحی و بهینه سازی سامانه تکمیلی تصفیه پساب کاستیک مجتمع پتروشیمی خارک

الناز خان‌محمدی[۱]، علیرضا تبازاده*[۲]، آرمین حسن‌پور[۳]

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گرایش طراحی فرآیند؛ دانشگاه علوم تحقیقات، تهران، ایران
۲- کارشناس تولید پتروپالایش تکران پارس، تهران، ایران

مقدمه

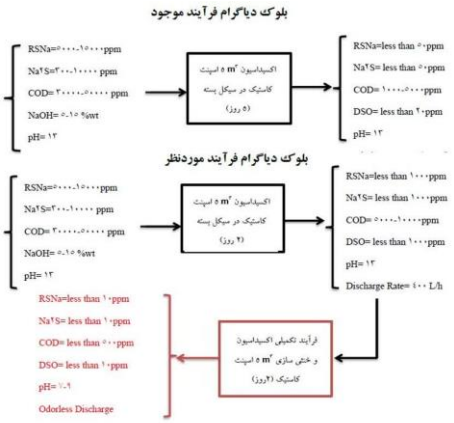
با پیشرفت‌های روزافزون دنیا در صنایع مختلف به ویژه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، پیدایش آلایندگی‌های خطرناک رو به افزایش می‌باشد. وجود چنین آلایندگی‌هایی، خطرات جدی در محیط زیست و اکوسیستم زندگی جانداران را همراه دارد. که در این میان، ترکیبات خطرناکی که عمدتا از مجتمع‌های پتروشیمی و بسیاری از واحدهای شیمیایی و صنعتی دیگر خارج می‌شوند و رها شدن آن‌ها در محیط، بدون عملیات تصفیه مناسب نمی‌باشد. لذا محققان و دانشمندان حوزه محیط زیست و پساب به دنبال راهی جهت تصفیه کارآمد این آلایندگی‌ها هستند. یکی از خطرناکترین پساب‌های حاصل از مجتمع‌های پتروشیمی، پساب کاستیک مستعمل حاصل از واحد شیرین سازی گازترش و کربن دی اکسید می‌باشد. کاستیک مستعمل[۴] فاضلابی سمی و خطرناک با بار آلی و املاح کل محلول[5] و pH بسیار بالا می باشد.رها سازی این فاضلاب بدون تصفیه صدمات جبران ناپذیری را به محیط زیست وارد می نماید. همچنین با توجه به استقرار مجتمع پتروشیمی خارک در سواحل خلیج فارس و اهمیت فوق العاده این اکوسیستم دریایی از منظر ملی و بین المللی اهمیت موضوع تصفیه کاستیک مستعمل دوچندان می گردد. تاکنون روش‌های مختلفی از جمله روش اکسیداسیون با هوای مرطوب، اکسیداسیون کاتالیستی با هوای مرطوب، روش‌های تصفیه پیشرفته، اوزون زنی، انعقادالکتریکی، فوتوکاتالیستی و... به منظور تصفیه این پساب ارائه شده است[1-3].در این پژوهش که مطالعات انجام شده بر روی مجتمع پتروشیمی خارک صورت گرفته است، روش مورد استفاده آن‌ها جهت تصفیه پساب کاستیک مستعمل روش اکسیداسیون کاتالیستی باهوای مرطوب[۶] است[5] .

بخش تجربی

باتوجه به اطلاعات بدست آمده از مجتمع پتروشیمی خارک که در شکل ۱ ملاحظه می‌نمایید، قرار است مدت زمان عملیات تصفیه از ۵ روز را به ۲ روز کاهش یابد که برای این منظور BFD[۷] مورد نیاز جهت اصلاحات انجام شده بر روی واحد تصفیه موردنظرو کاهش مدت زمان تصفیه را در شکل ۲ ملاحظه می‌نمایید. در این فرایند، کاستیک مستعمل از مخزن خوراک به فرایند اکسیداسیون کاتالیستی (سراکس) وارد می شود، در این فرایند، مرکاپتان ها و سولفیدها در حضور هوا/اکسیژن و با استفاده از کاتالیست فلزات فتالوسیانین (مولیبدن، وانادیم، کبالت و منگنز) در محیط قلیایی اکسید می شوند[4].این واکنش اکسیداسیون بصورت زیر است:

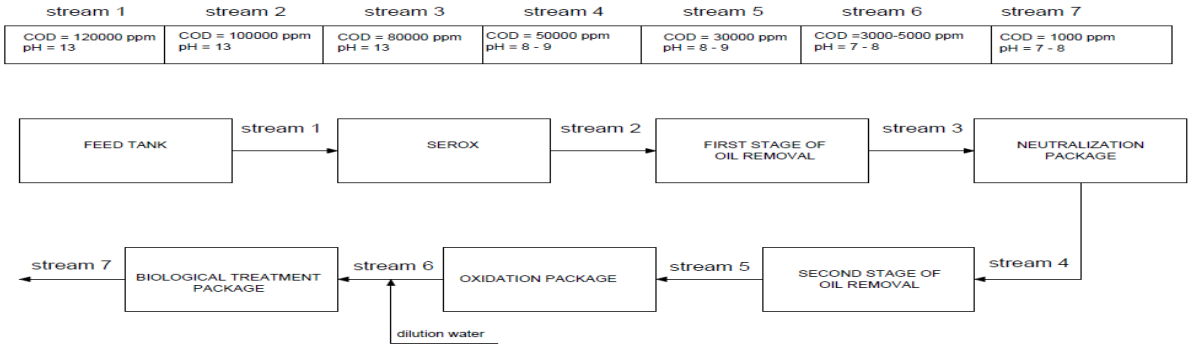
$$3\,Na_2S + 4\,O_2 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + Na_2SO_4 + 2NaOH \qquad (۱)$$

[4] Spent Caustic
[5] TDS
[6] Wet Air Oxidation (WAO)
[7] Block Process Diagram



شکل ۱ :بلوک دیاگرام حاصل از داده‌های فرایند تصفیه پساب کاستیک مستعمل

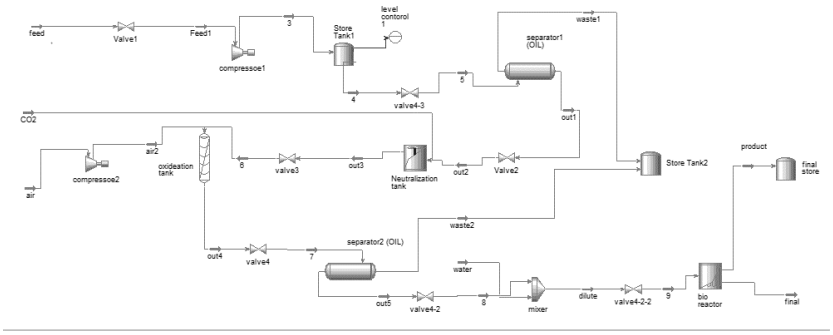
ترکیبات روغنی ایجاد شده در فرایند در مرحله بعد با کمک تجهیزات جداسازی فیزیکی نظیر استخراج مایع- مایع ، CPI و DAF از فاز آبی قابل جداسازی هستند. به منظور استفاده از فرایند استخراج مایع- مایع نیاز به ترکیبی می باشد. به منظور افزایش احتمال برخورد قطره‌های روغن به یکدیگر، تامین سطح لازم ذرات روغن و کمک کردن به بالا آمدن آنها، چندین صفحه موجدار با فاصله‌های کم (بین ۲ تا ۴ سانتی‌متر) در کنار هم نصب می‌گیرد. زاویه قرار گرفتن صفحه‌های موجدار نسبت به افق بین ۴۰ تا ۶۰ درجه است. این طرز قرارگیری باعث می‌شود تا در مناطق برآمدگی صفحه‌ها، روغن و مواد سبک به سمت بالا حرکت و روی سطح جمع می‌شوند و در مناطق گود نیز لجن و مواد جامد ته‌نشین می‌گردند. در روش DAF، جداسازی از طریق وارد کردن حباب‌های ریز گاز (معمولاً هوا) به داخل فاز مایع صورت می‌پذیرد. فاضلاب تصفیه شده با هوای تحت فشار اشباع (۱ تا ۴ کیلوگرم در هر سانتی‌متر مکعب) مخلوط شده سپس به درون مخزن DAF رها می‌گردد. به علت کاهش فشار، حباب‌های ریز با اندازه در حدود ۵۰ میکرون (۱۰ الی ۱۰۰ میکرون) آزاد شده و به ذرات جامد می‌چسبند. نیروی شناوری مجموعه ذره و حباب‌ها بقدری زیادی بوده که باعث بالارفتن ذره تا سطح می‌شود. حباب‌های هوا به بدین ترتیب می‌توانند ذراتی را که چگالی آن‌ها از مایع بیشتر باشد را نیز به سطح ببرند. همچنین بالا رفتن ذرات با چگالی کمتر از مایع (مانند روغن محلول در آب) را نیز می‌توان با این عمل راحت‌تر نمود. پساب روغن گیری شده پس از خنثی سازی در پکیج تعبیه شده در فرایند، مجددا با کمک تجهیزات جداسازی فیزیکی مناسب روغن گیری می شود. در پکیج خنثی سازی، pH کاستیک مستعمل با کمک اختلاط با اسید سولفوریک یا عبور گاز خنثی ساز مانند دی اکسید کربن به حدود pH خنثی می رسد. انتخاب روش مناسب خنثی سازی نیز بستگی به انجام آزمایشات پایلوت دارد. کاستیک مستعمل سپس وارد پکیج اکسیداسیون می شود. این پکیج می تواند شامل روش‌های متفاوتی همچون استفاده از ازن به‌همراه آب اکسیژنه ، UV یا فوتو کاتالیست TiO_2 یا ترکیبی از ان‌ها باشد که انتخاب روش هیبریدی بهینه بر اساس داده‌های پایلوت خواهد بود. سپس پساب خروجی از اکسیداسیون پس از رقیق سازی با آب به سیستم تصفیه بیولوژیکی وارد می شود که می تواند انتخاب مناسب بین سیستم لجن فعال، MBR و یا MBBR باشد.



شکل ۲: دیاگرام جعبه ارائه شده برای کاهش زمان تصفیه به حداکثر۲ روز

یافته ها

برای بدست آوردن نتیجه مطلوب از سیستم های DAF و CIP اعداد اعلام شده برای صفحات جداکننده، قطر منافذ به صورت تقریبی و بازه ای می‌باشد که برای بدست آوردن عدد دقیق آن‌ها نیازمند بررسی پایلوتی جهت تعیین ترکیب استخراج کننده مناسب و تعیین راندمان جداسازی می باشد، که در این مقاله به آن اشاره نشده است. هم چنین در شکل ۳ دیاگرام فرآیندی واحد تصفیه پساب را ملاحظه می کنید که در نرم افزار ASPEN HYSYS ترسیم شده است[6] که نتایج آن در دست بررسی می‌باشد و در مقالات بعدی حتما به نتایج حاصل از شبیه سازی پرداخته می‌شود.



شکل ۳: شماتیک از دیاگرام فرآیندی واحد تصفیه پساب کاستیک با نرم افزار هایسیس

نتیجه گیری

روش‌های حال حاضر جهت تصفیه پساب کاستیک مستعمل، به تنهایی نمی‌توانند نیازهای مورد نیاز را برطرف کنند لذا با ادغام روش‌های مناسب و مقرون بصرفه و استفاده از روش‌های بیولوژیکی می‌توان میزان آلایندگی حاصل از آن را کاهش داد و از خروجی حاصل در سایر واحدهای موجود استفاده کرد، که این موارد در مقالات بعدی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه های کلیدی: *فتوالکتروشیمیایی، مولیبدن - بیسموت وانادات ($Mo\text{-}BiVO_4$) ، لایه نازک ، فتوالکترود، حسگر، گلوکز*

منابع

[1] Alaiezadeh.M.(2015).” Spent caustic wastewater treatment with electrical coagulation method”, the first international conference oil, gas, petrochemical and power plan.

[2] Mara, s., Carlos M. (2000) “Wet Air Oxidation of refinery Spent caustic: A refinery case study”, NPRA conference, San Antonio, Texas.

[3] احمدپور، حقیقی اصل، فلاح، بهجومش، قاسمی؛ بررسی تصفیه پساب اسپنت کاستیک واحدهای الفین صنایع نفتی: ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست، دوم دی۱۳۹۵

[4] Kim, K.H., & Ihm, S. K. (2011). Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters :a review. Journal of Hazardous Materials,186(1),16-34

[5] khark petrochemical complex, process manual, department of process engineering.

[6] Kolaczkowski, S. T., Plucinski, P., Beltran, F. J., &McLurgh, D. B. (1999). Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. Chemical Engineering Journal,73(2),143-160

اکسیداسیون الکتروشیمیایی اتانول با کاتالیست پالادیوم ساپورت شده روی سیلیسیوم اکسید/سیلیسیوم کربید اِچ شده

هاله گنجعلی، زهرا یاوری*، فریبا کائدی

گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

مقدمه

الکل‌ها مولکول‌های غنی از هیدروژن می باشند، که حین اکسایش انرژی آزاد می کنند. سینتیک اکسایش واکنش آن‌ها کند است. علی رغم توسعه در سال‌های اخیر [۱، ۲]، نیاز به کاتالیست‌های کارا و با دوام در زمینه اکسیداسیون الکتروشیمیایی الکل‌ها همچنان وجود دارد.کاتالیست‌های پایه پالادیوم شایستگی قابل قبولی با فراهم آوردن مکان‌های فعال و مکانیسیم تسهیل شده شیمیایی و الکتروشیمیایی از خود نشان داده‌اند. مسمومیت کاتالیستی به دلیل اشغال مکان های فعال با حدواسط های کربونیلی و کاهش بارگذاری کاتالیست حین اکسایش الکل چالش‌های نامطلوب در فرایند کاتالیسیتی مذکور می‌باشند. ایده استفاده از تقویت کننده‌ها و حامل‌ها جهت کاهش انحلال، سینتر شدن و تجمع ذرات کاتالیستی کاربردی به نظر می‌رسد.

حامل‌های کربنی به دلیل هدایت الکتریکی بالا مناسب به نظر می‌رسند. با این حال، دلایل اصلی شکست آن‌ها، دوام کم، ناپایداری مکانیکی در شرایط تنش مکانیکی، و اکسایش به کربن دی اکسید می باشد. در مقابل، حامل‌های غیرکربنی با مساحت سطح بالا، توزیع یکنواخت ذرات کاتالیستی در سطح، برهمکنش مؤثر حامل با جزء کاتالیستی، مقاومت به خوردگی و انحلال پذیری ناچیز می‌توانند جایگزینی خوب باشند. در مطالعات قبلی، فلزات [۳]، نیتریدها [۴]، اکسیدها [۵]، پلیمرها [۶] و کربیدها [۷] به عنوان حامل غیرکربنی توسعه یافته‌اند. سنگ زیرکون که در طبیعت به فرم زیرکونیم سیلیکات وجود دارد، در تولید صنعتی Zr، ZrO_2 و ZrC به کار می‌رود [۸]. احیای سنگ زیرکون با استفاده از ساختارهای کربن منجر به تولید ZrC می‌شود. SiO به عنوان محصول فرعی فرایند تشکیل و به SiO_2 تبدیل می‌شود [۹]. به دلیل حضور کربن در فاز گاز SiO_2 تولید شده دارای فازهای کربن و کربید سیلیسیوم می‌باشد.

در پژوهش حاضر، محلول جامد سیلیسیوم اکسید/سیلیسیوم کربید در حضور هیدروفلوئوریک اسید اچ گردید. ذرات پالادیوم حین احیای شیمیایی روی سطح پودر حاصل قرار گرفتند. کامپوزیت حاصل برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی اتانول مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

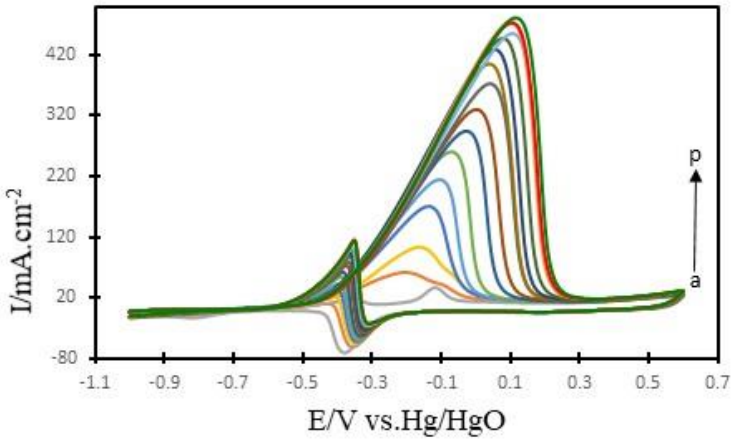
محلول جامد سیلیسیوم اکسید/سیلیسیوم کربید (SCSO) به عنوان محصول فرعی احیای سنگ زیرکون توسط محققان پژوهشکده علوم و فنون هسته‌ای ایران در اختیار نویسندگان مقاله حاضر قرار گرفت. پودر مورد نظر در معرض هیدروفلوئوریک اسید (Merck) قرار گرفت؛ تا اچ گردیده و با انحلال جزئی سیلیسیوم اکسید، پودر متخلخل و اسفنجی $SCSO_{HF}$ تولید گردد.

۵ mg پالادیوم کلرید (Sigma-Aldrich) به بالن روتاری منتقل و سپس ۲۰ µl محلول تجاری هیدروکلریک اسید (Merck) جهت تشکیل $PdCl_4^{2-}$ با انحلال پذیری بهتر در مراحل بعدی به ان اضافه شد. ۱ ml آب مقطر و ۲ ml محلول ۱/۶ mg کیتوزان (Fluka) در ۱ L استیک اسید رقیق به بالن روتاری اضافه شد. در ظرف دیگر، ۳ mg پودر $SCSO_{HF}$ با ۱ ml محلول کیتوزان مخلوط و جهت رسیدن به جوهر یکنواخت در حمام التراسونیک قرار گرفت و سپس با محتویات ظرف اول مخلوط شد. بعد از یک شبانه روز هم خوردن مخلوط، محلول تازه سدیم بوروهیدرید به عنوان کاهنده با غلظت ۰/۰۱ g بر ۱۰۰ µl به بالن اضافه شد. به این ترتیب، کاتالیست $Pd/SCSO_{HF}$ تهیه گردید.

بررسی‌های الکتروشیمیایی در سیستم سه الکترودی با الکتروآنالیزر SAMA 500 انجام شد. الکترود رفرنس Hg/HgO و الکترود شمارنده سیم Pt بود. جهت آماده سازی الکترود کار، الکترود گلاسی کربن توسط پودر آلومینا پولیش مکانیکی شد. سپس، در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M در محدود پتانسیل ۱/۵- تا ۱/۵ V+ برای ۱۰ سیکل روبش الکتروشیمیایی شد. ۱۵ µl از سوسپانسیون کاتالیستی $Pd/SCSO_{HF}$ در سطح الکترود آماده شده قرار گرفت. با تابش مادون قرمز، حلال سوسپانسیون تبخیر و لایه کاتالیستی در سطح الکترود خشک گردید. مقدار بارگزاری پالادیوم در سطح الکترود به کمک روش ICP برابر $g.m^{-2}$ ۰/۱۷ بدست آمد.

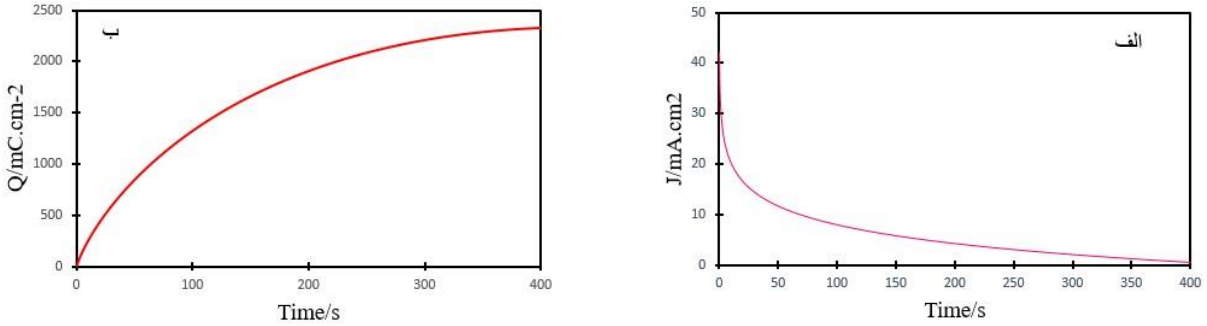
یافته ها

شکل ۱ تأثیر افزودن غلظت الکل بر واکنش اکسایش اتانول روی کاتالیست $Pd/SCSO_{HF}$ را نشان می‌دهد. دانسیته جریان آندی با افزایش غلظت اتانول تا ۰/۸۱ M افزایش یافته و در غلظت‌های بالاتر افزایش قابل ملاحظه ای در دانسیته جریان پیک اکسایش رخ نداد. بر این اساس، در غلظت‌های کمتر از ۰/۸۱ M پلاریزاسیون غلظتی و پس از آن با اشباع مکان‌های فعال سطحی، پلاریزاسیون اکتیواسیون کنترل کننده فرآیند می‌باشند. شیفت پتانسیل به سمت مقادیر مثبت حین افزایش غلظت و جریان، ناشی از افزایش حضور حدواسط‌های واکنش و ایجاد اورولتاژ در سطح می باشد. شیب تغییرات لگاریتم دانسیته جریان بر حسب لگاریتم غلظت حاکی از مرتبه واکنش اکسایش بوده، که در مطالعه حاضر ۰/۸ بدست آمد.



شکل ۱. ولتاموگرام چرخه ای الکترواکسیداسیون اتانول در سطح کاتالیست Pd/SCSOHF در غلظت‌های مختلف اتانول: a) ۰/۰۰، b) ۰/۰۵، c) ۰/۱۱، d) ۰/۱۷، e) ۰/۲۲، f) ۰/۲۸، g) ۰/۳۳، h) ۰/۳۹، i) ۰/۴۴، j) ۰/۴۹، k) ۰/۵۵، l) ۰/۶۰، m) ۰/۶۶، n) ۰/۷۱، o) ۰/۷۶، p) ۰/۸۱M در محیط قلیایی و پنجره پتانسیل ۱- تا ۰/۶ V.

به منظور بررسی پایداری فعالیت کاتالیستی Pd/SCSOHF نسبت به اکسایش اتانول، از روش کولومتری پتانسیل ثابت (CPC) استفاده شد. منحنی دانسیته جریان بر حسب زمان اکسایش اتانول در سطح Pd/SCSOHF و در غلظت ۲۲۶ M/در پتانسیل ۰/۸ V در شکل ۲ الف آورده شده است. افت جریان در زمان‌های اولیه اعمال پتانسیل به اکسایش آنی مولکول‌های در سطح و مسمومیت متعاقب کاتالیست اشاره دارد. فیت کردن داده‌های بدست آمده از آنالیز CPC به کمک نرم افزار MATLAB تابع دانسیته جریان بر حسب زمان را ارائه داد که با انتگرال گیری از تابع مذکور تغییرات دانسیته بار مبادله شده در سطح کاتالیست بر حسب زمان مشخص می شود (شکل ۲ ب).



شکل۲. (الف) منحنی CPC و (ب) منحنی میزان بار مبادله شده اکسایش اتانول را در محلول ۰/۵M سود وغلظت ۰/۲۲۶M اتانول و پتانسل ۰/۸Vدر دمای اتاق برای الکترود Pd/SCSOHF

نتیجه گیری

در این مقاله، اثر کاتالیزوری $Pd/SCSO_{HF}$ نسبت به اکسیداسیون اتانول به کمک تکنیک‌های الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. ولتاموگرام‌ها دو پیک اکسایشی مربوط به اکسایش مولکول اتانول در روبش رفت و حدواسط ها در روبش برگشت را نشان دادند. بررسی‌ها کنترل نفوذ فرایند حین پلاریزاسیون غلظتی را تأیید کرد. به نظر می رسد فرآیند اچ کردن حامل غیرکربنی با ایجاد یک سطح آبدوست و با گروه‌های OH در سطح ، انجام واکنش آبدوست را تسهیل می‌کند و منجر به اثرات مطلوب روی جذب سطحی گونه‌های اکسیژن‌دار می‌شود.

واژه های کلیدی: *اچ کردن، محلول جامد، ولتامتری چرخه ای، کولومتری*

منابع

[1] Fu, Z., Li, W., Zhang, W., Sun, F., Zhou, Z., & Xiang, X. Preparation and activity of carbon-supported porous platinum as electrocatalyst for methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*., 35(15), 8101-8105 (2010).

[2] Liu, C., Wu, T., Zeng, F., Pan, X., Li, G., Teng, K., ... & Yang, L. High-selective and effective carbon nanotubes supported ultrasmall PtPdRh electrocatalysts for ethanol oxidation. *Electrochim. Acta 437*, 141531 (2023).

[3] Coq, B., & Figueras, F. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance. *J. Mol. Catal. A Chem.*, *173*(1-2), 117-134 (2001).

[4] Ye, T., Durkin, D. P., Banek, N. A., Wagner, M. J., & Shuai, D. Graphitic carbon nitride supported ultrafine Pd and Pd–Cu catalysts: enhanced reactivity, selectivity, and longevity for nitrite and nitrate hydrogenation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, *9*(33), 27421-27426 (2017).

[5] Toebes, M. L., van Dillen, J. A., & de Jong, K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, *173*(1-2), 75-98 (2001).

[6] Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Shokouhimehr, M., & Varma, R. S. Recent developments in palladium (nano) catalysts supported on polymers for selective and sustainable oxidation processes. *Coord. Chem. Rev.*, *397*, 54-75 (2019).

[7] Hu, F., Cui, G., Wei, Z., & Shen, P. K. Improved kinetics of ethanol oxidation on Pd catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes. *Electrochem. commun.*, *10*(9), 1303-1306 (2008).

[8] Mohammed, N. A., & Daher, A. M. Preparation of high-purity zirconia from Egyptian zircon: an anion-exchange purification process. *Hydrometallurgy*, *65*(2-3), 103-107 (2002).

[9] De Souza, S., & Terry, B. S. Production of stabilized and non-stabilized ZrO 2 by carbothermic reduction of ZrSiO 4. *J. Mater. Sci.*, *29*, 3329-3336 (1991).

ساخت کاتالیست شکل دهی شده سنتز دی متیل اتر از طریق واکنش آبگیری متانول

مهرداد رجبی*[۱]، پریسا مقیم پور بیژنی[۱]، فاطمه رعیتی[۱]

تهران، کیلومتر ۱۷ آزادراه کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی
ایران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، گروه پژوهشهای کاتالیستی

مقدمه

دی متیل اتر (DME) از طریق واکنش آبگیری از متانول در حضور کاتالیست‌هایی از جنس آلومینا به شکل اکسترودهای سه لوپی با قطر ۳ تا ۴ میلیمتر، تولید می‌شود [۱].شکلی (فشرده شده) که در آن یک کاتالیست استفاده می‌شود برای عملکرد نهایی واحد تعیین کننده است. به طور کلی اندازه و شکل قطعات کاتالیست سازشی بین تمایل به کاهش اثرات انتشار منافذ در ذرات کاتالیست، که برای آن ذرات کوچک ضروری است، و از طرفی کاهش افت فشار در سراسر رآکتور به اندازه ذرات بزرگ نیاز دارد. بنابراین علاوه بر متعادل کردن این نیازها، شکل دهی ذرات باید نیازهای دیگری را برآورده کند: ذرات باید استحکام و مقاومت سایشی کافی برای سالم ماندن در حمل و نقل، پر شدن رآکتور و استفاده در حین کار داشته باشند. روش‌های سنتز معمولی برای ساخت کاتالیست‌ها منجر به تامین الزامات فرآیند نمی‌شوند و بنابراین عملیات شکل دهی برای تولید کاتالیست به شکلی که بتوان آن را به رآکتور شارژ کرد، ضروری است. در طول فرایند شکل دهی در ساخت کاتالیست‌ها، خواص فاز فعال تا حد امکان باید همراه با حفظ تخلخل پودر اولیه، حفظ شود. روشی که در این پژوهش برای شکل دهی استفاده شد روش اکستروژن بود. به طوری که خمیری حاوی جزء فعال کاتالیستی و تعدادی افزودنی، ساخته و سپس اکسترودرها خشک و تکلیس و سپس مورد آزمون رآکتوری در فرایند آبگیری از متانول و تولید دی متیل اتر قرار گرفتند.

بخش تجربی

از آنجا که عموما کاتالیست‌های آبگیری متانول برای تبدیل به دی متیل اتر از جنس آلومینا هستند لذا در این پژوهش به عنوان منبع اصلی برای ساخت کاتالیست سنتز دی متیل اتر از پیش ماده شبه بوهمیت (ALOOH) استفاده شد[۲] (جدول ۱). شبه بوهمیت ابتدا با کمک افزودنی‌های مناسب (جدول ۲) به روش خمیر سازی و اکستروژن شکل دهی شد. برای شکل دهی از دستگاه اکسترودر آزمایشگاهی تک ماردون با دور متغیر و با دای به قطر ۳ میلیمتر و به شکل تری لوپ (مشابه با کاتالیست‌های صنعتی موجود) استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات شبه بوهمیت استفاده شده

Typical Chemical and Physical Properties	Unit	Value
Dry base	%	≥72
Na_2O	%	≤0.01
Fe_2O_3	%	≤0.015
SiO_2	%	≤0.015
Loose bulk density	g/L	600-800
Particle size (d50)	µm	≤7
Surface area (BET)	m^2/g	200-250
Pore volume	ml/g	0.5-0.55

* mehrdadrajabi@hotmail.com.

جدول ۲- فرمولاسیون خمیر آماده برای اکسترود

نام ماده شیمیائی	مقدار مصرف	دلیل مصرف
شبه بوهمیت	۱۰۰	پیش ماده اصلی ساخت کاتالیست
اسید نیتریک ۱ مولار	تا pH ۳ تا ۵	پپتیزاسیون-بهبود رفتار رئولوژیکی خمیر
پلی اتیلن گلایکول مایع	۳ تا ۶ ٪ وزنی	نرم کننده و تخلخل ساز
سلولز میکروکریستالی	۴ تا ۷ ٪ وزنی	پلاستیسایزر و تخلخل ساز
آب	۲۰ تا ۴۰ ٪ وزنی	خمیرسازی

با مخلوط کردن مواد جدول ۲ خمیری با مورفولوژی جرم پلاستیکی مرطوب تهیه و از طریق دای اکسترودر عبور داده و سپس به آرامی خشک و پس از آن در کوره با دمای ^{o}C ۵۵۰ و به مدت ۳ ساعت با شیب $^{o}C/min$ ۳ تکلیس شدند. کاتالیست نهایی سپس مورد آزمون رآکتوری به شرح زیر قرار گرفت.

قبل از شروع آزمون‌های رآکتوری، کاتالیست تحت جریان نیتروژن با جریان ۷۵ ml/min به مدت ۲ ساعت در دمای^{o}C ۲۰۰ با شیب افزایش دمائی $^{o}C/min$ ۲ قرار گرفت. سپس دما به دمای واکنش افزایش داده شد. ارزیابی فعالیت کاتالیست‌ها در یک رآکتور بستر ثابت از جنس فولاد ضد زنگ و قطر داخلی ۱۰ میلی متر در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ^{o}C ۳۱۰ و $WHSV=3h^{-1}$ انجام شد. آزمایشات نشان داد که عملکرد کاتالیست های کلسینه شده بین ۴۵۰ تا ^{o}C ۶۰۰ در کلیه دماهای واکنش، از نمونه کاتالیست صنعتی (شرکت هالدر تاپسو) بهتر بود.گزینش پذیری نسبت به دی متیل اتر بالای ۹۹/۵٪ و فعالیت بیش از ۸۰٪ حاصل شد.

یافته ها

آزمایش‌ها و بررسی‌ها نشان دادند که انتخاب نوع شبه بوهمیت به لحاظ اندازه ذرات، میزان ناخالصی، سطح ویژه، دانسیته و حجم حفرات از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. شکل دهی مرحله مهمی در ساخت کاتالیست‌ها است، به طوری که شکل صحیح و روش شکل دهی مناسب می‌تواند از انجام وظیفه جزء فعال کاتالیستی پشتیبانی کند. با این حال، *عملیات شکل دهی به شدت تحت کنترل دانش عملی است.* برای موفقیت آمیز بودن فرآیند شکل دهی، تجربه گسترده‌ای با یک سیستم معین و اغلب تعدادی آزمایش شکل دهی با افزودنی‌ها و تجهیزات مختلف ضروری است. در این پژوهش کاتالیستی که بر اساس فرمولاسیون بهینه شکل دهی و تکلیس شده بود نه تنها توانایی تبدیل متانول بخ دی متیل اتر را داشت بلکه کاملا با نمونه کاتالیست صنعتی رقابت می‌کند و در بسیاری از موارد نتایج بهتری را ارائه می‌دهد.

نتیجه گیری

نوع، خواص بافتی و خلوص شبه بوهمیت بکار رفته به عنوان منبع آلومینیم در ساخت کاتالیست آبگیری از متانول، از جمله پارامترهای ساختاری مورد نیاز برای ماده اولیه سودوبوهمیت می باشند. از سوی دیگر فرمولاسیون خمیر و نحوه شکل دهی و شرایط خشک کردن و تکلیس تاثیر مستقیم در کیفیت کاتالیست نهایی دارد. فرمولاسیون، روش و تکنیکی که در این پژوهش آمده است براحتی توانایی تامین نیازمندی‌های کاربرد صنعتی را دارد. دانش ساخت این کاتالیست هم اکنون در شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی آماده واگذاری است.

واژه های کلیدی: *دی متیل اتر، کاتالیست، شبه بوهمیت، متانول، آبگیری.*

منابع

[1] Sun, J., et al., Catalyst chemistry of dimethyl ether synthesis. ACS Catalysis, 4(10): 3346-3356(2014).
[2] Akarmazyan, S. S., et al., Methanol dehydrogenation to dimethyl ether over Al_2O_3 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 145: 136-148(2014)

حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از بنتونیت اسیدی

زهرا جلوداری[۱]، مریم خواجه نوری*[۱]، پویا متحدین[۲]

۱- دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- گروه محیط زیست، سازمان حفاظت محیط زیست، سمنان، ایران

مقدمه

آلاینده‌ها به‌طور مداوم از فرآیندهای مختلفی همچون فعالیت آتش‌فشان, تغییرات آب و هوایی و فعالیت‌های بشری ناشی از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی وارد چرخه‌ی محیط زیست می‌شوند.گروه بسیار خطرناکی از این آلاینده‌ها، فلزات سنگین می‌باشند که به‌طور عمده در آب‌های حاصل از پساب‌های صنعتی و منابع زیرزمینی یافت می‌شوند که یکی از این فلزات سنگین کروم شش ظرفیتی می‌باشد. محققان بسیاری برای کاهش غلظت کروم موجود در آب و پساب روش‌های مختلفی را ارایه می‌دهند که شامل تبادل یونی، جذب، تصفیه شیمیایی و استخراج با حلال، فیلتراسیون غشایی، فرایندهای بیولوژیکی، الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی می‌باشد که جذب بهترین روش در حال حاضر می‌باشد. در این پژوهش بنتونیت اسیدی به‌عنوان یک جاذب معدنی در حذف کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. پودر بنتونیت است که نوعی جاذب معدنی محسوب می شود. یکی از دلایلی که این جاذب برای حذف فلزات سنگین انتخاب می شود حذف قابل توجه این یون از منابع آبی در برابر استفاده از فضای کم، در دسترس بودن و مقرون به صرفه بودن، حداقل مصرف انرژی، تجدید پذیری و انتخاب پذیری بالای آن است.[1,2]

بخش تجربی

مواد و روش ها:

بنتونیت خام ، اسید سولفوریک، پودر دی‌کرومات پتاسیم، آب مقطر، قرص تشخیص دهنده کروم شش ظرفیتی

فعال‌سازی بنتونیت با اسید

مقدار ۵۰ گرم بنتونیت خام را با اسید سولفوریک ۳ مولار در مدت زمان ۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد مخلوط می‌کنید وسپس با آب مقطر آن را شست وشو می‌دهید ،سپس بنتونیت اسیدی را در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک کنید سپس آن را آسیاب کنید.

ساخت محلول استاندارد کروم شش ظرفیتی

تهیه محلول‌های استاندارد: برای هر غلظت مورد نظر mg/L ۰.۱، ۰.۵۵ و ۱.۰ با استفاده از محلول مادر کروم شش ظرفیتی، محلول‌های استاندارد تهیه کنید.سپس به هر محلول مقدار مشخصی از جاذب بنتونیت اسیدی g۰.۱، ۰.۵۵ و ۱.۰ اضافه کنید. محلول‌های تهیه شده را به مدت‌های مختلف (۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه) و دماهای مختلف (۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) در شرایط هم‌زدن قرار دهید. پس از پایان زمان مشخص، جاذب را از محلول جدا کنید .

* m_khajenoori@semnan.ac.ir

حذف کروم شش ظرفیتی با دستگاهJar test

فرآیند جذب با مخلوط کردن محلول کروم شش ضلعی با غلظت اولیه مشخص و مقدار معینی جاذب بنتونیت اصلاح شده‌ی اسیدی در دستگاه جار تست با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه انجام شد. کل مخلوط حاوی دانه‌های جامد بنتونیت اسیدی پس از ته نشینی با دستگاه گریز از مرکز(سانتریفیوژ)، مایع جدا شده غلظت نهایی محلول با استفاده از اسپکتروفتومتر به دست می‌آید.

روش محاسبه میزان حذف کروم شش ظرفیتی و ظرفیت جذب

درصد حذف کروم شش ظرفیتی از فرمول زیر استفاده می‌شود:

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \qquad (1)$$

به گونه ای که C_0 غلظت اولیه کروم و C غلظت در لحظه نمونه برداری بر حسب میلی‌گرم در لیتر می باشد.

$$q = \frac{V(C - C_o)}{M} \qquad (2)$$

بنحوی که M مقدار جرم جاذب برحسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر می‌باشند.

ایزوترم جذب:

ایزوترم جذب، تعادل بین مقدار ماده جذب شده در سطح جاذب و غلظت ماده در فاز مایع (یعنی در مرز سطح) توصیف می‌کند. در این مطالعه، مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای پیش‌بینی رفتار جذب کروم (VI) بر روی بنتونیت اصلاح‌شده برای تولید استفاده شد.

یافته ها

در این پژوهش نتایج نشان داده شده که با افزایش دما مقدار جذب کروم شش ظرفیتی روی بنتونیت اسیدی کاهش می‌یابد بهترین دما برای انجام آزمایش دمای محیط است. با افزایش مفدار جاذب ، تعداد سایت‌های فعال موجود برای جذب یون‌های کروم بیشتر می‌شودو باعث افزایش درصد حذف کروم شش ظرفیتی می‌شود. در غلظت های بالا ، راندمان جذب کاهش می یابد زیرا تعداد سایت های جذب اشباع می شود و رقابت بین یون‌های کروم شش ظرفیتی برای سایت‌های محدود جذب افزایش می‌یابد. زمان تعادل برای بنتونیت اسیدی ۴۰ دقیقه است. هنگامی که سیستم به زمان تعادل برسد ، ظرفیت جذب تغییر نمی‌کند.در جدول ۱ نشان داده شده است که در مدت زمان ۴۰ دقیقه به بیشترین مقدار حذف کروم شش ظرفیتی رسیده است و این زمان تعادل به کاهش هزینه عملیاتی کمک می‌کند. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی جذب با سرعت به یک مقدار ماکزیمم نزدیک شده و سپس ثابت مانده است یعنی مقدار لانگمویر۰.۹۸ R^2=در صورتیکه برای فرندلیچ ۰.۹۶ =R^2، مدل لانگمویر در توصیف رفتار جذب کروم (VI) بر روی بنتونیت اصلاح‌شده بهتر عمل کرده است. پس مدل لانگمویر مناسب تر از فرندلیچ است.

جدول ۱: درصد حذف کروم شش ظرفیتی در مدت زمان های متفاوت: با غلظت ppm ۰.۵۵ و مقدار جاذب g ۰.۵۵

مدت زمان (دقیقه)	۲۰	۴۰	۶۰	۹۰	۱۲۰
درصد حذف کروم شش ظرفیتی	۷۱	۸۷	۸۵	۸۳	۸۳

نتیجه گیری

با توجه به اطلاعات به دست آمده غلظت کروم شش ظرفیتی در غلظت ۰.۱میلی گرم در لیتر با افزودن ۰.۵۵گرم جاذب در مدت ۴۰ دقیقه حدود ۱۰۰ درصد کاهش می‌یابد و با این نتایج می‌توان نتیجه گرفت که بنتونیت اسیدی به عنوان یک جاذب برای حذف کروم شش ظرفیتی مواد جاذب مناسب است. تبدیل بنتونیت به بنتونیت اسیدی موجب افزایش تعداد سایت های فعال برای جذب کروم شش ظرفیتی و هم چنین افزایش مساحت سطح و درصد حذف کروم شش ظرفیتی می‌شود. پس با استفاده از بنتونیت اسیدی می‌توان یون کروم شش ظرفیتی را از آب‌های آلوده جدا کرد.

واژه های کلیدی: *بنتونیت اسیدی،کروم شش ظرفیتی،جذب سطحی،سولفوریک اسید،خاک رس*

منابع

[1]Masoud Moradi, Aliakbar Dehpahlavan, Roshanak Rezaei Kalantary .Application of modified bentonite using sulfuric acid for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions .Environmental Health Engineering and Management Journal, 2(3), 99–106.(2015)

[2] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Y. Xi, J. Zhu, and H. He, “Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removalfrom water: a review,” Applied Clay Science, vol. 123, pp. 239–258, (2016).

مزیت استفاده از گرافن اکساید احیا شده نسبت به گرافیت در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی مبتنی بر چارچوب‌های آلی کووالانسی

الیاس لاجوردی اصفهانی*

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

مقدمه

چارچوب‌های آلی کووالانسی دارای رسانایی ذاتی پایینی می‌باشند که این مسئله چالش‌های بزرگی را برای کاربرد آن‌ها در سنجش حسگرهای الکتروشیمیایی ایجاد کرده‌است.که می‌توان برای افزایش رسانایی COF[۸]ها آن‌ها را با نانولوله‌های کربنی اصلاح کرد[1]. نانو-لوله‌های کربنی منحصربه‌فرد، سطح ویژه بزرگ، رسانایی عالی، دیواره جانبی قابل تغییر، رسانایی بالا و زیست سازگاری خوبی دارند، که توجه زیادی را در زمینه سنجش الکتروشیمیایی به خود جلب کرده‌اند[2] . اخیراً از انواع نانولوله‌های کربنی برای تهیه الکترودهای الکتروشیمیایی اصلاح‌شده با خواص فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته می‌شود، زیرا انتقال الکترون با گونه‌های الکترواکتیو در محلول را تسهیل می‌کنند و اثرات رسوب سطحی را کاهش می‌دهند[3]. یکی از این نانولوله‌های کربنی گرافیت است، که می‌تواند طبیعی یا مصنوعی باشد، محصولات گرافیت مصنوعی به عنوان مواد اولیه یا ثانویه طبقه‌بندی می‌شوند. مواد ثانویه‌ی آن به عنوان محصول جانبی تولید قطعات گرافیت و الکترود به کار برده می‌شود[4]. گرافن، یکی از انواع نانولوله‌های کربنی نوظهورکه اخیرا توجه روزافزونی را به خود جلب کرده‌است. گرافن به‌عنوان یک ماده الکترود امیدوارکننده به دلیل خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی شگفت‌انگیزش، به‌طور گسترده در کاربردهای سنجش الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌است[5]. همچنین دارای خواص عالی، مانند نسبت سطح به حجم زیاد، رسانایی بالا و تحرک الکترون در دمای اتاق، دینامیک انرژی کم الکترون‌ها با ضخامت اتمی، مکانیکی قوی و انعطاف‌پذیری می‌باشند[6]. با استفاده از الکترودهای اصلاح‌شده با گرافن و مشتقات گرافن، حسگرهای زیستی آنزیمی ، حسگرهای ایمنی و حسگرهای شیمیایی توسعه یافته‌اند[7]. با کاهش در درجات متوسط یا زیاد، گرافن اکساید عایق را به ترتیب به گرافن اکساید احیا شده نیمه هادی یا گرافن اکساید احیا شده رسانای الکتریکی تبدیل می‌کند. این فرآیندهای کاهش برای اکثر کاربردهایی که به موادی با رسانایی الکتریکی بالا و ظرفیت انتقال بار بالا نیاز دارند، مانند الکترودها و حسگرها، استفاده می شوند[8].

تحقیقات انجام‌شده مبنی بر لزوم استفاده از اصلاحگرها در ساخت حسگرهای مبتنی بر چارچوب‌های آلی کووالانسی برای پاسخی دقیق‌تر و حساس‌تر ما را مشتاق بر آن کرد که اصلاحگر بهینه و مناسب‌تر را بیابیم.

ابتدا COF مورد نظررا با خمیر کربن گرافیت اصلاح و در ساخت حسگر الکتروشیمیایی به کار برده‌شد و تعدادی آزمایش برای سنجش میزان مس(II) در محلول‌های مختلف طراحی و انجام گردید، سپس در مرحله‌ی بعد با استفاده از گرافن اکساید احیا شده COF مورد نظر اصلاح و در ساخت حسگر الکتروشیمیایی به کاربرده‌شد و همان آزمایش‌های قبلی با شرایط یکسان انجام‌گردید، و نتایج بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت.

---

[۸] Covalent Organic Framework

* Elyaslaj@yahoo.com

بخش تجربی

دستگاه ها

برای اندازه‌گیری‌ها از یک سیستم سه الکترودی استفاده کردیم، که الکترود اول حاوی COF مورد نظر اصلاح‌شده با خمیر کربن گرافیت و یک الکترودکربن‌شیشه‌ای حاوی COF مورد نظر اصلاح‌شده با گرافن اکساید احیا شده،که این دو الکترود به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفت، الکترود دوم یک الکترود کالومل Ag/AgCl بود، که به عنوان الکترود مرجع به کار برده‌شد و الکترود سوم یک الکترود پلاتینی بود که به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از دستگاه AUTOLAB مدل Compact Instruments و با نرم افزار NOVA شدت جریان با روش ولتامتری‌پالس‌تفاضلی مورد سنجش قرار گرفت. برای سنجش PH[۹] از PH متر مدل AZ-86502 استفاده‌شد، برای عاری سازی الکترودکربن‌شیشه‌ای (GCE)[۱۰] از دستگاه اولتراسونیک استفاده‌گردید و برای همزدن محلول حاوی مس(II) و جلوگیری از ته‌نشین شدن از دستگاه همزن مغناطیسی (Stirrer) استفاده کردیم.

نحوه آماده سازی الکترود اصلاح یافته با خمیر کربن گرافیت

برای آماده‌سازی الکترود ابتدا مخلوطی از COF مورد نظر و گرافیت را به نسبت وزنی25% COF و 75% گرافیت در داخل هاون ریخته و به خوبی مخلوط کردیم و سپس آن را در شیشه ساعت ریخته و با مقداری روغن پارافین آغشته کرده و به خوبی مخلوط میکنیم تا ماده یکنواختی بدست‌آید، سپس آن‌را به درون یک لوله پلی‌اتیلنی، مانند استاپر سرنگ ریخته و از یک سیم مسی ضخیم برای اتصال الکتریکی در داخل استاپر سرنگ استفاده می‌کنیم و سپس وصل بودن اتصال الکتریکی را چک می‌کنیم.

نحوه آماده سازی الکترود اصلاح یافته با خمیر کربن گرافن اکساید احیا شده

برای آماده‌سازی این الکترود از یک الکترودکربن‌شیشه‌ای (GCE) استفاده کردیم، ابتدا سر الکترود را با پودر آلومینا بر روی یک پارچه صیقل دادیم سپس آن را به مدت ۳ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک گذاشتیم و بعد از آن مخلوطی از COF مورد نظر همراه با گرافن اکساید احیا شده به نسبت وزنی 25% COF و 75% گرافن اکساید احیا شده داخل هاون ریخته و به خوبی مخلوط کردیم سپس آن را داخل شیشه ساعت ریخته و با مقدار معینی نافیون آغشته کرده و به خوبی مخلوط کردیم تا ماده یکنواختی بدست‌آید، سپس آن‌را بر روی سر الکترودکربن‌شیشه‌ای قرار دادیم و برقرار بودن اتصال الکتریکی را چک کردیم.

نحوه آماده سازی محلول ها

ابتدا ظروف آزمایشگاهی مورد نیاز را با آب مقطر و استون شسته و داخل آون میگذاریم تا به خوبی خشک شود. بعد از آن دو بشر 500ml برداشته و در بشر اول مقدار معینی از مس(II) ریخته و با آب مقطر دیونیزه شده به حجم 100ml می‌رسانیم که این بخش برای پیش‌تغلیظ مس مورد استفاده قرار می‌گیرد، در بشر دیگر مقدار معینی از پتاسیم‌نیترات ریخته و آب مقطر دیونیزه شده به حجم 100ml می‌رسانیم که این بخش برای ولتامتری‌پالس‌تفاضلی (DPV)[۱۱] مورد استفاده قرار می‌گیرد، هر دو بشر را با استفاده از دستگاه PH متر به PH=6 می‌رسانیم و سپس آن‌ها را بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم و گاز آرگون را برای از بین بردن اکسیژن موجود در محلول در آن می‌دمیم.

یافته ها

بهینه سازی محلول مورد آزمایش

---

[۹] Potential of Hydrogen Ion
[۱۰] Glassy Carbon Electrode
[۱۱] Differential pulse voltammetry

مقدار PH محلول تاثیر نقش مهمی در تعیین میزان یون محلول در فضای آبی دارد، به همین دلیل برای پیدا کردن PH بهینه آزمایش‌های متعددی انجام شد، که طراحی این آزمایش‌ها توسط نرم افزار Minitab و با روش DOE[۱۲] مورد انجام قرار گرفت، طبق نتایج بدست آمده PH=6 بهترین برای سنجش حسگرهای الکتروشیمیایی ما است.

بررسی الکترود اصلاح شده با گرافیت

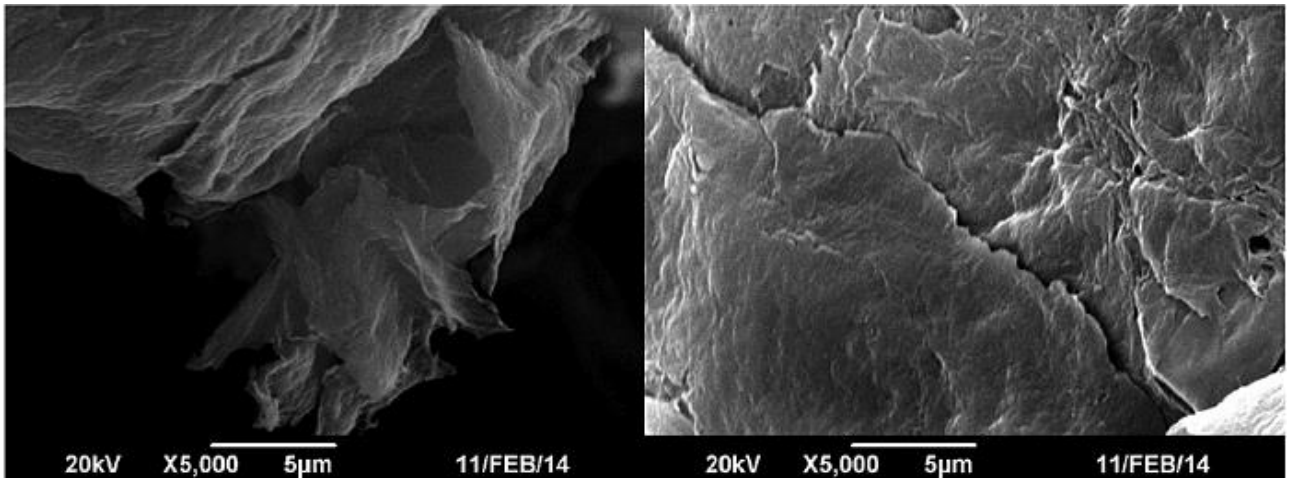
حسگر ساخته شده از COF مورد نظر و اصلاح‌شده توسط گرافیت برای سنجش میزان مس(II) در محلول ساخته‌شده به کار گرفته‌شد و پاسخ‌های ولتامتری‌پالس‌تفاضلی توسط الکترود ثبت شد که شدت جریانی معادل (μA) 122 را از خود نشان‌داد.

بررسی الکترود اصلاح شده با گرافن اکساید احیا شده

COF اصلاح‌شده توسط گرافن اکساید احیا شده در ساخت یک الکترودکربن‌شیشه‌ای (GCE) به کار گرفته‌شد، از الکترود ساخته‌شده در جهت اثر حسگری برای تعیین مقدار مس(II) در محلول ساخته‌شده استفاده گردید. پاسخ‌های ولتامتری‌پالس‌تفاضلی توسط حسگر ثبت و جریانی معادل (μA) 280 از خود نشان داد

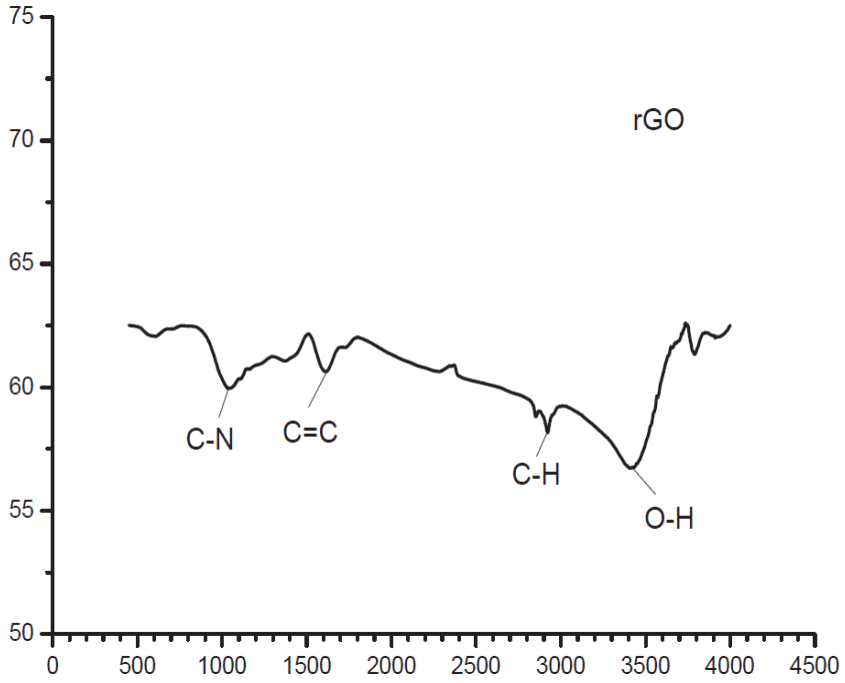
بررسی بستر اصلاحگر گرافن اکساید احیا شده

تصویر شماره ۱، SEM[۱۳] از گرافن اکساید احیا شده را نشان می‌دهد که به صورت نانوصفحات موج‌دار و درهم‌پیچیده شده‌اند. ساختار لاملا مانند نانوصفحات گرافن اکساید احیا شده چروکیده هستند، که این ساختار مربوط به فعل و انفعالات واندروالسی است. آن‌ها شفاف هستند و ابعاد جانبی ورق‌ها از صدها نانومتر تا چند میکرومتر متغیر است. در تصویر شماره ۲، FTIR[۱۴] از گرافن اکساید احیا شده را نشان می‌دهد که یک پیک در ناحیه $3430cm^{-1}$ مربوط به گروه عاملی OH، همچنین یک پیک دیگر در ناحیه $2940cm^{-1}$ که مربوط به پیوند C-H، و پیک دیگری در ناحیه $1670cm^{-1}$ که نشان دهنده پیوند C=C می‌باشند و پیک C-N هم در ناحیه $1020cm^{-1}$ تشکیل شده‌است[9].



تصویر ۱ : SEM مربوط به گرافن اکساید احیا شده

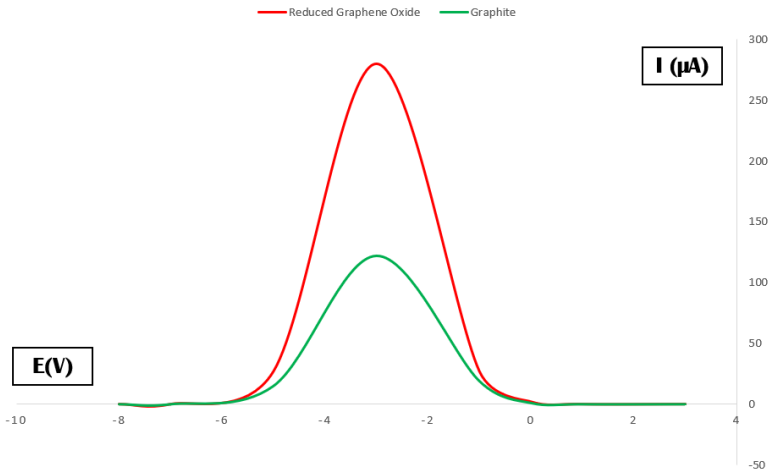
[۱۲] Design of Experiments
[۱۳] Scanning Electron Microscopy
[۱۴] Fourier-Transform Infrared Spectroscopy



تصویر ۲ : FTIR مربوط به گرافن اکساید احیا شده

مقایسه ولتامتری پالس تفاضلی دو حسگر ساخته شده در محلول مس (II) با دو اصلاحگر متفاوت

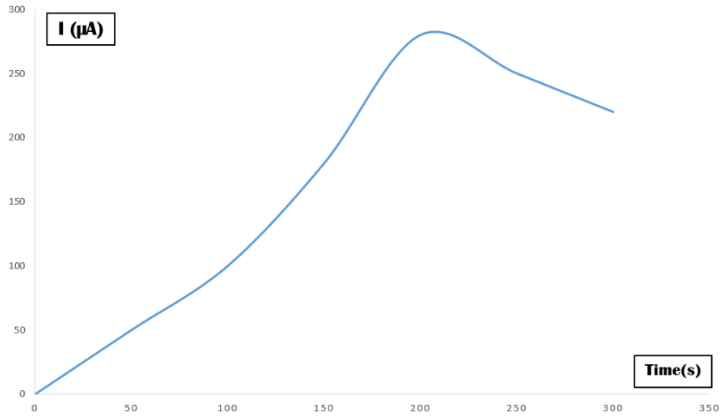
کاربرد الکتروشیمیایی دو الکترود ساخته‌شده، اصلاح‌شده با گرافیت و اصلاح‌شده با گرافن اکساید احیا شده در محلول حاوی مس(II) مورد بررسی قرارگرفت و نتایج آن در شکل شماره ۳ نمایش داده‌شد.



تصویر ۳ : نمودار مربوط به ولتامتری‌پالس‌تفاضلی دو الکترود اصلاح‌شده با گرافیت و گرافن اکساید احیا شده

بررسی زمان بهینه برای پیش تغلیظ نمونه

همان طور که در تصویر ۴ مشاهده می‌شود، مناسب‌ترین زمان برای پیش‌تغلیظ نمونه 200(s) مشاهده‌شد، که بیشترین جریان را در این زمان از خود نشان می‌دهد و در زمان‌های بیشتر تاثیر چندانی حاصل‌نشد.



نتیجه گیری

در این پژوهش، مزیت استفاده از گرافن اکساید احیا شده نسبت به گرافیت مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا گرافیت به عنوان مادهی اصلاحگر COF در ساخت الکترود استفاده و در آزمایش‌های طراحی‌شده با غلظت بهینه محلول ، PH بهینه محلول و زمان پیش‌تغلیظ بهینه، برای تشخیص مس(II) در محلول مورد نظر به کار گرفته‌شد. بعد از آن این‌بار گرافن اکساید احیا شده به عنوان مادهی اصلاحگر COF در ساخت الکترودکربن‌شیشه‌ای (GCE) استفاده و در آزمایش‌هایی دقیقا مشابه با شرایط آزمایش‌های قبلی برای شناسایی مس(II) مورد استفاده قرار گرفت. از نتایج حاصله از ولتامتری‌پالس‌تفاضلی مشاهده شد، که دو اصلاحگر تفاوت‌هایی را در میزان شدت جریان دریافتی الکترودها ایجاد کرده‌اند، که این موضوع اهمیت ویژه‌ای برای ساخت الکترودهای مبتنی‌بر چارچوب‌های آلی کووالانسی برای کاربردهای حسگری الکتروشیمیایی ایجاد می‌کند، به این صورت که در الکترود ساخته‌شده با اصلاحگر گرافن اکساید احیا شده، شدت جریانی بیشتر از الکترود ساخته شده با اصلاحگر گرافیت از خود نشان می‌دهد .

واژه های کلیدی: *گرافن اکساید احیا شده ، گرافیت ، چارچوب‌های آلی کووالانسی ، حسگرهای الکتروشیمیایی .*

منابع

1- Chen, S., Yuan, B., Liu, G., & Zhang, D. Electrochemical sensors based on covalent organic frameworks: a critical review. *Frontiers in Chemistry*, *8*, 601044. (2020).

2- Hu, C., & Hu, S. Carbon nanotube-based electrochemical sensors: principles and applications in biomedical systems. *Journal of Sensors*, (2009) .

3- Gao, C., Guo, Z., Liu, J. H., & Huang, X. J. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. *Nanoscale*, *4*(6), 1948-1963. (2012).

4- Wissler, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of power sources*, *156*(2), 142-150. (2006)

5- Wu, S., He, Q., Tan, C., Wang, Y., & Zhang, H. Graphene-based electrochemical sensors. *small*, *9*(8), 1160-1172. .(2013)

6- Gan, T., & Hu, S. Electrochemical sensors based on graphene materials. *Microchimica Acta*, *175*, 1-19.(2011)

7- Kinchin, G. H. The electrical properties of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *217*(1128), 9-26. (1953).

8- da Silva, A. D., Paschoalino, W. J., Damasceno, J. P. V., & Kubota, L. TStructure, properties, and electrochemical sensing applications of graphene-based materials. *ChemElectroChem*, *7*(22), 4508-4525.(2020)

9- Saleem, H., Haneef, M., & Abbasi, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, *204*, 1-7. (2018)

بررسی ایزوترم جذب سطحی متانول روی کاتالیست پالادیوم حین اکسایش الکتروشیمیایی آن

هاله گنجعلی، زهرا یاوری*، فریبا کائدی

گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

مقدمه

واکنش الکترواکسیداسیون مولکول‌های آلی، به دلیل رخ دادن در سنسورها و سیستم‌های تبدیل انرژی الکتروشیمیایی نظیر پیل‌های سوختی، مورد توجه پژوهشگران این حوزه می باشد [۱، ۲]. این واکنش‌ها شامل الکترودهای فاز جامد بوده؛ از این رو، به صورت ناهمگن در فصل مشترک دو فاز انجام می‌شود. الکترودهای مختلف اغلب شامل فلزات نجیب در چنین سیستم‌هایی به کار گرفته می شوند [۳].

مرحله نخست از مکانیزیم الکترواکسیداسیون مولکول آلی در سطح الکترود جذب سطحی است. جذب سطحی، فرآیند تجمع گونه محلول در محیط، در فصل مشترک مناسبی که بین آن محیط و فاز دیگر وجود دارد. این پدیده، شامل انتقال جرم گونه از توده فاز اول می باشد. جذب شونده ماده‌ای است که در حدفاصل دو فاز تجمع کرده و جاذب سطحی، ماده‌ای جامد می باشد [۴]. در یک فرایند الکترواکسیداسیون، جذب شونده مولکول آلی و جاذب الکترود به گرفته شده می باشد.

مطالعه فرآیند جذب سطحی توسط توابع ریاضی موسوم به ایزوترم، به تعیین انرژی و مکانیسم جذب سطحی کمک می کند. ایزوترم‌های جذب سطحی ارتباط میزان پوشانندگی سطح (θ) الکترود توسط مولکول آلی و غلظت(C) آن گونه را مورد بررسی قرار می‌دهند. رقابت بین هیدروژن و مولکول آلی اکسید شونده برای جذب سطحی روی الکترود حاوی فلز نجیب، میزان پوشانندگی سطح الکترود را تعیین می کند. روشهای مختلفی برای تعیین میزان پوشانندگی سطح به کمک مطالعه الکتروشیمیایی وجود دارد؛ که عبارتند از: (I) تغییر شیب تافلی [۴] ، (II) تغییر در دانسیته جریان تبادلی [۵]، (III) کاهش در سطح زیر پیک جذب و واجذب هیدروژن [۶] روی سطح الکترود حین افزایش غلظت گونه آلی در بررسی ولتامتری و (IV) تغییرات پتانسیل براساس رابطه نرنست حین کار پیل سوختی [۷]. در کار حاضر، جذب سطحی متانول روی کاتالیست پالادیومی توسط روش ولتامتری در غلظت‌های مختلف متانول انجام و از میزان بار مبادله شده حین جذب /واجذب هیدروژن برای محاسبه میزان پوشانندگی سطح استفاده شد.

بخش تجربی

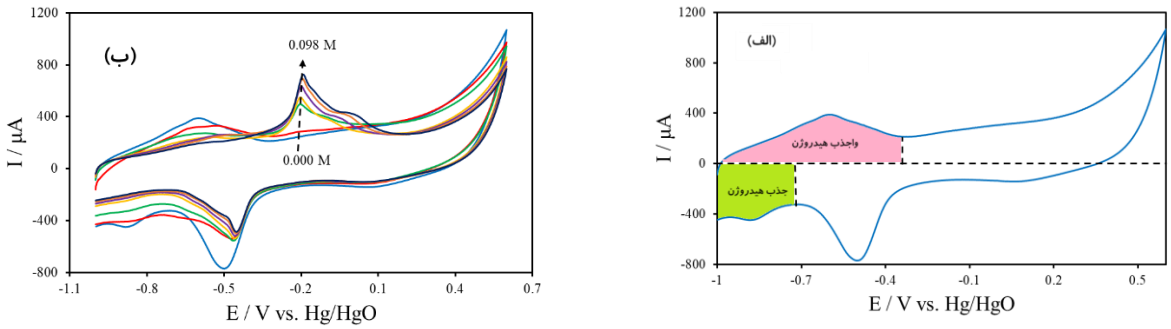
در یک ظرف مناسب، به مقدار معینی $PdCl_2$ تهیه شده از شرکت Sigma-Aldrich ،یک قطره محلول هیدروکلریک اسید ۳۷٪ اضافه شد. ۱ cc آب مقطر و ۲ cc محلول دی استیل کیتین تهیه شده از شرکت Fluka به عنوان ماده چسبنده کاتالیست به سطح الکترود به ظرف اضافه گردید. ۲ mg گرافن اکسید احیا شده خریداری شده از شرکت Merck به عنوان ساپورت کربنی به منظور افزایش بار مبادله شده به ظرف افزوده شد و احیای یون‌های پالادیوم توسط کاهنده شیمیایی $NaBH_4$ انجام شد. یک قطره از سوسپانسیون کاتالیستی تهیه شده در سطح الکترود کربن شیشه خشک گردید. مطالعات ولتامتری در سیستم سه الکترودی با الکتروآنالیزر SAMA 500 انجام گردید. الکترود مرجع Hg/HgO و الکترود کمکی سیم پلاتین بودند. الکترود اصلاح شده با بارگزاری $۰/۱۷ g.m^{-2}$ پالادیوم بدست آمده از آنالیز ICP-MASS، به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفت.

یافته ها

به منظور تعیین نوع ایزوترم جذب سطحی رخ داده در فرایند الکترواکسیداسیون اتانول در سطح کاتالیست پالادیومی، ولتاموگرام‌های اکسایش متانول در غلظت‌های مختلف الکل ثبت گردید. شکل ۱ الف، محدوده پتانسیل جذب واجذب هیدروژن روی کاتالیست پالادیوم را نشان می دهد. با انتگرال گیری از این محدوده میزان بار مبادله شده حین جذب سطحی هیدروژن(Q_{ads}) و واجذب (Q_{des}) آن در روبش‌های کاتدی و آندی بدست می‌آید. همانطور که در شکل ۱ ب مشاهده می‌شود؛ افزوده شدن متانول به محیط سبب می‌شود بخشی از سطح کاتالیست پالادیوم توسط مولکول متانول جذب سطحی شده اشغال می‌گردد. از این رو، سطح زیر پیک برای جذب سطحی و واجذب هیدروزن کاهش می‌یابد. به این ترتیب، از مقایسه میانگین بار مبادله شده حین جذب/واجذب هیدورژن در غیاب متانول (Q_{1H}) با حالتی که غلظت معینی از متانول در محیط وجود دارد (Q_{2H})، می توان پوشانندگی سطح (θ) را بدست آورد:

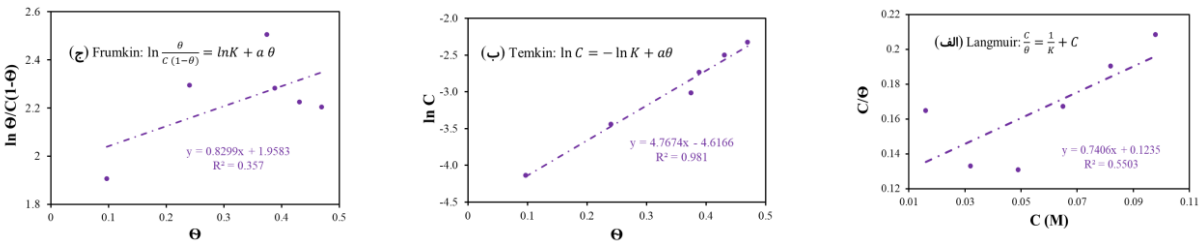
$$Q_H = \frac{Q_{ads}+Q_{des}}{2} \quad (۱)$$

$$\theta = \frac{Q_{1H}-Q_{2H}}{Q_{1H}} \quad (۲)$$



شکل ۱. ولتاموگرام‌های چرخه ایی روی الکترود پالادیوم (الف) در غیاب متانول و (ب) در غلظت‌های مختلف متانول

ایزوترم‌های مختلف بر اساس ارتباط پوشانندگی سطح با غلظت متانول تعریف می‌شوند. ایزوترم لانگمویر، به جذب تک لایه متانول بر سطح کاتالیست که دارای تعداد محدودی از مکان‌های جذب مشابه است، اشاره دارد. در این ایزوترم، از تأثیر متقابل مولکول‌های متانول جذب سطحی شده با یکدیگر چشم پوشی می‌شود. در حالی که، ایزوترم تمکین مبتنی به برهمکنش گونه‌های جذب سطحی شده است. ایزوترم فرامکین به اقامت گونه‌های جذب شده بر سطح جاذب، با فرض تعداد مکان‌های قابل دسترس ثابت و وابسته به پتانسیل الکترود دلالت دارد. همچنین، بر اساس این ایزوترم، گونه‌های جذب سطحی شده در سطح جاذب متحرک بوده و در زمینه جا به جا می‌شوند.



شکل ۲. برازش خطی پوشانندگی سطح با ایزوترم های (الف) لانگمویر، (ب) تمکین و (ج) فرامیکن برای جذب سطحی متانول روی کاتالیست پالادیوم.

مقایسه نتایج برازش گزارش شده در شکل ۲، تطابق جذب سطحی متانول روی سطح کاتالیست پالادیوم را با ایزوترم تمکین نشان می دهد. از این رو، مرحله اولیه در اکسیداسیون شامل جذب متانول بر اساس ایزوترم تمکین بوده، و مولکول¬های متانول جذب سطحی شده روی کاتالیست پالادیوم با یکدیگر بر هم کنش دارند.

نتیجه گیری

در این مقاله، جذب سطحی متانول روی سطح کاتالیست پالادیوم براساس رقابت با گونه هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. میزان بار مبادله شده حین جذب و واجذب هیدروژن روی سطح کاتالیست پالادیوم به عنوان مبنا در نظر گرفته و میزان پوشانندگی سطح کاتالیست توسط متانول تعیین شد. برازش خطی نتایج آزمایشگاهی با توابع ایزوترمی نشان داد، جدب سطحی متانول روی پالادیوم برای فرایند اکسایش الکتروشیمیایی آن تابع ایزوترم تمکین می باشد. به عبارت دیگر، مولکول¬های متانول جذب سطحی شده با یکدیگر در سطح کاتالیست پالادیوم برهمکنش دارند.

واژه های کلیدی: *ایزوترم، اکسایش متانول، کاتالیست پالادیوم، پوشانندگی سطح.*

منابع

[1] Kakehi, N., Yamazaki, T., Tsugawa, W., & Sode, K. A novel wireless glucose sensor employing direct electron transfer principle based enzyme fuel cell. *Biosens. Bioelectron* 22(9-10), 2250-2255 (2007).

[2] Wang, A.L., He, X.J., Lu, X.F., Xu, H., Tong, Y.X., & Li, G.R. Palladium–cobalt nanotube arrays supported on carbon fiber cloth as high-performance flexible electrocatalysts for ethanol oxidation. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 54(12), 3669-3673 (2015).

[3] Lo, A.Y., Chung, Y.Ch., Hung, W.H., Hsu, Y.Ch., Tseng, Ch.M., Zhang, W.L., Wang, F.K., & Lin, Ch.Y. $Pt_{20}Ru_xSn_y$ nanoparticles dispersed on mesoporous carbon CMK-3 and their application in the oxidation of 2-carbon alcohols and fermentation effluent. *Electrochim. Acta* 225, 207-214 (2017).

[4] Aljamali, N. M., Khdur, R., & Alfatlawi, I.O. Physical and chemical adsorption and its applications. *Int. J. Chem. Kinet.* 7(2), 1-8 (2021).

[5], Amado V.P., Centellas, F., Garrido J.A., Arias C., Rodríguez R.M., Brillas E., & Cabot, P.L. Kinetic analysis of carbon monoxide and methanol oxidation on high performance carbon-supported Pt–Ru electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* 196(7), 3503-3512 (2011).

[6] Kaedi, F., Yavari, Z., Noroozifar, M., & Saravani, H. Promoted electrocatalytic ability of the Pd on doped Pt in NiO-MgO solid solution toward methanol and ethanol oxidation. *J. Electroanal. Chem.* 827, 204-212 (2018).

[7] Gomroki, S., Yavari, Z., Abbasian, A.R., Shafiee Afarani, M., & Noroozifar, M. Stabilizing nano-Pd on porous Li2TiO3 via chemical and electrochemical reduction systems for the electrooxidation of ethylene glycol. *Mater. Chem. Phys.* 281, 125896 (2022).

[8] Kauranen, P.S., & Skou, E. Mixed methanol oxidation/oxygen reduction currents on a carbon supported Pt catalyst. *J. Electroanal. Chem.* 408(1-2), 189-198 (1996).

اندازه گیری ایبوپروفن در ادرار به روش میکرواستخراج با تک قطره در فضای فوقانی

کیمیا جاور[۱]، حسین سالار آملی*[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

مقدمه

به منظور بررسی سمیت و اثرات درمانی دارو ها نیاز به آنالیز دارو ها در نمونه های بیولوژیکی روز به روز رواج بیشتری پیدا میکند[1]. آماده سازی نمونه برای جداسازی آنالیت از ماتریکس های پیچیده به این دلیل که نمیتوان اینگونه ماتریکس ها را به طور مستقیم به دستگاه های تجزیه ای تزریق کرد امری ضروری است. همچنین این مرحله باعث میشود آنالیت تا حد قابل قبولی تغلیظ شود[2]. روش های استخراج متداول مانند استخراج فاز مایع و فاز جامد معایبی مانند مصرف بالای حلال های آلی سمی، هزینه بالا و زمان بری دارند که سبب میشود روش های میکرواستخراج گزینه های بهتری جهت آماده سازی نمونه باشند[3]. در روش میکرواستخراج فاز مایع تنها از چند میکرولیتر حلال آلی غیر قابل امتزاج در آب استفاده میشود[4]. این روش میتواند نهایتا با روش های کروماتوگرافی و الکتروفورز مویین به منظور اندازه گیری غلظت آنالیت همراه شود[5]. روش میکرواستخراج با قطره یکی از انواع روش میکرواستخراج فاز مایع است که در آن چند میکرولیتر حلال آلی بر سر سرنگ همیلتون نگه داشته میشود[6]. دو روش متداول آن میکرواستخراج با قطره در فضای فوقانی و میکرواستخراج با قطره به صورت غوطه وری مستقیم است که براساس فراریت و قطبیت آنالیت انتخاب بین آنها صورت میگیرد[7,8].

در روش فضای فوقانی آنالیت در ۳ فاز توزیع میشود: فاز آبی نمونه، فضای فوقانی، فاز آلی گیرنده[9]. این روش برای آنالیت های فرار و نیمه فرار موجود در ماتریکس های پیچیده (کثیف) مناسب است[10]. حلال آلی انتخابی باید ویژگی های زیر را داشته باشد[11,12]: نقطه جوش بالا و فراریت کم، تمایل بالا به جذب آنالیت، ویسکوزیته مناسب، بازدهی بالا، پایداری شیمیایی.

بخش تجربی

مواد: ایبوپروفن (شرکت ناژو)، اکتانول (مرک)، نمک تترا بوتیل آمونیوم برماید (مرک)، نمک سدیم کلراید (مرک)، سدیم هیدروکسید (مرک). محلول استوک 1000 µg/ml ایبوپروفن حل شده در سود ۰.۱ مولار تهیه شد. این محلول مادر به صورت روزانه با محلول سود رقیق گردید تا محلول مدل ایبوپروفن (حدود 20 µg/ml) تهیه شد. به منظور تهیه حلال آلی محلول اکتانول و نمک آمونیوم را به نسبت ۱:۲ تهیه کرده و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت میدهیم تا همگن و شفاف شود. همچنین نمونه ادرار با ایبوپروفن افزوده شده در غلظت 20 µg/ml تهیه شد.

روش میکرواستخراج با قطره در فضای فوقانی:

۳ میکرولیتر حلال آلی را داخل سرنگ ۱۰ میکرولیتری کشیده و سرنگ را وارد درب سپتومی پوشیده شده با آلومینوم کرده و با فشردن سوزن سرنگ قطره را در فاصله حدود ۱ الی ۲ سانتی متری از محلول نمونه تشکیل میدهیم. در این بین محلول نمونه در حال هم خوردن و گرما دیدن است. پس از پایان استخراج قطره را به سرنگ برگردانده و با دستگاه های تجزیه ای آنالیز میکنیم.

*Kimia.j@aut.ac.ir

یافته ها

به منظور بالا بردن بازده استخراج شرایط بهینه مورد مطالعه قرار میگیرد. از جمله پارامتر هایی که تاثیر گذار هستند میتوان به حلال انتخابی، دما، غلظت نمک، pH، سرعت همزدن، حجم قره و فضای فوقانی اشاره کرد[13].

حلال انتخابی: در بین چند حلال انتخابی تولوئن، زایلین، اکتانول و اکتانول+نمک تترا آمونیوم n-بوتیل برماید حلال آخر نتایج بهتری را نشان داد.

pH: ایبوپروفن در محیط های اسیدی به حالت خنثی وجود دارد لذا pH حدود ۲.۵ نتایج بهتری داشت.

دما: در بین دماهای مختلف مطالعه شده (۶۰،۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد) در دمای ۷۰ درجه بازده استخراج بالاتر بود.

درصد نمک: از بین درصد های ۱۵،۲۰ و ۲۵ میزان نمک ۲۰ درصد بالاترین بازده را نشان داد.

نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش میکرواستخراج با قطره در فضای فوقانی منحنی استاندارد بدست آمد و توانستیم در نهایت داروی ایبوپروفن را بالاتر از ۸۰ درصد استخراج کرده و آنرا از محیط زمینه ای (ماتریکس) خارج کنیم.

واژه های کلیدی: *میکرواستخراج با قطره در فضای فوقانی، ایبوپروفن، حذف ماتریکس، آنالیت دارویی.*

منابع

[1] Fu, X., Liao, Y. & Liu, H. Sample preparation for pharmaceutical analysis. Anal Bioanal Chem, 2005, 381, 75–77.

[2] Daryanavard, S. M., Zolfaghari, H., Abdel-Rehim, A., & Abdel-Rehim, M. Recent applications of microextraction sample preparation techniques in biological samples analysis. Biomedical Chromatography, 2021, 35(7), e5105.

[3] Rocha, D. L., Batista, A. D., Rocha, F. R. P., Donati, G. L., & Nóbrega, J. A. Greening sample preparation in inorganic analysis. In TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2013, 45, 79-92.

[4] Szultka, M., Pomastowski, P., Railean-Plugaru, V., & Buszewski, B. Microextraction sample preparation techniques in biomedical analysis. In Journal of Separation Science, 37(21), 2014, 3094–3105.

[5] Rincón, A. A., Pino, V., Ayala, J. H., & Afonso, A. M. Headspace-single drop microextraction (HS-SDME) in combination with high-performance liquid chromatography (HPLC) to evaluate the content of alkyl- and methoxy-phenolic compounds in biomass smoke. Talanta, 2011, 85(3), 1265–1273.

[6] Jain, A., & Verma, K. K. Recent advances in applications of single-drop microextraction: A review. Analytica Chimica Acta, 2011, 706(1), 37–65.

[7] Delove Tegladza, I., Qi, T., Chen, T., Alorku, K., Tang, S., Shen, W., Kong, D., Yuan, A., Liu, J., & Lee, H. K. Direct immersion single-drop microextraction of semi-volatile organic compounds in environmental samples: A review. Journal of Hazardous Materials, 2020, 5(393), 122403.

[8] Mirnaghi, F. S., Goryński, K., Rodriguez-Lafuente, A., Boyaci, E., Bojko, B., & Pawliszyn, J. Microextraction versus exhaustive extraction approaches for simultaneous analysis of compounds in wide range of polarity. Journal of Chromatography A, 2013, 1316, 37–43.

[9] Theis, A. L., Waldack, A. J., Hansen, S. M., & Jeannot, M. A. Headspace Solvent Microextraction. Analytical Chemistry, 2001, 73(23), 5651–5654.

[10] Bulkin, B. Importance of quantitative trace analysis in industry today. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1998, 93(3), 189.

[11] Aguilera-Herrador, E., Lucena, R., Cárdenas, S., & Valcárcel, M. Direct coupling of ionic liquid based single-drop microextraction and GC/MS. Analytical Chemistry, 2008, 80(3), 793–800.

[12] Aguilera-Herrador, E., Lucena, R., Cárdenas, S., & Valcárcel, M. Direct coupling of ionic liquid based single-drop microextraction and GC/MS. Analytical Chemistry, 2008, 80(3), 793–800.

[13] Nováková, L., & Vlčková, H. A review of current trends and advances in modern bio-analytical methods: Chromatography and sample preparation. Analytica Chimica Acta, 2009, 656(1–2), 8–35.

[14] Tang, S., Qi, T., Ansah, P. D., Nalouzebi Fouemina, J. C., Shen, W., Basheer, C., & Lee, H. K. Single-drop microextraction. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2018, 108, 306–313.

اصلاح غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک اسمز مستقیم با استفاده از نانوذرات لیگنوسولفونات کراسلینک شده

سیده فاطمه فاطمی دهاقانی*[۱]، علیرضا شاکری[۱]، حسن صالحی[۱]

۱- ایران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکدگان علوم، دانشکده‌ی شیمی، کد پستی: ۶۶۱۹-۱۴۱۵۵

مقدمه

اسمز مستقیم[۱۵] (FO) یک فرآیند غشایی است که در آن به دلیل اختلاف فشار اسمزی، آب از طریق یک غشا نیمه تراوا از سمت محلول خوراک با فشار اسمزی کمتر به سمت محلول کشنده با فشار اسمزی بیشتر، به صورت خود به خودی انتقال می‌یابد [1]. اسمز مستقیم مزایای بسیاری دارد، برای مثال فشار هیدرولیکی بسیار پایینی نیاز دارد؛ بنابراین انرژی کمتری نیاز دارد، تمایل کمتری به گرفتگی دارد و حذف رسوب از سطح آن راحت تر است. در فرایند FO به طور گسترده ای از غشاهای کامپوزیتی لایه نازک[۱۶] (TFC) استفاده می شود [2]. اما این غشاها به دلیل شار آب پائین و گرفتگی بالا توسعه فرایند FO را محدود کرده اند. به همین منظور استفاده از نانوذرات برای اصلاح این غشاها و ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک[۱۷] (TFN) به عنوان راه حل جایگزین پیشنهاد شده است [3]. به دلیل ساختار پلیمری این غشاها استفاده از نانوذرات معدنی بدلیل ناسازگاری باعث ایجاد مشکلاتی در این غشاها می شود. لذا در این پروژه استفاده از نانوذرات پلیمری بر پایه لیگنوسولفونات که یک پلیمر طبیعی و ضایعات کارخانجات کاغذ سازی می باشد، برای اصلاح غشاهای TFN-FO پیشنهاد می گردد. این نانوذرات از طریق اتصال عرضی گروه‌های فنول موجود در لیگنوسولفونات به وسیله یون مس تهیه می شوند (CLS[18]).

بخش تجربی

سنتز نانوذرات لیگنوسولفونات کراسلینک شده: در قدم اول محلول‌هایی با غلظت ۰.۱ گرم بر لیتر از لیگنوسولفونات و مس استات به صورت جداگانه آماده شد. محلول لیگنین با استفاده از محلول سود ۰.۵ مولار روی pH ۱۰ تنظیم و با سرعت ۳-۴ قطره بر دقیقه به محلول مس استات اضافه شد. محلول حاصله به مدت ۲ ساعت با دمای ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد بر روی استیر قرار داده شد. رسوبات تشکیل شده با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه جداسازی و سه بار با محلولی شامل ۶۰٪ اتانول شستشو داده شد سپس در آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

ساخت غشاهای TFN-FO: ابتدا سطح بالایی لایه‌ی نگهدارنده به طور کامل در یک محلول آبی متا فنیلن دی آمین به مدت ۲ دقیقه غوطه ور شد. پس از حذف قطرات سطحی اضافی، محلول ۰.۱ درصد وزنی تری مزوئیل کلرید در حلال هگزان بر روی سطح بستر ریخته شد و پس از ۹۰ ثانیه دور ریخته شد. برای سنتز غشا TFN، نانوذرات CLS قبل از واکنش پلیمریزاسیون سطحی در محلول آبی مونومر پراکنده شدند.

---

[15] Forward osmosis
[16] Thin film composite
[17] Thin film nanocomposite
[18] Crosslinked lignosulfonate

یافته ها :

در این پژوهش یک روش ساده برای سنتز نانوذرات پلیمری زیست تخریب پذیر جدید ارائه شده است. لیگنوسولفونات به عنوان یک پلیمر آنیونی طبیعی با استفاده از یون‌های Cu^{2+} در شرایط قلیایی کراسلینک می‌شود. Cu^{2+} به عنوان کراسلینکر انتخاب شد، زیرا می تواند یک پیوند قوی با گروه های هیدروکسی ایجاد کند و همچنین می تواند خاصیت ضد میکروبی داشته باشد. ساختار شیمیایی این نانوذرات به منظور تائید سنتز و بررسی گروه‌های عاملی سطحی مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آنالیز های XRD و FTIR سنتز این نانوذرات را تائید کرد. همچنین مورفولوژی این نانوذرات با استفاده از تصایر SEM مطالعه و مشاهده شد این نانوذرات دارای یک مورفولوژی کروی با اندازه ذرات ۳۰-۵۰ نانومتر هستند.

در ادامه این نانوذرات از طریق پلیمریزاسیون بین سطحی در داخل غشاهای TFN بارگزاری شدند و حضور این نانوذرات با استفاده از طیف سنجی FTIR تائید شد. وجود گروهای فراوان هیدروکسی در سطح نانوذرات CLS باعث می شود که این گروه های در واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی شرکت کنند که انجام این واکنش با ظهور پیک جدید نیز تائید شد. تاثیر حضور نانوذرات بر روی خواص لایه فعال پلی آمیدی با استفاده از آنالیزهای مختلف مورد برررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که وجود این نانوذرات باعث تغیر خواص فیزیکوشیمیایی لایه‌ی پلی آمید در این غشاها می شود به گونه ای که آبدوستی سطح افزایش می یابد و ضخامت لایه‌ی فعال و زبری سطح آن کاهش می یابد. این تغیرات در نتیجه‌ی حضور این نانوذرات و تاثیر آن بر واکنش مونومرهای MPD می باشد. عملکرد غشاهای اصلاح شده در فرایند FO نیز با استفاده از محلول خوراک آب مقطر و محلول کشنده نمک NaCl 1 M مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج نشان داد با بارگزاری نانوذرات و افزایش غلظت، شار آب نیز افزایش می یابد به گونه ای که شار آب در غشا اصلاح نشده از ۱۱.۶ LMH به ۲۰.۸ LMH در غشا TFN-CLS.3 (اصلاح شده با نانوذرات CLS با غلظت ۶۰۰ ppm) افزایش می یابد. این بهبود در عملکرد را می توان به تغییر خواص لایه فعال در نتیجه‌ی حضور نانوذرات نسبت داد. افزایش آبدوستی سطح باعث جذب بیشتر مولکول های آب در سطح غشا می‌شود و نفوذ آن از لایه‌ی فعال را آسان‌تر می کند. همچنین کاهش ضخامت لایه فعال باعث می شود مولکول های آب مسیر کوتاهتری برای عبور از لایه‌ی فعال داشته باشند [4]. در نهایت وجود نانوذرات پلیمری باعث کاهش دانسیته اتصالات عرضی در لایه‌ی فعال می شود که این امر باعث افزایش نفوذپذیری این لایه می شود.

نتیجه گیری

در این مطالعه نانوذرات پلیمری جدیدی برپایه سدیم لیگنوسولفونات و با استفاده از روش کراسلینک یونی سنتز شد. وجود گروهای سولونات و هیدروکسی فروان در سطح این نانوذارت باعث افزایش ابدوستی آن می شود و بدلیل ساختار شیمیایی خودسازگاری بالایی با لایه فعال پلی آمیدی در غشاهای TFN دارد. این نانوذرات از طریق پلیمریزاسون بین سطحی در ساختار غشاهای TFN وارد شد و حضور آن توسط انالیزهای مختلف تائید شد. تاثیر آن بر روی خواص لایه فعال نیز بررسی شد که مشخص شد در نتیجه خضور این نانوذرات لایه فعال با ضخامت کم، زبری کم و آبدوستی بالا به دست می آید. سپس عملکرد این غشاها در فرایند FO بررسی شد که نتایج حضور موثر این نانوذارت را تائید می کرد به طوری که در غلظت بهینه شار آب تا حدود ۱.۸ برابر افزایش می یابد و به ۲۰.۸ LMH می رسد. در نهایت می توان گفت که ما در این مطالعه یک روش آسان، ارزان، موثر و دوستدار محط زیست برای اصلاح غشاهای TFN معرفی کرده ایم.

واژه های کلیدی: : اسمز مستقیم، لیگنوسولفونات، غشا نانوکامپوزیتی لایه نازک، کراس لینک.

منابع

[1] He M, Feng L, Cui Q, et al. Forward osmosis membrane doped with water-based zirconium fumarate MOFs to enhance dye pollutant removal and membrane antifouling performance. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2023;30(21):61018-61031. doi:10.1007/S11356-023-26670-6

[2] Goh PS, Ismail AF, Ng BC, Abdullah MS. Recent Progresses of Forward Osmosis Membranes Formulation and Design for Wastewater Treatment. *Water 2019, Vol 11, Page 2043*. 2019;11(10):2043. doi:10.3390/W11102043

[3] Shukla AK, Alam J, Alhoshan MS, Ali FAA, Mishra U, Hamid AA. Thin-Film Nanocomposite Membrane Incorporated with Porous Zn-Based Metal-Organic Frameworks: Toward Enhancement of Desalination Performance and Chlorine Resistance. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021;13(24):28818-28831. doi:10.1021/ACSAMI.1C05469

[4] Bahmani Z, Shakeri A, Razavi SR, Salehi H, Bonsale R. Lignosulfonate-Coated ZIF-8 as an Effective Nanofiller to Prepare High-Performance Thin-Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane for Heavy Metal Ions Removal. *ACS ES and T Water*. 2024;4(4):1460-1471.

بررسی میزان اسانس و عصاره گیاه پولک در مراحل مختلف رشد

سعید ملایی*، پریسا کوتاهی

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

مقدمه

مهمترین بخش از گیاهان دارویی کشور ایران، گیاهان معطر یا اسانس دار هستند. گیاهان معطر و اسانس آنها استفاده های وسیعی در صنایع دارویی، غذایی و آرایشی– بهداشتی دارند .در سال های اخیر، توجه جهان به استفاده از ترکیبات طبیعی در فراوردههای دارویی و آرایشی– بهداشتی، سبب رونق روز افزون بازار تجارت این گیاهان شده است. استفاده بیش از پیش از گیاهان دارویی و معطر و فراورده های آنها در زندگی روزمره بشری، محققان زیادی را در سطح جهان به مطالعه گیاهان اسانس دار علاقه مند کرده است (۱).

یکی از گیاهان دارویی که در طب سنتی برای درمان بیماریهای عفونی مانند سینوزیت، آسم و سایر شرایط التهابی مورد استفاده قرار می گیرد گیاه پولک با نام علمی *Stachys schtschegleevii* است. خواص ضد درد و ضد التهاب عصاره متانولی اندام های هوایی اخیرا گزارش شده است (۲).خاصیت ضد باکتری اسانس به دست آمده از برگ های این گیاه نیز گزارش شده است (۳). مطالعات فیتوشیمیایی قبلی بر روی این گیاه ، وجود ترکیبات فنلی (۴) و مونوسسکوئی ترپن ها را نشان داد (۵).گیاه پولک گیاهی است پایا، بوته ای، ریزوم دار به ارتفاع ۹۵ سانتی متر پوشیده از کرک های خزی سفید می‌باشند. این گیاه در ایران در استانهای مازندران، آذربایجان و سمنان پراکنده است (۶ و ۷). مواد شیمیایی گیاهان این جنس بیشتر شامل ترکیباتی همچون تانن، آلکالوئید استاکیدرین، تبائین و کولین می‌باشد. همچنین عصاره و اسانس این گیاه به واسطه داشتن ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی دارای فعالیت ضد میکروبی، آنتی اکسیدانی و ضد سرطانی خوبی می‌باشد (۸–۱۰). عملکرد و ترکیب اسانس و عصاره و همچنین سایر فعالیت های بیولوژیکی گیاهان دارویی به عوامل مختلفی از جمله ژنوتیپ گیاه، محیط، اندام، سن گیاه ، زمان برداشت و چرخه رشد گیاه بستگی دارد. با تغییر یاتغییرات بر این اساس کاربرد اسانس و عصاره در صنعت، دارو ومواد غذایی تحت تاثیر تغییرات اجزای شیمیایی قرار می گیرد (۱۱و۱۲).

تابحال میزان اسانس و عصاره این گیاه در مراحل مختلف رشد گیاه مورد بررسی قرار نگرفته است، لذا در این مقاله سعی بر این است تا مقادیر انها در مراحل مختلف رشد مورد ارزیابی قرار گیرند.

بخش تجربی

جمع آوری گیاه

اندام هوایی گیاه پولک (در سه مرحله متفاوت رشد) از رویشگاه طبیعی خود واقع در روستای زال استان آذربایجان شرقی، منطقه شمال غربی ایران،در قالب طرح کاملاً تصادفی در سال ۱۴۰۲ جمع آوری گردید.

hossain@shirazu.ac.ir

تهیه اسانس

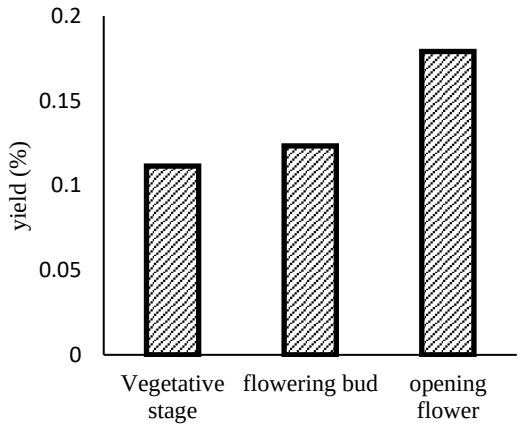
گیاهان جمع آوری شده در زیر سایه و دمای اتاق به دور از هر گونه جریان باد خشک گردید. ۳۰ گرم از گیاه خشک وزن گردید و به بالن رداژداری که دارای ۳۰۰ میلی لیتر آب بود اضافه گردید و به مدت ۳ ساعت با استفاده از دستگاه کلونجر عمل اسانس گیری انجام شد. اسانس بدست آمده با استفاده از هگزان جمع آوری شد و بعد از تبخیر هگزان به کمک نیتروژن، به کمک سدیم سولفات آب آن حذف گردید تا زمان استفاده در ظرف در بسته و دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شد.

تهیهٔ عصاره متانولی

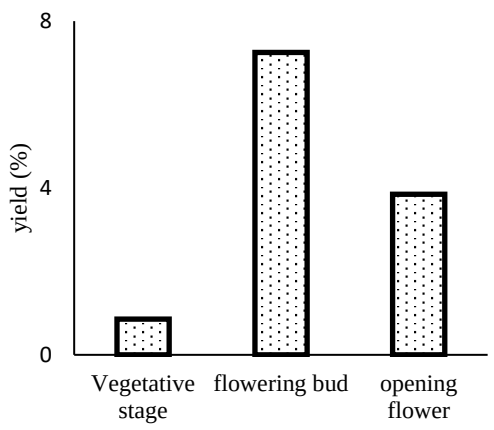
برای تهیه عصاره متانولی، به ۱ گرم از گیاه خشک پودر شده ۱۰سی سی از متانول خالص اضافه گردید و در دستگاه التراسونیک به مدت نیم ساعت در فرکانس ۱۰۰ هرتز و دمای اتاق قرار داده شد تا عمل عصاره گیری انجام گرفت و در نهایت عصاره خشک گردید و بازده عصاره محاسبه گردید.

یافته ها

کیفیت گیاهان داروئی در زمان ها و مکان های مختلف به طور قابل ملاحظه ای تغییر کرده و تحت تاثیر عوامل مختلفی همچون مراحل رشد، آب و هوا، گونه و رقم گیاهی، ویژگی های خاک، موددهی و غیره می باشد. بنابراین برای بهره برداری مناسب از گیاهان داروئی علاوه بر مقدار گیاهان داروئیف باید کیفیت و تغییرات آن در زمان های مختلف در نظر گرفته شود. در این کار تحقیقاتی، میزان بازده اسانس و عصاره در مراحل مختلف رشد گیاه پولک مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ میزان بازده اسانس را نشان می دهد. بر اساس نتایج، با رشد گیاه میزان اسانس گیاه پولک افزایش یافته و مرحله گل باز شده دارای بیشترین بازده با مقدار ۰/۱۷۹ درصد می باشد. شکل ۲ بازده عصاره را در مراحل مختلف رشد نشان می دهد. بر اساس نتایج، بیشترین بازده عصاره مربوط به مرحله غنچه گل با مقدار۷/۲۵ درصد می باشد. همچنین، کمترین بازده مربوط به مرحله رویش دارای برگ با مقدار ۰/۸۶ درصد بود.



شکل ۱- بازده اسانس گیاه پولک در مراحل مختلف رشد گیاه



شکل ۲- بازده عصاره گیاه پولک در مراحل مختلف رشد گیاه

نتیجه گیری

بر اساس نتایج، معلوم گردید که بیشترین بازده اسانس و عصاره گیاه پولک به ترتیب مربوط به مرحله گل بازشده و مرحله رویشی دارای برگ می باشد.

واژه های کلیدی: *پولک،عصاره،اسانس،سنتی*

منابع

[1] Silveira D., Boylan F. Medicinal plants: advances in phytochemistry and ethnobotany, *Plants*, *12*(8): 1682-1689 (2023).

[2] Rezazadeh, S., Kebryaeezadeh, A., Pirali-Hamedani, M., Shafiee, A., and S. G. Isfahani (2005). Anti-inflammatory and analgesic activity of methanolic extracts of aerial parts of Stachys schtschegleevii Sosn. nd Stachys balansae Boiss and Kotschy ex Boiss in rats. DARU 13, 165-9

[3] Sonboli, A., Salehi, P., and S. N. Ebrahimi, (2005). Essential oil composition and antibacterial activity of the leaves of Stachys schtschegleevii from Iran. Chem. Nat. Compds. 41, 171-4

[4]Nazemiyeh, H., Shoeb, M., Movahhedin, N., Kumarasamy, Y., Talebpour, M., Delazar, A., Nahar, L., and S. D. Sarker (2006). Phenolic compounds and their glycosides from Stachys schtschegleevii (Lamiaceae). Biochem. Syst. Ecol. 34, 721-3

[5]Norouzi-Arasi, H., Yavari, I., and M. Alibabaeii (2004). Chemical constituents of the essential oil of Stachys Schtschegleevii Sosn. from Iran. J. Essen. Oil Res.16, 231- 2.

[6] Tomou E.M., Barda C., Skaltsa H. (2020). Genus Stachys: A review of traditional uses, phytochemistry and bioactivity. *Medicines*, *7*(10): 63-72 (2020).

[7] Maleki F., Valilou M.M.S. Poulk plant (Stachys schtschegleevii) and its antibacterial specifications. *Asian. J. Res. Bot*. *2*(4): 1-13 (2020).

[8] Kargari Y. (2018). Investigating the compounds present in the essence of flowering branches of four different types of Staychs plant, considering its taxonomic aspect in the North-Western part of Iran. *Ukrainian J. Ecol.*, *8*(4): 54-63 (2018).

[9] Nasrollahi S., Ghoreishi S.M., Ebrahimabadi A.H. Gas chromatography-mass spectrometry analysis and antimicrobial, antioxidant and anti-cancer activities of essential oils and extracts of Stachys schtschegleevii plant as biological macromolecules. *Int. J. Biol. Macromol*. *128*: 718–723 (2019).

[10] Maleki-Dizaji N., Nazemiyeh H., Maddah N., Mehmani F., GarjanimA. (2008). Screening of extracts and fractions from aerial parts of Stachys schtschegleevii Sosn. for anti-inflammatory activities. *Pakistan J. Pharmaceut. Sci. 21*(4): 1-12 (2008).

[11]. Saharkhiz, M.J., Kamyab, A.A., Kazerani, N.K., Zomorodian, K., Pakshir, K. and Rahimi, M.J. (2015). Chemical compositions and antimicrobial activities of Ocimum sanctum L. essential oils at different harvest stages. Jundishapur. J. Microbiol. 8(1): 13720.

[12]. Abu-Darwish, M.S., Alu'datt, M.H., Al-Tawaha, A.R., Ereifej, K., Almajwal, A., Odat, N. and Al Khateeb, W. (2012). Seasonal variation in essential oil yield and composition from Thymus vulgaris L. during different growth stages in the south of Jordan. Nat. Prod. Res. 26: 1310-1317

فعال سازی نور محور و هوازی پیوند C-H با استفاده ازفتوکاتالیست هموژن آلی

مونا حسینی سروری*[۱]، محمد نامجو[۱]

[1]Nanophotocatalysis Lab., Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz 7194684795, I.R. Iran

مقدمه

تولوئن به عنوان یک حلال و ماده اولیه رایج در صنایع شیمیایی، نقش محوری در فرآیندهای مختلف صنعتی از جمله سنتز مواد شیمیایی، دارویی و پلیمرها ایفا می کند. با این حال، استفاده گسترده از آن به دلیل سمی بودن و سهم آن در آلودگی هوا، نگرانی های زیست محیطی و بهداشتی را به دنبال دارد. در نتیجه، توسعه روش‌های کارآمد و سازگار با محیط‌زیست برای اکسیداسیون تولوئن به ترکیبات کمتر مضر ضروری است. فرآیند اکسیداسیون تولوئن نه تنها برای حذف آن از جریان زباله های صنعتی بلکه برای سنتز مواد شیمیایی با ارزش نیز ضروری است. روش‌های سنتی اکسیداسیون تولوئن، مانند اکسیداسیون حرارتی و کاتالیزوری، اغلب از اشکالاتی مانند مصرف انرژی بالا، شرایط واکنش سخت و تشکیل محصولات جانبی نامطلوب رنج می‌برند.در سال های اخیر، فتوکاتالیز همگن به عنوان یک رویکرد امیدوارکننده برای اکسیداسیون تولوئن ظاهر شده است. فتوکاتالیست های همگن، معمولاً کمپلکس های فلزات واسطه یا رنگ های آلی، می توانند انرژی نور را برای شروع واکنش های اکسیداسیون تحت شرایط ملایم جذب کنند. با استفاده از نور به عنوان نیروی محرکه، اکسیداسیون فتوکاتالیستی مزایای متعددی را از جمله انتخاب پذیری بالاتر، مصرف انرژی کمتر و شرایط واکنش ملایم تر نسبت به روش های سنتی ارائه می دهد. ما فعالیت فتوکاتالیست هموژن را برای اکسیداسیون انتخابی تولوئن به بنزآلدئید تحت تابش نور مرئی با استفاده از اکسیژن مولکولی به عنوان اکسیدان سبز بررسی کردیم.[1] [2] [3]

بخش تجربی

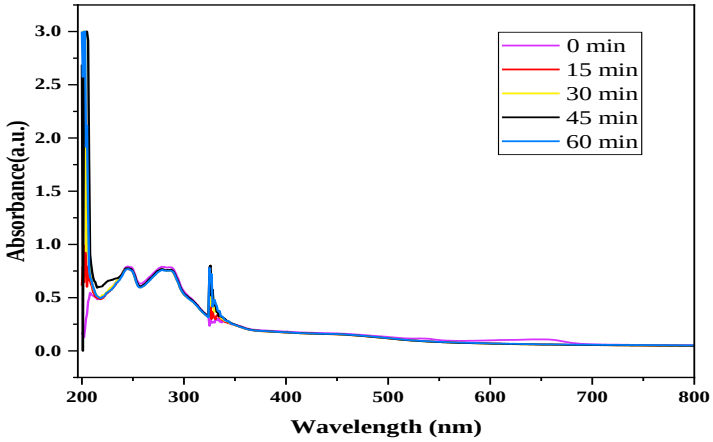
در یک لوله آزمایش مخلوطی از ۰/۱ میلی مول تولوئن، ۵ مول درصد فتوکاتالیست و ۲ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال تحت گاز اکسیژن در داخل راکتور نوری دست ساز توسط نورهای LED آبی از پایین تحت تابش قرار داده شد (شکل ۱).

شکل ۱. راکتور نوری دست ساز

arman.chorsi@ut.ac.ir

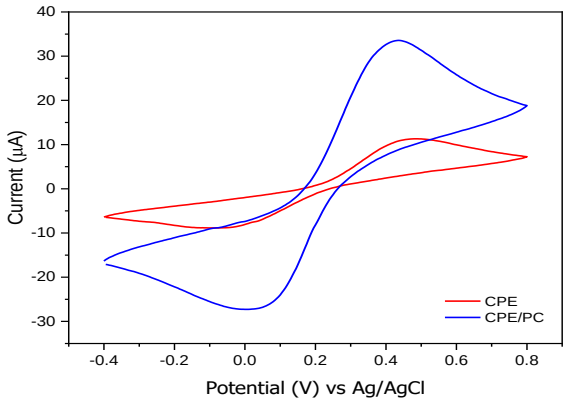
یافته ها

جذب و فعال‌سازی پیوندهای C-H توسط فتوکاتالیست‌ها برای تبدیل کارآمد پیوندهای C-H برای تولید مواد شیمیایی با ارزش بسیار مهم است. فعال سازی و اکسیداسیون انتخابی پیوندهای C-H برای تولید محصولات اکسیژن دار با ارزش همیشه یک نقطه مهم تحقیقاتی در کاتالیز بوده است. با این حال، این فرآیند به‌ویژه در شرایط ملایم، به دلیل جذب دشوار پیوندهای C-H و انرژی تفکیک پیوند بالای ۷۰-۱۳۰ کیلوکالری بر مول، چالش برانگیز است. فعال شدن مولکول های O_2 نیز برای اکسیداسیون پیوندهای C-H بسیار مهم است. مولکول‌های O_2 فعال در اکسیژن‌رسانی پیوندهای C-H در مقایسه با O_2 آزاد مؤثرتر هستند، زیرا می‌توانند به گونه‌های اکسیژن فعال سطحی تبدیل شوند. بنزآلدئیدها بلوک های سازنده ضروری در شیمی هستند. با این حال، اکسیداسیون انتخابی تولوئن به بنزآلدئید به دلیل پتانسیل اکسیداسیون کم بنزآلدئید در مقایسه با تولوئن، یک چالش است. در اینجا، فتوکاتالیست هموژن آلی جدید (PC) تحت نور مرئی برای فعال‌سازی پیوند $C(sp^3)$-H با استفاده از اکسیژن مولکولی به عنوان اکسیدان سبز و تولوئن به عنوان بستر مدل مورد بررسی قرار گرفت. استونیتریل به عنوان حلال انتخاب شد و واکنش به مدت زمان ۲ساعت ادامه پیدا کرد. بنزآلدهید با راندمان کم تولید شد. حلال های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت اما راندمان بهبود پیدا نکرد. با افزایش زمان به ۲۴ ساعت راندمان افزایش قابل توجهی پیدا کرد. واکنش بدون نور، فتوکاتالیست و در اتمسفر Ar انجام شد و نتایج همه حاکی از فتوکاتالیستی بودن واکنش، و اهمیت حضور اکسیژن است. شرایط واکنش با استفاده از چندین نور بررسی شد که نور آبی در بین سایر نورها بهترین نتایج را از نظر تبدیل در شرایط واکنش ذکر شده ارائه می دهد. عدم تشکیل محصول در غیاب نور نشان دهنده نقش حیاتی نور برای پیشبرد واکنش است. بررسی پایداری نوری فتوکاتالیست تحت نور مرئی آبی، در زمان‌های مختلف توسط آنالیز UV-Vis نشان می دهد که فتوکاتالیست پایداری نوری بسیار خوبی دارد (شکل ۲).



شکل ۲ . طیف جذبی UV-Vis برای بررسی پایداری فتوکاتالیست در زیر نورآبی

ازطرفی بررسی خواص الکتروشیمیایی فتوکاتالیست با آنالیز ولتامتری چرخه ای(CV) نشان دهنده ی انتقال سریع الکترون در ساختار فتوکاتالیست است (شکل ۳



شکل ۳. ولتاموگرام چرخه ای PC در محلول ۰/۱ مولار KCl حاوی ۵ میلی متر $[Fe(CN)6]^{3-/4}$

نتیجه گیری

ما از فتوکاتالیست هموژن آلی برای اکسید کردن انتخابی تولوئن در حضور نورآبی و O_2 دریک راکتور دست ساز استفاده کردیم. از این رو، این سیستم ممکن است به یک جایگزین سبز و مقرون به صرفه برای سنتز بنزآلدئیدها از مواد اولیه ارزان در شرایط ملایم تبدیل شود.

واژه های کلیدی: *فتوکاتالیست هموژن، اکسیداسیون تولوئن، نور مرئی، اکسیدان سبز*

منابع

[1] Shi, Y., Li, P., Chen, H., Wang, Z., Song, Y., Tang, Y., ... & Fu, X. Photocatalytic toluene oxidation with nickel-mediated cascaded active units over Ni/Bi_2WO_6 monolayers, *Nature Communications*., 15(1): 4641(2024).

[2] Cui, J., Niu, K. K., Zhang, R. Z., Liu, H., Yu, S., & Xing, L. B. Photocatalytic selective oxidation of toluene under encapsulated air conditions, *Chemical Communications*., 60(32): 4310-4313(2024).

3] Bashiri, M., Hosseini-Sarvari, M., & Fakhraee, S. Bis-ferrocenyl-hydrazide metal complexes: studying electronic functional groups as newly potent homogeneous photocatalysts for C (sp^3)–H and C (sp^2)–H bond oxidation utilizing visible light condition, *Molecular Systems Design & Engineering*., 9(1): 112-139(2024)

پیرولیز کاتالیستی ته‌ماند خلاء برای دستیابی به سوخت‌های میان تقطیر

روح الله منزل‌آبادی[۱]، آرمان آقازاده چورسی[۲]، احمد توسلی[۳*]

۱- کارشناسی ارشد شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران
۲- کارشناسی ارشد شیمی کاربردی ، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران
۳- استاد مهندسی شیمی ، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران

مقدمه

امروزه تقاضا برای انرژی به طور مداوم در حال افزایش است. از این رو استخراج از میادین نفتی افزایش یافته که این امر باعث شده ترکیبات نفتی استخراج شده رفته‌رفته سنگین‌تر شوند. این در حالی است که پالایش نفت در برج‌های تقطیر بازدهی کمتری پیدا می‌کنند و میزان تولید ته ماند برج‌های تقطیر زیادتر می‌شود. از راه‌حل‌های بالقوه برای مقابله با این چالش، استفاده موثر از ته‌ماند برج خلاء در صنایع نفت و گاز است. ته‌ماند خلاء، باقی‌مانده فرایند تقطیر نفت خام است که حاوی ترکیبات هیدروکربنی سنگین است که به طور عادی غیر قابل استفاده است و نیز منجر به آلودگی‌های زیست محیطی می‌شود. اما فرایندهای مختلفی مانند ارتقای هیدروترمال، هیدروکرکینگ، گازی‌سازی، فرایند FCC، پیرولیز کاتالیستی و... جهت بازیابی و قابل استفاده کردن این منابع وجود دارد [۱]. در این تحقیق روش پیرولیز کاتالیستی برای تبدیل و قابل استفاده کردن ته‌ماند خلاء به محصولات سبک مورد بررسی قرار می‌گیرد و اثر پارامترهای مختلف سنجیده می‌شود.

بخش تجربی –بخش نظری

پیرولیز (Pyrolysis) یک فرآیند شیمیایی است که در آن ماده آلی (مانند پلاستیک، زباله‌های جامد شهری، بایومس و ترکیبات سنگین هیدروکربوری غیره) در غیاب اکسیژن و در دمای بالا تجزیه می‌شود. این فرآیند معمولاً در محیط بسته و تحت خلأ انجام می‌شود. در فرآیند پیرولیز، مولکول‌های بزرگ آلی تحت تأثیر گرمای شدید شکسته شده و به مولکول‌های کوچک‌تر هیدروکربنی مانند گازها، مایعات (تار) و جامدات (چار) تبدیل می‌شوند [۲]. در تحقیقات گذشته انجام شده از کاتالیست‌هایی با پایه اسیدی مانند زئولیت و آلومینا همراه با فلزات فعالی مثل تیتانیوم و زیرکونیوم برای فرایند پیرولیز کاتالیستی استفاده شده است [۳]. در این آزمایش فرایند پیرولیز ته‌ماند خلاء در شرایط عملیاتی مختلف در حضور بخار آب فوق بحرانی و کاتالیست آهن بر پایه کربن فعال به دلیل ارزان قیمت بودن و فعالیت بالا انجام گردید که طی آن محصولات مختلفی حاصل شد [۴].

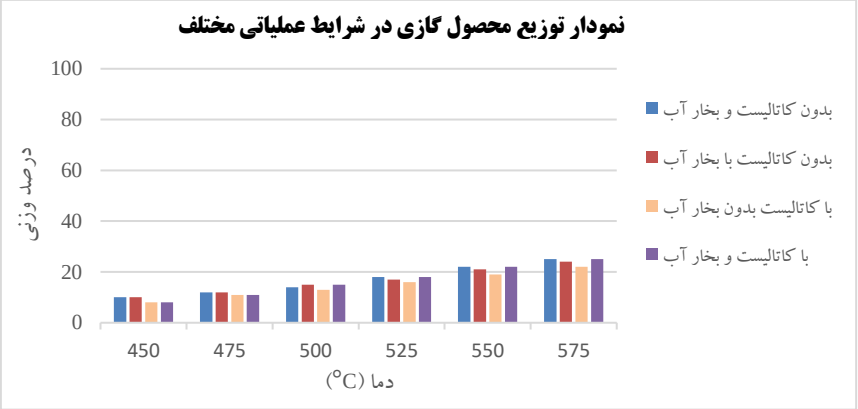
تهیه کاتالیست: ابتدا پوست بادام را خرد کرده و جهت فرایند پیرولیز درون راکتور لوله‌ای کوارتز قرار داده و سپس راکتور را درون کوره قرار می‌دهیم. سپس گاز بی اثر (N_2/Ar) از درون راکتور عبور می‌دهیم و محیط واکنش را عاری از اکسیژن می‌سازیم. دما را در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم کرده و ۳۰ دقیقه واکنش انجام می‌شود. برای فعال سازی چار تولید شده با روش فیزیکی، بخار آب را در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت شرایط خلاء از روی چار عبور می‌دهیم. بر روی چار فعال شده ۱۰ درصد وزنی فلز آهن به روش تلقیح می‌نشانیم. کاتالیست تهیه شده سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت کلسینه می‌شود [۵].

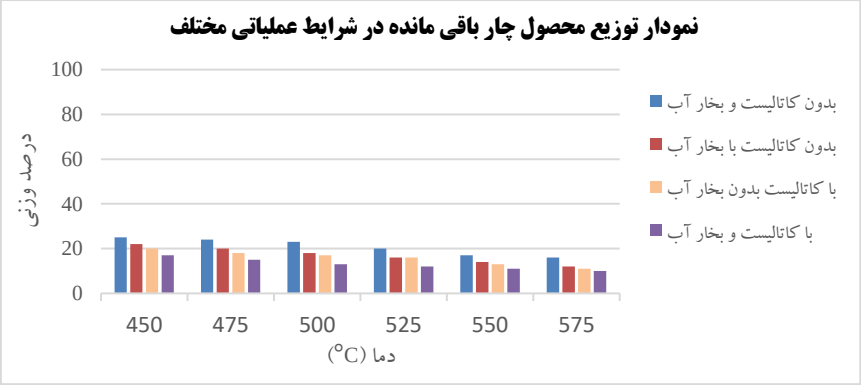
arman.chorsi@ut.ac.ir

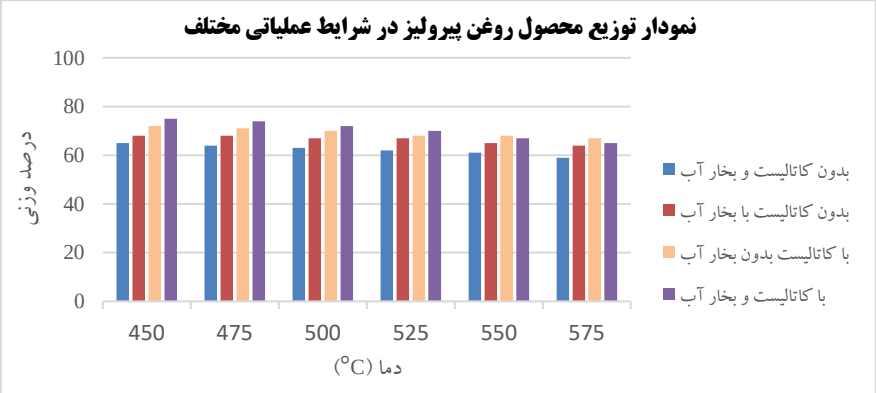
روش آزمایش: ۱ گرم از نمونه ته ماند خلاء پالایشگاه شهید تندگویان تهران را پس از توزین درون راکتور لوله‌ای شیشه کوارتز با کاتالیست بستر ثابت بارگزاری کرده، درون کوره قرار دادیم و محیط واکنش را با گاز بی اثر پاکسازی کردیم. نسبت وزن کاتالیست به خوراک ۱:۴ است. سپس در دماهای مختلف (۴۵۰ تا ۵۷۵ درجه سانتی‌گراد) با سرعت دمایی ۲۰ سانتی‌گراد بر دقیقه در حضور بخار آب (با نسبت ۱:۲ خوراک) در مدت زمان ۲۰ دقیقه فرایند پیرولیز را انجام دادیم.

یافته ها

محصولات به سه دسته چار، روغن پیرولیز (تار) و گاز تقسیم بندی می‌شوند. درصد هر یک از محصولات در نمودار ۱ قابل مشاهده است. ترکیب درصد روغن حاصل از پیرولیز ته‌ماند خلاء در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد تحت شرایط عملیاتی مختلف به وسیله آنالیز GC-MS به دست آمد که دسته بندی آن با توجه به تعداد کربن زنجیره هیدروکربنی است و در جدول ۱ آورده شده است.







نمودار ۴ توزیع محصولات حاصل از پیرولیز ته‌ماند خلاء بر اساس درصد وزنی در شرایط عملیاتی مختلف

نوع واکنش	% C_6-C_9	% C_{10}-C_{12}	% C_{13}-C_{18}	% C_{18}^+
بدون کاتالیست و بخار آب	۱۸.۲۳	۲۲.۴۷	۳۵.۱	۲۴.۲
با کاتالیست بدون بخار آب	۲۶.۶۲	۲۲.۶۵	۳۲.۶۴	۱۸.۰۹
بدون کاتالیست با بخار آب	۳۴.۷	۲۶.۲۵	۲۸.۸۲	۱۰.۲۳
با کاتالیست و بخار آب	۳۹.۹	۲۶.۳۲	۲۵.۳	۸.۴۸

جدول ۱ ترکیب درصد روغن حاصل از پیرولیز در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد تحت واکنش‌های مختلف بر اساس تعداد کربن زنجیره هیدروکربنی

$$\mathrm{R-CH_2-CH_2-CH_2-R' + \Delta \rightarrow R-CH_2^{\circ} + {}^{\circ}CH_2-CH_2-R'} \quad (۱)$$

آب در دمای بالاتر از نقطه بحرانی (۳۷۴ درجه سانتی گراد) به اجزای تشکیل دهنده اش تبدیل می‌شود و نقش اهداکننده گاز هیدروژن را در واکنش ایفا می‌کند. این امر سبب هیدروژناسیون رادیکال‌های آزاد و تشکیل مواد سبک‌تر می‌شود. فرمول واکنش های ۲ و ۳ در زیر نشان دهنده این موضوع می‌باشند [۷]

$$\mathrm{2H_2O + \Delta \rightarrow 2H_2 + O_2} \quad (۲)$$

$$\mathrm{R-CH_2-CH_2-CH_2-R' + H_2 \rightarrow R-CH_3 + CH_3-R'} \quad (۳)$$

وجود کاتالیست نیز باعث شکست در پیوندهای کربن-کربن شده و باعث تبدیل مواد سنگین به مایعات سبک‌تری شود. این امر به دلیل سایز حفرات کربن فعال، اندازه ذرات آهن و پراکندگی ذرات بر روی سطح پایه برای تولید محصولات مایع بیشتر صورت می‌پذیرد. همچنین کاتالیست باعث حذف فلزات سنگین و سولفور از محصول شده و کربن فعال نیز باعث کاهش تولید کک می‌شود. به همین دلیل در دمای پایین‌تر شاهد تولید بیشترین میزان از محصول مایع در حضور کاتالیست آهن بر پایه کربن فعال و بخار آب بودیم. فرمول ۴ واکنش جابه‌جایی آب-گاز را نشان می‌دهد که در حضور بخار آب، آهن می‌تواند این واکنش را تسریع بخشد. هیدروژن تولید شده باعث پایداری رادیکال‌های آزاد و محصول مایع بیشتر و سبکتری شود [۷]

$$\mathrm{H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2} \quad (۴)$$

نتیجه گیری

با افزایش دما میزان محصول جامد باقی‌مانده (چار) کاهش یافته و در مقابل محصول گازی افزایش می‌یابد. محصولات مایع (تار) نیز در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد بیشترین درصد وزنی را دارند. حضور کاتالیست آهن بر پایه کربن فعال و نیز بخار آب سبب تشکیل مقادیر بالاتری از محصولات میان تقطیر شامل شاخه بنزین و کروسن و دیزل شده است. این روش راه حلی سودمند و مناسب برای تبدیل پسماندهای پالایشگاه‌های نفتی به محصولات باارزش از لحاظ زیست محیطی و اقتصادی ارائه می‌دهد.

واژه های کلیدی: *ته‌ماند خلاء، پیرولیز،آهن، بخارآب، کربن فعال.*

منابع

[1] On the products from the pyrolysis of heavy fuel and vacuum residue oil R. Gautam, M. AlAbbad, E. R. Guevara and S. M. Sarathy Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2023 Vol. 173 Pages 106060

[۲] آخوندباباتبار، مختار؛ خرازی، علی؛ اسحاقی، ملیکا؛ وقار موسوی، مهشید؛ عباسی، حمید؛توسلی، احمد؛ تولید سوخت‌های میان تقطیر از گاز سنتز با به‌کارگیری نانوکاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس، *نشریه فرایند نو*، (۶)۳۳: ۳۸ تا ۵۳ (۱۴۰۱).

[3] Catalytic cracking of heavy oil over TiO2–ZrO2 catalysts under superheated steam conditions H. Kondoh, K. Tanaka, Y. Nakasaka, T. Tago and T. Masuda Fuel 2016 Vol. 167 Pages 288-294

[4] Catalytic pyrolysis of pine sawdust over activated carbon-supported Fe for phenol-rich bio-oil S. Liu, G. Wu, L. Zhang, Y. Huang, J. Zhou and S. Zhang Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2023 Vol. 171 Pages 105959

[5] Omri, A., M. Benzina, and N. Ammar, Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013. 19(6): p. 2092-209

[6] Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review, S. Sadrameli, Fuel 2015 Vol. 140 Pages 102-115

[7] Performance of water gas shift reaction catalysts: A review, D. B. Pal, R. Chand, S. Upadhyay and P. Mishra, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018 Vol. 93 Pages 549-565

پیرولیز کاتالیستی ته‌ماند برج خلأ و تولید گاز غنی از هیدروژن

آرمان آقازاده چورسی[۱]، روح الله منزل‌آبادی[۲]، احمد توسلی[۳*]
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی،دانشکده شیمی ،دانشگاه تهران ،تهران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی،دانشکده شیمی ،دانشگاه تهران،تهران
۳. استاد مهندسی شیمی،دانشکده شیمی،دانشگاه تهران،تهران

مقدمه

هیدروژن سوخت پاک و کارآمدی است که در احتراق، تنها بخار آب تولید می‌کند. اما تولید پایدار و اقتصادی آن چالش اصلی است. روش نویدبخش، پیرولیز ته‌ماند برج خلأ غنی از هیدروکربن‌های سنگین و آروماتیک‌هاست. در پیرولیز بی‌اکسیژن یا خلأ، پیوندهای شیمیایی هیدروکربن‌های سنگین شکسته و گازهای سبک از جمله هیدروژن آزاد می‌شوند. این روش علاوه بر تولید هیدروژن، می‌تواند چار و تار با ارزش نیز تولید کند [۱].

بخش تجربی و / یا بخش نظری

تهیه کاتالیست: ابتدا پوست بادام را خرد کرده و جهت فرآیند پیرولیز درون راکتور لوله‌ای کوارتز قرار داده و سپس راکتور را درون کوره قرار می‌دهیم. گاز بی اثر (Ar/N2) از درون راکتور عبور می‌دهیم و محیط واکنش را عاری از اکسیژن می‌سازیم. دما را در ۴۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم کرده و ۳۰ دقیقه واکنش انجام می‌شود. برای فعال سازی چار تولید شده با روش فیزیکی، بخار آب را در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت شرایط خلأ از روی چار عبور می‌دهیم تا پایه کاتالیست به‌دست آید. حال ۱۵ درصد وزنی فلز نیکل بر روی سطح پایه کربن فعال به روش تلقیح می‌نشانیم و سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در محیط گاز بی اثر کلسینه می‌کنیم [۲].

روش آزمایش: ته ماند برج خلأ مورد استفاده، از مجتمع تندگویان تهران تهیه شده و به مقدار ۱ گرم درون راکتور کوارتزی به طول ۸۰ سانتی‌متر که در قسمت میانی بر روی بستر ثابتی از پشم نسوز قرار می‌گیرد. سپس جریانی از گاز بی اثر Ar به دبی ۲۰ میلی‌لیتر در دقیقه از درون راکتور عبور داده شود تا محیط، عاری از اکسیژن شود. کوره الکتریکی دما را بالا می‌برد تا فرآیند پیرولیز مد نظر صورت گیرد [۳,۴]. در آزمایشاتی که در حضور بخار آب داغ به عنوان انتقال دهنده هیدروژن هستند، آب مقطر توسط پمپ از بالای راکتور به مقدار ۰.۵ میلی‌لیتر تزریق می‌گردد تا قبل از رسیدن به نمونه در قسمت بالای راکتور به بخار آب داغ تبدیل گردد و واکنش مد نظر صورت گیرد. در آزمایشات کاتالیستی بخارات حاصل از شکست خوراک در اثر گرمای بالا به مدت ۲۰ دقیقه توسط گاز بی اثر به پایین رانده می‌شود تا از روی سطح کاتالیست، که بر روی بستر تعبیه شده است عبور کرده تا تولید هیدروژن را افزایش دهد [۳].

arman.chorsi@ut.ac.ir

پس از اتمام واکنش محصولات مایع در پایین راکتور درون ترپ سرد شده، کندانس می‌شود و محصولات گازی درون ظرف شیشه ای که از آب نمک اشباع پر شده، حبس می‌گردد و با افزایش گاز تولیدی، آب نمک به ظرف دیگری توسط شیلنگ رابط منتقل می‌گردد. حجم گاز تولیدی محبوس با استفاده از ارتفاع آب نمک پایین آمده، محاسبه می‌گردد و نمونه آن با استفاده از دستگاه GC-Gas مشخصه یابی می‌شود. محصولات تولیدی مایع و جامد نیز وزن می‌شود و درصد تبدیل نمونه محاسبه می‌گرد.

یافته ها

با افزایش دما در فرایند پیرولیز ته ماند برج خلأ بدون حضور کاتالیست و بخار آب، روندهای زیر مشاهده شد:

افزایش میزان گاز تولیدی: با افزایش دما از ۶۰۰ به ۷۲۵ درجه سانتیگراد، درصد گاز تولیدی از ٪۲۴ وزنی به ٪۲۷.۵ وزنی افزایش یافت. این افزایش ناشی از تسریع واکنش‌های شکست پیوندهای هیدروکربنی بود[۵].

$$C_xH_y \rightarrow zC_nH_m + rH_2$$

کاهش میزان چار تولیدی: در همین محدوده دمایی، درصد چار تولیدی از ٪۱۶ به ٪۱۲ کاهش یافت. این کاهش به دلیل کاهش واکنش‌های تولید چار از طریق جانشینی و انشعاب بود[۶].

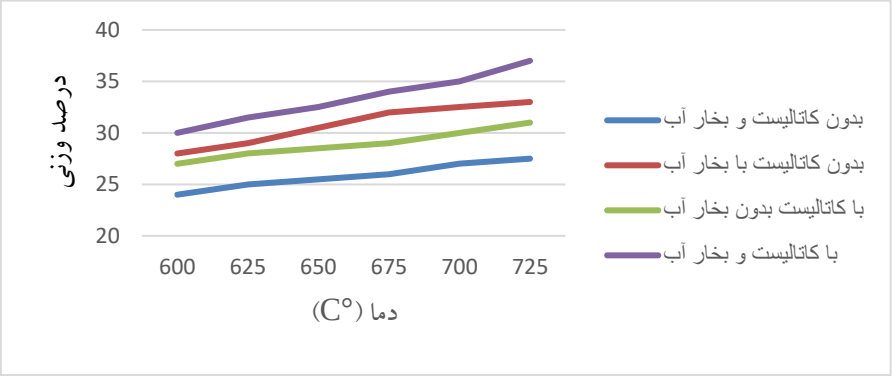
$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C_{(s)}$$

میزان تار (مایعات سنگین) تولیدی تقریباً ثابت ماند (حدود ٪۶۱-۶۰).

دما (°C)	چار (% وزنی)	تار (% وزنی)	گاز (% وزنی)
600	16,0	60,0	24,0
625	14,0	61,0	25,0
650	13,5	61,0	25,5
675	13,0	61,0	26,0
700	12,5	60,5	27,0
725	12,0	60,5	27,5

جدول ۱ : درصد وزنی محصولات(چار، تار و گاز) حاصل از پیرولیزته‌مانده برج خلأ در دماهای مختلف، بدون استفاده از کاتالیست و بخار آب

آزمایش‌های پیرولیز ته ماند برج خلأ با استفاده از کاتالیست نیکل بر پایه کربن فعال، نتایج امیدبخشی را در زمینه تولید هیدروژن نشان داد. نمودار ۱ بازده تولید محصول گازی را در دماهای مختلف پیرولیز برای نمونه‌های با و بدون کاتالیست در حضور و غیاب بخار آب نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور کاتالیست نیکل بر پایه کربن فعال باعث افزایش قابل توجه بازده تولید گاز در تمامی دماهاشده است.



نمودار ۱ توضع درصد وزنی محصولات گازی

تاثیر حضور بخار آب: در مقایسه با حالت بدون بخار آب، حضور بخار آب درصد گاز را از ٪۲۷ به ٪۳۲.۵ وزنی افزایش داد. این افزایش ناشی از تسریع واکنش‌های جابه‌جایی آب-گاز است[۷].

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

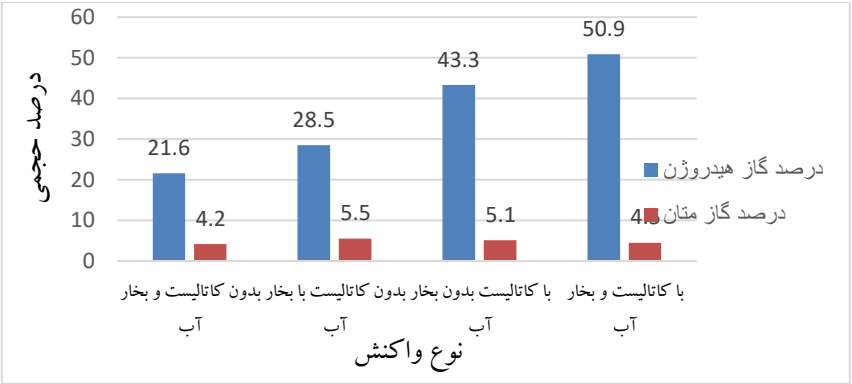
تاثیر حضور کاتالیست: در مقایسه با حالت بدون کاتالیست، حضور کاتالیست)بدون حضور بخارآب(، گاز از ٪۲۷ به ٪۳۰ افزایش یافت. واکنش احتمالی تسریع شکست پیوندهای هیدروکربنی و آزادسازی هیدروژن است [۸].

$$C_nH_m \rightarrow nC + m/2H_2$$

در حضور همزمان کاتالیست و بخار آب، مشاهدات زیر گزارش شد:

بیشینه گاز تولیدی: در دمای ۷۲۵ درجه سانتیگراد، گاز ٪۳۷ رسید که بالاترین میزان بود. کمینه چار: در ۷۲۵ درجه، چار ٪۷.۵ شد که پایین‌ترین میزان بود. کمینه تار: در ۷۲۵ درجه، تار ٪۵۵.۵ رسید که کمترین مقدار بود.

علاوه بر این، آنالیز ترکیب گازها ی تولید ی نمودار ۲ نشان می دهد که در حضور کاتالیست و بخار آب، غلظت هیدروژن در مخلوط گازها به میزان چشمگیری افزایش یافته است. این امر نشان دهنده اثر مثبت کاتالیست و بخارآب بر تولید گاز هیدروژن است.



نمودار ۵ درصد ترکیب گازهای تولیدی در دمای ۷۲۵ درجه سانتی گراد

نتیجه گیری

این مطالعه، پتانسیل بالای فرایند پیرولیز ته‌ماند برج خلأ در حضور بخار آب را با استفاده از کاتالیست نیکل بر پایه کربن فعال برای تولید گاز غنی از هیدروژن را نشان داد. افزودن بخار آب و کاتالیزور سبب افزایش درصد تولید هیدروژن از ۲۱.۶٪ وزنی به ۵۰.۹٪ وزنی در دمای ۷۲۵ درجه سانتیگراد گردید. این روش راه حلی مناسب برای تولید هیدروژن از پسماندهای سنگین نفتی بوده و از نظر زیست‌محیطی نیز بسیار سودمند است.

واژه های کلیدی: *هیدروژن،ته ماندبرج خلاء،پیرولیز،کربن فعال،نیکل،بخارآب.*

منابع

[1] Babatabar, M.A., et al., *Supercritical water Co-gasification of biomass and plastic wastes for hydrogen-rich gas production using Ni-Cu/AC-CaO catalyst.* Journal of the Energy Institute, 2023. **108**: p. 101251

[2] Ortiz, L.R., et al., *Influence of pyrolysis temperature and bio-waste composition on biochar characteristics.* Renewable Energy, 2020. **155**: p. 837-847

[3] Zhang, S., et al., *High quality H2-rich syngas production from pyrolysis-gasification of biomass and plastic wastes by Ni–Fe@ Nanofibers/Porous carbon catalyst.* International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(48): p. 26193-26203

[4] Safari, S., M. Ebrahimynejad, and R. Karimzadeh, *Vacuum residue upgrading by pyrolysis-catalysis procedure over mesoporous ZSM-5 zeolite.* Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology, 2019. **6**(1): p. 51-62

I5] Abou Rached, J., et al., *Ni based catalysts promoted with cerium used in the steam reforming of toluene for hydrogen production.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(17): p. 1282912840.

[6] Wang, Y., et al., *Hydrogen-rich syngas production from biomass pyrolysis and catalytic reforming using biochar-based catalysts.* Fuel, 2022. **313**: p. 123006.

[7] Cortazar, M., et al., *Role of temperature on gasification performance and tar composition in a fountain enhanced conical spouted bed reactor.* Energy conversion and management, 2018. **171**: p. 1589-1597

[8]Pastor-Pérez, L., R. Buitrago-Sierra, and A. Sepúlveda-Escribano, *CeO2-promoted Ni/activated carbon catalysts for the water–gas shift (WGS) reaction.* International journal of hydrogen energy.2014.39(31):p17589-17599

کاربرد الگوریتم ژنتیک در مطالعات کمی ساختار فعالیت مهارکننده‌های متالوبتالاکتاماز به عنوان عوامل مقاومت باکتریایی

سعید حسینی حاصللو، اسلام پوربشیر[1]، منا جعفرپور

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مقدمه

آنتی بیوتیک ها به عنوان داروهای نجات دهنده زندگی برای بشریت و یک موضوع مهم برای سلامت انسان در دهه ۱۹۴۰ تولید شدند[۱]. اما مصرف غیر اصولی و بی رویه این ترکیبات، عامل گسترش باکتری های مقاوم به آنتی بیوتیک و اختلال در روند درمان دارویی شده است و موضوع نگران کننده روند افزایشی این فرآیند است[۲]. از طرفی β-لاکتام ها یکی از موثرترین و ضروری ترین دسته از داروهای آنتی بیوتیکی هستند[۳]. اما در مطالعات اخیر، مقاومت بدن در برابر آنتی بیوتیک های بتالاکتام توسط آنزیم های متالوبتالاکتاماز گزارش شده است. از این رو کنترل فعالیت آنزیم های متالوبتالاکتاماز امری لازم و ضروری است[۴]. لازم به ذکر است که بر اساس مطالعات موجود تاکنون هیچ داروی موثری در رابطه با مقابله با مقاومت عامل باکتریایی متالوبتالاکتاماز گزارش نشده است[۵]. زیرا شناسایی و طراحی ترکیبات دارای قابلیت بازدارندگی در برابر مقاومت عامل باکتریایی متالوبتالاکتاماز به دلیل هزینه بالا، زمان بر بودن و احتمال موفقیت پایین، مشکل می باشد[۶]. بنابراین انتخاب یک روش محاسباتی قدرتمند لازم و ضروری است. روبط کمی ساختار فعالیت یک روش درون رایانه ای مناسب برای رفع این مشکل است[۷]. مطالعات QSAR در بین روش‌های محاسباتی، از مهم‌ترین زمینه‌های شیمی‌سنجی محسوب می‌شود و براساس مدل ایجاد شده بر پایه رابطه ی بین ساختار ترکیبات مورد مطالعه با فعالیت زیستی آنها، فعالیت‌های دارویی ترکیبات طراحی شده جدید را با دقت بالایی پیش بینی می کند[۸]. در این کار، به کمک روش انتخاب متغییر الگوریتم ژنتیک - رگرسیون خطی چندگانه برای ایجاد یک مدل QSAR کارآمد برای پیش‌بینی مقاومت مهاری عامل متالوبتالاکتاماز باکتریایی استفاده شد.

بخش نظری

۵۱ ترکیب از مشتقات رودانین به عنوان مهارکننده انتیول متالوبتالاکتامازها از مقالات گزارش شده بعنوان مجموعه داده جمع آوری شد[۹]. ساختار شیمیایی ترکیبات مورد بررسی توسط نرم افزار کاربردی [۱۰] Hyperchem ترسیم شد. در ادامه بهینه سازی ساختارهای مولکولی توسط تکنیک های MM^+ و AM1 انجام شد. ترکیبات مورد مطالعه به صورت تصادفی در دو سری آموزشی و آزمون طبقه بندی شدند که مجموعه آموزشی شامل ۴۱ مولکول (۸۰ درصد) برای ایجاد مدل و مجموعه آزمون شامل ۱۰ مولکول (۲۰ درصد) بود. همچنین برای ارزیابی توصیفگرهای مولکولی، ۳۲۲۴ توصیفگر توسط برنامه [۱۱] Dragon 5.5 محاسبه شد است. در ادامه ۳۹۱ توصیفگر بعنوان توصیفگرهای مؤثر انتخاب شدند. سپس به منظور انتخاب متغییرهای تاثیر گذار برمدل به دو روش گام به گام و الگوریتم ژنتیک انجام شد. با انتخاب روش بهینه براساس نتایج، فعالیت ترکیبات موجود پیش بینی شد.

e.pourbasheer@uma.ac.ir

یافته ها

مطالعات QSAR برای فعالیت pIC_{50} ۵۱ ترکیب و تعریف دو مجموعه آموزشی و آزمون، به منظور انتخاب عوامل موثر برای مهارکنندگی عامل مقاومت باکتریایی متالوبتالاکتاماز انجام شد. دو روش قدرتمند و رایج رگرسیون گام به گام (SW) و الگوریتم ژنتیک (GA) برای انتخاب مهمترین توصیفگرها استفاده شد. سپس با استفاده از ۵ توصیفگر انتخاب شده، مدل‌های رگرسیون خطی چندگانه (MLR) ساخته شد (معادله های ۱و۲). با مقایسه نتایج ارائه شده از مدل آماری دو تکنیک، قدرتمند بودن مدل الگوریتم ژنتیک ثابت شد. توصیفگرهای MATS2m، MATS4m، Mor27p، G2u و $R8m^+$ انتخاب شده توسط روش الگوریتم ژنتیک، حاوی اطلاعاتی در مورد خودهمبستگی دو بعدی، قطبش پذیری اتمی، وزن جرم اتمی وتقارن جهتی ترکیبات بودند. همچنین براساس معادله خطی بدست آمده از این تکنیک، و معنی دار بودن مدل انتخاب شده، براساس داده های آماری زیر و تحلیل آنها اطلاعات مفید و لازم جهت ارائه گزارشات تکمیلی برای مقابله مؤثر و کاربردی با مقاومت باکتریایی ارائه شد. در شکل ۱، تطابق قابل قبول اثر متقابل مقادیر pIC_{50} پیش‌بینی‌شده با استفاده از معادله (۲) با مقادیر pIC_{50} تجربی نشان داده شده است.

معادله شماره ۱ :

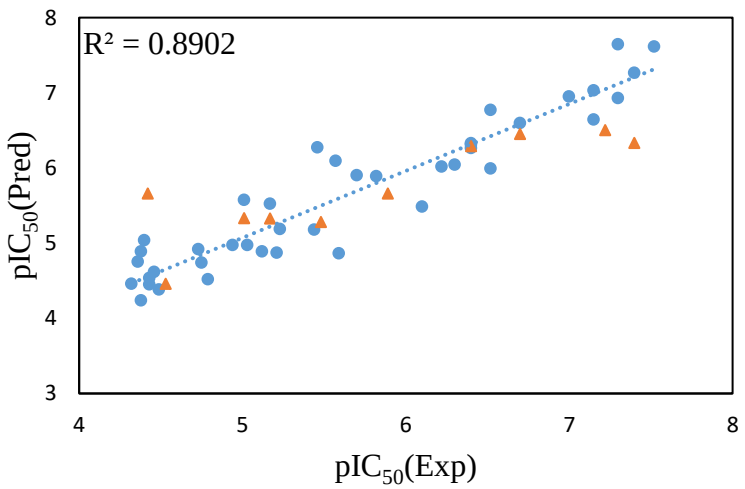
$$pIC_{50} = 10.199\ (\pm 0.719)\ \text{Constant} - 2.052\ (\pm 0.399)\ \text{GATS4e} - 41.561\ (\pm 11.069)\ \text{JG14} - 0.047\ (\pm 0.010)\ \text{G(O.. S)} + 0.293\ (\pm 0.101)\ \text{F06[O-F]} + 0.603\ (\pm 0.084)\ \text{F06[O-Cl]}$$

$N_{train} = 41$, $R^2_{train} = 0.802$, $R^2_{test} = 0.316$, $R^2_{adj} = 0.774$, $F_{train} = 28.388$, Ftest= 0.391, $RMSE_{train} = 0.451$, $RMSE_{test} = 0.898$, $Q^2_{LOO} = 0.718$, $Q^2_{LGO} = 0.669$

معادله شماره ۲ :

$$pIC_{50} = 9.960(\pm 0.713)\ \text{Constant} - 2.317\ (\pm 0.463)\ \text{MATS2m} + 4.999\ (\pm 0.705)\ \text{MATS4m} + 5.305\ (\pm 0.681)\ \text{Mor27p} - 10.301\ (\pm 3.303)\ \text{G2u} - 9.514\ (\pm 1.209)\ R8m^+$$

$N_{train} = 41$, $R^2_{train} = 0.809$, $R^2_{test} = 0.729$, $R^2_{adj} = 0.875$, $F_{train} = 56.750$, $F_{test} = 0.922$, $RMSE_{train} = 0.336$, $RMSE_{test} = 0.591$, $Q^2_{LOO} = 0.857$, $Q^2_{LGO} = 0.838$



شکل ۱. مقادیر pIC_{50} پیش بینی شده در مقابل مقادیر pIC_{50} تجربی، توسط مدل سازی GA-MLR

نتیجه گیری

بررسی مقاومت عامل باکتریایی به عنوان عامل بیماری هایی با درمان بسیار دشوار ضروری تلقی می شود. در کار حاضر، یک مطالعه QSAR گسترده و پیش‌بینی فعالیت مهاری متالوبتالاکتاماز (MBL) مشتقات رودانین ارائه شد. با استفاده از روش های GA-MLR و SW-MLR، توصیفگرهای مولکولی محاسبه شده توسط برنامه DRAGON انتخاب شدند. با مطالعه ساختار و فعالیت ترکیبات مختلف ساخته شده توسط GA-MLR، به وضوح همبستگی خوبی را نشان می دهد. با تجزیه و تحلیل ۵ توصیفگر انتخاب شده، می توان دریافت که فعالیت مولکول های مورد مطالعه به خودهمبستگی دو بعدی، قطبش پذیری اتمی، وزن جرم اتمی، تقارن جهتی ترکیبات در نمودار مولکولی بستگی دارد. ادامه قدرتمند فرآیند تحقیقاتی انجام شده بر روی فاکتور بازدارنده مقاومت باکتریایی متالوبتالاکتاماز می تواند راه حل مناسبی را برای طراحی ترکیبات دارویی جدید، برای کنترل این مشکل جهانی ارائه دهد.

واژه های کلیدی: رابطه کمی ساختار فعالیت، متغیر گام به گام- رگرسیون خطی چندگانه، متغیر الگوریتم ژنتیک- رگرسیون خطی چندگانه، مقاومت باکتریایی، مهارکننده متالوبتالاکتاماز.

منابع

[1]Butler M. S., Paterson D. L. Antibiotics in the clinical pipeline in October 2019. *J. Antibiot.* 73, 329-364 (2020).

[2] Cook M. A., Wright G. D. The past, present, and future of antibiotics, *Sci. Transl. Med.*, *14*: eabo7793(2022).
[3] Spencer J., Walsh T. R. A New Approach to the Inhibition of Metallo-β-lactamases, Angew. *Chem. Int. Ed.*, *45*: 1022-1026(2006).
[4] Girlich D., Poirel L., Nordmann P. Diversity of naturally occurring Ambler class B metallo-β-lactamases in Erythrobacter spp., *J. Antimicrob. Chemother.*, *67*: 2661-2664(2012).
[5] Somboro A. M., Osei Sekyere J., Amoako D. G., Essack S. Y., Bester L. A. Diversity and proliferation of metallo-β-lactamases: a clarion call for clinically effective metallo-β-lactamase inhibitors, Appl. *Environ. Microbiol.*, *84*: e00698-00618(2018).
[6] Papp-Wallace K. M., Bonomo R. A. New β-lactamase inhibitors in the clinic, Infect. *Dis. Clin.*, *30*: 441-464(2016).
[7] Timmerman H. New developments and applications: QSAR and drug design, Pharmacochem. *Libr.*, *Elsevier, Amsterdam*, 413-450(1995).
[8] Gajare S. P., Mahajan S. S. QSAR studies of phthalimide derivatives for their potent anxiolytic activity, Int. *J. Curr. Res. Rev.*, *4*: 151(2012).
[9] Zhang D., et al. Structure activity relationship studies on rhodanines and derived enethiol inhibitors of metallo-β-lactamases, Bioorg. *Med. Chem.*, *26*: 2928-2936(2018).
[10] Laxmi D., Priyadarshy S. HyperChem 6.03, Biotech Softw. *Internet Rep.*, *3*: 5-9(2002).
[11] McCreight E. M. The dragon computer system, Microarchitecture *VLSI Comput*., 83(1985).

مطالعات QSAR بر روی مهار کننده های آنزیم HDAC8 با استفاده از رگرسیون خطی چندگانه–الگوریتم ژنتیک

منا جعفرپور، اسلام پوربشیر[1]، سعید حسینی حاصللو

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مقدمه

شیستوزومیازیس مجموعه ای از عفونت های مزمن و حاد کرمی را توصیف می کند که تأثیر نامطلوب قابل توجهی بر سلامت افراد دارد. این بیماری به عنوان بیماری فقر و یکی از مهم ترین بیماری های گرمسیری شناخته می شود که میلیون ها نفررا در سراسر جهان تحت تاثیر قرار داده است (۱). با توجه به مطالعات متعددی که نقش مهم هیستون داستیلازها (HDACs) را در چرخه زندگی شیستوزومیازیس نشان می دهد، HDAC ها به عنوان یک موضوع جالب و مهم در نظر گرفته شده اند. درمان انگل ها با مهارکننده های HDAC8 باعث تخریب شیستوزوم ها می شود، مهارکننده های smHDAC8 یک برنامه روشن و مورد انتظار برای درمان شیستوزومیازیس ارائه می دهند (۲). علاوه بر تلاش های پزشکی در این زمینه، برای صرفه جویی در زمان، هزینه و ... می توان از روش های شیمی سنجی برای طراحی دارو در درمان این بیماری استفاده کرد. کموماتریکس با مطالعه بسیاری از مدل های شیمیایی مورد استفاده و کاربردهای مرتبط با آنها در زمینه علوم دارویی کار می کند. یکی از زیر شاخه های شیمی سنجی؛ QSAR است که با استفاده از اطلاعات ساختاری موجود به بهترین شکل ممکن مدل سازی می کند. در نهایت، با استفاده از داده‌های تجربی، مدل‌های رابطه کمی ساختار–فعالیت (QSAR) توسعه یافته‌اند. با الهام از این تحقیق می توان فعالیت ترکیبات جدید را قبل از تصمیم گیری در مورد سنتز و آزمایش این ترکیبات پیش بینی کرد. برای یک مدلQSAR ، به تعدادی توصیفگر مولکولی مناسب که از نظر آماری معنادار و فعالیت بیولوژیکی مرتبط با تحقیق مربوطه هستند، نیاز هست. از روش رگرسیون خطی چندگانه (MLR) برای تولید مدل‌های QSAR و الگوریتم ژنتیک (GA) برای انتخاب متغیر استفاده شد. هدف اصلی این کار یافتن روشی موثر برای ایجاد رابطه کمی بین ساختار مولکولی و فعالیت های بازدارنده HDAC8 مشتقات بنزوهیدروکسامات به روش GA-MLR است. به طوری که بتوان دارویی برای درمان بیماران شیستوزومیازیس طراحی کرد (۳).

بخش تجربی و بخش نظری

دراین تحقیق QSAR، ۳۹ مشتق بنزوهیدروکسامات به عنوان بازدارنده آنزیم HDAC8 جمع آوری شد (داده های فعالیت [IC_{50}] به مقیاس لگاریتمی [-log IC_{50}] pIC_{50} تبدیل شد و سپس به عنوان متغیر پاسخ استفاده شد). تمام مولکول ها با برنامه هایپر کم رسم شدند. سپس، با اعمال میدان نیروی مکانیک مولکولی +MM بهینه شدند. در نهایت، بهینه سازی دقیق با استفاده از روش نیمه تجربی AM1 انجام شد. با استفاده از برنامه DRAGON تعداد ۳۲۲۴ توصیفگر هندسی، توپولوژیکی، و ...مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس از بین ۳۲۲۴ توصیفگر، ماتریس همبستگی تنها با ۴۲۸ توصیفگر مورد ارزیابی قرار گرفت و توصیفگرهایی که مقدار همبستگی آنها بیشتر یا برابر ۰/۹ بود حذف شدند (زیرا اطلاعات مهمی در مورد ساختارهای مولکولی وجود نداشتند). در این مطالعه QSAR، روشهای ژنتیک الگوریتم و مرحله به مرحله را به‌عنوان دو روش عالی و رایج برای انتخاب توصیفگرهای برتر به کار بردیم (۴).

e.pourbasheer@uma.ac.ir

یافته ها

برای شروع، تمامی داده ها به دو زیر گروه آموزشی شامل ۳۱ ترکیب (۷۹/۵ درصد) و آزمون شامل ۸ ترکیب (۲۰/۵ درصد) تقسیم شدند. در این مطالعه QSAR، GA و SW را به‌عنوان دو روش عالی و رایج برای انتخاب توصیفگرهای برتر به کار بردیم و سپس با استفاده از شش توصیفگر انتخاب‌شده، مدل‌های رگرسیون خطی چندگانه (MLR) ایجاد شد. پارامترهای آماری ضعیف برای مجموعه پیش بینی نشان می دهد که روش SW-MLR نتایج خوبی ایجاد نکرده است.

No.	Model	Equation
1	SW- MLR	pIC_{50}=9.078(±0.578)Constant-2.118(±0.475)PJI2 0.721(±0.237)GATS3m+51.248(±12.750)JGI10+1.088(±0.232)Mor32u-35.889(±7.973)R3v^{+}+1.046(±0.113)B07[O-O]

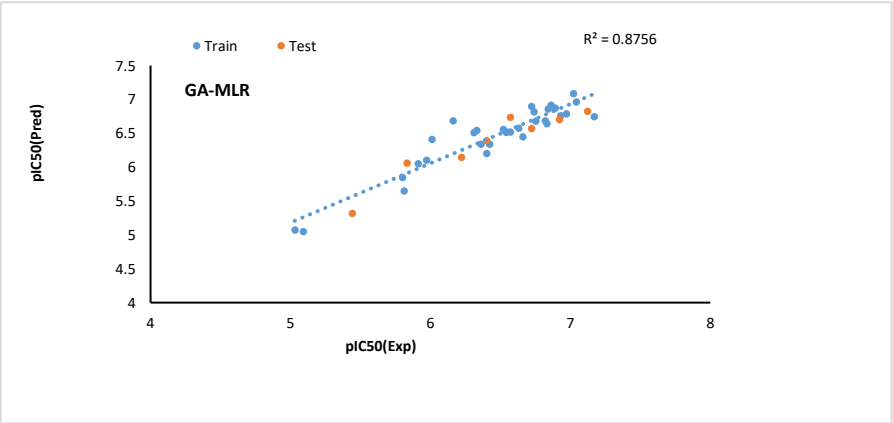
N_{train} = 31, R^2_{train}= 0.8978, R^2_{test} = 0.380063, R^2_{adj}=0.872197, F_{train}=35.12273, F_{test}=0.16456, $RMSE_{train}$=0.166, $RMSE_{test}$ =0.474, Q^2_{LOO}=0.838436, Q^2_{LGO}=0.767102

برای بررسی بیشتر، به منظور انتخاب متغیرهای بهتر، از الگوریتم ژنتیک استفاده شد. در نهایت با استفاده از مدل GA-MLR و بر اساس مجموعه آموزشی، ۶ توصیفگر انتخاب شد که بیشترین آمار تکرار را داشتند، مدل خطی که برای این ۶ توصیفگر ساخته ایم به صورت معادله زیر است:

No.	Model	Equation
1	GA- MLR	pIC_{50}=5.833(±0.215) Constant-1.886(±0.820) MATS1e-35.226(±13.204)JGI8+1.349(±0.260)Mor32u+0.283(±0.051)C-025+0.388(0.099) infective50+0.628(±0.125)B07(O-O)

N_{train} = 31, R^2_{train}= 0.875603, R^2_{test} = 0.898718, R^2_{adj}=0.844504, F_{train}= 28.15522, F_{test}=1.149297, $RMSE_{train}$=0.183, $RMSE_{test}$ =0.179, Q^2_{LOO}= 0.82822, Q^2_{LGO}=0.796318

همانطوری که از نتایج مشخص است، با استفاده از روش GA-MLR نتایج خوبی بدست آمد. نمودار مقادیر تجربی و پیشگویی نیز در شکل ۱، نشان دهنده، تطابق خوب داده ها باهمدیگر می باشد.



شکل ۱. مقایسه نتایج pIC_{50} پیش‌بینی‌شده با نتایج pIC_{50} تجربی توسط مدل‌سازی الگوریتم ژنتیک.

تفسیر توصیفگرها: اولین قدم در استفاده از دانش بیوانفورماتیک و شیمی، تبدیل ساختار مولکولی ترکیبات به اطلاعات عددی از طریق محاسبه توصیفگرهای مولکولی است. با بررسی مستمر و تجزیه و تحلیل دقیق در مورد توصیفگرهای مورد استفاده در مدل GA-MLR ما به این نتیجه رسیدیم که MATS1e ، JGI8، Mor32u، C-025، infective-50 و B07[O-O] شش توصیف کننده مهم ما هستند. MATS1e یک توصیفگر خودهمبستگی دو بعدی است. تفاوت توصیفگرهای خودهمبستگی دوبعدی در ماتریس های خودهمبستگی است .JGI8 یک توصیف کننده بار توپولوژیکی است که می توان از آن به عنوان شاخص بار توپولوژیکی متوسط مرتبه ۸ نیز یاد کرد . Mor32u سومین توصیفگر حاصل از الگوریتم ژنتیک با علامت مثبت است و به دلیل داشتن علامت مثبت دارای بازداری بالایی بوده و همچنین با pIC_{50} تجربی رابطه مستقیم دارد. توصیفگرC-025 (قطعات اتم محور؛ R--CR—R) ، توصیف کننده ای است که حاوی اطلاعات مفید زیادی می باشد (۵). توصیفگر Infectious-50، با توجه به علامت مثبت این توصیفگر در معادله ژنتیک الگوریتم، ارتباط مستقیمی با pIC50 تجربی دارد.آخرین توصیفگر B07[O-O] است. این توصیفگر متعلق به توصیفگرهای اثر انگشت دو بعدی است. اگر پیوند مربوطه در فاصله توپولوژیکی وجود نداشته باشد، توصیفگرهای اثر انگشت باینری دو بعدی مقدار صفر (۰) و اگر وجود داشته باشد یک (۱) دارند (۶–۸).

نتیجه گیری

با تحقیقاتی که بر روی ۳۹ مشتق بنزوهیدروکسامات و با استفاده از برنامه های GA-MLR و SW-MLR انجام شد، به نتایجی رسیدیم . بهترین گروه از بین ۳۹ مولکول محاسبه شده با استفاده از برنامه GA-MLR که شامل ۶ مولکول است، انتخاب شد .مدل GA-MLR با بالاترین کیفیت آماری توانست این ۶ توصیفگر را که دارای بیشترین فعالیت بازدارنده بر روی آنزیم HDAC8 با کمترین خطای پیش‌بینی بودند، پیش‌بینی کند.

واژه های کلیدی: *QSAR، الگوریتم ژنتیک(GA) ،استپ وایز(SW) ، آنزیم HDAC8.*

منابع

[1]Bergquist R, Utzinger J, Keiser J. Controlling schistosomiasis with praziquantel: How much longer without a viable alternative? *Infectious diseases of poverty;6*:1-10 (2017).
[2] Oger F, Dubois F, Caby S, Noël C, Cornette J, Bertin B, et al. The class I histone deacetylases of the platyhelminth parasite Schistosoma mansoni. *J. Biochem. Biophys. Res. Commun. 377*(4):1079-84(2008).
[3] Kajian Q. Corrosion inhibition of Q235A steel in acid medium using isatin derivatives: a QSAR study. Malaysian. *J. Chem. Sci. 20*(3):484-90(2016).
[4] Pourbasheer E., Aalizadeh R., Ganjali MR. Norouzi P. QSAR study of α1β4 integrin inhibitors by GA-MLR and GA-SVM methods. *J. Struct. Chem.*25:355-70(2014).
[5] Shoombuatong W, Schaduangrat N, Nantasenamat C. Towards understanding aromatase inhibitory activity via QSAR modeling. *EXCLI journal*.17:688(2018).
[6] Pourbasheer E. High Accurate Prediction of Carbonate Selectivity of PVC-Plasticized Membranes Sensors by Genetic Algorithm-Support Vector Machine. *J. Anal. Bioanal. Electrochem*. 15(2):150-65(2023).
[7] Fang Z, Yu X, Zeng Q. Random forest algorithm-based accurate prediction of chemical toxicity to Tetrahymena pyriformis. *J. Toxicol*. 480:153325(2022).
[8] Xue L, Godden JW, Stahura FL, Bajorath J. Design and evaluation of a molecular fingerprint involving the transformation of property descriptor values into a binary classification scheme. *J. Chem. Inf. Comput*.43(4):1151-7(2003).

سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حضور عامل پایدار کننده گلیسرول و کاربرد فتوکاتالیستی آن در حذف رنگ ملاشیت سبز از محلول های آبی

محمود نصیری*

۱- گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی
چابهار، چابهار، ایران

مقدمه

رنگ مالاشیت سبز کاربردهای صنعتی بسیار گسترده ای به خصوص در صنعت آبزی پروری در سراسر دنیا داشته است. تخلیه پساب‌های رنگی حاوی مالاشیت سبز به اکوسیستم‌های آبی خطرات بسیار جدی را برای سلامت انسان و محیط زیست ایجاد کرده است. بنابراین حذف آن‌ها از پساب قبل تخلیه به محیط زیست ضروری است. با توجه به مطالعات انجام شده در حذف باقیمانده از محیط آبی، هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) سنتز شده در حضور عامل پایدار کننده گلیسرول به روش سل-ژل در حذف مالاشیت سبز از محلول های آبی می باشد.

بخش تجربی

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی در یک سیستم به صورت ناپیوسته انجام شد. در این کار پژوهشی برای تهیه نانو ذرات TiO_2 ابتداء ایزو پروپانول و استیک اسید به نسبت بهینه شده ۳:۸ توسط همزن مخلوط شد. ۵ میلی لیتر تیتانیوم ایزو پروپوکسید، قطره قطره به مخلوط فوق و حین همزدن در دمای محیط اضافه گردید. به محلول فوق حاوی الکل استیک اسید و الکوکسید ۵ ml آب برای هیدرولیز اضافه گردید. محلول شیری رنگی تولید شد و به این محلول ۱ میلی لیتر گلیسرول افزوده و محلول حاصل به مدت ۳ ساعت روی همزن و یا توسط اولتراسوند هم زده شد. سپس ترکیب فوق به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ ^oC حرارت داده شد تا حلال و آب اضافی آن تبخیر گردد. بعد از پایان ۵ ساعت رسوب تهیه شده را در دمای ۱۰۰ ^oC به مدت ۱۰ ساعت در کوره قرار داده و در نهایت رسوب حاصله را به مدت ۴ الی ۵ ساعت در دمای ۵۰۰ ^oC در کوره حرارت داده شد. مشخصات نانو ذرات سنتز شده توسط تکنیک های XRD و SEM تعیین شد.

برای بررسی تاثیر فعالیت کاتالیستی نانوذرات TiO_2 در تخریب فتوکاتالیستی مالاشیت گرین در نمونه های آبی ۶ محلول با غلظت اولیه ppm ۶ از مالاشیت سبز و غلظت های ppm ۰-۱۲۵ از نانوذرات TiO_2 تهیه و هر کدام از محلول ها به ۷ قسمت تقسیم و در pH های مختلف ۲ تا ۱۱ تنظیم شدند. جذب مرئی ماورای بنفش هر کدام از محلول ها در زمان های ۰، ۱۵، ۳۰ و ۱۸۰ دقیقه در طول موج nm ۲۰۰-۷۰۰ اندازه گیری و طیف های مربوطه رسم شد. پس از دست یابی به بهینه شرایط زمان مقدار کاتالیزور و pH در تخریب فتوکاتالیستی مالاشیت سبز در محلول آبی، برای اطمینان بیشتر از نتایج حاصله برای نمونه های حقیقی آب آلوده به مالاشیت سبز، دو محلول آلوده یک بار در بهینه شرایط pH و مقدار کاتالیزور نانوذرات TiO_2 و یک بار بدون آن آماده و توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) مورد آنالیز قرار گرفت. در این تحقیق از دستگاه های فوتو راکتور مجهز به لامپ بخار جیوه ۱۲۵ وات (λ=365 nm) ساخت کمپانی فیلیپس (بلژیک) جهت فرایند فوتواکسیداسیون کاتالیتیکی، اسپکتروفتومتر فرابنفش - مرئی مدل Lambda-۲۵ (ساخت شرکت پرکین - المر آمریکا) برای اندازه گیری تغییرات جذب مالاشیت سبز طی فرآیند فوتواکسیداسیون کروماتوگراف مایع با کارایی بالا (HPLC) مدل ۱۱۰۰ (ساخت کمپانی Agilent آمریکا) مجهز به ستون اکتادسیل سیلان (طول ۱۵ cm ، قطر داخلی ۴/۶ mm ، قطر ذرات فاز ساکن ۵m μ و دتکتور ماوراء بنفش نیز برای اندازه گیری مالاشیت سبز قبل و بعد از فرآیند فوتواکسیداسیون استفاده شد.

یافته ها

در پژوهش حاضر نانوذرات TiO_2 در حضور عامل پایدار کننده گلیسرول سنتز و مطالعات ساختاری و مورفولوژیکی آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی فرا بنفش انجام شد. نانوذرات با اندازه nm ۲۰–۵۰ با ساختار بلوری و خلوص بالا تشکیل شده اند که در اثر قرار گرفتن در کنار همدیگر نانو خوشه هایی به ابعاد nm ۱۰۰–۲۰۰ را بوجود آورده اند. بیشترین مقدار جذب مالاشیت سبز در طول موج nm ۶۲۲ می باشد و بهترین زمانی که در آن حداکثر مقدار مالاشیت سبز تخریب شده در زمان min ۱۸۰ دقیقه می باشد. حداقل مقدار کاتالیزور نانوذرات TiO_2 که در آن بیشترین مقدار تخریب مالاشیت گرین اتفاق می افتد ۷۵ppm می باشد. همچنین نتایج حاصل حاکی از مناسب بودن محیط های قلیایی (pH=۸) برای انجام فرآیند فوتواکسیداسیون کاتالیتیکی مالاشیت سبز می باشد. از طرف دیگر تخریب مالاشیت گرین در ناحیه قلیائی به دلیل تشکیل فرم کاربینول تشدید می شود. به منظور ارزیابی کارآیی روش ارائه شده نمونه حقیقی از پساب واحدهای رنگرزی با غلظت اولیه ppm ۱۰ از مالاشیت سبز (تعیین شده توسط HPLC) تحت تیمار در فوتو راکتور و تحت شرایط بهینه قرار گرفت. نتایج بدست آمده برای پساب آلوده به مالاشیت سبز نمونه حقیقی تایید کننده یافته های حاصل از تخریب مالاشیت سبز در نمونه آزمایشگاهی با همان غلظت بود.

نتیجه گیری

می توان نتیجه گرفت که روش فتوکاتالیستی تحت تأثیر تابش نور فرابنفش(UV) نانوذره دی اکسید تیتانیوم تابعی از pH، زمان تماس، غلظت مالاشیت سبز و نانو ذره روش مناسبی برای حذف مالاشیت سبز از محلول های آبی می باشد. همچنین این فرآیند می‌تواند به عنوان یک راهکار اقتصادی، عملی و کاربردی برای حذف آلاینده رنگی مالاشیت سبز از خروجی پساب صنایعی از جمله صنایع نساجی، چاپ، رنگرزی، مواد غذایی، لوازم آرایشی و کاغذ حاوی این آلاینده اشاره کرد.

واژه های کلیدی: *نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، مالاشیت سبز، روش سل-ژل،تجزیه فتوکاتالیستی*

منابع

[1] Moradi M., Sharafi K., Rahimi S., Sharafi H., Ghayebzadeh M. The effect study of Acetic acid on the scoria performance in removing of Malachite from aquatic environments: Determination of model, isotherms and reaction kinetics, *J Shahrekord Univ Med Sci*., *19*(2): 109-23 (2017).

[2] Ghorbani F., Molavi H., Fathi S., Piri F. Application of response surface methodology to optimize malachite green removal by cl-nzvi nanocomposites, *Journal of Water and Wastewater*., *28*(4): 79-92 (2017).

[3] Ehrampoush M. H., Moussavi G. H., Ghaneian M. T., Rahimi S., Ahmadian M. Removal of methylene blue (MB) dye from textile synthetic wastewater using TiO_2/UV-C photocatalytic process, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*., *4*(9): 4279-85 (2010).

[4] Kerkez O., Boz I. Efficient removal of methylene blue by photocatalytic degradation with TiO_2 nanorod array thin films. Reaction Kinetics, *Mechanisms and Catalysis*., *110*(2): 543-57 (2013).

بررسی قابلیت حذف یون های فلزات سنگین از محلول های آبی توسط جاذب گیاهی

محمود نصیری*

گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی چابهار، چابهار، ایران

مقدمه

امروزه یکی از مهم ترین مشکلات بشر آلودگی محیط زیست به فاضلاب های صنعتی حاوی فلزات سنگین است. مقادیر زیادی از این فلزات به صورت ترکیبات محلول یا پسماندهای حاصل از صنایع به طور مستقیم وارد محیط زیست شده و سلامت انسان و سایر موجودات را به خطر می اندازد. خاصیت سمی و قابلیت تجمع زیستی فلزات سنگین در گیاهان و جانوران و نیز ورود آنها به زنجیره غذائی خطرات ناشی از آنها را دو چندان ساخته و تأثیرات اکولوژیکی زیادی را به وجود می آورد. از تکنولوژی های موثر برای حذف آن‌ها استفاده از جاذب‌ها است و برخی از این روشها از نقطه نظر اقتصادی، در دسترس بودن و قدرت حذف بالا بر سایر آنها مزیت دارد. هدف از این مطالعه بررسی جذب فلزات سنگین سرب، مس، روی، کادمیوم، نیکل، کبالت و آهن در محلول‌های آبی با استفاده از گیاه زردینه (*Xanthium strumarium*) بعنوان یک جاذب می باشد.

بخش تجربی

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی به صورت سیستم ناپیوسته برای تعیین فاکتورهای مؤثر در جذب استفاده شد. ماده جاذب گیاه زردینه در ظروف مناسب جمع آوری و به آزمایشگاه انتقال یافت. برگ ها با آب مقطر کامل شستشو داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آون در دمای ۶۵ ^{o}C قرار گرفت تا خشک شوند. سپس برگ های خشک شده در هاون چینی خرد شده و از الک با اندازه مش ۱۰۰ عبور داده شد. محلول های سنتتیک از یون های فلزات سنگین سرب، مس، روی، کادمیوم، نیکل، کبالت و آهن با استفاده از محلول های استاندارد ۱۰۰۰ ppm (ساخت شرکت Merck) تهیه گردید. از محلول های HNO_3 و NaOH جهت تنظیم pH استفاده شده است. در این تحقیق از دستگاه پلاروگراف/ولتامتری مدل VA Computrace 797 محصول شرکت Metrohm سوئیس برای اندازه گیری یون های فلزی استفاده شد. همچنین دستگاه همزن مغناطیسی، pH متر مدل Eutech با الکترود شیشه ای ساخت شرکت Singapore سوئیس کاغذ صافی و سایر لوازم شیشه ای آزمایشگاهی به کار گرفته شد. اثر پارامترهای مختلف مانند زمان تماس، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه فلزات سنگین بر میزان جذب بررسی گردید. درصد جذب یون‌های فلزی مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته ها

نتایج نشان می‌دهد که بیشترین مقدار جذب یون‌های فلزی در pH=۴، غلظت اولیه یون‌های فلزی ۱۰ میلی گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۳ گرم و زمان تماس تعادلی ۹۰ دقیقه بود. با افزایش مقدار جاذب تعداد جایگاه های قابل دسترس افزایش یافته و کارایی جاذب برای حذف یون های فلزی افزایش می یابد. از طرفی مقایسه بین مقدار جذب شده یون های فلزی توسط گیاه خشک شده نشان می دهد که جاذب مورد مطالعه توانایی بیشتری برای تصفیه و جذب یون های کبالت (۹۷٪) و آهن (۹۵٪) دارد. که علت آنرا می توان به عوامل متعددی همچون خواص شیمیایی جاذب، گروه های عاملی موجود در آن، ساختار فیزیکی جاذب (تخلخل، مساحت سطح، اندازه ذرات) و نیز ماهیت شیمیایی آهن مانند قطبیت، وزن مولکولی و اندازه آن نسبت داد. تنوع میزان درصد جذب در یون‌های فلزی سنگین توسط مقدار جاذب بدین صورت می باشد: $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < pb^{2+} < Ni^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+}$.

براساس یافته های بدست آمده هر چه مدت زمان تماس فاز ثابت با یون های فلزی بیشتر باشد، به دلیل افزایش فرصت و شانس برخورد یون های فلزی با سطح ذرات جاذب، مقدار جذب یون های فلزی توسط آن افزایش می یابد ولی پس از ۹۰ دقیقه، مقدار جذب ثابت

شده و پس از آن تغییری در مقدار جذب دیده نمی شود. به عبارت دیگر پس از ۹۰ دقیقه تعادلی بین یون های فلزی جذب شده توسط فاز جامد (جاذب) و محلول در تماس با آن ایجاد می گردد و قرار دادن جذب شونده (یون های فلزی) در تماس با جاذب پس از زمان تعادل، تأثیر چندانی بر مقدار جذب نخواهد داشت. اثر pH در حذف یون های فلزات سنگین نشان می دهد که بیشینه مقدار جذب شده برای عناصر کبالت و آهن در محدوده pH برابر ۴ است. این امر را می توان براساس بار سطح جاذب و درصد یون های هیدرونیوم در محلول بیان کرد. به عبارت دیگر در pH های پایین تر از ۴، غلظت یون های H^+ در محیط زیاد است در نتیجه سطح جاذب دارای بار مثبت است. رقابت بین یون های H^+ و یون های فلزی در جذب بر روی سطح جاذب از یک طرف و دافعه ایجاد شده یون های فلزی و نیز ذرات جاذب دارای بار مثبت از سویی دیگر باعث کاهش جذب توسط جاذب می گردد. کاهش مقدار جذب در pH های بالاتر به علت افزایش یون های OH^- در محیط و نیز ایجاد رسوبات هیدروکسیدهای فلزی است. اثر غلظت اولیه یون های فلزات سنگین بر درصد حذف نشان می دهد که بیشترین درصد مقدار جذب برای یون های فلزی در غلظت اولیه ۱۰ ppm است که با افزایش غلظت اولیه فلزات تا ۵۰ppm درصد جذب یونهای فلزی توسط جاذب کاهش می یابد.

نتیجه گیری

با توجه یافته های پژوهش حاضر و فراهم بودن ماده گیاهی به عنوان علف خودرو و هرز، می‌توان از آن به عنوان جاذب ارزان و مؤثر جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده کرد. نتایج نشان داد که گیاه زرردینه عملکرد خوبی در حذف دو آلاینده کبالت و آهن از محلول‌های آبی دارد. مهمترین عوامل تأثیرگذار بر جذب فلزات مورد مطالعه، مقدار جاذب، pH محلول، غلظت اولیه و زمان تماس بود.

واژه های کلیدی: *فلزات سنگین، محلول های آبی، جاذب های گیاهی، گیاه زردینه.*

منابع

[1] Sheraz N., Shah A., Haleem A., Iftikhar F. J. Comprehensive assessment of carbon-, biomaterial-and inorganic-based adsorbents for the removal of the most hazardous heavy metal ions from wastewater, *RSC advances*., *14*(16): 11284-11310 (2024).
[2] Cheng J., Zhang S., Fang C., Ma L., Duan J., Fang X., Li, R. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution Using Biotransformed Lignite, *Molecules*., *28*(13): 5031-5058 (2023).
[[3] Ghasemi H., Afshang M., Gilvari T., Aghabarari B., Mozaffari S. Rapid and effective removal of heavy metal ions from aqueous solution using nanostructured clay particles, *Results in Surfaces and Interfaces*., *10*: 100097 (2023).
[4] Khuder A., Koudsi Y., Abboudi M., Aljoumaa K. Removal of Cr (III), Mn (II), Fe (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), and Pb (II) from water solutions using activated carbon based on cherry kernel shell powder, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article.*, *41*(11): 3687-3705 (2022).

شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در اسانس گیاه Nepeta persica با استفاده از طیف سنجی جرمی

محمود نصیری*

گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی چابهار، چابهار، ایران

مقدمه

ایران از جمله مناطقی در جهان به شمار می رود که دارای تنوع آب و هوایی بسیار زیادی است. این امر باعث شده است که انواع مختلفی از گیاهان دارویی در آن رشد کنند. جنس *Nepeta* از تیره نعنائیان (لامیاسه یا لابیاته) در فارسی "پونه سا" نامیده می شود و در ایران دارای ۶۷ گونه گیاهی است، که اغلب آنها بومی ایران می باشند. *Nepeta persica* از جمله گونه های بومی ایران است. جنس پونه سا از خانواده نعناعیان شامل گونه‌های دارویی با ارزشی است که در صنایع دارویی و غذایی کاربرد فراوانی دارد. هدف از این مطالعه، شناسایی ترکیب های شیمیایی موجود در اسانس پونه سای بود.

بخش تجربی

برگ‌های گیاه *Nepeta persica* در خرداد ماه ۱۴۰۲ جمع آوری و پس از انتقال گیاه به آزمایشگاه، به قطعات کوچکتر تبدیل و در سایه خشک گردید. مقدار ۱۰۰ گرم از برگ کاملاً خشک آن را پودر و در دستگاه کلونجر با روش تقطیر با آب به مدت ۴ ساعت، اسانس گیری شد. اسانس حاصل، ۱/۱ درصد (V/W) و دارای رنگ زرد روشن بود که به آن حدود یک میلی لیتر هگزان اضافه کرده و دور از نور، در یخچال نگهداری و برای ازمایش های جداسازی و شناسایی اجزاء مهیا گردید. عمل جداسازی و شناسایی مواد موجود در روغن اسانس برگ، بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف نگار جرمی (GC/MS) انجام گرفت. شناسایی و تعیین ساختار اجزای اسانس نیز با استفاده از بانک اطلاعات جرمی، محاسبه اندیس کواتس براساس زمان بازداری و هشت پیک و مطالعه جرم های هریک از اجزاء و مقایسه آن با طیف ها و زمان بازداری ترکیبات شناخته شده موجود در منابع انجام شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی به کار گرفته در این روش از نوع HP-6890 (Hewlett-Packard) با ستون CP-Sil 5 CB طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت لایه ۰/۳۲ میکرومتر بود. دمای اولیه ستون، به مدت ۶ دقیقه در ۶۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شد و سپس تا دمای انتهایی ۲۴۰ درجه سانتیگراد در هر دقیقه ۳ درجه سانتیگراد افزایش یافت. دمای اتاقک تزریق، ۲۵۰ درجه سانتیگراد و هلیوم گاز حامل که سرعت جریان آن یک میلی متر در دقیقه بود. طیف نگار جرمی، از نوع Hewlett-Packard 6890 بود که با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت و دمای منبع یونیزاسیون، ۲۲۰ درجه سانتیگراد به کار رفت.

یافته ها

نتایج نشان می‌دهد که در اسانس برگ، تعداد ۱۹ ترکیب شیمیایی که شامل ۹۳/۴۶ درصد بود شناسایی گردید، که در میان آنها ترکیبات ۷aα۷،β،۴aα-نپتالاکتون (۴۹/۴۶ درصد)، ۷aα۷،α،۴aα-نپتالاکتون (۱۴/۱۸درصد) و اوکتان(۱۳/۱۰ درصد) اجزای متشکله عمده بودند. ترکیب ۷aα۷،β،۴aα-نپتالاکتون به همراه ایزومر دیگر ۷aα۷،α،۴aα-نپتالاکتون در ساختار خود دارای دو حلقه که یکی بصورت حلقه لاکتونی شش عضوی و دیگری حلقه پنج کربنه را تشکیل می دهد. ترکیبات فوق در برخی از گیاهان تیره نعنائیان یافت می شود. نتیجه اینکه نپتالاکتون به عنوان ترکیب شاخص، در اسانس برگ این گیاه، به میزان قابل توجهی یافت گردید.

نتیجه گیری

با توجه یافته‌های پژوهش حاضر، ترکیبات شناسایی شده در اسانس برگ‌های گیاه نشان می دهد که از مجموع کل ۹۳/۴۶ درصد ترکیبات شناسایی شده، ۶۷/۳ درصد منوترپنوئید، ۵/۹۸ درصد سزکوئی ترپنوئید و ۲۰/۱۸ درصد ترکیبات آلیفاتیک می باشد. ترکیب نپتالاکتون در اغلب گونه های *Nepeta* دیده می شود.

واژه های کلیدی: *روغن اسانسی، تقطیر با آب، پونه ایرانی، نپتالاکتون ، GC/MS..*

منابع

[1] Rather M. A., Hassan T., Dar B. A., Shawl A. S., Qurishi M. A. and Ganai A. Essential oil composition of Nepeta raphanorhiza Benth. growing in Kashmir valley, *Records of Natural Products*., *6*(1): 33-38 (2012).
[2] Akhgar M. R. and Moradalizadeh, M. Chemical composition of the essential oils from stems, flowers and leaves of Nepeta schiraziana Boiss, *Iranian Journal of Medicinal and Aromatic Plants*., *28*(1): 28-34 (2012).
[3] Mojab F., Nickavar, B. and Hooshdar Tehrani H. Essential oil analysis of Nepeta crispa and N. menthoides from Iran, *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*., *5*(1): 43-46 (2009).
[4] Sonboli A., Gholipour A., Yousefzadi, M. and Mojarrad, M. Antibacterial activity and composition of the essential oil of Nepeta menthoides from Iran, *Natural Product Communications*., *4*(2): 283-286 (2009).

به‌کارگیری کامپوزیت مغناطیسی بر پایه سیلیس در روش d-μ-SPE جهت اندازه‌گیری آلاینده‌ها درون بافت‌های پیچیده

سایه قنبری عدیوی، مریم رجبی*، عرفان پارسا، علیرضا اصغری، حمیدرضا حقگو قزلجه
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

فلزات سنگین از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی به شمار می‌روند که سلامت و بقای موجودات زنده را به خطر انداخته‌اند[۱]. اندازه‌گیری مستقیم فلزات سمی در نمونه‌های با بافت پیچیده همواره برای محققین حوزه شیمی تجزیه چالش‌برانگیز بوده است. برای رفع این چالش‌ها، روش‌های استخراج فاز جامد و استخراج فاز مایع به عنوان روش‌های آماده‌سازی نمونه معرفی شدند. در این میان، روش d-μ-SPE به عنوان یکی از روش‌های بهبود یافته استخراج فاز جامد معرفی شد. این روش به علت مصرف کم مواد شیمیایی، سطح تماس بالای جاذب با محلول نمونه و زمان استخراج کوتاه از محبوبیت بالایی برخوردار است[۲]. زئولیت کلینوپتیلولیت با داشتن سطح متخلخل و قیمت مناسب از جمله مواد معدنی مناسبی شناخته می‌شود که با اصلاح سطح آن توسط سیلیس به دست آمده از پوسته‌ی برنج می‌تواند به عنوان جاذبی قدرتمند عمل کند. برای افزایش گزینش‌پذیری این جاذب و آسان‌کردن مرحله جداسازی فاز استخراج‌کننده، جاذب با مواد مغناطیسی کامپوزیت تشکیل داده و در نهایت به فرم کلی $Clinoptilolite/Fe_3O_4/SiO_2$ در آمده است

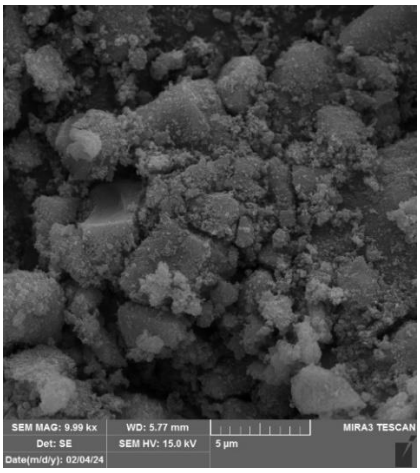
بخش تجربی

مقدار مناسبی از جاذب سنتزشده به ۱۰۰ mL محلول با pH = ۸ حاوی غلظت معینی از فلزات جیوه (II)، سرب (II) و آرسنیک (II) اضافه شد و به منظور انجام عمل جذب درون حمام آب فراصوت قرار گرفت. فاز استخراج‌کننده به کمک آهن‌ربای قوی از محلول نمونه جدا شد و عمل واجذب با افزودن ۱/۵ mL از اسیدکلریدریک به عنوان حلال شوینده و قرار گرفتن درون حمام آب فراصوت صورت گرفت. پس از عمل واجذب، محلول به کمک آهن‌ربای قوی از جاذب جدا شده و عمل اندازه‌گیری فلزات توسط دستگاه ICP-OES انجام شد.

یافته ها

جهت بررسی سنتز موفقیت‌آمیز جاذب مورد مطالعه از آنالیزهای FESEM، XRD، TGA، EDS، FT-IR و BET بهره گرفته شد که مورفولوژی به دست آمده توسط آنالیز FE-SEM برای جاذب سنتزشده در شکل ۱ قابل مشاهده می‌باشد. تحت شرایط بهینه، بازدهی استخراج برای جیوه (II)، سرب (II) و آرسنیک (II) به ترتیب برابر با ۸۴، ۸۹ و ۸۲ درصد به دست آمد. همچنین مقدار فاکتور پیش‌تغلیظ برای آنالیت‌های ذکر شده به ترتیب برابر با ۵۶، ۵۹/۳ و ۵۴/۷ گزارش شد. لازم به ذکر است میزان درصد انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۳/۲٪ حاصل گردید. طبق بررسی ایزوترم‌های جذبی، می‌توان نتیجه گرفت که روش ارائه‌شده از مدل لانگمویر تبعیت کرده و سینتیک متد از نوع شبه مرتبه اول می‌باشد.

E-mail: mrajabi@semnan.ac.ir



شکل ۱. آنالیز FE-SEM جاذب $Clinoptilolite/Fe_3O_4/SiO_2$

نتیجه گیری

جاذب سنتزشده یک جاذب سبز، کارآمد و ارزان بوده است. نتایج به دست آمده حاکی از ارقام شایستگی مناسب این روش جهت برای یون‌های فلزات سنگین مورد مطالعه می‌باشد و می‌تواند به طرز قدرتمندی در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های با بافت پیچیده به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: *کامپوزیت، سیلیس، d-μ-SPE، بافت‌های پیچیده.*

منابع

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Parsa, E., Ghanbari Adivi, S., Shahi, M., Asghari, A., Bazregar, M. and Hosseini-Bandegharaei, A. Application of a Green Deep Eutectic Solvent for Preconcentration and Determination of Copper and Cadmium in Food, Cosmetic, and Water Samples. *Current Analytical Chemistry*, *20*(6), 418-428 (2024).

[2] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Shirmahi, A., Ghanbari-Adivi, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Asghari, A., Sedaghat, Y., Bazregar, M. and Memarian, F. One-pot/one-step synthesis of Bi_2O_3/ZnO/Pd nanocomposite for preconcentration and determination of some heavy metal ions in different samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1-24 (2023*

سنتز و کاربرد کامپوزیت آلی– معدنی جدید در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست‌محیطی

عرفان پارسا، مریم رجبی*، سایه قنبری عدیوی، علیرضا اصغری، حمیدرضا حقگو قزلجه
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

مورفین، پاپاورین و کدئین از opium alkaloidهای شناخته شده به شمار می‌روند که اندازه‌گیری آن‌ها درون ماتریس‌های بیولوژیکی به دلیل وجود بافت پیچیده همواره چالش‌برانگیز بوده است. مشکلات اندازه‌گیری مستقیم آنالیت‌ها در نمونه‌های واقعی شامل پایین بودن غلظت برخی از آن‌ها، وجود مزاحمت‌های مختلف که باعث ایجاد تداخل در اندازه‌گیری صحیح آن‌ها می‌شود و عدم سازگار بودن برخی از نمونه‌ها با دستگاه‌های تجزیه‌ای، موجب معرفی روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه شده است. روش D-μ-SPE در بین روش‌های آماده‌سازی نمونه به دلیل مزایایی چون کاهش زمان استخراج که منجر به پخش شدن فاز استخراج‌کننده درون محلول نمونه و در نتیجه افزایش سطح تماس می‌شود، کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. همچنین، توجه به سنتز جاذب‌هایی با ویژگی‌هایی مانند خلوص بالا، پایداری شیمیایی یا فیزیکی، انتخاب‌پذیری و طول عمر بالا افزایش یافته است. در میان جاذب‌های مورد استفاده در روش D-μ-SPE کامپوزیت‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد هر یک از اجزای سازنده‌ی خود، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد با داشتن ویژگی‌هایی همچون نسبت سطح و تخلخل بالا، عدم تشکیل سوسپانسیون پایدار و مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا توانایی بسیاری در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست‌محیطی دارند [۱]. به منظور سنتز جاذبی نو و سبز، از کیتین استخراج‌شده از پوسته موجودات دریایی استفاده شد که با نانولوله کربنی چند دیواره و $ZnFe_2O_4$ تشکیل کامپوزیت داده است.

بخش تجربی

پس از سنتز جاذب $ZnFe_2O_4$/MWCNT/Chitin، مقدار ۵ mg از آن به ۱۰ mL محلول با pH = ۶/۵ حاوی مقدار ۲۵۰ ng mL^{-1} از داروهای مورفین، پاپاورین و کدئین افزوده شد. به منظور انجام عمل جذب، محلول درون حمام آب فراصوت قرار داده و پس از آن عمل جداسازی جاذب به کمک یک آهن‌ربای قوی انجام شد. سپس، جهت انجام عمل واجذب مقدار ۱۵۰ μL از حلال شویشی مناسب به جاذب افزوده و درون حمام آب فراصوت قرار داده شد. در نهایت جاذب به کمک آهن‌ربای قوی از محلول جدا شده و مقدار ۲۵ μL از محلول به منظور اندازه‌گیری آنالیت‌ها به دستگاه HPLC-UV تزریق شد.

یافته ها

طبق نتایج به دست آمده، بازیابی استخراج برای داروهای مورفین، پاپاورین و کدئین به ترتیب برابر با ۸۴، ۸۷ و ۸۳ درصد و فاکتور غنی‌سازی برابر با ۵۶، ۵۸ و۵۵/۳ به دست آمد. همچنین مقدار انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۵/۴٪ گزارش شد.

نتیجه گیری

جاذب سنتز شده در این پروژه فوق‌العاده نسبت به داروهای مخدر گزینش‌پذیر بوده و توانایی بسیار بالایی در جذب این مواد از نمونه‌های مختلف با بافت پیچیده را از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: *کامپوزیت آلی- معدنی، آلاینده‌های زیست‌محیطی، استخراج فاز جامد میکرو پخشی، بافت پیچیده.*

mrajabi@semnan.ac.ir

منابع

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Shirmahi, A., Ghanbari-Adivi, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Asghari, A., Sedaghat, Y., Bazregar, M. and Memarian, F. One-pot/one-step synthesis of Bi_2O_3/ZnO/Pd nanocomposite for preconcentration and determination of some heavy metal ions in different samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *1-24 (2023)*.

بهبود خواص عملکردی غشاهای اسمز مستقیم توسط کربن کوانتوم دات آمین دار

مسعود دلسوز چهارده[۱] ، علیرضا شاکری*[۱]، حسن صالحی[۱]

۴- دانشگاه تهران، دانشکدگان علوم، دانشکده شیمی، تهران، ایران، کدپستی: ۶۶۱۹-۱۴۱۵۵

مقدمه

نیاز به آب آشامیدنی سالم یکی از معضل های جدی در دنیا است که امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. طبق گزارش سازمان جهانی بهداشت[۱۹] و یونیسف[۲۰] در سال ۲۰۱۷، حدود ۲۹ درصد از مردم جهان در زندگی روزمره خود با کمبود آب آشامیدنی مواجه بودند و این مشکل خطرناک امروزه با بیشترین سرعت ممکن در حال گسترش است [1]. از طرفی حدود ۹۷/۵ درصد از منابع آبی کره زمین را آب های شور اقیانوس ها و دریاها تشکیل می دهند [2]. از این رو، فناوری‌های پیشرفته غشایی در جهت نمک‌زدایی آب دریا ها مانند اسمز معکوس (RO[21])، نانوفیلتراسیون (NF[22])، تقطیر غشایی (MD[23])، الکترودیالیز (ED[24]) و اسمز مستقیم (FO[25]) دیدگاه دانشمندان را به‌شدت به‌عنوان قدرتمندترین تکنیک های امکان پذیر به خود جلب کرده اند [3]. در این میان فرایند FO بدلیل مزایای فراوانی که دارد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. FO بر اساس اختلاف فشار اسمزی بین دو محلول آبی به نام محلول‌های خوراک و کشنده کار می‌کند (شکل ۱). مولکول های آب بدون هیچ نوع فشار هیدرولیکی خارجی به صورت خود به خود از خوراک به سمت محلول کشنده پس از عبور از غشاء نیمه تراوا مهاجرت می کنند [4]. در واقع غشاء مناسب و بهینه سازی شده تنها اجازه عبور مولکول های آب را می دهد و سایر گونه ها مانند یون ها توسط غشاء جداسازی می گردند. از طرفی تفاوت فشار اسمزی در دو سمت غشاء، عامل و نیروی محرکه جهت انتقال مولکول های آب می باشد. یکی از عوامل موثر در عملکرد فرایند FO غشا مناسب با شار آب و انتخاب پذیری بالا می باشد. غشاهای کامپوزیتی لایه نازک به طور گسترده ای در این فرایند مورد استفاده قرار می گیرند. اما با توجه به عملکرد نسبتا ضعیف آنها لازم است تا توسط نانوذرات مختلف اصلاح گردند. در این مطالعه از کربن کوانتوم دات آمین دار شده برای اصلاح این غشاها استفاده شده است.

بخش تجربی

سنتز کربن کوانتوم دات آمین دار: در ابتدای این پروژه کربن کوانتوم دات آمین دار توسط سیتریک اسید و ماده آمینی سنتز گردید. به این صورت که این دوماده با نسبت مشخص در آب حل گردیده و به مدت ۹ ساعت در راکتور اتوکلاو ۵۰ میلی لیتر در دمای 180°Cقرار گرفت. محلول جداسازی شده توسط سانتریفیوژ و کاغذهای صافی خالص سازی شد و سپس به وسیله فرایند Freez Drying تبدیل به پودر نارنجی رنگ ماده کوانتومی حاضر در این پروژه گردید. آنالیزهای FT-IR, XRD, UV, PL, DLS گواه از سنتز درست نانوذره حاصل دارند.

[19] WHO (World Health Organization)
[20] UNICEF
[21] Reverse Osmosis
[22] Nanofiltration
[23] Membrane Distillation
[24] Electrodialysis
[25] Forward Osmosis

Masoud.delsouz@ut.ac.ir*

سنتز غشاء و اصلاح آن با کوانتوم دات سنتزشده: لایه فعال پلی آمید از واکنش MPD محلول در آب و TMC محلول در نرمال هگزان بر روی لایه نگهدارنده PES تشکیل می شود. در این پروژه ۴ غشاء بدون افزودن نانوذره، افزودن نانوذره باغلظت 1000ppm، 2000ppm و 3000ppm تهیه گردیدند. آنالیزهای FESEM, AFM, WCA, FT-IR به منظور بررسی غشاء های سنتزشده مورد تحلیل قرار گرفتند.

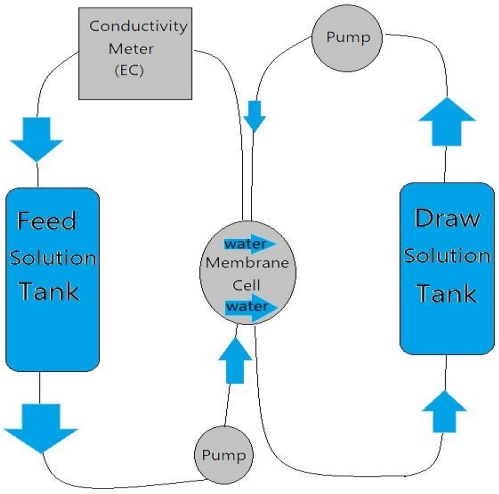
بررسی عملکردی غشاء ها در فرآیند FO: عملکرد ۴ غشاء آماده سازی شده در فرآیند اسمزمستقیم در این پروژه توسط اندازه گیری شار آب (J_W) و اندازه گیری شار معکوس نمک (J_S) آن ها مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند. سیستم اسمز مستقیم مورداستفاده در این کار درشکل ۱ نشان داده شده است. محاسبات مربوط به اندازه گیری LMH و gMH در معادلات ۱ و ۲ آمده است. J_W میزان شارحجمی آب عبوری که آب دیونیزه خوراک فرایند است و از سمت محلول خوراک به سمت محلول کشنده و J_S میزان شارجرمی معکوس نمک می باشد که در این پروژه محلول آب نمک ۱ مولار است که از سمت محلول کشنده به سمت محلول خوراک در جهت عکس فرآیند اسمز حرکت می کند. در این رابطه ΔV_d تغییرات حجم آب منتقل شده، A سطح ارتباطی غشاء ($4/9\ cm^2$)، Δt مدت زمان فرایند اسمز (۱ساعت)، C_t تغییرات غلظت حل شونده پس از فرآیند اسمز و Vt تغییرات حجم محلول کشنده می باشند.

$$J_W = \frac{\Delta V_d}{A.\Delta t} \qquad 1$$

$$J_S = \frac{\Delta(C_t V_t)}{A.\Delta t} \qquad 2$$

یافته ها

سنتز موفق کوانتوم دات آمین دار توسط آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج سنتز موفق آن را تائید می کرد. سپس بارگزاری موفق نانوذرات در ساختار لایه فعال نیز بررسی شد که نتایج تست FT-IR حضور آنها در لایه فعال را تائید می کرد. ارتقای عملکردی غشاهای TFC پس از افزودن ماده کوانتومی ستزشده در این کار در فرآیند اسمز مستقیم مورد بررسی قرار گرفت. غشاء با غلظت 2000ppm بالاترین عبوردهی آب را نشان داد. از آن جا که پس از افزودن کوانتوم دات آمین دار افزایش آب دوستی سطح غشاء با توجه به آنالیزهای انجام شده قابل استناد می باشد، بنابراین عبورمولکول های آب از سمت خوراک به سمت محلول کشنده با فلاکس بیشتری اتفاق افتاده و غشاء خواص عملکردی بهتری از خود در فرآیند اسمزمستقیم نشان داده است. همچنین این افزایش در عملکرد را می توان به کاهش ضخامت لایه فعال نیز ارتباط داد. به طور کلی نانومواد آبدوست باعث کاهش ضخامت لایه فعال در غشاهای TFC می شود، بنابراین می توان انتظار داشت که مولکول های آب باید مسیر کوتاهتری را برای عبور از لایه فعال طی کنند. این امر باعث افزایش عبوردهی آب از غشاهای اصلاح شده می شود.



شکل ۱ سیستم اسمز مستقیم به منظور بررسی عملکرد غشاهای TFC سنتزشده

نتیجه گیری

در این مطالعه روش آسان برای سنتز کوانتوم دات های آمین دار ارائه گردید که از آن برای اصلاح غشاهای TFC اسمز مستقیم استفاده شد. نانوذارت سنتز شده از طریق پلیمریزاسیون بین سطحی در داخل لایه فعال بارگزاری شدند. مطالعه خواص سطحی غشاء نشان داد که افزودن کربن کوانتوم دات در ساختار لایه فعال باعث افزایش آبدوستی سطح، کاهش ضخامت و زبری سطح می شود. نتایج عملکردی نشان داد که این اصلاح تاثیر بسزایی در افزایش شار آب غشاء دارد به گونه ای که می تواند تا ۷۵ درصد آن را افزایش دهد.

واژه های کلیدی: *اسمز مستقیم، اصلاح غشا کامپوزیت لایه نازک ، کربن کوانتوم دات آمین دار، افزایش شارآب*

منابع:

[1] M. Salehi, “Global water shortage and potable water safety; Today’s concern and tomorrow’s crisis,” *Environ Int*, vol. 158, p. 106936, 2022, doi: 10.1016/j.envint.2021.106936.

[2] Valentyn Khilchevskyi & Viktor Karamushka, *Global Water Resources: Distribution and Demand*. Springer, 2021. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-70061-8_101-1.

[3] A. Aende, J. Gardy, and A. Hassanpour, “Seawater desalination: A review of forward osmosis technique, its challenges, and future prospects,” *Processes*, vol. 8, no. 8, pp. 1–35, 2020, doi: 10.3390/PR8080901.

[4] S. K. Singh, C. Sharma, and A. Maiti, “A comprehensive review of standalone and hybrid forward osmosis for water treatment: Membranes and recovery strategies of draw solutions,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, p. 105473, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105473.

[5] A. Shakeri, R. Razavi, H. Salehi, M. Fallahi, and T. Eghbalazar, “Thin film nanocomposite forward osmosis membrane embedded with amine-functionalized ordered mesoporous silica,” *Applied Surface Science*, vol. 481, no. November 2018, pp. 811–818, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.040.

تهیه و شناسایی غشای نانورس اصلاح شده با آلژینات/ پلی اترسولفون برای حذف کنگورد

الهام رستمی[۱*]

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

مقدمه

در کشورهای درحال توسعه، آلودگی آب بسیار شایع می‌باشد، این آلودگی‌ها سلامت انسان، گیاهان و جانوران را به طور جدی تهدید می‌کنند. آلودگی ناشی از آلاینده‌های موجود در پساب و فاضلاب‌ها یکی از مشکلات و نگرانی‌های زیست محیطی در جهان امروز محسوب می‌شود. روش‌های غشایی گوناگونی برای حذف فلزات و آلاینده‌ها از فاضلاب و صنایع وجود دارد که از آن جمله میتوان به اسمز معکوس، نانو فیلتراسیون، میکروفیلتراسیون، اولترا فیلتراسیون، الکترولیز، الکترودیالیز و الکترودیالیز معکوس نام برد. فرآیند استفاده از فرآیندهای غشایی دارای مزایا و محاسنی برای تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد. میزان و سطح تصفیه آب از فاضلاب و پساب بسته به استفاده از نوع و روش غشایی متفاوت است. بنابراین، تهیه غشاهایی با طول عمر بالا و کارایی قابل قبول در حذف رنگ و نیز خواص ضد گرفتگی مورد توجه محققان قرار گرفته است. هدف از این پژوهش اصلاح غشای پلی‌اترسولفون توسط نانو رس اصلاح شده با بیوپلیمر آلژینات و بررسی کارایی آن در حذف رنگ از پسابهای صنعتی بود [۳-۱].

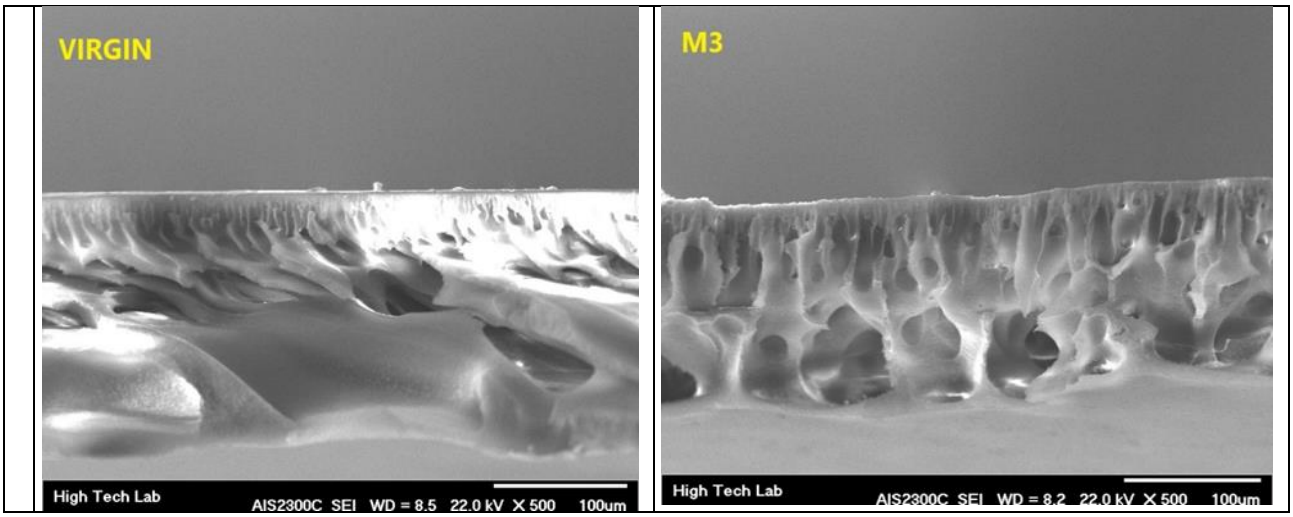
بخش تجربی

ابتدا نانوذرات رس از نوع مونت‌موریلونیت را با آلژینات اصلاح کرده و نانوذرات رس اصلاح شده، با درصد وزنی مختلف به محلول غشایی پلی‌اترسولفون اضافه و سپس از بستر شیشه‌ای و فیلم‌کش برای تهیه غشاها استفاده گردید[3]. فیلم‌های غشایی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. اثر حضور نانوذره افزودنی بر خواص مکانیکی، ویژگی‌های ساختاری و میزان فلاکس و پس‌دهی غشاها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه براساس نتایج به دست آمده، غشا اصلاح شده با نانورس یکصدم گرم در مقایسه با دیگر غشاها با خواص مطلوب و عملکرد بهتر منجر شد.

یافته ها

با توجه به میزان آب‌دوستی، میزان مقاومت و میزان پس‌دهی رنگ بیشتری (حدود ۹۴ درصد) نسبت به غشا پلی‌اترسولفون و شار آب قابل قبولی نیز داشته است. و همچنین این غشا در میزان بازیابی شار آب عملکرد بهتری نسبت به غشا پلی‌اترسولفون اصلاح نشده داشته است. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی نوری نشان می‌دهد که استفاده از پلیمر آلژینات منجر به پراکندگی بهتر نانوذرات در بافت غشا و همچنین ایجاد حفرات یکنواخت تر در ماتریکس غشا می‌گردد (شکل ۱).

* e.rostami@scu.ac.ir



شکل ۱. مقایسه ساختار غشای پلی اترسولفون (ویرجین) و غشای پلی اتر سولفون به همراه نانو ذرات رس (M_3)

نتیجه گیری

با توجه به اینکه اضافه کردن نانوذرات رس باعث افزایش میزان حذف رنگ کنگورد گردید. در نتیجه از این تکنیک می‌توان حذف رنگ را تا ۹۰ درصد افزایش داد. همچنین نتایج فلاکس غشا نسبت به غشای اصلاح نشده ۱۰ درصد افزایش داشت. ساختار پر از حفره غشای پلی اترسولفون به همراه توزیع یکنواخت نانوذرات رس و همچنین افزایش آبدو.ستی، دلیل اصلی افزایش فلاکس غشا می‌باشد.

واژه های کلیدی: *غشا، پلی‌اترسولفون، نانورس، آلژینات، رنگ کنگو رد*

منابع

[1] Ghaemi N., Daraei P., Akhlaghi F. S. Polyethersulfone nanofiltration membrane embedded by chitosan nanoparticles: Fabrication, characterization and performance in nitrate removal from water, *Carbohydrate polymers*, 191: 142-151(2018).

[2] Ghaemi N., Nasirmanesh F. Synthesis of a hybrid organic-inorganic polyethersulfone membrane incorporated with phosphotungstic acid: controversial performance in removal of dinitroaniline herbicides from water. *Journal of Cleaner Production*, 182: 259-271(2018)

[3] Farahani M. H. D. A., Rabiee H., Vatanpour, V. Comparing the effect of incorporation of various nanoparticulate on the performance and antifouling properties of polyethersulfone nanocomposite membranes. Journal of water process engineering, 27: 47-57(2019).

تهیه و شناسایی غشا ماتریس مختلط نانورس اصلاح شده با کیتوسان/ پلی¬اترسولفون جهت حذف کنگورد

الهام رستمی[1*]

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

مقدمه

یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف از جمله نساجی وجود دارد رنگ ها می باشند که برای انسان و محیط زیست آلودگی ایجاد می کنند. اغلب رنگ های مورد استفاده در این صنایع از نوع رنگ های سنتیتیک می باشند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند می توانند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد کنند. بنابر این لازم است که این گونه پساب ها قبل از تخلیه به محیط زیست با استفاده از روش های مناسب مورد تصفیه قرار گیرند. فرایندهای غشایی با داشتن مزایایی چون حجم کم و عدم نیاز به فضای زیاد تنوع درشکل و اندازه افت فشار کم و انتقال جرم زیاد بالا بودن راندمان جداسازی برای محلولهای رقیق نیاز کم به مواد افزودنی و حلالها ساده بودن طراحی غشاها و سهولت کاربرد آنها در مقیاسهای صنعتی از سایر روشهای جداسازی متمایز شده اند. بنابراین، تهیه غشاهایی با طول عمر بالا و کارایی قابل قبول در حذف رنگ و نیز خواص ضد گرفتگی مورد توجه محققان قرار گرفته است. هدف از این پژوهش اصلاح غشای پلی‌اترسولفون با استفاده از نانو ذرات رس اصلاح شده با بیوپلیمر کیتوسان جهت بررسی کارایی آن در حذف رنگ کنگورد ی باشد [۲-۱].

بخش تجربی

ابتدا نانوذرات رس از نوع مونت‌موریلونیت را با کیتوسان اصلاح کرده و نانوذرات رس اصلاح شده، با درصد وزنی مختلف به محلول غشایی پلی‌اترسولفون اضافه و سپس از بستر شیشه‌ای و فیلم‌کش برای تهیه غشاها استفاده گردید. اثر حضور نانوذره افزودنی بر خواص مکانیکی، ویژگی‌های ساختاری و میزان فلاکس و پس‌دهی غشاها مورد بررسی قرار گرفت [۳]. در ادامه براساس نتایج به دست آمده، غشا اصلاح شده با نانورس ۰/۰۰۵ گرم در مقایسه با دیگر غشاها دارای خواص آبدوستی مطلوبتر و توزیع متوازن تر نانو ذرات بودند.

یافته ها

میزان پس دهی رنگ برای غشای اصلاح شده حدود ۹۴ درصد بدست آمد که در مقایسه با میزان پس دهی غشای پلی اتر سولفون (۸۰ درصد) افزایش چشمگیری داشته است و همچنین میران مقاومت غشای اصلاح شده افزایش یافته است. این غشا در میزان بازیابی شار آب عملکرد بهتری نسبت به غشا پلی‌اترسولفون اصلاح نشده داشته است. بهبود توزیع نانورس در این غشا با افزایش احتمال برخورد نانوذرات ناهمجنس با یکدیگر و شکست کلوخه‌ها و ممانعت از تجمع نانوذرات همسان در هنگام عمل اختلاط پلیمر و نانورس در مرحله تهیه محلول پلیمری می‌باشد. کلوخه‌های نانورس در ماتریس پلیمر از میزان کشسانی پلیمر می‌کاهد. چون کلوخه‌ها باعث متمرکز شدن نیروی کششی در حین آزمون کشش شده و توانایی تغییر شکل پلیمر غشا را تضعیف می‌کنند. به همین دلیل غشاهای دیگر مقاومت کششی کمتری نسبت به غشا پلی‌اترسولفون فاقد نانورس دارا هستند. در بین همه غشاها، غشا ۰/۰۰۵ گرم نانورس بالاترین مقدار مدول یانگ (۹۳/۹)، بیشترین استحکام

* e.rostami@scu.ac.ir

کششی (۵/۸۶) و مقدار کشسانی کمتری ۶/۲۳ درصد را نسبت به غشا پلی‌اترسولفون دارا می‌باشد. این غشا ثابت می‌کند در شرایطی که فشار عملیاتی حین فیلتراسیون[۲۶] زیاد باشد مقاومت خوبی در برابر تغییر شکل کشسانی و پاره شدن احتمالی از خود بروز خواهد داد.

نتیجه گیری

با توجه به اینکه اضافه کردن نانوذرات رس اصلاح شده با پلیمر کیتوسان باعث افزایش میزان حذف رنگ کنگورد گردید. میزان پس دهی رنگ برای غشای اصلاح شده حدود ۹۴ درصد بدست آمد که در مقایسه با میزان پس دهی غشای پلی اتر سولفون (۸۰ درصد) افزایش چشمگیری داشته است و همچنین میران مقاومت غشای اصلاح شده افزایش یافته است. این غشا در میزان بازیابی شار آب عملکرد بهتری نسبت به غشا پلی‌اترسولفون اصلاح نشده داشته است. همچنین توزیع یکنواخت نانوذرات در بافت غشا منجر به اندازه متناسب حفرات شد.

واژه های کلیدی: *: غشا، پلی‌اترسولفون، نانورس، کیتوسان، رنگ کنگو رد*

منابع

[1] Weerasekara P., The United Nations world water development report 2017 wastewater. *Future of Food: Journal on Food, Agriculture and Society*, *5*(2): pp.80-81(2019).

[2] Karagozoglu B., Tasdemir M., Demirbas E., Kobya M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2): 297-306(2007).

[3] Bharathiraja B., Selvakumari I.A.E., Iyyappan J., Varjani S., Itaconic acid: an effective sorbent for removal of pollutants from dye industry effluents. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 12: pp.6-17(2019).

تعیین مقدار آلاینده دارویی پاروکستین در آب با استفاده از ترکیبات شیمیایی سبز

مهدی حسینی[۱*]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ا...بروجردی، بروجرد، ایران

مقدمه

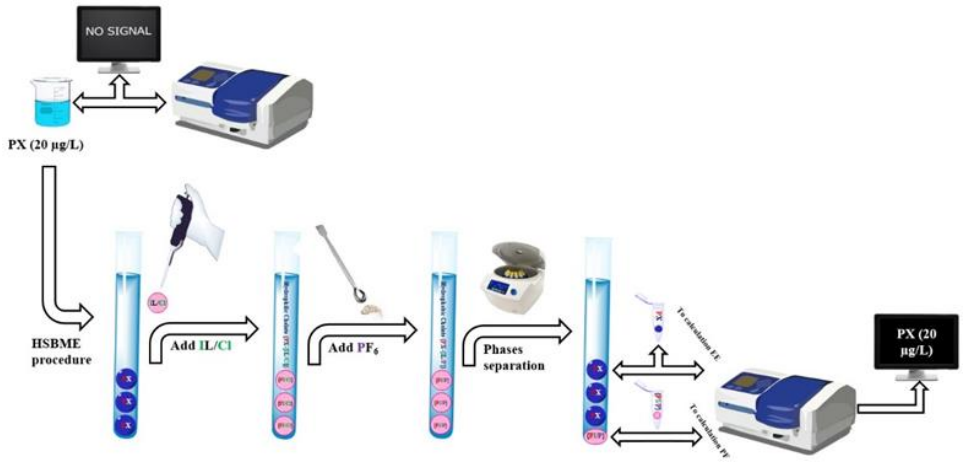
پاروکستین، یک داروی مهارکننده بازجذب سروتونین است که برای درمان افسردگی و اختلالات اضطرابی استفاده می‌شود. مصرف این دارو به دلیل افزایش مشکلات روانی در سراسر جهان افزایش یافته است، و بنابراین نیاز به نظارت دقیق دارد زیرا می‌تواند عوارض جانبی و خطر وابستگی ایجاد کند [۱]. همچنین، پاروکستین به عنوان آلاینده دارویی در آب و فاضلاب، خطرات زیست‌محیطی ایجاد می‌کند و می‌تواند باعث اختلالات در غدد درون‌ریز، مشکلات تولید مثل و تغییرات رشد شود. حضور آن در منابع آب آشامیدنی نیز ممکن است باعث مقاومت آنتی‌بیوتیکی و دیگر خطرات سلامتی شود. برای مقابله با این آلودگی، روش‌های مختلفی از جمله جذب، فیلتراسیون غشایی، رسوب شیمیایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه بیولوژیکی وجود دارد. اما تعیین مقدار میزان آلودگی و شناسایی منابع آن قبل از اجرای هر فرآیند حذف، ضروری است [۲]. ابزارهای شیمیایی مانند کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی مایع-طیف‌سنجی جرمی برای تعیین مستقیم آلاینده‌های دارویی در سطح میکروگرم بر لیتر (ppb) مؤثر هستند اما هزینه و نگهداری بالایی دارند [۳]. روش‌های پیش‌تغلیظ می‌توانند حساسیت ابزارهای تحلیلی را با افزایش غلظت آنالیت‌ها بهبود بخشند. این روش‌ها شامل استخراج نقطه ابری، استخراج مایع-مایع، استخراج حلال، استخراج فاز جامد و استخراج مایع-جامد هستند. روش‌های میکرو استخراج مدرن مانند میکرو استخراج همگن مبتنی بر حلال همگن (HSBME) که از مایعات یونی سبز استفاده می‌کنند، به دلیل سرعت، کارایی و مصرف کم حلال ترجیح داده می‌شوند [۴]. به طور خلاصه، برای تعیین پاروکستین در نمونه‌های آب و ادرار از روش HSBME با استفاده از مایع یونی۳-(۲-هیدروکسی -۴-(ایزوپروپیل آمینو))-بوتیل -۱-متیل ایمیدازولیوم کلراید با نام اختصاری[Hibmim][Cl] ، به عنوان حلال شیمیایی سبز استفاده شده است که همزمان به عنوان عامل کی لیت‌کننده و فاز استخراجی عمل می‌کند. پس از بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند میکرو استخراج، توانایی HSBME در تعیین غلظت‌های در حد ناچیز پاروکستین در نمونه‌های واقعی ارزیابی خواهد شد.

بخش تجربی

فرآیند ریزاستخراج مبتنی بر حلال همگن (HSBME) برای پاروکستین به این صورت انجام شد: ۱۵ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی ۲۰ میکروگرم در لیتر پاروکستین(PX) ، با pHبه ۷.۰ با استفاده از بافر استات، در یک لوله آزمایش ریخته شد. سپس مقدار بهینه‌ای از [Hibmim][Cl]، یک مایع یونی محلول در آب، به محلول اضافه شد. در کمتر از یک دقیقه، یک کی لیت همگن محلول در آب حاوی PX-[Hibmim][Cl] تشکیل شد. سپس برای جدا کردن PX-[Hibmim][Cl] از فاز آبی اولیه، پتاسیم هگزا فلوروفسفات، که منجر به تشکیل محلول ابری حاوی کی لیت PX-[Hibmim][PF_6] و ظهور یک سیستم دو فازی شد. سپس برای جداسازی موثر فازها، سانتریفیوژ انجام شد. پس از آن، فاز آبی بالایی، برای تعیین مقدار پاروکستین باقی‌مانده جداسازی شد. با توجه به شکل ۱، اسپکتروفوتومتر

Hosseini.mih@gmail.com

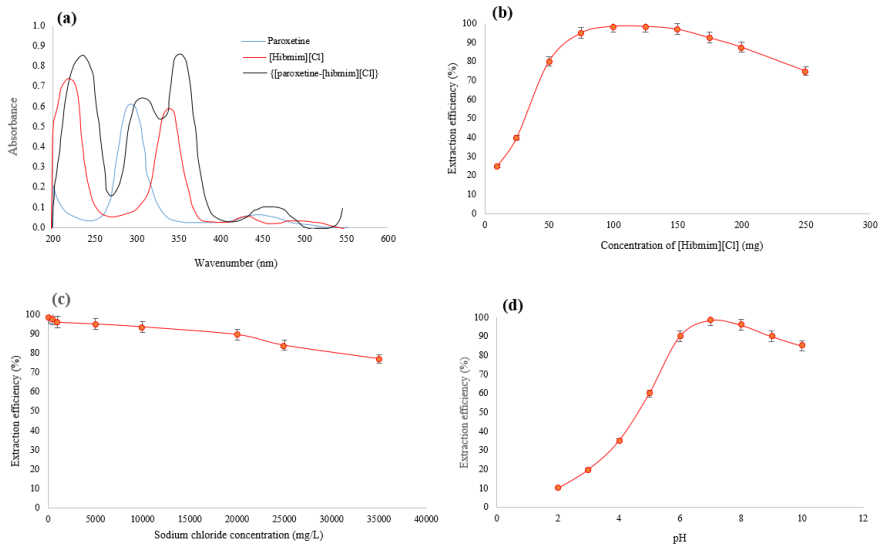
نمی‌تواند به تنهایی مقادیر در حد ناچیز پاروکستین در سطح میکروگرم در لیتر را به طور مستقیم تعیین کند، زیرا سیگنالی ظاهر نمی‌شود. با این حال، پس از استفاده ازHSBME ، مقدار آن بعد از تغلیظ، براحتی قابل تعیین خواهد بود.



شکل ۱- روش تجزیه‌ای بکاربرده شده HSBME برای پیش‌تغلیظ قبل از تعیین مقادیر جزئی پاروکستین (µg/L).

یافته ها

نتایج تحلیل اسپکتروفتومتری در شکل ۳ نشان داده شده است. وجود حلقه‌های آروماتیک در پاروکستین، انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ را تسهیل می‌کنند که مسئول جذب UV آن هستند و طول موج بیشینه جذب پاروکستین حدود ۲۹۶ نانومتر است. پس از تشکیل کی لیت PX-[Hibmim][Cl] جابجایی به طول موج‌های بالاتر مشاهده شد (۲۹۶→۳۱۳ نانومتر برای پاروکستین و ۲۲۶→۲۳۸ نانومتر و ۳۴۰→۳۵۵ نانومتر برای مایع یونی)، که نشان‌دهنده کاهش اختلاف انرژی بین حالت‌های برانگیخته و پایه است. همچنین افزایش شدت جذب (اثر هیپرکرومیک) به دلیل افزایش انتقال الکترون به حالت برانگیخته، مشاهده شد (شکل ۲-a).



شکل ۲-(a):طیف UV-Vis برای پاروکستین، مایع یونی و کی لیت PX-[Hibmim][Cl]، (b): بررسی اثر غظلظت مایع یونی بر کارایی استخراج، (c): بررسی اثر غلظت نمک بر کارایی استخراج و (d): بررسی اثر pH بر کارایی استخراج پاروکستین.

استفاده از مایعات یونی آب دوست که می‌توانند به طور کامل در فاز آبی حل شوند، باعث می‌شود فرآیند استخراج سریع باشد و کمتر از یک دقیقه طول بکشد. pH محلول نمونه می‌تواند بر کارایی تشکیل کی لیت و در نهایت بر راندمان استخراج تأثیر بگذارد، به‌خصوص وقتی pHخنثی (۷.۰) برای بیشترین کارایی استخراج انتخاب شود. میزان بهینه مایع یونی (۱۰۰ میلی‌گرم یا ۷۶ میکرولیتر) برای دستیابی به حداکثر کارایی استخراج تعیین شد. قدرت یونی محلول نیز بررسی شد و تا غلظت ۲۰,۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر NaCl هیچ تغییری در کارایی استخراج مشاهده نشد، اما غلظت‌های بالاتر باعث کاهش کارایی به دلیل تغییرات در چگالی فاز آبی و تشکیل محصولات ناخواسته شدند (شکل (d، c و ۲b). مطابق جدول ۱، توانایی روش پیشنهادی در تحلیل نمونه‌های واقعی شامل آب لوله‌کشی، ادرار و قرص پاروکستین ارزیابی شد. بازیابی پاروکستین بین ۹۸.۷ تا ۱۰۱.۲٪ بود و این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی برای تعیین محتوای پاروکستین در نمونه‌های واقعی قوی، مؤثر و کارآمد است.

جدول ۱-تعیین مقدار پاروکستین در نمونه‌های حقیقی مختلف با استفاده از روش ریز استخراج HSBME

نوع نمونه حقیقی	مقدار واقعی (میکروگرم بر لیتر)	مقدار اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار یافت شده (میکروگرم بر لیتر)	درصد بازیابی
		-	-	-
آب شهر	-	۲۰.۰	۱۹.۸±۲.۱	۹۹.۰
		۴۰.۰	۴۰.۰±۲.۳	۱۰۱.۰
قرص ۲۰-میلی گرمی پاروکستین	۲۴.۰	-	۲۴.۳±۱.۹	۱۰۱.۲
			-	
نمونه ادار خانم	-	-	۱۸.۵±۱.۹	-
		۲۰.۰	۳۸.۰±۲.۲	۹۸.۷
		۴۰.۰	۵۹.۱±۱.۸	۱۰۱.۰

نتیجه گیری

در این روش، از یک مایع یونی مبتنی بر متیل ایمیدازولیوم برای استخراج و پیش‌تغلیظ مقادیر کم پاروکستین در نمونه‌های آب، قرص و ادرار استفاده شده است. این روش می‌تواند پاروکستین را با میزان بازیابی ۹۸.۷ تا ۱۰۱.۲ درصد تعیین مقدار کند. با وجود هزینه بالای مواد، این روش سریع، ساده و قابلیت پردازش نمونه‌های نمکی را دارد و نیاز به تجهیزات گران‌قیمت ندارد. استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis به جای سیستم‌های گران‌قیمت، هزینه کلی را کاهش داده و نتایج آن با روش‌های مجهز به سیستم‌های حساس، قابل مقایسه است.

واژه های کلیدی: *حلال‌های شیمیایی سبز، مایعات یونی، سنتز و مشخصه یابی، تعیین مقدار پاروکستین.*

منابع

[1] Silva, S., Bicker, J., Fialho, S., Cunha, S., Falcao, A., Fortuna, A., 2024. Intranasal delivery of paroxetine: A preclinical study on pharmacokinetics, depressive-like behaviour, and neurochemical sex differences. *Biochem. Pharmacol.*, 223: 116184 (2024).

[2] Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Jeevanantham, S., Anubha, M., Jayashree, S., 2022.Degradation of toxic agrochemicals and pharmaceutical pollutants: Effective and alternative approaches toward photocatalysis. Environ. Pollut. 298, 118844.

[3] Proch. J., Niedzielski. P., 2021. Iron species determination by high performance liquid chromatography with plasma based optical emission detectors: HPLC–MIP OES and HPLC–ICP OES. Talanta 231, 122403.

[4] Hosseini, M., Khoshfetrat, S.M., Panahimehr, M., Rezaei, A., 2024. ISFME extraction of As species from some real water samples using an imidazolium-based task-specific ionic liquid (TSIL): Synthesis and characterization. Sep. Sci. Technol. 59 (4), 580–591.

بررسی اثر بعضی روغن‌های خوراکی بر پایداری تجمعات آسفالتین

لقمان الباجی*[۱]، بابک مختاری[۱]، ناهید پوررضا[۱] ، شیرین باقرسایی[۱]

[۱] گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

مقدمه

نفت خام بر اساس قطبیت و حلالیت از ترکیبات اشباع، آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتین‌ها تشکیل شده است [۱].آسفالتین‌ها قطبی‌ترین، آروماتیک‌ترین و سنگین‌ترین بخش نفت خام را تشکیل می‌دهند. آن‌ها دارای ساختار پلی آروماتیکی و زنجیره‌های جانبی آلیفاتیک هستند که عمدتاً از هیدروکربن‌ها و هتروواتم‌های گوگرد، نیتروژن و اکسیژن و فلزات نیکل و وانادیوم تشکیل شده‌اند [۲]. خودتجمعی آسفالتین‌ها در خطوط لوله و دیواره‌ی چاه‌ها لایه‌های رسوبی را تشکیل می‌دهند و در نتیجه تولید مداوم نفت خام را با مشکل مواجه می‌کنند [۳]. جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین یکی از چالش‌های صنعت نفت به شمار می‌آید. از روش‌های موثر برای پراکندگی مولکول‌های آسفالتین در نفت خام استفاده از مواد شیمیایی به عنوان بازدارنده‌های رسوب آسفالتین است [۴]. روغن‌های خوراکی از اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع تشکیل شده‌اند. اسیدهای چرب همانند سورفکتانت‌ها مولکول‌های آسفالتین را احاطه می‌کنند و از تجمع و رسوب آن‌ها جلوگیری می‌کنند [۵]. در این پژوهش در ادامه مطالعات‌مان روی سازوکارهای پایداری شیمیایی آسفالتین، اثر روغن‌های خوراکی آفتابگردان و زیتون به عنوان جایگزینی برای بازدارنده‌های شیمیایی رایج در جهت پایداری آسفالتین مورد بررسی قرار می‌گیرند [۸-۶].

بخش تجربی

ابتدا برای استخراج آسفالتین از نفت خام، ۳۰ mL نرمال هگزان به ۱۰ g نفت خام اضافه شد و مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. رسوب آسفالتین با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ از فاز مایع جدا شد. برای خالص سازی آن در سوکسله با نرمال هپتان داغ شستشو داده شد. ۰/۱ g از پودر آسفالتین در ۱۰۰ mL تولوئن حل شد و نفت سنتزی که در آن غلظت آسفالتین ۱۰۰۰ ppm است تهیه شد. برای بررسی عملکرد روغن‌های خوراکی آفتابگردان و زیتون بر پایداری آسفالتین، ابتدا روغن‌های خوراکی به مدت یک ساعت در دماهای ۶۰ ^{o}C و ۹۵ ^{o}C حرارت داده شدند. از روغن‌های خوراکی حرارت داده نشده (۲۵ ^{o}C) و حرارت داده شده غلظت‌های ۱۰۰۰ ppm تا ۲۰۰۰۰ ppm در نرمال هگزان تهیه شد. ۴ mL از محلول‌های روغن خوراکی به ۵ mL نفت سنتزی اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت همزده شدند. سپس برای رسوب‌گذاری آسفالتین زمان کافی به نمونه‌ها (۲۴ ساعت) داده شد. در ادامه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند. برای اندازه‌گیری جذب، ۰/۱ mL از نمونه‌ها با ۳ mL تولوئن رقیق شده و در نهایت جذب آن‌ها در طول موج بیشینه‌ی ۳۰۰ nm اندازه‌گیری شد.

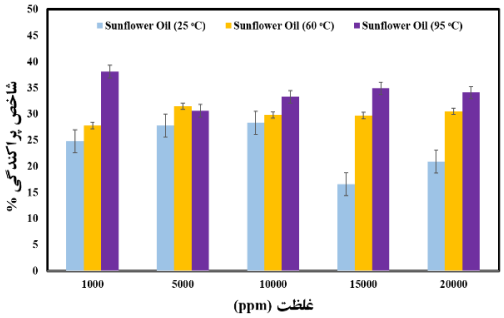
یافته ها

شاخص پراکندگی آسفالتین در حضور روغن‌های خوراکی حرارت داده نشده و حرارت داده شده از رابطه‌ی (۱) به دست آمد.

$$\text{شاخص پراکندگی} = \frac{\text{غلظت آسفالتین در غیاب بازدارنده} - \text{غلظت آسفالتین در حضور بازدارنده}}{\text{غلظت آسفالتین در حضور بازدارنده}} \quad (۱)$$

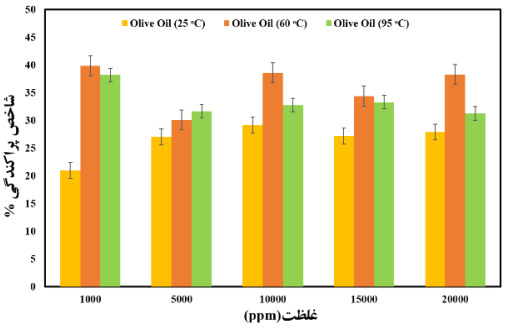
* L-Albaji@stu.scu.ac.ir

شکل 1 نشان می‌دهد شاخص پراکندگی آسفالتین در غلظت‌های مختلف روغن‌های خوراکی آفتابگردان حرارت داده شده در دماهای ^{o}C ۶۰ و ^{o}C ۹۵ نسبت به روغن خوراکی آفتابگردان حرارت داده نشده (^{o}C ۲۵) افزایش یافته است.



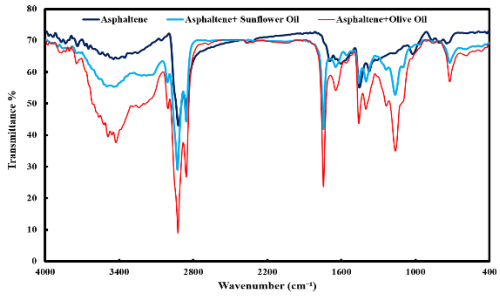
شکل 1-نمودار تغییرات شاخص پراکندگی آسفالتین در حضور غلظت‌های مختلف از سه نمونه‌ی روغن آفتابگردان

در حضور غلظت‌های ppm ۱۰۰۰ تا ppm ۲۰۰۰۰ از روغن‌های زیتون حرارت داده شده در دماهای ^{o}C ۶۰ و ^{o}C ۹۵ نیز شاخص پراکندگی آسفالتین نسبت به روغن زیتون حرارت داده نشده افزایش یافته است (شکل 2).



شکل 2-نمودار تغییرات شاخص پراکندگی آسفالتین در حضور غلظت‌های مختلف از سه نمونه‌ی روغن آفتابگردان

برای تایید اثرگذاری و برهمکنش اسیدهای چرب روغن‌های خوراکی آفتابگردان و زیتون با آسفالتین‌ها، از طیف FTIR استفاده شد. در FTIRآسفالتین در حضور روغن‌های خوراکی زیتون و آفتابگردان وجود پیک‌های اسیدهای چرب مشاهده شد. ارتعاش کششی پیوند C-H پیوند دوگانه‌ی اسیدهای چرب غیراشباع در cm^{-1} ۳۰۰۵ و پیک ارتعاش کششی گروه کربونیل اسیدهای چرب در cm^{-1} ۱۷۴۵ ظاهر شده‌اند. علاوه بر این پیک پهن در cm^{-1} ۳۶۰۰-۳۲۰۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه O-H آسفالتین نیز تغییر پیدا کرده است (شکل ۳).



شکل ۳-طیف FTIR آسفالتین با و بدون حضور روغن آفتابگردان و روغن زیتون

نتایج کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی نشان داد روغن‌های خوراکی آفتابگردان و زیتون دارای اسیدهای چرب‌های اشباع پالمیتیک اسید و استئاریک اسید و اسیدهای چرب غیراشباع اولئیک اسید و لینولئیک اسید هستند. اسیدهای چرب در روغن‌های خوراکی حرارت داده نشده به صورت تری‌گلیسیرید هستند بنابراین برهمکنش کمتری با آسفالتین‌ها خواهند داشت. به نظر می رسد حرارت دادن روغن‌های خوراکی آفتابگردان و زیتون باعث هیدرولیز تری‌گلیسیریدها شده و اسیدهای چرب آزاد تشکیل می‌شوند. اسیدهای چرب آزاد از طریق گروه کربوکسیلیک اسید با گروه‌های قطبی آسفالتین پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند. همچنین زنجیره‌های آلکیلی آن‌ها با ایجاد ازدحام فضایی از تجمع آسفالتین‌ها جلوگیری می‌کنند. اسیدهای چرب غیراشباع نیز از طریق پیوند دوگانه با حلقه‌های آروماتیکی مولکول‌های آسفالتین برهمکنش π-π برقرار می‌کند. در نتیجه مجموع این برهمکنش‌ها باعث افزایش عملکرد روغن‌های خوراکی حرارت داده شده در پراکندگی آسفالتین‌ها می‌شوند.

نتیجه گیری

عملکرد روغن‌های خوراکی آفتابگردان و زیتون حرارت داده نشده و حرارت داده شده در جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد شاخص پراکندگی آسفالتین در حضور روغن‌های خوراکی حرارت داده شده افزایش بیشتری داشته است زیرا به نظر می رسد حرارت دادن روغن‌های خوراکی باعث هیدرولیز تری‌گلیسیریدها و تشکیل اسیدهای چرب آزاد می‌شود و در نتیجه اسیدهای چرب برهمکنش‌های متنوعی از جمله برهمکنش π-π، هیدرفوبیک و پیوند هیدروژنی با آسفالتین‌ها برقرار می‌کنند و باعث افزایش پایداری آن‌ها در نفت سنتزی می‌شوند.

واژه های کلیدی: *نفت خام، آسفالتین، روغن‌های خوراکی، اسیدهای چرب.*

منابع

[1] Pagán Pagán, N. M.; Zhang, Z.; Nguyen, T. V.; Marciel, A. B.; Biswal, S. L. Physicochemical characterization of asphaltenes using microfluidic analysis. *Chemical Reviews* **2022**, *122* (7), 7205-7235.

[2] Dong, H.; Wu, Z.; Li, X.; Guo, X.; Xu, J. Inhibition of asphaltene precipitation by ionic liquid polymers containing imidazole pendants and alkyl branches. *Energy & Fuels* **2022**, *36* (13), 6831-6842.

[3] Kokal, S. L.; Sayegh, S. G. Asphaltenes: the cholesterol of petroleum. In SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, **1995**; Spe: pp SPE-29787-MS.

[4] Boukherissa, M.; Mutelet, F.; Modarressi, A.; Dicko, A.; Dafri, D.; Rogalski, M. Ionic liquids as dispersants of petroleum asphaltenes. *Energy & Fuels* **2009**, *23* (5), 2557-2564.

[5] Junior, L. C. R.; Ferreira, M. S.; da Silva Ramos, A. C. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2006**, *51* (1-2), 26-36.

[6] Baghersaei, S.; Mokhtari, B.; Soulgani, B. S.; Pourreza, N.; Veiskarami, S. Investigation on Asphaltene Dispersion Activity of Tetrabutylammonium Carboxylate Ionic Liquids. *Energy & Fuels* **2023**, *37* (10), 7085-7093.

[7] Baghersaei, S.; Mokhtari, B.; Pourreza, N.; Soulgani ,B. S. Tetraalkylammonium and phosphonium salt for asphaltene dispersion; experimental studies on interaction mechanisms. *Egyptian Journal of Petroleum* **2022**, *31* (3), 77-81.

[8] Mardani, E.; Mokhtari, B.; Soulgani, B. S. Comparison of the inhibitory capacity of vegetable oils, and their nonionic surfactants on Iran crude oil asphaltene precipitation using Quartz crystal microbalance. *Petroleum Science and Technology* **2018**, *36* (11), 744-749.

حذف ترکیبات آروماتیک و رنگ زدایی از پساب با نانوکاتالیست اکسید آهن مغناطیسی

سپیده قاسمی[۱]، فریده نبی زاده چیانه[۲*]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی ، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی ، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

در سال‌های اخیر، به دلیل اثرات نامطلوب ترکیبات آروماتیک و رنگ‌ها بر سلامت انسان و محیط‌زیست، نیاز مبرم به روش‌های مؤثر و سازگار با محیط‌زیست منجر به تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه شده است [۱]. نانوساختارهایی که با ترکیبات و ویژگی‌های سطحی متناسب طراحی شده‌اند، فعالیت‌های کاتالیزوری مناسب، پایداری و کارایی افزایش یافته‌ای دارند. نانوذرات اکسید آهن از جمله کاتالیزورهایی هستند که فعالیت شبه پراکسیدازی دارند. توسعه و بهبود سیستم‌های استفاده از نانوذرات اکسید آهن ناهمگن نشان‌دهنده تمایل آن‌ها به سوبستراهای مختلف است. این میل را می‌توان با افزایش تعامل الکترواستاتیک بین سطوح نانوذرات و سوبستراها تقویت کرد [۲]. نانوذرات اکسید آهن به دلیل ویژگی‌های سطحی متناسب و فعالیت‌های کاتالیزوری خوب، گزینه مناسبی برای این منظور هستند [۳]. در این مطالعه، از این ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی برای حذف ترکیبات رنگی و آروماتیک از پساب استفاده شده است.

بخش تجربی

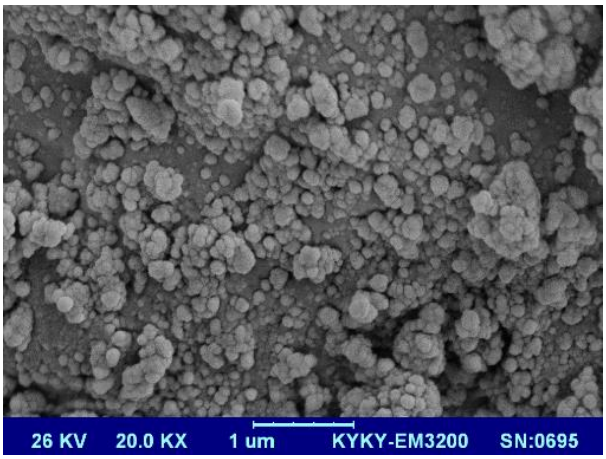
در این پژوهش، نانوکاتالیست مغناطیسی Fe_3O_4 با روش هم‌رسوبی سنتز و فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش اکسیداسیون سوبسترای ۲،۲-دی ازینو (بیس (۳-اتیل بنزوتیازولین-۶-سولفونیک اسید) (ABTS) در حضور H_2O_2 به عنوان عامل اکسنده و بافر استات سدیم (pH=4) مورد بررسی قرار گرفت و مسیر واکنش ها از طریق طیف سنج ماوراء بنفش – مرئی دنبال شد. پارامترهای سینتیکی $Cat.effi$, k_{cat} ,k_m ,V_{max} محاسبه شدند و کارایی کاتالیزور توسط مدل‌های میکائلیس – منتن[۱]، لاینویور –برک[۲]، و ایدی-هافستی[۳] تعیین شدند. [۴]. مشخصه یابی نانو کاتالیزور مورد نظر با از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDS)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) صورت گرفت و سپس کاتالیزور مورد نظر در در حذف رنگزای ری اکتیو آبی۱۹ در محیط آبی مورد استفاده قرار گرفت.

یافته ها

نانوذره سنتز شده دارای قطر کمتر از ۵۰ نانومتر می باشد. همانطور که در شکل ۱ (تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)) مشاهده می شود، نانو ذره مورد نظر دارای شکل کروی یکنواخت می باشد. پارامترهای سینتیکی شامل $Cat.effi$, k_{cat} ,k_m ,V_{max} و فعالیت کاتالیزوری Fe_3O_4 در یک محدوده غلظت برای سوبسترای‌های H_2O_2 و ABTS به دست آمد و در مقایسه با مطالعات قبلی پژوهشگران بسیار مطلوب بود [۵ و ۶].

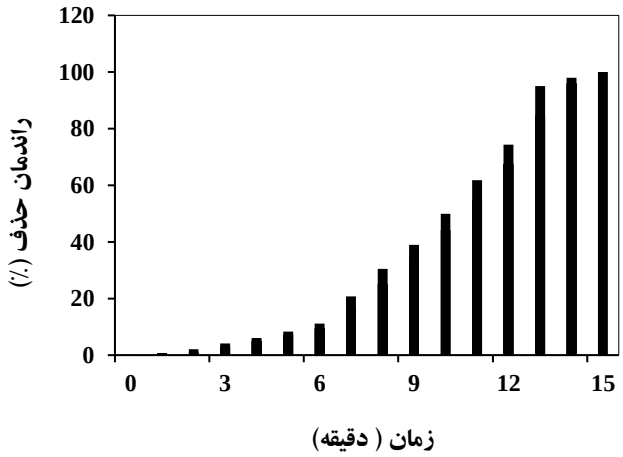
1. Michaelis–Menten kinetics
2. Lineweavoer – Burk
3. Eadie – Hofstee

Nabizadeh@semnan.ac.ir



شکل ۱ : تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نانو ذره Fe_3O_4

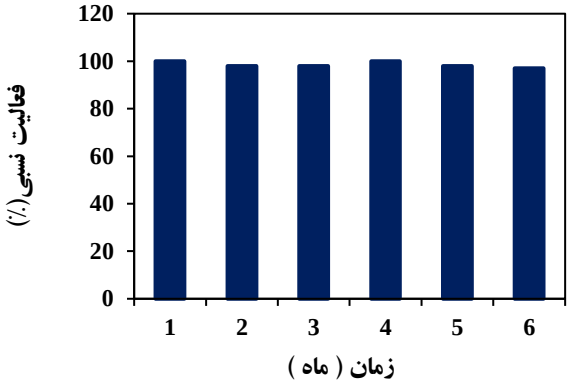
همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود برطبق آزمایش های انجام شده راندمان حذف رنگ ری‌اکتیو آبی ۱۹ در شرایط محیط بافری pH=4 ، دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) و با غلظت مشخص از هیدروژن پراکسید و رنگ ری اکتیو آبی ۱۹ به همراه نانو کاتالیزور Fe_3O_4 معادل با ۱۰۰ درصد بود. در این آزمایش کاتالیزور مورد نظر توانست رنگ مورد نظر تجزیه کنند ونتایج به دست آمده در این مطالعه و مقایسه فعالیت این نانو بیو کاتالیست با موارد مشابه نشان می دهد که این نانو ذره بسیار پایدار بوده و می تواند واکنش‌های شبه پراکسیدازی را در شرایط ملایم تقلید می‌کنند .



شکل ۲ : نمودار راندمان حذف رنگ آبی ۱۹ در حضور نانو ذره Fe_3O_4 و هیدروژن پراکسید در دمای اتاق

همچنین، پایداری نانوکاتالیست Fe_3O_4 از طریق بررسی فعالیت شبه پراکسیدازی آن در یک دوره شش ماهه ارزیابی شد. در این بررسی، نانوکاتالیست تحت شرایط مختلف محیطی شامل تغییرات دما، pH قرار گرفت تا میزان حفظ فعالیت کاتالیزوری آن سنجیده شود. نتایج نشان دادند که نانوکاتالیست Fe_3O_4 به طور قابل توجهی توانست در طول دوره شش ماهه، فعالیت شبه پراکسیدازی خود را حفظ کند و در حذف آلاینده هدف (رنگ آبی ۱۹) همچنان مؤثر باقی بماند. این پایداری طولانی‌مدت نشان دهنده مقاومت بالای نانوکاتالیست در برابر

شرایط محیطی سخت و همچنین قابلیت بازیابی و استفاده مجدد آن است، همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است. این ویژگی‌ها، نانوکاتالیست Fe_3O_4 را به گزینه‌ای مناسب و اقتصادی برای کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند.



شکل ۳: نمودار پایداری نانوکاتالیست Fe_3O_4 در طول زمان

نتیجه گیری

نانوکاتالیست ساخته شده به دلیل پایداری و کارایی بالا در شرایط ملایم، و عملکرد مشابه با آنزیم ها می‌توانند به عنوان جایگزین مناسبی برای آنزیم‌ها در فرآیندهای صنعتی مورد استفاده قرار گیرند. از آنجایی که تهیه و نگه داری این نانوکاتالیست ها آسان است، لذا با مشخص کردن شرایط می توان از آنها در فرایند های مختلف استفاده کرد و درصورت وجود شرایط مساعد در طول فرایند، این کاتالیست ها تا مدت طولانی قادر به فعالیت خواهند بود. نگرانی های روزافزون محیط زیست و بهداشت عمومی به طور فزاینده ای نیازمند روش ها و ابزارهای کارآمد برای پایش عوامل خطرناک است. فرایند مورد نظر در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است، می توان نانوکاتالیست ساخته شده را در مقیاس بزرگ تر و صنعتی تر جهت حذف ترکیبات رنگی و آروماتیک از پساب های صنعتی استفاده کرد و روشی سازگار با محیط‌زیست برای حذف آلاینده‌ها ارائه شود. این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن می‌تواند راه‌حلی مؤثر و اقتصادی برای تصفیه پساب‌های صنعتی باشد. با توجه به قابلیت بازیابی و استفاده مجدد این کاتالیست‌ها، بهره‌وری و صرفه‌جویی در هزینه‌های عملیاتی نیز تضمین می‌شود، که این امر به کاهش آلودگی و بهبود کیفیت محیط‌زیست کمک شایانی خواهد کرد.

واژه های کلیدی: *نانوکاتالیست مغناطیسی اکسید آهن ، پارامترهای سینتیکی ، حذف ترکیبات رنگی ، حذف ترکیبات آروماتیک*

منابع

[1] Robert A., Meunier B. How to define a nanozyme, *ACS Nano*., 2022 24;16(5):6956-9(2022). https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02966.

[[2] Ginovska B., Gutiérrez OY., Karkamkar A., Lee MS, Lercher JA., Liu Y., Raugei S., Rousseau R., Shaw WJ. Bioinspired Catalyst Design Principles: Progress in Emulating Properties of Enzymes in Synthetic Catalysts., *ACS Catal*., 15;13(18):11883-901(2023). https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00320

[3] Wu J., Wang X., Wang Q., Lou Z., Li S., Zhu Y., Qin L., Wei H. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes (II)., *Chem. Soc. Rev*., 48(4):1004-76 (2019). https://doi.org/10.1039/C8CS00457A.

[4] Shang Y., Liu F., Wang Y., Li N., Ding B. Enzyme mimic nanomaterials and their biomedical applications., *Chem. Bio. Chem*., 1;21(17):2408-18 (2020). https://doi.org/10.1002/cbic.202000123.

[5] Rasheed T., Nabeel F., Bilal M., Iqbal HMN. Biogenic synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles for catalytic reduction of direct yellow-142 and methyl orange dyes. *Biocatal Agric Biotechnol*., 1;19:101154(2019). https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.1011540

[6] Adekunle AS., Oyekunle JA., Durosinmi LM., Oluwafemi OS., Olayanju DS., Akinola AS., Obisesan OR., Akinyele OF., Ajayeoba TA. Potential of cobalt and cobalt oxide nanoparticles as nanocatalyst towards dyes degradation in wastewater. *Nano-Struct. Nano-Objects*. 1;21:100405(2020). https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100405

تهیه سبز و موثر مشتقات دارویی ۱، ۸– دی‌اکسو– اکتاهیدروزانتن توسط نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo^{(II)}$ بعنوان یک کاتالیزور چندعاملی و دوست دار محیط زیست

شادان سیدعقیلی، زهرا محمدعلیخانی، میلاد کاظم نژادی*

آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

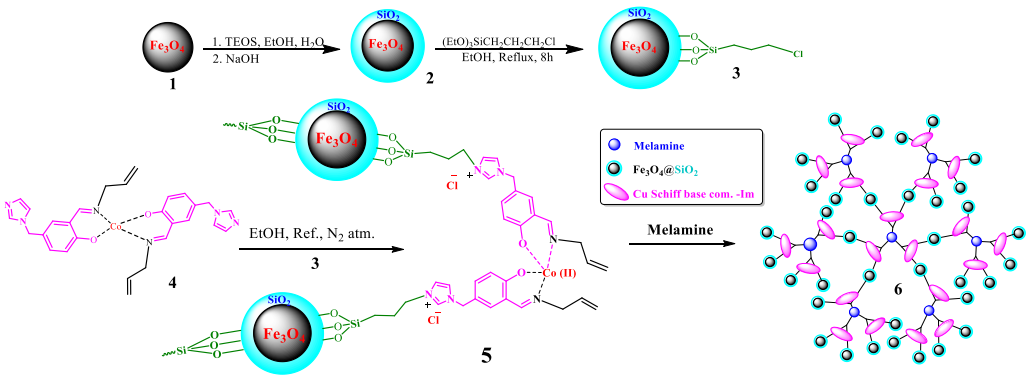
مقدمه

زانتن یکی از کاربردی ترین ترکیبات در شیمی آلی است که حاوی حلقه پیران است و سنتز آن شامل واکنش تراکم بین یک آلدهید و ۱، ۳- سیکلوهگزادیون در حضور یک کاتالیزور است [۱]. وجود دو گروه عاملی دی انون مزدوج، این ترکیبات را مستعد حمله هسته دوست‌ها و همچنین انرژی نوری کرده است. خواص بیولوژیکی مختلفی مانند آنتی پلاسمودیال، ضد باکتری، ضد التهاب، ضد ویروسی، درمان فتودینامیک و فناوری لیزر تاکنون برای آنها شناخته شده است [۱،۲]. همچنین، آنها نقش حیاتی در دیگر زمینه های علوم مانند کشاورزی، صنعت، علم مواد و شیمی دارویی ایفا کرده‌اند [۲].

در این پژوهش، کمپلکس بازشیف $Co^{(II)}$ تثبیت شده بر روی نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ (نانوکامپوزیت) به عنوان یک کاتالیزور کارآمد، ناهمگن و قابل بازیافت بطریق مغناطیسی با قابلیت تهیه مشتقات ۸، ۱- دی‌اکسو- اکتاهیدروزانتن با انتخاب پذیری و راندمان بالا تهیه شد. کاتالیزور توسط روش‌های دستگاهی مختلف شامل FTIR، XRD، TGA، NMR، EDX، XPS، ICP، VSM، DLS، BET، SEM و TEM مشخصه‌یابی شد. نانو کاتالیزور را می توان به آسانی و به سرعت با استفاده از یک آهنربای خارجی از مخلوط واکنش جدا کرد و می توان آن را برای حداقل هفت چرخه واکنش متوالی بدون کاهش قابل توجه در بازده مورد استفاده مجدد قرار داد.

بخش تجربی

نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo(II)$ در چند مرحله مطابق با دستور کار ارائه شده در پژوهش قبلی مان سنتز شد [۳]. مراحل سنتز در شمای ۱ نشان داده شده است. بطور خلاصه در ابتدا، سالیسیل آلدهید در حضور پارافرمالدهید به مشتق ۵-کلرومتیل سالیسیل آلدهید تبدیل می‌شود که در مرحله بعد می‌تواند مورد حمله نوکلئوفیلی ایمیدازول قرار بگیرد. محصول این واکنش با آلیل آمین، مشتق باز شیف را ایجاد می کند، که بعنوان یک لیگاند می‌تواند کمپلکس $Co^{(II)}$ را از نمک $Co(OAc)_2$ ایجاد کند (ترکیب ۴ در شمای ۱).



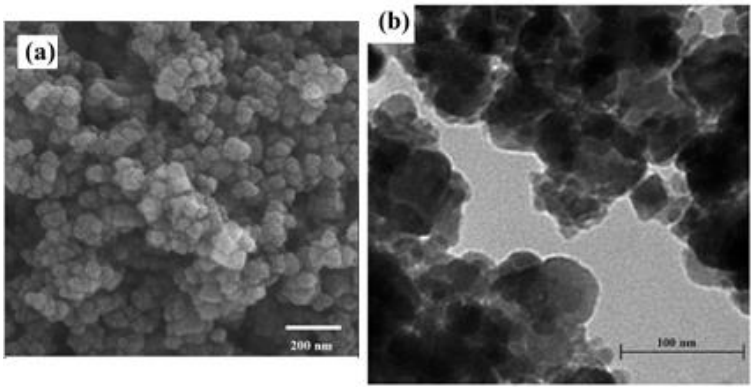
شمای ۱ تهیه نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo^{(II)}$ [۳]

* m.kazemnejadi@gu.ac.ir

در مرحله‌ای جداگانه، نانوذرات Fe_3O_4 بروش همرسوبی مطابق با روش اشتوبر تهیه شدند [۴] و با تثبیت گروه های سیلیس، ساختارهای هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl به ترتیب در حضور تترااتوکسی‌اورتوسیلیکات و ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان تهیه شدند. حضور گروه های ایمیدازول بر روی کمپلکس **۴** و گروه متیلن کلرید بر روی نانوذرات **۳**، سبب تثبیت موفقیت آمیز کمپلکس **۴** بر روی نانوذرات شد. در نهایت در حضور ملامین و معرف مناسب، نانوذرات **۷** با ساختار شبکه های نشان داده شده در شمای ۱ (ساختار ۸) تهیه می‌شوند.

یافته ها

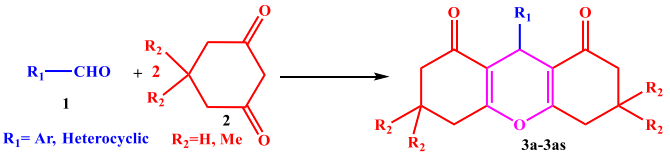
شمای ۲ تصاویر FESEM و TEM را از نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo^{(II)}$ نشان می دهد. همانطور که از تصاویر مشخص است نانوذرات دارای مورفولوژی همگن و اندازه قطر متوسط ۶۵ nm می باشند.



شمای ۲ (a) تصویر FE-SEM و (b) TEM از نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo^{(II)}$ [۳]

فعالیت کاتالیزور با تراکم انواع مختلف آلدهیدها و دیمدون و/یا ۱،۳-سیکلوهگزادیون در آب در دمای اتاق در حضور ۵ میلی گرم $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo^{(II)}$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تهیه ترکیبات زانتن با آلدهیدهای مختلف در جدول ۱ خلاصه شده است. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، دامنه وسیعی از بسترها به مشتقات ۱،۸-دی‌اوکسو-اکتاهیدروزانتن با بازده خوب تا بالا تبدیل شدند. آلدهیدهای حامل گروه‌های دهنده الکترون، راندمان بالاتری از نظر زمان و بازده نسبت به مشتقات دارای گروه الکترون‌کشنده داشتند.

جدول ۱ تهیه ۱، ۸-دی اکسو-اکتاهیدروزانتن (ترکیبات 3a-3t) کاتالیز شده بوسیله نانوذرات کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo^{(II)}$



Entry	R_1	R_2	Product	Time (min)	Yield (%)
1	4-Me-phenyl	H	**3a**	20	90
2	4-Cl- phenyl	H	**3b**	30	96
3	2-Cl- phenyl	H	**3c**	40	92
4	2-NO_2- phenyl	H	**3d**	40	95
5	3-Me- phenyl	H	**3e**	45	92
6	2-OH- phenyl	H	**3f**	20	88
7	4-OH- phenyl	H	**3g**	30	99

8	4-Br- phenyl	H	**3h**	45	90
9	Phenyl	H	**3i**	35	88
10	2-MeO- phenyl	H	**3j**	25	85
11	3-Cl- phenyl	H	**3k**	20	98
12	4-NO_2- phenyl	H	**3l**	50	98
13	3-NO_2- phenyl	H	**3m**	55	98
14	4-MeO- phenyl	H	**3n**	20	86
15	4-CN- phenyl	H	**3o**	55	98
16	4-I- phenyl	H	**3p**	20	85
17	2-Furyl	Me	**3q**	60	72
18	2,5-diMeO- phenyl	Me	**3r**	20	70
19	2,4,6-triMe- phenyl	Me	**3s**	55	60
20	2-Picolin	Me	**3t**	40	75

[آ] شرایط واکنش: ۱، ۳- دی‌اون (۲.۳ میلی‌مول)، آلدهید (۱ میلی‌مول)، کاتالیزور ۸ (۵ میلی گرم)، آب (۴ میلی‌لیتر)، دمای اتاق

نتیجه گیری

در مجموع، یک روش آسان برای تهیه مشتقات ۱،۸-دی‌اوکسو-اکتاهیدروزانتن با استفاده از نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@ImCo^{(II)}$ به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن کارآمد و قابل بازیافت بطریق مغناطیسی توسعه داده شد. کاتالیزور توسط روش‌های مختلف دستگاهی و آزمایشگاهی از جنبه های مختلف ساختاری، حرارتی، و شیمیایی مشخصه‌یابی شد. واکنش تهیه ترکیبات زانتن در شرایط ملایم و در دمای اتاق و در یک بازه زمانی کوتاه ۲۰ تا ۶۰ دقیقه تهیه شدند. کاتالیزور با اعمال یک آهنربای خارجی قابل بازیافت از محیط واکنش، و استفاده مجدد بدون افت قابل توجه در فعالیت کاتالیزوری می‌باشد.

واژه های کلیدی: زانتن، مغناطیس، کمپلکس کبالت، نانوکاتالیزور ناهمگن، شرایط ملایم.

منابع

[1]] Nasseri, M. A., Kazemnejadi, M., Mahmoudi, B., Assadzadeh, F., Alavi, S. A., & Allahresani, A. (2019). Efficient preparation of 1, 8-dioxo-octahydroxanthene derivatives by recyclable cobalt-incorporated sulfated zirconia (ZrO_2/SO_4^{2-}/Co) nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *21*, 1-14.

[2] Sabri, Z., Shadjou, N., & Mahmoudian, M. (2024). Accelerated synthesis of 1, 8-dioxo-octahydroxanthene and 1, 8-dioxo-decahydroacridine derivatives using dendritic mesoporous nanosilica functionalized by hexamethylenetetramine: a novel nanocatalyst. *RSC Advances*, *14*(4), 2633-2651.

[3] Kazemnejadi, M., Alavi G, S. A., Rezazadeh, Z., Nasseri, M. A., Allahresani, A., & Esmaeilpour, M. (2020). $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles–functionalized Cu (II) Schiff base complex with an imidazolium moiety as an efficient and eco-friendly bifunctional magnetically recoverable catalyst for the Strecker synthesis in aqueous media at room temperature. *Applied Organometallic Chemistry*, *34*(2), e5388

[4] Kazemnejadi, M., Alavi, S. A., Rezazadeh, Z., Nasseri, M. A., Allahresani, A., & Esmaeilpour, M. (2019). $Fe_3O_4@SiO_2@Im[Cl]Mn^{(III)}$-complex as a highly efficient magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of alcohol to imine and oxime. Journal of Molecular Structure, 1186, 230-249.

حذف آلاینده دارویی توسط غشاء فوتوکاتالیستی جریان عبوری تحت تابش نور

شهناز نیری[۱]، جلال بصیری پارسا [۱*]

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا ، همدان ۶۵۱۷۸-۳۸۶۸۳ ، ایران.

مقدمه

تخلیه ترکیبات دارویی مختلف از جمله آنتی بیوتیک ها در سال های اخیر محیط آبی را آلوده کرده است. آنتی بیوتیک ها ترکیبات شیمیایی هستند که رشد میکروارگانیسم ها را مهار می کنند و تجزیه ناپذیر هستند. امروزه فناوری‌های جداسازی غشایی در خالص‌سازی محلول‌ها بسیار مهم شده‌اند و روش‌های مختلفی در کاربردهای تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرآیندهای غشایی دارای مزایای مختلفی مانند ضایعات شیمیایی کم، مصرف انرژی و هزینه کم، عملکرد منحصر به فرد، سهولت فرآیند در فرآیند تصفیه فاضلاب هستند .همچنین غشاهای معدنی بسیار شکننده و گرانتر از غشاهای پلیمری هستند [۱]. راکتورهای غشایی فوتوکاتالیستی (PMRs) به عنوان روشی برای کاهش رسوب و تخریب آلاینده‌های آلی و ترکیب مزایای سیستم فیلتراسیون و فوتوکاتالیست استفاده می‌شوند. در واقع، فوتوکاتالیست‌ها آلاینده‌ها را به ترکیبات معدنی تجزیه می‌کنند، در حالی که غشاها به عنوان مانعی در برابر آلاینده‌ها عمل می‌کنند [۲]. دو پیکربندی کلی در PMR وجود دارد که شامل دوغاب یا فوتوکاتالیست های بی حرکت می شود. فوتوکاتالیست هایی که در محلول معلق هستند برای تجزیه بهتر تماس بیشتری با آلاینده ها ایجاد می کنند، اما فوتوکاتالیست های معلق امکان تشکیل رسوب بر روی سطح غشاء را افزایش می دهند .که می تواند منجر به کاهش شار و کاهش عملکرد سیستم PMR شود. TiO_2 برخی ازMOF ها مانندZIF ، MIL و UiO-66 فعال نوری هستند و می توانند به عنوان فوتوکاتالیست برای حذف آلاینده های آلی استفاده شود [۳] .

بخش تجربی

به منظور تعیین میزان شار آبی که می‌تواند از سیستم غشایی جریان متقاطع عبور کند، هر غشا در فشار ثابت برای مدت ۱۰ دقیقه تحت عبور آب خالص قرار می‌گیرد تا قبل از اندازه‌گیری، شار به حالت پایدار برسد. پس از آن، جریان آب خالص غشاء با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۴].

$$J_{W1}=\frac{Q}{A\times\Delta t}$$

تخلخل غشاءها به صورت وزنی تخمین زده شد. غشاء برش داده شد و در آب به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه ور شد. سپس غشاءهای مرطوب برداشته شده و بین دو کاغذ صافی قرار داده شده تا آب باقیمانده روی سطح غشاء گرفته شود و وزن مرطوب (W_w) بدست آید. پس از آن، غشاءهای مرطوب در آون با دمای ۵۰ °C به مدت ۲ ساعت خشک شدند و وزن غشاء خشک به‌دست آمد (W_d). تخلخل غشاءها با استفاده از معادله زیر به دست آمد.

$$\%Porosity=\frac{w_w-w_d}{A\times l\times d_w}$$

آزمایشات حذف فوتوکاتالیستی غشاءها با استفاده از محلول ۱۰ ppm آلاینده تحت تابش نورمرئی انجام شد. فشار غشاء ترانس (TMP) در مقدار ثابت ۰.۳ مگاپاسکال حفظ شد، در حالی که فاصله بین لامپ زنون ۷۰ وات و سلول جریان متقاطع به ۵ سانتی‌متر تنظیم شد. غلظت آلاینده‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Vis در ماکسیمم طول موج اندازه‌گیری شد. درصد حذف آلاینده توسط غشاء با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۵].

$$\text{Remove effective}=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100$$

parssa.parssa@basu.ac.ir

یافته ها

آنالیز EDX و نقشه‌برداری عنصری برای تایید بیشتر توزیع عنصرها در فوتوکاتالیست های سنتز شده بکار گرفته شد. برای بررسی مورفولوژی نانوذرات از تست FESEM استفاده شد. طیف بازتاب پراکنده UV-vis (DRS) به منظور بررسی خواص جذب نور و انرژی شکاف باند با رابطه $\alpha h\nu=(Ah\nu-E_g)^{n/2}$ برآورد شد، که در آن E_g و α به ترتیب نشان دهنده انرژی شکاف باند و ضریب جذب نیمه هادی هستند. به منظور شناسایی غشاء اندازه‌گیری زاویه تماس یک روش مرسوم برای اندازه‌گیری آب‌گریزی/آب‌دوستی غشاء است. مقدار زاویه تماس آب معیاری از تمایل قطره آب به تَرکردن سطح غشاء است. هرچقدر زاویه تماس آب با سطح غشاء کمتر باشد، مقدار آب‌دوستی سطح غشاء بیشتر است. همچنین برای تجزیه و تحلیل مورفولوژی سطح و زبری غشاءهای تهیه شده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. دستگاه AFM با توانایی تصویربرداری از پستی و بلندی‌های سطح (توپوگرافی سطحی) نمونه کاربرد دارد. مربع‌های کوچکی از غشاء آماده شده (تقریبا ۱ سانتی‌مترمربع) برش داده شد و روی بستر شیشه‌ای چسبانده شد. به دلیل هدایت الکتریکی کم غشاء و پایداری پایین آن در برابر پرتو الکترونی، تهیه تصاویر FESEM با وضوح بالا از غشاء نانوکامپوزیت دشوار است. درنتیجه، برای مشخص کردن پراکندگی نانوذرات و تعامل سطحی بین این نانوذرات و ماتریس غشاء، برش‌های غشاء با یک لایه طلا پوشش داده شدند و سپس تصاویر FESEM گرفته شدند. استفاده از Cross-SEM برای بررسی اطلاعات کیفی سطح مقطع غشاء ساخته شده انجام می شود [۶].

نتیجه گیری

غشای ماتریس مخلوط (MMM) با پرکننده‌های فوتوکاتالیستی تهیه و با استفاده ازCA ، AFM و FESEM شناسایی شد. لایه زیرین غشاءه تولید شده شامل ماکروئیدها است، در حالی که لایه بالاتر متراکم و کمتر متخلخل است. درجه آب دوستی غشاءتوسط CA تعیین میشود. با افزایش میزان نانوذرات ترشوندگی غشاءها افزایش می‌یابد. همچنین با استفاده از پرکننده‌ها، تخلخل، منافذ و خواص آب‌دوستی غشاء افزایش یافته و باعث افزایش شار غشا می‌شود .همچنین، کارایی غشاءهای فوتوکاتالیستی تثبیت شده در راکتور جریان عبوری برای حذف محلول آلاینده دارویی می توان مورد بررسی قرار داد. نانوکامپوزیت باعث حذف موفقیت آمیز آلاینده به دلیل افزایش جذب مرئی و کاهش نرخ بازترکیبی الکترون–حفره خواهدشد.

واژه های کلیدی: *غشاء فوتوکاتالیستی، نورمرئی، شار عبوری، تخلخل غشاء*

منابع

[1]. Baker, R.W. *Membrane technology and applications*; John Wiley & Sons: 2023.
[2]. Arefi-Oskoui, S.; Khataee, A.; Behrouz, S.J.; Vatanpour, V.; Gharamaleki, S.H.; Orooji, Y.; Safarpour, M. Development of MoS2/O-MWCNTs/PES blended membrane for efficient removal of dyes, antibiotic, and protein. *Separation and Purification Technology* **2022**, *280*, 119822.
[3]. Nayeri, S.; Parsa, J.B. High performance polyethersulfone/TiO2-AgBr-Ag photocatalytic membrane for Cefixime removal from water under visible light. *Desalination and Water Treatment* **2024**, *317*, 100242.
[4]. Nayeri, S.; Parsa, J.B. Cross-flow photocatalytic membrane reactor (PMR) based on TiO2-AgBr-Ag-NH2-MIL-88B (Fe)/poly (ethersulfone) for enhanced removal of cefixime, anti-fouling performance and permeability. *Polymer* **2024**, 127291.
[5]. Nayeri, S.; Parsa, J.B. Fabrication of novel polyethersulfone (PES) photocatalytic membranes with excellent permeability and antifouling properties using TiO2–AgBr–Ag–SBA-15 nanofillers for cefixime removal. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2024**, 1-17.
[6]. Shen, S.; Li, H.; Shen, Y.; Bai, R.; Zhang, G. Modification of PVDF membrane by post-modified NH2-MIL-88B (Fe) showing improved permeability and oil/water separation performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11*, 109621.

بررسی میزان فنول و فلاونوئید گیاه پولک در مراحل مختلف رشد

سعید ملایی*، پریسا کوتاهی

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

مقدمه

در طب سنتی از گیاهان دارویی برای درمان بیماری های عفونی مانند سینوزیت، آسم و سایر شرایط التهابی مورد استفاده قرار می گیرد گیاه پولک با نام علمی *Stachys schtschegleevii*،گیاهی پایا، بوته ای، ریزوم دار به ارتفاع ۹۵ سانتی متر پوشیده از کرک های خزی سفید است. این گیاه در ایران در استان‌های مازندران، آذربایجان و سمنان پراکنده می‌باشد (۱ و ۲). ترکیبات طبیعی موجود در این گیاه شامل فنول‌ها، فلاونوئیدها، تانن‌ها و ... می‌باشد. همچنین عصاره و اسانس این گیاه به واسطه داشتن این ترکیبات دارای فعالیت ضد میکروبی، آنتی اکسیدانی و ضد سرطانی خوبی است (۳-۵). فلاونوئیدها که به وفور در عصاره های گیاهی یافت می‌شوند، بزرگترین دسته از ترکیبات فنولی طبیعی هستند که در اندام‌های مختلف گیاهان به فرم آزاد و گلیکوزیدی وجود دارند. این ترکیبات حاوی اسکلت C۶-C۳-C۶ هستند. اگر به این بنیان کربنی عوامل هتروسیکل اکسیژندار یا عوامل هیدروکسیل در محل های مختلف اضافه شود، سری های مختلف فالونوئید به دست می آید. تانن ها نیز از ترکیبات فنولی به شمار می‌روند. این ترکیبات دارای خواص بیولوژیکی فراوانی می‌باشد (۶) .تابحال میزان فنول و فلاونوئید عصاره این گیاه در مراحل مختلف رشد گیاه مورد بررسی قرار نگرفته است، لذا در این مقاله سعی بر این است تا مقادیر انها در مراحل مختلف رشد مورد ارزیابی قرار گیرند.

بخش تجربی

جمع آوری گیاه : در سال ۱۴۰۲، اندام هوایی گیاه پولک (در سه مرحله متفاوت رشد) از رویشگاه طبیعی خود واقع در روستای زال استان آذربایجان شرقی جمع آوری شد.

تهیهٔ عصاره متانولی: برای تهیه عصاره متانولی، به ۱ گرم از گیاه خشک پودر شده ۱۰سی سی از متانول خالص اضافه گردید و با استفاده از روش استخراج به کمک امواج فراصوت عمل عصاره گیری انجام گرفت .

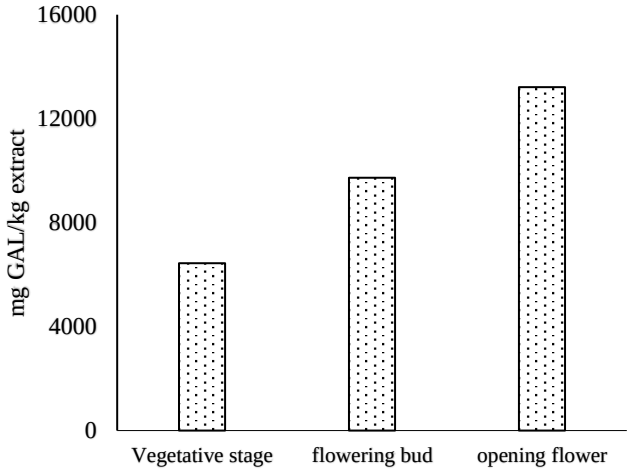
اندازه‌گیری میزان کل ترکیبات فنول: برای اندازه‌گیری میزان کل ترکیبات فنولی از روش فولین-سیکالتیو استفاده گردید. ۵۰ میکرولیتر از عصاره با ۲۵۰ میکرولیتر میلی‌لیتر از معرف فولین-سیکالتیو (با غلظت ده درصد حجمی-حجمی) مخلوط شد و پس از سپری شدن ۵ دقیقه، به آن ۵۰ میکرولیتر از محلول سدیم‌کربنات ۷ درصد وزنی اضافه شد. محلول شاهد نیز با همین روش تهیه گردید (با این تفاوت که در آن به جای محلول عصاره از ۵۰ میکرولیتر حلال متانول استفاده شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در فضای تاریک قرار داده شدند. در نهایت، جذب نمونه‌ها در طول موج برابر با ۷۶۵ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر خوانده شد. میزان کل ترکیبات فنولی با استفاده از منحنی

استاندارد گالیک اسید محاسبه شد. معادله به دست‌آمده از کالیبراسیون استاندارد گالیک اسید برای محاسبه میزان کل ترکیبات فنولی به صورت y=۰٫۰۰۶۱ x + ۰٫۰۰۱۴ بود که در این معادله، y بیان‌گر میزان جذب و x نشان‌گر غلظت نمونه می‌باشد.

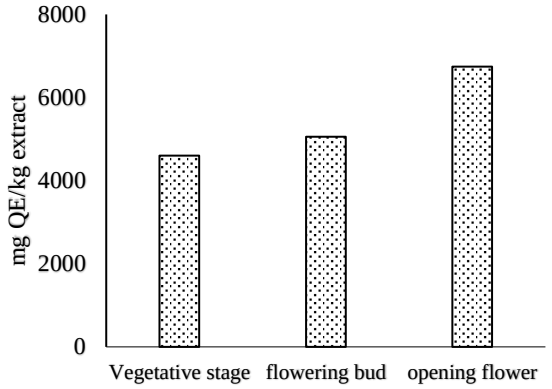
اندازه‌گیری میزان کل ترکیبات فلاونوئیدی: میزان کل ترکیبات فلاونوئیدی موجود در عصاره‌های پولک توسط روش رنگ سنجی آلومینیوم کلراید بدست آمد. ۱۰۰ میکرولیتر از این محلول با ۵۰ میکرولیتر از محلول آلومینیوم کلرید ۳ درصد وزنی-حجمی و ۱۰۰ میکرولیتر از محلول استات آمونیوم با غلظت ۱ مولار مخلوط گردید. محلول شاهد نیز با همین طریق تهیه گردید (با این تفاوت که به جای محلول نمونه، از صد میلی‌لیتر متانول مرک استفاده شد). پس از آن، نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه در تاریکی نگهداری شدند و در نهایت، جذب هر کدام از نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج برابر با ۴۲۶ نانومتر مشاهده گردید و میزان کل ترکیبات فلاونوئیدی با استفاده از منحنی استاندارد کوئرستین محاسبه شد. معادله به دست‌آمده از کالیبراسیون استاندارد کوئرستین برای محاسبه میزان کل ترکیبات فلاونوئیدی به صورت y=۰٫۰۱۱۷ x- ۰٫۰۱۴۲ بود که در این معادله y برابر با جذب نمونه و x برابر با غلظت نمونه‌ای است که می‌خواهد اندازه‌گیری شود.

یافته ها

فنول ها گروه بزرگی از متابولیت های ثانویه هستند که دارای خواص بیولوژیکی فراوانی می باشند . این ترکیبات دارای یک یا تعداد بیشتری از گروه هیدروکسی متصل به حلقه های آروماتیک می باشند و بر اساس ساختار شیمیایی، به فنول های ساده، فنولیک اسیدها، کومارین ها، فلاونوئیدها، استیلبن ها، تانن های متراکم، لیگنان ها و لیگنین ها طبقه بندی می شوند. فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات فنولی عمدتا بدلیل ویژگی های اکسایش-کاهش و ساختار شیمیایی آنهاست که نقش مهمی را در خنثی کردن رادیکال های آزاد، فلزات انتقالی و مولکول های اکسیژن یگانه و سه گانه بازی می کنند. این ویژگی ها با تاثیرات آنتی اکسیدان های فنولی روی سلامت ارتباط دارند که به دلیل تاثیرات بازدارندگی شان در مقابل پیشرفت بسیاری از بیماری های وابسته به تنش-اکسایش است (۷). علاوه بر این، میزان این ترکیبات در زمان ها و مکان های مختلف به طور قابل ملاحظه ای تغییر کرده و تحت تاثیر عوامل مختلفی همچون مراحل رشد، آب و هوا، گونه و رقم گیاهی، ویژگی های خاک، موددهی و غیره می باشد. بنابراین برای بهره برداری مناسب از این ترکیبات، علاوه بر مقدار گیاهان دارویی باید میزان ترکبات فنولی در زمان های مختلف در نظر گرفته شود. در این کار تحقیقاتی، میزان فنول و فلاونوئید عصاره در مراحل مختلف رشد گیاه پولک مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱ میزان بازده فنول را نشان می دهد. بر اساس نتایج، با رشد گیاه میزان فنول‌گیاه پولک افزایش یافته مرحله گل باز شده دارای بیشترین میزان فنول با مقدار ۱۳۲۱۸.۴۳ میلی گرم گالیک اسید بر گرم عصاره می باشد.



شکل ۲- بازده میزان فلاونوئید گیاه پولک در مراحل مختلف رشد گیاه

نتیجه گیری: بر اساس نتایج، معلوم گردید که بیشترین میزان فنول و فلاونوئید مربوط به مرحله گل بازشده درگیاه پولک می باشد.

واژه های کلیدی: *پولک، عصاره،* فنول، فلاونوئید

منابع

[1] Tomou E.M., Barda C., Skaltsa H. (2020). Genus Stachys: A review of traditional uses, phytochemistry and bioactivity. *Medicines*, *7*(10): 63-72 (2020).
[2] Maleki F., Valilou M.M.S. Poulk plant (Stachys schtschegleevii) and its antibacterial specifications. *Asian. J. Res. Bot*. *2*(4): 1-13 (2020).
[3] Kargari Y. (2018). Investigating the compounds present in the essence of flowering branches of four different types of Staychs plant, considering its taxonomic aspect in the North-Western part of Iran. *Ukrainian J. Ecol.*, *8*(4): 54-63 (2018).
[4] Nasrollahi S., Ghoreishi S.M., Ebrahimabadi A.H. Gas chromatography-mass spectrometry analysis and antimicrobial, antioxidant and anti-cancer activities of essential oils and extracts of Stachys schtschegleevii plant as biological macromolecules. *Int. J. Biol. Macromol*. *128*: 718–723 (2019).
[5] Silveira D., Boylan F. Medicinal plants: advances in phytochemistry and ethnobotany, *Plants*, *12*(8): 1682-1689 (2023).
[6] Maleki-Dizaji N., Nazemiyeh H., Maddah N., Mehmani F., Garjanim A. (2008). Screening of extracts and fractions from aerial parts of Stachys schtschegleevii Sosn. for anti-inflammatory activities. *Pakistan J. Pharmaceut. Sci*. *21*(4): 1-12 (2008).
[7] Zhang Y., Cai P., Cheng G., Zhang Y. (2017). A brief review of phenolic compounds identified from plants: Their extraction, analysis, and biological activity. *Nat. Prod. Com*. *17*(1):1-18.

سنتز و به‌کارگیری زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده در حذف آنتراسن از نمونه‌های آبی

حسین یوسفیان[۱]، علیرضا اصغری[۱*]، یوسف عبدالسلامی اصل[۲]، احمد حسینی بنده‌قرایی[۱]

۱- ایران، سمنان، روبروی پارک سوکان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی
۲- ایران، تهران، تهرانسر، بلوار دستغیب، آزمایشگاه مرجع

مقدمه

امروزه با پیشرفت هرچه بیشتر تکنولوژی و صنعت، آسیب‌های زیست‌محیطی به همان مقدار بیشتر شده است. زمین ما با انواع آلاینده‌ها که برای سلامتی موجودات زنده می‌تواند زیان‌بار و خطرآفرین باشد؛ درگیر شده است. از این‌رو حذف آلاینده‌های محیط‌زیستی از درون پساب‌ها و نمونه‌های آبی قبل از ورود این آب‌ها به درون محیط‌زیست امری ضروری محسوب می‌شود[۱]. در میان آلاینده‌های مختلف محیط‌زیستی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به عنوان دسته گسترده‌ای محسوب می‌شوند؛ این آلاینده‌ها حتی در مقادیر بسیار ناچیز هم می‌توانند برای موجودات زنده خطرآفرین باشند؛ حذف این آلاینده‌ها از پساب‌ها امری بسیار ضروری محسوب می‌شود. به این منظور وجود جاذبی که بتواند این آلاینده‌ها را از درون نمونه‌های آبی حذف نماید نیاز به بررسی و مطالعه بیشتری دارد[۲]. در میان جاذب‌هایی که توانایی حذف آلاینده‌ها را دارند، زئولیت‌ها به دلیل سمیت پایین، سطح تماس بالا، فراوانی و عدم آلودگی محیط‌زیستی؛ می‌توانند نقش بسزایی را در حذف این آلاینده‌ها ایفا نمایند. از این‌رو برای بررسی توانایی زئولیت‌ها، پارامترهای ترمودینامیکی، ایزوترم‌های جذبی و سینتیکی برای حذف این آلاینده‌ها می‌تواند نقش مهمی داشته باشند. به دلیل ورود آلاینده‌های مختلف مانند هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای درون پساب‌های کارخانجات و صنایع مختلف به‌درون محیط‌زیست، امکان آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی ایجاد شده است. استخراج این آلاینده‌ها از درون نمونه‌های آبی می‌تواند به دو صورت استخراج فاز مایع و استخراج فاز جامد صورت گیرد؛ در این بین استخراج فاز جامد نسبت به استخراج فاز مایع دارای مزایای منحصر به فردی از قبیل گزینش‌پذیری بالا، عدم تشکیل امولسیون پایدار و زمان استخراج کوتاه برخوردارند؛ نوع جاذب به کار رفته در استخراج فاز جامد از اهمیت بسزایی برخوردار است؛ این جاذب باید از خلوص، پایداری مکانیکی و شیمیایی، قیمت ارزان، دسترسی آسان و عدم ایجاد آلودگی برای محیط‌زیست برخوردار باشد. در میان جاذب‌های مختلف که امکان برهم‌کنش با این نوع از آلاینده‌ها را دارند؛ می‌توان به زئولیت‌ها اشاره نمود. زئولیت‌ها که به طور فراوان و با قیمت ارزان در دسترس می‌باشند[۳]؛ می‌توانند به خوبی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای را از درون پساب‌ها جذب و حذف نمایند. پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی، امکان‌پذیر بودن فرآیند را بررسی می‌کنند و ایزوترم‌های جذب توانایی ظرفیت جذب را نشان می‌دهد. با داشتن این پارامترها توانایی جاذب‌ها برای جذب و حذف قابل محاسبه است[۴].

بخش تجربی و بخش نظری

مقدار مشخصی نمک $CaCl_2.4H_2O$ در 100 mL آب مقطر حل شد؛ محلولی با غلظت بالا از زئولیت کلینوپتیلولیت تهیه شد؛ نسبت مشخصی از سدیم آلژینات به محلول زئولیت کلینوپتیلولیت اضافه شد و روی همزن مغناطیسی تا یکدست شدن کامل محلول قرار گرفت. محلول سدیم آلژینات و زئولیت کلینوپتیلولیت به محلول کلسیم کلرید اضافه شد و جاذب به شکل گرانول سنتز شد. جاذب سنتز شده در هوای آزاد قرار گرفت و سپس برای خشک‌شدن در آون قرار گرفت. به منظور پیرولیز شدن جاذب در کوره تخت نیتروژن قرار گرفت. کامپوزیت سنتز شده در انتها چندین بار با آب مقطر شستوشو داده شد. از گروه هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای آنالیت آنتراسن

E-mail aasghari@semnan.ac.ir

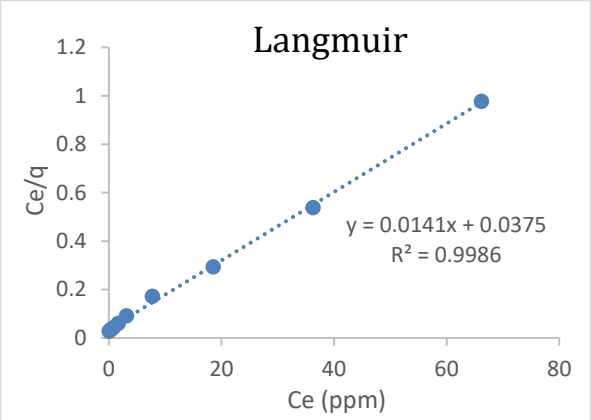
انتخاب شد؛ جذب آنالیت به روش استخراج فاز جامد پخشی با حمام آب فراصوت صورت گرفت. شناسایی و اندازه‌گیری‌های مربوطه توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) انجام شد.

یافته ها

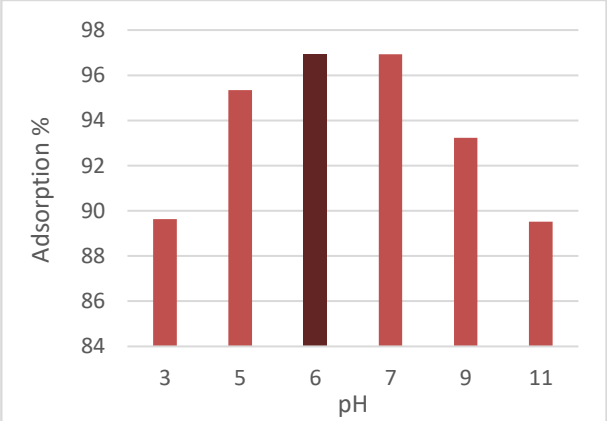
نتایج بدست آمده برای حذف آنتراسن توسط کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده، به روش استخراج فاز جامد پخشی با همزن مغناطیسی برابر با ۸/۲۴٪ و با کمک حمام آب فراصوت ۹۲/۲٪ بوده است. بهینه‌سازی فاکتور pH برای حذف آنتراسن با کمک حمام آب فراصوت در pH های ۳، ۵، ۶، ۷، ۹، ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل ۱ قابل مشاهده است. در pH=6 بیشترین مقدار جذب برای آنتراسن برابر با ۹۵/۸٪ بدست آمده است. ایزوترم جذب آنتراسن توسط کلینوپتیلولیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۲ قابل مشاهده است؛ طبق نتایج بدست آمده می‌توان گفت که داده‌ها با مدل خطی لانگمویر قابل برازش شدن می‌باشند(R^2=0.9986). از معادله ۱ برای محاسبه q_e و k استفاده شد. بر این اساس هر یک از مقادیر q_e و k به ترتیب ۷۰/۹۲ و ۰/۳۷ بدست آمد.

معادله ۱:

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{qe}(Ce) + \frac{1}{k.qe}$$



شکل ۷. نمودار ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای حذف آنتراسن توسط کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده



شکل ۶. نمودار بهینه‌سازی اثر pH برای حذف آنتراسن توسط کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده

نتیجه گیری

در این کار، زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده به عنوان یک جاذب سبز، کارآمد و مقرون به صرفه در حذف آلاینده آنتراسن به عنوان یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای استفاده شد. سنتز جاذب به شکل گرانول عملکرد جذب را بالا برده است و جداسازی آن را از محلول نمونه آسان‌تر می‌نماید. بررسی ایزوترم جذب آنتراسن توسط جاذب سنتزشده، امکان‌پذیر بودن و خود به خودی بودن فرآیند جذب را با ظرفیت بالا اثبات می‌نماید.

واژه های کلیدی: *ایزوترم جذب، آنتراسن، کلینوپتیلولیت، حذف آلاینده، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا.*

منابع

[1] Rathi, B. Senthil, P. Senthil Kumar, and Dai-Viet N. Vo. "Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment." Science of the Total Environment 797 149134 (2021).

[2] Taka, A. L., Klink, M. J., Mbianda, X. Y., & Naidoo, E. B. Chitosan nanocomposites for water treatment by fixed-bed continuous flow column adsorption: a review. Carbohydrate Polymers, 255, 117398 (2021).

[3] Van Speybroeck, V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R. G., & Catlow, C. R. A. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chemical Society Reviews*, *44*(20) 7044-7111 (2015).

[4] Hosseini-Bandegharaei, A., Hosseini, M.S., Sarw-Ghadi, M., Zowghi, S., Hosseini, E. and Hosseini-Bandegharaei, H. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr (VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, *160*(1): 190-198 (2010).

تهیه کربن فعال از چوب درخت توت به منظور حذف فلزات سنگین از نمونه‌های آبی

حسین یوسفیان[۱]، علیرضا اصغری[۱*]، نگین صدیقی[۱]، فاطمه دماوندی[۱]، زهرا محمدی[۱]، احمد حسینی بنده‌قرایی[۱]

۱- ایران، سمنان، روبروی پارک سوکان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

با توسعه واحدهای صنعتی در طی سالیان گذشته، مقادیر زیادی از فلزات سنگین به محیط زیست وارد شده است. فلزات سنگین از نظر شدت آلایندگی جزو آلاینده‌های درجه اول سمی محسوب می‌شوند. ترکیبات سمی درجه اول، موادی هستند که دارای خطرات زیست محیطی بوده و برای سلامت انسان زیان‌آور هستند. این مواد منجر به مشکلات زیادی برای موجودات زنده به ویژه آبزیان شده است. شایان به ذکر است که این فلزهای سنگین پایدار بوده و توسط میکرواورگانیسم‌های موجود در طبیعت تجزیه نمی‌شوند. از طرفی، افزایش تقاضای مصرف آب در بخش‌های صنعت، کشاورزی و مصارف خانگی در کنار خشک‌سالی‌های اخیر که موجب کاهش شدید منابع آب شده است؛ نیاز به این ماده حیاتی به یک بحران عظیم تبدیل شده است. از این رو نیاز به مصرف منابع غیر متعارف مانند پساب، منابع آب سطحی و زیرزمینی آلوده و آب‌های شور اهمیت پیدا کرده است. بدین جهت حذف فلزات سنگین از منابع آبی امری ضروری به نظر می‌رسد. روش‌های متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به منظور حذف فلزات سنگین از منابع آبی آلوده وجود دارد. یکی از روش‌های متداول جهت حذف حذف فلزات سنگین از این منابع استفاده از جاذب‌ها می‌باشد. روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های ارزان و طبیعی به دلیل سادگی و کارایی بالا برای حذف فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها مورد توجه بوده است. در فرآیند جذب سطحی از مواد مختلفی به عنوان جاذب استفاده می‌شود. در این بین کربن فعال از مؤثرترین مواد بوده است. کربن فعال‌های تجاری موجود گران قیمت می‌باشند؛ به همین دلیل همواره پژوهشگران به دنبال مواد اولیه مناسب و ارزان قیمت برای تولید کربن فعال بوده‌اند.

بخش تجربی

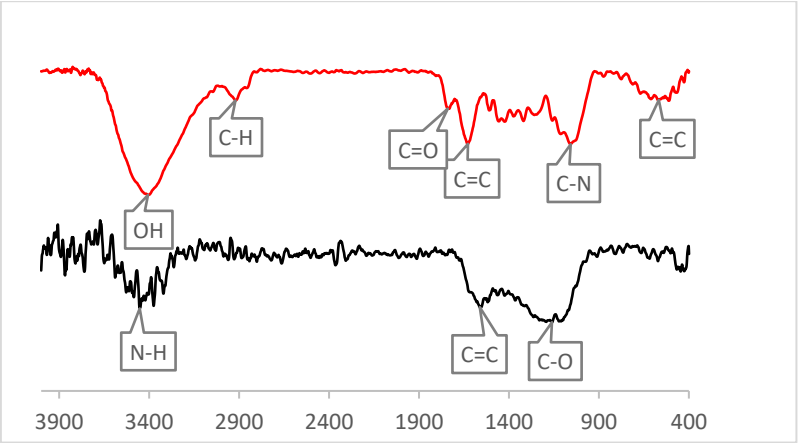
در این مطالعه برای سنتز کربن فعال، از چوب درخت توت به عنوان یک ماده فراوان، با قیمت ارزان و در دسترس استفاده شده است. چوب درخت توت با استفاده از آسیاب برقی پودر شد. پودر چوب در آون قرار گرفت تا رطوبت آن از بین برود و کاملاً خشک شود. برای سنتز کربن فعال پودر چوب درخت توت را با ۱ گرم آمونیوم کلرید (NH_4Cl) و ۱۰ گرم سود (NaOH) در آب مقطر به مدت دو شبانه‌روز روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. محتویات حاصله تا زمان خشک شدن درون آون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. مخلوط خشک شده به منظور کربنی شدن به مدت ۳ ساعت درون کوره تحت نیتروژن با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. برای فعال‌سازی کربن سنتز شده؛ چندین مرتبه با هیدروکلریک اسید (HCl) ۱ مولار شسته شد. در نهایت تا زمان خنثی شدن pH محیط با آب مقطر شسته شد. کربن فعال سنترشده در آون خشک شد و برای آنالیزهای مربوطه فرستاده شد. از دسته فلزات سنگین، فلزات سرب و کادمیم انتخاب شدند؛ حذف فلزات به روش استخراج فاز جامد پخشی انجام شد. اندازه‌گیری‌های مربوطه با دستگاه، طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای صورت گرفت.

یافته ها

با توجه به نتایج آنالیز FT-IR که در شکل ۱ قابل مشاهده است؛ در طیف مربوط به چوب درخت توت، پیک واقع در $۵۶۷\ cm^{-1}$ را می‌توان پیوند کششی C=C در نظر گرفت. پیک واقع در $۱۰۵۶\ cm^{-1}$ نشان دهنده‌ی پیوند خمشی C-O است. پیک واقع در $۱۶۲۷\ cm^{-1}$ و $۱۷۳۹\ cm^{-1}$

E-mail aasghari@semnan.ac.ir

را می‌توان به ترتیب به پیوند کششی C=C و C=O نسبت داد. همچنین پیک واقع در $2920\ cm^{-1}$ و $3406\ cm^{-1}$ به ترتیب به پیوند کششی C-H و OH نشان می‌دهد. در طیف مربوط به کربن فعال سنتزشده، پیک قوی واقع در $1150\ cm^{-1}$ را می‌توان پیوند کششی C-O در نظر گرفت. پیک واقع در $1562\ cm^{-1}$ نشان دهنده‌ی پیوند کششی C=C است و همچنین پیک واقع در $3452\ cm^{-1}$ را می‌توان به پیوند کششی C-H نسبت داد. مقایسه دو طیف سنتز موفق کربن فعال را نشان می‌دهد. به طوری که در فرآیند سنتز تمامی گروه عاملی‌های چوب درخت توت جدا شده و فقط کربن باقی مانده است.



شکل ۸ طیف FT-IR الف) طیف مربوط به چوب درخت توت ب) طیف مربوط به کربن فعال سنتز شده.

مقدار حذف سرب و کادمیم به وسیله کربن فعال سنتز شده به روش استخراج فاز جامد پخشی، توسط دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد؛ در زمان بهینه ۶ دقیقه نتایج بدست آمده برای حذف سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۹۴/۸۹٪ و ۹۳/۳۰ ٪ حاصل شد.

نتیجه گیری

طبق نتایج بدست آمده استفاده چوب درخت توت به عنوان یک منبع ارزان قیمت و فراوان در طبیعت می‌تواند به عنوان یک منبع طبیعی و مناسب برای تهیه کربن فعال بکار رود. کربن فعال سنتزشده می‌تواند در حذف فلزات سنگین در نمونه‌های آب و پساب به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: *کربن فعال، فلزات سنگین، طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای، حذف آلاینده، نمونه‌های آبی*

منابع

[۱] خراسانی علمداری، معصومه؛ ندیری، عطاالله؛ غفوریان، حسین؛ صادق فام، سینا؛ کاربرد سنتز نانوذرات مغناطیسی کربن فعال پودری PAC-AC/Fe_3O_4 در حذف آرسنیک از محیط‌های آبی، *نشریه اکوهیدرولوژی*، (۲)۸: ۵۸۵ تا ۵۹۷ (۱۴۰۰).

[۲] علی اکبری بیدختی، زهره؛ یونسی، حبیب الله؛ قریشی، سید علی اصغر؛ کاربرد کربن فعال به عنوان جاذب فلزات سنگین از محیط‌های آبی، *همایش ملی پژوهش های محیط زیست ایران*، (۱۳۹۲).

[۳] شریفی فرد، حکیمه؛ هاشمی شهرکی، زهرا؛ لشنی زادگان، اصغر؛ مدل‌سازی انتقال جرم فرآیند جذب سطحی کادمیم با کربن فعال سنتز شده از تفاله انگور، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳)۳۸: ۱۷۱ تا ۱۸۳ (۱۳۹۹).

مطالعه نظری نانوحامل‌های لیپیدی دارو بر پایه سوئیچ مولکولی دی (متوکسی فنیل) پیریدین با استفاده از DFT

خدیجه شاد*[۱]، زهرا کلانتر[۱]، زینب موسوی تکیه[۱]

دانشگاه صنعتی شاهرود- دانشکده شیمی

مقدمه

امروزه از سوئیچ‌های مولکولی در زمینه دارورسانی هدفمند استفاده می‌شود. هدف از تحویل هدفمند دارو، حمل ترکیب دارویی به شکل دست نخورده به محل مورد نظر و جلوگیری از اثرات نامطلوب آن از طریق کاهش توزیع دارو به بافت‌های غیرهدف است. این کار باعث تسریع روند درمان شده و در ضمن با کاهش جذب دارو به وسیله‌ی سلول‌های سالم، عوارض جانبی ناخواسته دارو را به حداقل می‌رساند. به منظور افزایش توانایی حمل دارو و هدف‌گیری سلول بیمار، افزایش نیمه عمر دارو و کاهش اثرات جانبی آن، تعداد زیادی حامل‌های دارویی برپایه نانوذرات و فناوری سوئیچ مولکولی معرفی شده‌اند. یکی از مهمترین نانوحامل‌های انتقال دهنده‌ی داروها، لیپوزوم‌ها هستند. لیپوزوم یک ریز کیسه کروی (وزیکول) است که از تجمع لیپیدهای استوانه‌ای در محیط آبی به وجود می‌آید. لیپوزوم‌ها به دلیل قابلیت تنظیم در اندازه و بار سطحی، مکانیسم آزادسازی دارو، غیر سمی بودن، سازگاری با محیط زیست و ظرفیت بالای حمل دارو، به عنوان پرکاربردترین نانوحامل تحویل داروی هدفمند شناخته شده‌اند. دارو بسته به خاصیت آب دوستی یا آبگریزی می‌تواند به ترتیب در هسته‌ی آبی یا درفضای بین دو لایه‌ی فسفولیپید به دام بیفتند.

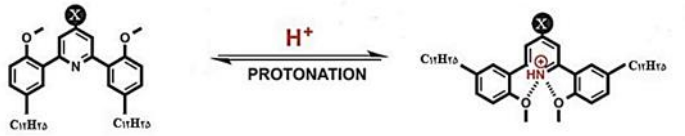
با توجه به اهمیت این موضوع، در این تحقیق ساختار یکی از لیپیدها بر پایه‌ی سوییچ مولکولی دی(متوکسی فنیل)پیریدین و برخی از مشتقات آن، با استفاده از مطالعات نظری DFT مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. برای این منظور، پارامترهای مربوط به ساختار و مکان‌های برهمکنشی ترکیبات مورد مطالعه محاسبه شدند و سپس با مقایسه آن‌ها، بهترین مشتق لیپیدی مورد مطالعه به عنوان حامل دارو مشخص گردید.

بخش نظری

در ابتدا ساختار ترکیبات مورد مطالعه با نرم افزار گوسین 09 در سطح نظری B3LYP با سری پایه‌ی 6-311G(d,p) بهینه گردید. سپس اندیس‌های واکنش پذیری عمومی با استفاده از مقدار انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO حاصل از نرم‌افزار گوسین محاسبه شدند.

یافته ها

ساختار ترکیبات لیپیدی مورد مطالعه در این تحقیق بر پایه سوییچ مولکولی دی(متوکسی فنیل)پیریدین (LipN-X) در شکل ۱ نمایش داده شده است که در آن X یکی از گروههای استخلافی H, NO_2, CN, CF_3,OCH_3, OH, COOH, NH_2, $N(CH_3)_2$ است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌کنید استخلاف¬های X در موقعیت پارا نسبت به نیتروژن حلقه پیریدینی قرار دارند. تحقیقات نشان داده است که دو زنجیره‌ی کربنی موجود در ترکیب لیپیدی LipN-X در محیط خنثی به هم نزدیک بوده و می‌تواند با تشکیل لیپوزوم، دارو را در داخل خود محبوس و حمل کند. سپس ترکیب لیپیدی با رسیدن به سلولهای سرطانی که pH اسیدی دارند به فرم $LipNH^+$-X درمی‌آید که در آن دو زنجیره کربنی ترکیب لیپیدی از هم دور شده و با تخریب فرم لیپوزوم، دارو را در محل درست، آزاد می¬کند [۱ و ۲].



شکل ۱. ساختار ترکیب لیپیدی بر پایه سوییچ مولکولی دی(متوکسی فنیل)پیریدین (LipN-X)
X= H, NO_2, CN, CF_3,OCH_3, OH, COOH, NH_2, $N(CH_3)_2$

تمام ساختارهای لیپیدی نشان داده شده در شکل ۱ در محیط گازی و در سطح B3LYP/6-311 G(d,p) بهینه شده و عدم مشاهده فرکانس موهومی در فایل‌های خروجی، بهینه شدن این ترکیبات در حالت تعادلی و ته چاه پتانسیل را نشان داد. مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO به همراه مقادیر محاسبه شده‌ی شکاف انرژی، انرژی یونیزاسیون و سختی، برای لیپیدهای مورد مطالعه‌ی بدون پروتون و با پروتون در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: مقادیر انرژی‌های HOMO و LUMO ، شکاف انرژی (E)، انرژی یونیزاسیون (I) و سختی (η) برای ساختارهای پروتونه نشده‌ی LipN-X و پروتونه شده‌ی $LipNH^+$-X

X	فرم پروتونه نشده LipN-X (برحسب eV)					X	فرم پروتونه شده $LipNH^+$-X (برحسب eV)				
	HOMO	LUMO	E	I	η		HOMO	LUMO	E	I	η
H	-5.638	-0.965	4.673	5.638	2.337	H	-9.026	-5.354	3.671	9.026	1.836
NO_2	-5.965	-2.572	3.394	5.965	1.697	NO_2	-9.205	-6.330	2.875	9.205	1.438
COOH	-5.754	-1.741	4.013	5.754	2.007	COOH	-9.060	-5.817	3.243	9.060	1.622
OCH_3	-5.613	-0.912	4.701	5.613	2.351	OCH_3	-8.912	-4.914	3.998	8.912	1.999
OH	-5.658	-0.956	4.702	5.658	2.351	OH	-8.986	-5.007	3.979	8.986	1.990
NH_2	-5.554	-0.805	4.748	5.554	2.374	NH_2	-8.840	-4.665	4.175	8.840	2.088
$N(CH_3)_2$	-5.504	-0.733	4.771	5.504	2.385	$N(CH_3)_2$	-8.746	-4.530	4.216	8.746	2.108
CF_3	-5.867	-1.445	4.422	5.867	2.211	CF_3	-9.157	-5.735	3.422	9.157	1.711
CN	-5.966	-1.839	4.127	5.966	2.063	CN	-9.200	-6.050	3.150	9.200	1.575

با دقت به تغییرات انرژی HOMO و LUMO در جدول ۱ می‌توان دریافت که با جایگزینی استخلاف‌های الکترون کشنده (CN، NO_2 ، COOH و CF_3) در موقعیت X، سطح انرژی اربیتالهای HOMO و LUMO لیپیدهای مورد بررسی به مقادیر منفی‌تر جابجا شده است در حالی که برای مولکول‌های دارای استخلاف الکترون دهنده (OH، NH_2، OCH_3 و $N(CH_3)_2$) سطح انرژی HOMO و LUMO به مقادیر کمتر منفی (یا بیشتر مثبت) تغییر کرده است. همچنین میزان شکاف انرژی (E) با تغییر استخلاف‌ها از گروهای الکترون‌کشنده به گروه‌های الکترون‌دهنده افزایش یافته است. در این جدول کم‌ترین شکاف انرژی مربوط به استخلاف الکترون کشنده‌ی NO_2 و به مقدار ۳/۳۹۴ الکترون ولت و بیش‌ترین شکاف انرژی مربوط به استخلاف الکترون دهنده‌ی $N(CH_3)_2$ و به مقدار ۴/۷۷۱ الکترون ولت است. این مقادیر با میزان سختی و نرمی شیمیایی این ترکیبات توافق خوبی دارد به طوری که مطابق با جدول ۱ ترکیب با استخلاف $N(CH_3)_2$ بیشترین سختی یا مقاومت در برابر واکنش‌پذیری را دارد و ترکیب با استخلاف NO_2 بیشترین نرمی یا کمترین مقاومت در برابر واکنش‌پذیری را دارد. به طور کلی هرچه مقدار گپ انرژی بیشتر شود، سختی یعنی مقاومت مولکول برای ازدست دادن الکترون بیشتر و نرمی یعنی تمایل مولکول به گرفتن الکترون کم‌تر و در نتیجه واکنش پذیری کم‌تر می‌شود. به طور کلی مقایسه تغییرات در مقادیر واکنش‌پذیری عمومی برای ترکیبات با استخلاف‌های مورد مطالعه روند واکنش‌پذیری آن‌ها را به صورت کاهشی زیر نشان می‌دهد.

$LipN\text{-}N(CH_3)_2 > LipN\text{-}NH_2 > LipN\text{-}OH > LipN\text{-}OCH_3 > LipN\text{-}H > Lip\text{-}NCF_3 > LipN\text{-}CN > LipN\text{-}COOH > LipN\text{-}NO_2$

برای مولکول‌های لیپید پروتونه شده نیز روند بالا صدق می‌کند به طوری که لیپید پروتونه شده با استخلاف الکترون دهنده‌ی $N(CH_3)_2$ بیشترین سختی و پایداری را در محیط اسیدی دارد و لیپید پروتونه شده با استخلاف الکترون کشنده‌ی NO_2 کمترین سختی و پایداری را در محیط اسیدی از خود نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

در این تحقیق پارامترهای واکنش‌پذیری عمومی برای یک ترکیب لیپیدی بر پایه ساختار دی(متوکسی فنیل)پیریدین در دو فرم خنثی (LipN-X) و پروتون دار ($LipNH^+$-X) با استخلاف‌های کشنده و دهنده‌ی الکترون با روش محاسباتی DFT مورد مطالعه قرار گرفت تا بهترین لیپید از بیم ترکیبات مورد مطالعه برای تشکیل لیپوزوم حامل دارو و تخریب آن در محیط اسیدی در سیستم دارورسانی مشخص شود. نتایج این تحقیق نشان داد که قرار دادن استخلافهای الکترون دهنده نسبت به استخلاف‌های الکترون کشنده بر روی موقعیت X لیپید مورد مطالعه از نظر پایداری مناسب تر هستند. همچنین بیشترین پایداری مربوط به استخلاف الکترون دهنده $N(CH_3)_2$ بر روی لیپید مورد مطالعه است بنابراین این ترکیب لیپیدی می‌تواند نسبت به سایر ترکیبات مورد مطالعه، بهترین حامل دارو در سیستم دارورسانی باشد.

واژه های کلیدی: سوئیچ مولکولی , دارورسانی هدفمند , لیپوزوم , دی (متوکسی فنیل) پیریدین , نانوحامل , DFT

منابع

[1] Watson, Alexa Joy. "Design, Synthesis, and Study of Zinc-Responsive Lipid Switches for Triggered Release of Liposomal Content." (2019).

[2] Viricel W, Mbarek A, Leblond J. Switchable lipids: conformational change for fast pH-triggered cytoplasmic delivery. Angewandte Chemie International Edition. 2015 Oct 19;54(43):12743-7.

تهیه و شناسایی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت اصلاح شده با کمپلکس باز شیف مس (II)– مایع یونی بعنوان یک کاتالیزور موثر، قابل بازیابی و سبز به منظور تهیه با راندمان بالا ترکیبات بیجینلی از الکل ها

زهرا محمدعلیخانی[۱]، شادان سیدعقیلی[۱]، میلاد کاظم نژادی[۱*]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

مقدمه

واکنش Biginelli یک واکنش چند جزئی مهم در شیمی آلی است که برای سنتز دی هیدروپیریمیدینون‌ها استفاده می‌شود. دی هیدروپیریمیدینون‌ها واسطه‌های کلیدی در سنتز داروها، مواد شیمیایی کشاورزی و سایر ترکیبات فعال زیستی هستند [۱].

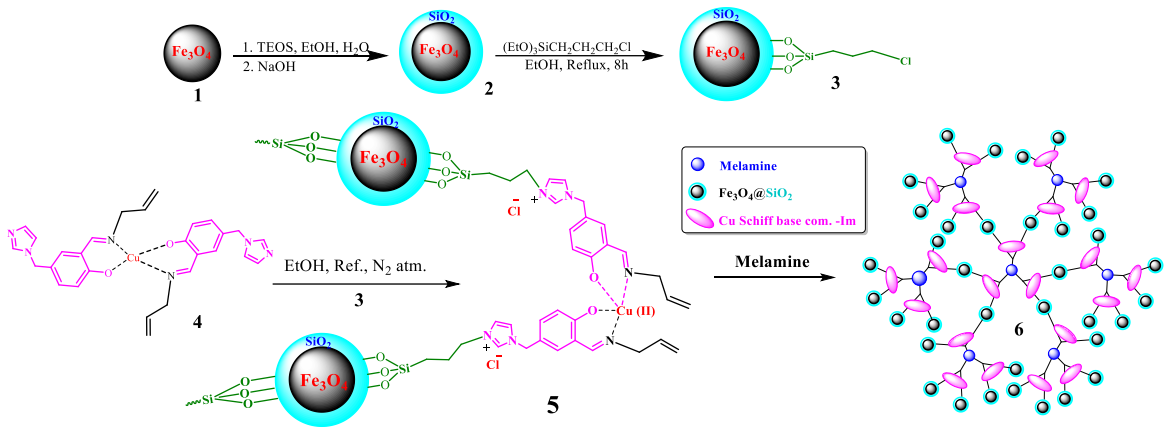
محصولات واکنش Biginelli دی هیدروپیریمیدینون‌ها هستند که ترکیبات حلقوی حاوی یک حلقه پیریمیدین هستند. این ترکیبات کاربردهای گسترده ای در شیمی دارویی دارند، زیرا فعالیت های بیولوژیکی متنوعی مانند خواص ضد ویروسی، ضد باکتریایی، ضد توموری و ضد التهابی را از خود نشان می دهند. توانایی سنتز دی هیدروپیریمیدینون ها از طریق واکنش Biginelli، آن را به ابزاری ارزشمند در توسعه داروهای جدید و مولکول های زیست فعال تبدیل کرده است [۲].

در این پژوهش کمپلکس بازشیف $Cu^{(II)}$ تثبیت شده بر روی نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ (نانوکامپوزیت) به عنوان یک کاتالیزور کارآمد، ناهمگن و قابل بازیافت بطریق مغناطیسی با قابلیت تهیه مشتقات دی هیدروپیریمیدینون ها با انتخاب پذیری و راندمان بالا تهیه شد. کاتالیزور توسط روش‌های دستگاهی مختلف شامل FTIR، XRD، TGA، NMR، EDX، XPS، ICP، VSM، DLS، BET، SEM و TEM مشخصه‌یابی شد. نانو کاتالیزور را می توان به آسانی و به سرعت با استفاده از یک آهنربای خارجی از مخلوط واکنش جدا کرد و می توان آن را برای حداقل پنج چرخه واکنش متوالی بدون کاهش قابل توجه در بازده در تهیه ترکیبات بیجینلی مورد استفاده مجدد قرار داد.

بخش تجربی

نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@ImCu^{(II)}$ در چند مرحله مطابق با دستور کار ارائه شده در پژوهش قبلی مان سنتز شد [۳]. مراحل سنتز در شمای ۱ نشان داده شده است. بطور خلاصه در ابتدا، سالیسیل آلدهید در حضور پارافرمالدهید به مشتق ۵-کلرومتیل سالیسیل آلدهید تبدیل می‌شود که در مرحله بعد می‌تواند مورد حمله نوکلئوفیلی ایمیدازول قرار بگیرد. محصول حاصل با آلیل آمین، مشتق باز شیف (لیگاند) را ایجاد می کند، که بعنوان یک لیگاند می‌تواند کمپلکس $Cu^{(II)}$ را از نمک $Cu(OAc)_2$ ایجاد کند.

در مرحله‌ای جداگانه، نانوذرات Fe_3O_4 بروش همرسوبی مطابق با روش اشتوبر تهیه شدند و با تثبیت گروه های سیلیس، ساختارهای هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl به ترتیب در حضور تترااتوکسی‌اورتوسیلیکات و ۳-کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان تهیه شدند. حضور گروه های ایمیدازول بر روی کمپلکس مس-سالن و گروه متیلن کلرید بر روی نانوذرات **۳**، سبب تثبیت موفقیت آمیز کمپلکس **۴** بر روی نانوذرات شد. در نهایت در حضور ملامین و معرف مناسب، نانوذرات ۵ بصورت ساختار شبکه های نشان داده شده در شمای ۱ (ساختار ۸) می‌شوند.

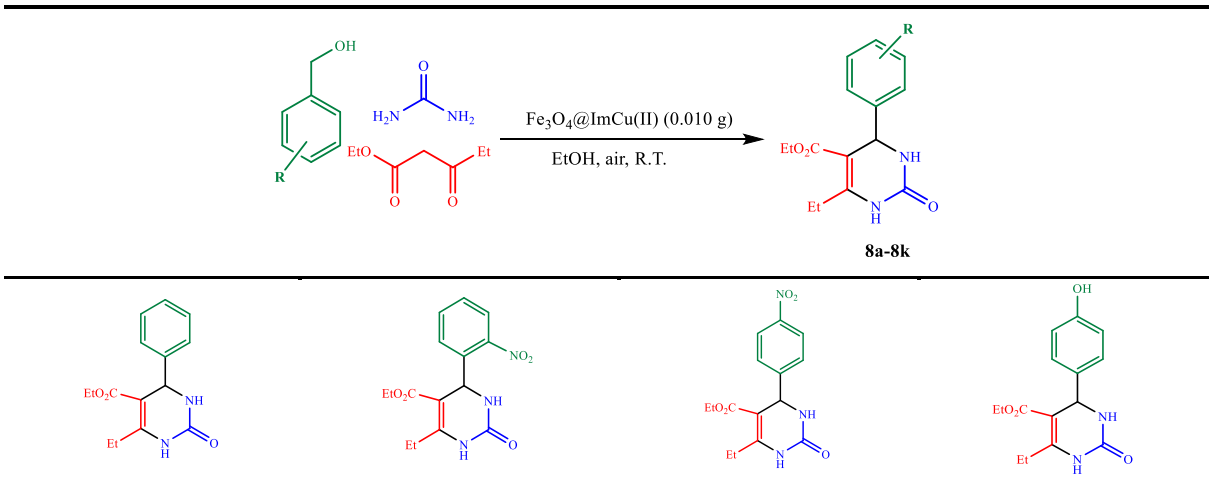


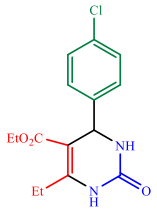
شمای ۱ تهیه نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@ImCu^{(II)}$ [۳]

یافته ها

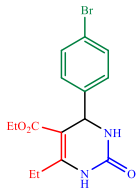
جدول ۱ نتایج حاصل از تهیه ترکیبات مشتقات دی هیدروپیریمیدینون ها را در شرایط بهینه بدست آمده شامل حلال اتانل، دمای اتاق و در حضور ۰.۰۱ گرم از کاتالیزور $Fe_3O_4@SiO_2@ImCu^{(II)}$ بر روی انواع بنزیل الکل‌ها با اتیل استواستات و اوره را نشان می‌دهد. مطابق با نتایج، بازده کلی خوب تا عالی (۹۸–۷۷٪) برای مشتقات مختلف بدست آمد. بنزیل الکل‌های با استخلاف پارا راندمان بهتری نسبت به ارتو نشان دادند، که ممکن است به اثر بازدارندگی فضایی نسبت داده شود. گروه‌های الکترون دهنده بر روی الکل‌های بنزیلی نیز راندمان بالاتری را نسبت به گروه‌های الکترون کشنده نشان دادند.

جدول ۱ واکنش تک ظرفی (one-pot) بیجینلی روی بنزیل الکل ها با اتیل استواستات و اوره کاتالیز شده توسط $Fe_3O_4@SiO_2@ImCu^{(II)}$

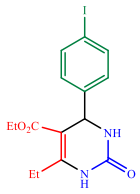




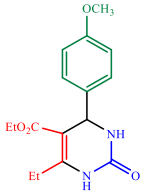
8e, 92%, 4 h
MP (ºC)= 214-215



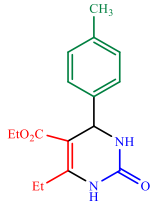
8f, 98%, 1 h
MP (ºC)= 212-214



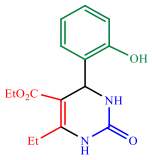
8g, 90%, 1 h
MP (ºC)= 228-230



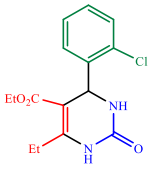
8h, 95%, 2.5 h
MP (ºC)= 206-208



8i, 95%, 3 h
MP (ºC)= 215-218



8j, 88%, 3 h
MP (ºC)= 228-229



8k, 92%, 3h
MP (ºC)= 216-218

[آ] شرایط واکنش: بنزیل‌الکل (۱.۲ mmol)، اتیل استواستات (۱.۲ mmol)، اوره (۱ mmol)، کاتالیزور (۰.۰۱ g)، اتانل (۴ mL)، دمای اتاق، تحت شرایط هوازی

نتیجه گیری

در این پژوهش، طیف وسیعی از مشتقات دی هیدروپیریمیدینون‌ها توسط سنتز بیجینلی با نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@ImCu^{(II)}$ کاتالیست شدند. نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@ImCu^{(II)}$ در چندین مرحله با تثبیت کمپلکس سالن-مس بر روی نانوذرات مغناطیسی تهیه شدند. کاتالیزور $Fe_3O_4@SiO_2@ImCu^{(II)}$ با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند آنالیزهای FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، VSM، EDX و ICP مشخصه‌یابی شد. این آنالیزهای مشخصه‌یابی به ترتیب بر ساختار پیشنهادی، مورفولوژی کروی، نانومقیاس، ماهیت مغناطیسی، عناصر مورد انتظار و بارگذاری فلزی را مشخص کردند. راندمان‌های بسیار خوب تا عالی برای همه بنزیل‌الکل‌های مورد استفاده بدست آمد. کاتالیزور تا حداقل ۵ چرخه متوالی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را بدون افت قابل توجه در راندمان دارد.

واژه های کلیدی: *دی هیدروپیریمیدینون، بیجینلی، نانوذرات مغناطیسی، قابلیت بازیافت، شرایط ملایم.*

منابع

[1] Nasseri, M. A., Rezazadeh, Z., Kazemnejadi, M., & Allahresani, A. (2021). Cu-Mn bimetallic complex immobilized on magnetic NPs as an efficient catalyst for domino one-pot preparation of benzimidazole and Biginelli reactions from alcohols. Catalysis Letters, 151, 1049-1067.

[2] Wu, P., Feng, L., Liang, Y., Zhang, X., Mahmoudi, B., & Kazemnejadi, M. (2020). Magnetic Fe-CO-Mo alloy nano-rods prepared from chemical decomposition of a screw (a top-down approach): An efficient and cheap catalyst for the preparation of dihydropyridine and dihydropyrimidone derivatives. Applied Catalysis A: General, 590, 117301.

[3] Kazemnejadi, M., Alavi G, S. A., Rezazadeh, Z., Nasseri, M. A., Allahresani, A., & Esmaeilpour, M. (2020). $Fe_3O_4@$ SiO_2 nanoparticles–functionalized Cu (II) Schiff base complex with an imidazolium moiety as an efficient and eco-friendly bifunctional magnetically recoverable catalyst for the Strecker synthesis in aqueous media at room temperature. *Applied Organometallic Chemistry*, *34*(2), e5388

سنتز و مطالعه اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی نانوکریستال اسپینل معکوس فریت قلع ($SnFe_2O_4$) به روش سل ژل

محمد مهدی باقری محققی[۲]، قاسم صداقتی جمال آباد*[۱]

[۲]دانشکده فیزیک، فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

مقدمه

امروزه تامین و ذخیره انرژی برای مصارف مختلف از اهمیت بالایی برخوردار است. باتری ها از جمله لوازم ذخیره ساز انرژی می باشند که می توانند به گسترش صنعت و پاک سازی محیط زیست از آلاینده ها کمک کنند. از اهداف پژوهشی در حوزه باتری می توان به افزایش چگالی انرژی و توان، ایمن سازی، حذف مواد سمی، پایداری و افزایش طول عمر باتری اشاره کرد[1]. در این پژوهش نانو کریستال مغناطیسی فریت قلع با ساختار اسپینل معکوس جهت استفاده در آند باتری لیتیومی مورد مطالعه قرار گرفته است. این ساختار با توجه به نوع قرارگیری کاتیون های آهن و قلع در ساختار کریستالی از قابلیت تحرک بالای الکترون ها و یون های حامل بار برخوردار است[2].

بخش تجربی

یک محلول همگن حاوی ۴/۷۹ گرم کلرید آهن و ۲ گرم کلرید قلع در ۵۰ میلی لیتر آب دی یونیزه با استفاده از یک همزن مغناطیسی تهیه شد. همزمان ۲/۴۹ گرم اتیلن گلیکول و ۷/۷۰ گرم اسید سیتریک در ۵۰ میلی لیتر آب دی یونیزه حل شد. سپس این محلول به آرامی به محلول همگن اضافه شد. سپس محلول نهایی در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت رفلاکس شد. در نهایت ژل بدست آمده در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک شد. ذرات بدست آمده جهت بررسی اثر دمای بازپخت در دماهای ۳۵۰ (SFO1)، ۴۵۰ (SFO2) و ۵۵۰ (SFO3) درجه سانتیگراد بازپخت شدند.

یافته ها

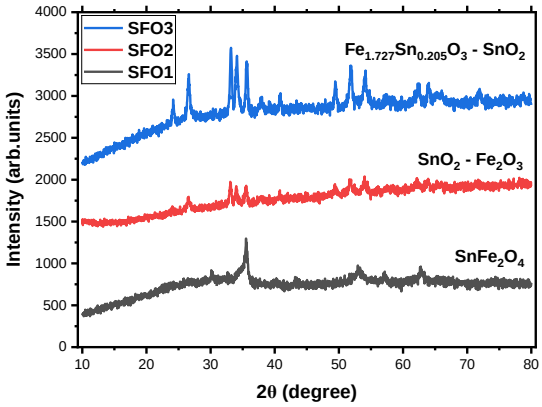
تجزیه و تحلیل نمودار XRD برای نمونه SFO1 (شکل۱) نشان می دهد که قله های تشکیل شده با مشخصات کارت مرجع JCSP با شماره ۰۰-۰۱۱-۰۶۱۴ مربوط به فاز فریت قلع مطابقت دارد. این ترکیب دارای ساختار کریستالی مکعبی با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ به شماره ۶۲ ، زوایای بین صفحات $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ و بردارهای بسیط a=b=c=8.38 Å می باشد .ساختار تشکیل شده پس از بازپخت (نمونه SFO2) با قله های دو فاز SnO_2 و α-Fe_2O_3 مطابقت دارد. در آنالیز XRD مربوط به نمونه SFO3، نتایج نشان دهنده تشکیل فازهای اکسید فریت قلع ($Fe_{1.727}Sn_{0.205}O_3$) و در اکسید قلع (SnO_2) می باشد. ساختار کریستالی اکسید فریت قلع رومبوهدرال و پارامترهای شبکه a=b=5.0301 Å و c=13.775 Å محاسبه شد. نتایج XRD نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت قدرت پیک های پراش اشعه X افزایش یافته و عرض آنها کاهش یافته است. این بدان معنی است که کریستالیزاسیون با افزایش دمای بازپخت کامل شده است. اندازه کریستالیت نمونه های سنتز شده به روشهای شرر، ویلیامسون- هال و ریتولد محاسبه شد. در نمونه های SFO1،SFO2 و SFO3 اندازه کریستالیت به ترتیب (۲۲/۳۳، ۲۶/۸۱و ۲۵/۷۰)، (۳۴/۰۹، ۳۱/۰۹ و ۲۲/۰۵) و (۴۱/۰۶، ۳۸/۶۴ و ۱۸/۱۹) نانو متر محاسبه شد. تغییرات اندازه کریستالیت نشان دهنده تاثیر اثر

Email: ghasemsedagha ti@gmail.com

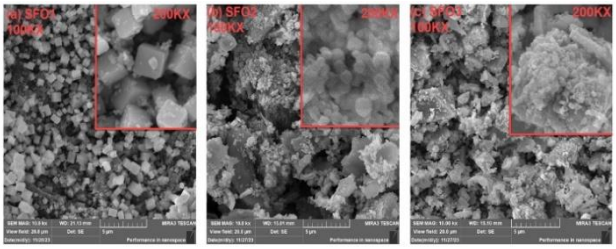
دمای بازپخت در ساختار ها و اندازه ها می باشد و با افزایش دمای بازپخت کریستالیت ها با شدت بیشتری تشکیل شده اند. همانطور که از تصاویر FESEM مشخص می باشد(شکل ۲) شکل دانه ها در نمونه SFO1 به صورت مکعبی و چند وجهی ، در نمونه SFO2 دانه های چند وجهی و در نمونه SFO3 به صورت خوشه ای و به هم چسبیده تشکیل شده است. اندازه متوسط دانه ها در نمونه SFO1 تقریبا ۳۵.۹۶ نانومتر می باشد که پس از اعمال بازپخت اندازه متوسط دانه ها به ترتیب برای نمونه های SFO2 و SFO3 تقریبا ۴۰.۸۸ و ۶۲.۷۰ نانومتر محاسبه شد. این افزایش اندازه دانه ناشی از اثر دمای بازپخت در جهت تسریع تبلور و همجوشی دانه ها می باشد. پس از استخراج مقدار جذب A از اطلاعات جمع آوری شده از دستگاه UV-Vis مقدار ضریب جذب محاسبه شد. جهت تعیین گاف نواری مستقیم نمونه ها از ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hν) و برنیابی خطی بخشی از نمودار استفاده شد.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad (1)$$

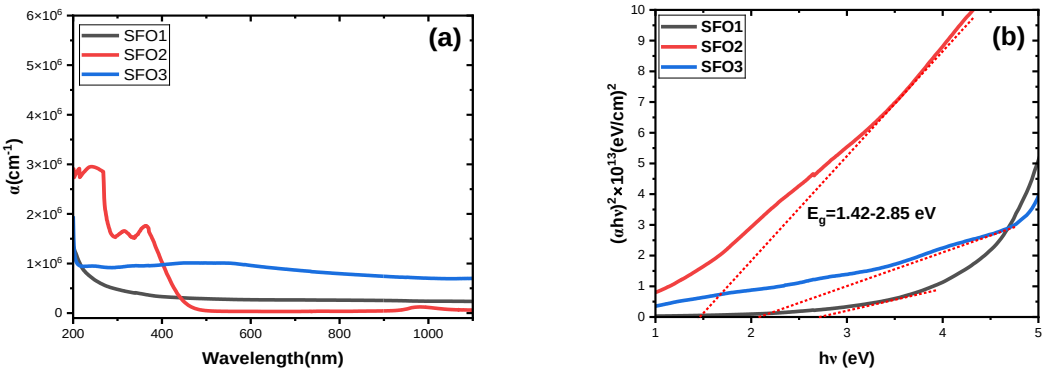
همانطور که از نمودار جذب مشخص می باشد (شکل-۳a) مقدار جذب در نمونه SFO3 به دلیل اندازه نانو ذرات بزرگتر و افزایش حجم بیشتر می باشد. گاف نواری برای نمونه ها(E_g=1.42-2.85 eV) محاسبه شد. همانطور که مشاهده می شود (شکل-۳b) مقادیر گاف نواری در ناحیه مواد نیمرسانا می باشد که خواص الکتریکی ترکیبات سنتز شده را نشان می دهد. تجزیه و تحلیل طیف FTIR (شکل ۴)، نمونه های سنتز شده ارتعاشات در ناحیه جذب cm^{-1} (۴۰۰-۶۰۰) مرتبط با نانوذرات فریت قلع را نشان می دهد. ارتعاشات در این منطقه از ویژگی های فریت های اسپینل است. اوج ارتعاش در ناحیه جذب cm^{-1} (۴۰۰-۵۰۰) مربوط به ارتعاشات ذاتی عنصر فلز-اکسیژن (Sn-O) در مکان های هشت وجهی است، در حالی که ناحیه cm^{-1} (۶۰۰-۵۰۰) به ارتعاشات ذاتی عنصر فلز-اکسیژن (Fe-O) در سایت های چهار وجهی مربوط می باشد.ارتعاشات ناشی از حضور پیوندهای هیدروکسیل، گروههای الکلی، دی اکسید کربن و پیوند های هیدروکربن در زنجیره آلیفاتیک خطی در محدوده cm^{-1} (۳۵۰۰-۱۰۰۰) مشاهده شد.



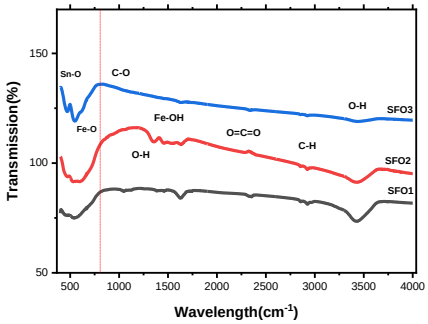
شکل۱: نمودار پراش اشعه x(XRD) مربوط به نمونه های سنتز شده



شکل ۲: تصاویر FESEM مربوط به نمونه نانو ذرات



شکل ۳: نمودار جذب (a) و نمودار گاف نواری (b) نمونه نانو ذرات سنتز شده فریت قلع.



شکل ٤: نمودار FTIR نمونه نانو ذرات سنتز شده

نتیجه گیری

نتایج آنالیز XRD نشان می دهد که دمای بهینه برای سنتز فریت قلع ۳۵۰ درجه سانتیگراد می باشد. تصاویر FESEM تشکیل ساختار مکعبی شکل را در اسپینل فریت قلع تایید می کند. افزایش دمای بازپخت موجب تشکیل فازهای دیگر شده و اندازه کریستالیت ها نیز افزایش می یابد. گاف نواری در محدوده مواد نیمرسانا بوده و با افزایش دمای بازپخت و تغییر اندازه دانه ها افزایش پیدا می کند. تشکیل پیک در ناحیه اثر انگشتی در آنالیز FTIR نشان دهنده تشکیل پیوند های اکسید فلزی است که از خواص فریت های اسپینلی می باشد.

واژه های کلیدی: *فریت قلع، سل ژل، اسپینل، باتری*

منابع

[1] M. Amir *et al.*, “Energy storage technologies: An integrated survey of developments, global economical/environmental effects, optimal scheduling model, and sustainable adaption policies,” *J. Energy Storage*, vol. 72, p. 108694, 2023

[2] T. N. Pham, T. Q. Huy, and A. Le, “Spinel ferrite (AFe2O4)-based heterostructured designs for lithium-ion battery, environmental monitoring, and biomedical applications,” pp. 31622–31661, 2022

پیش بینی دمای انتقال شیشه ای، شیشه سازهای مولکولی با استفاده از روشهای کمومتریکس

علی پورعلی، اسلام پوربشیر*[۱] ، بهمن صادقی

دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مقدمه

دمای انتقال شیشه ای و دینامیک مربوطه نقش اساسی در تحقیقات مواد آمورف دارند زیرا بسیاری از خواص و عملکرد های آنها به تحرک مولکولی بستگی دارد[۱]. درک انتقال دمای شیشه به اجزای شیشه مولکولی به روش آزمایشگاهی، زمان بر و پرهزینه است و نتایج کار مشخص نیست. این بدان معناست که توسعه روش های محاسباتی به عنوان ابزاری جایگزین برای پیش بینی خواص مواد شیمیایی موضوع مطالعه فشرده بوده است. در میان روش های محاسباتی، روابط کمی ساختار- خصوصیات [2](QSPR) کاربردهای متنوعی پیدا کرده است. در مطالعات QSPR، تکنیک هایی وجود دارد که می تواند برای ساخت مدل استفاده شود، مانند رگرسیون خطی چندگانه (MLR)، بردار ماشین پشتیبان(SVM) و شبکه های عصبی مصنوعی (ANN) که به ترتیب برای بازرسی رابطه خطی و غیرخطی بین فعالیت علاقه مند و توصیفگرهای مولکولی مورد استفاده قرار گرفتند. در این کار از روش های خطی (GA-MLR)، گام به گام و غیرخطی (GA-SVM) برای تولید مدل های QSPR استفاده شد و نتایج به دست آمده با روش GA-MLR و روش Stepwise با روش GA-SVM و همچنین مقادیر تجربی به دست آمده مقایسه شد. هدف از این مطالعه ایجاد یک مدل QSPR جدید برای پیش‌بینی دمای انتقال شیشه‌ای اجزای شیشه مولکولی با روش ماشین بردار پشتیبان - الگوریتم ژنتیک است که با هزینه کم در صنایع مختلف قابل استفاده است.

بخش نظری

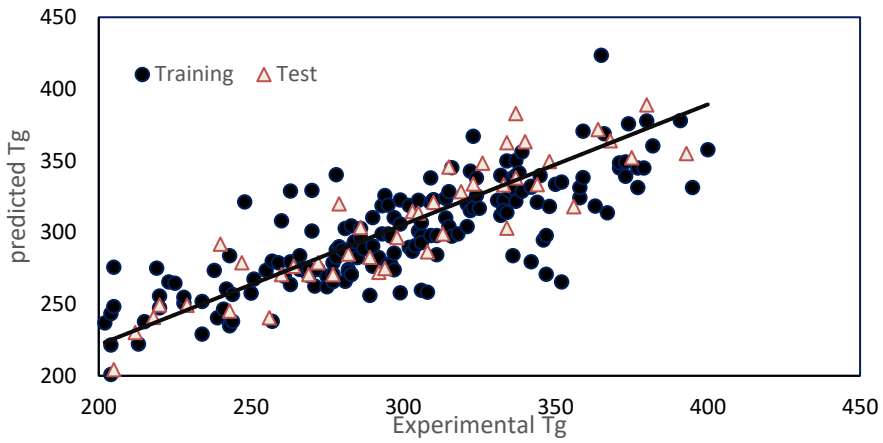
برای این کار از روش محاسبه QSPR استفاده شد، به این صورت که داده ها ابتدا به دو دسته آموزشی و آزمایشی به روش خوشه بندی تقسیم شدند. از ترکیب مجموعه آموزشی برای ساخت مدل QSPR و از ترکیب مجموعه آزمون برای ارزیابی توانایی پیش بینی مدل استفاده شد. این مولکول ها دارای طیف وسیعی از خواص (Tg) هستند. مجموعه داده ها به طور تصادفی به مجموعه های آموزشی و آزمایشی (به ترتیب ۱۷۲ و ۴۴ ترکیب) تقسیم شد. با استفاده از برنامه Hyperchem ، توصیفگرهای مولکولی ساختار شیمیایی دو بعدی مولکول ها را ترسیم کردیم. سپس بهینه سازی اولیه را با روش میدان نیروی مکانیکی مولکولی انجام دادیم و برای بهینه سازی نهایی با استفاده از روش نیمه تجربی (AM1) انجام شد. ما از برنامه DRAGON برای محاسبه توصیفگرها استفاده کردیم. در نتیجه، در مجموع ۳۲۲۴ توصیفگر نظری برای هر ترکیب در مجموعه داده (۲۱۶ ترکیب) محاسبه شد. توصیفگرهای نظری کاهش یافتند در نتیجه ۵۰۴ توصیفگر باقی ماندند. از آنجایی که روش SVM قادر به انتخاب مهمترین توصیفگرها از مجموعه توصیفگرهای مولکولی محاسبه شده نیست، استفاده از روش انتخاب متغیر ضروری است. در کار حاضر از روش انتخاب زیرمجموعه متغیر الگوریتم ژنتیک (GA)[۳] برای انتخاب مرتبط ترین توصیف گرها از مجموعه ۵۰۴ توصیفگر باقی‌مانده استفاده شد. این توصیفگرها به عنوان ورودی MLR و SVM استفاده می شوند.

یافته ها

برای انتخاب مهمترین توصیفگرها از روش انتخاب زیرمجموعه متغیر الگوریتم ژنتیک استفاده شد. طبق قاعده کلی [۴, ۵] حداقل پنج نقطه داده (ترکیب) باید در معادله برای هر پارامتر (توصیفگر) گنجانده شود. از سوی دیگر، نسبت ۵ مولکول آموزشی برای هر توصیفگر باید در معادله لحاظ شود. به همین دلیل برای انتخاب تعداد بهینه توصیفگر، تأثیر تعداد توصیفگرها از یک تا یازده توصیفگر بررسی شد. در این مرحله، رویکردهای MLR و SVM مرتبط بودند. برای یافتن بهترین توصیفگرها برای مدلسازی Tg، از پارامترهای آماری مهمی از جمله ریشه میانگین مربعات خطا و ضریب همبستگی مربع استفاده کردیم. از آنجایی که برای بیش از هشت توصیفگر ، ضریب همبستگی مربع تغییر چندانی نداشت، بنابراین هشت توصیفگر بعنوان تعداد توصیفگر بهینه انتخاب شد. سپس با استفاده از ۸ توصیفگر مدل MLR ساخته شد (مدل ۱). در شکل ۱، تطابق قابل قبول اثر متقابل مقادیر Tg پیش‌بینی‌شده با استفاده از معادله (۱) با مقادیر Tg تجربی نشان داده شده است.

معادله شماره ۱

Tg = 198.445(±10.630) +26.626(±2.134)nCLC -0.0007(±0.000271)HyDp -1.389(±0.235)SRW05 - 54.271(±13.604)MATS1m -20.592(±6.535)GATS4e+863.159(±190.788)JGI5 +0.591(±0.063)TPSA(Tot) +18.024(±7.024)Hypertens-50



شکل ۱ نمودار مقادیر Tg پیش بینی شده بر حسب مقادیر Tg از مدل GA-MLR

برای بررسی اهمیت نسبی و همچنین سهم هر توصیفگر در مدل، برای هر توصیفگر مقدار اثر میانگین (MF) محاسبه شد. علامت آن جهت تغییر در مقادیر دمای انتقال شیشه ای را در نتیجه افزایش (یا کاهش) مقادیر این توصیفگر نشان می دهد. مقادیر میانگین اثر ۰.۶۶۵، ۰.۰۴۱- ، ۰.۰۷۵- ، ۰.۰۲۰، ۰.۲۱۴-، ۰.۲۴۳، ۰.۳۸۱ و ۰.۰۲۱ به ترتیب برای nCIC، HyDp، SRW05، MATS1m، GATS4e، JGI5، TPSA(Tot) و Hypertens-50 محاسبه شد . با تفسیر توصیفگرهای موجود در مدل، می توان به بینش شیمیایی مفیدی در مورد فعالیت ترکیبات دست یافت.

نتیجه گیری

در مطالعه ای که انجام شد، از دو روش خطی (SW-MLR)، (GA-MLR) و روش غیر خطی (GA-SVM) برای برقراری رابطه کمی بین مقادیر Tg انتقال دمای شیشه، شکل دهنده های شیشه مولکولی و توصیفگرهای محاسبه شده آنها استفاده شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که

روش غیر خطی (GA-SVM) نسبت به دو روش خطی (SW-MLR) و (GA-MLR) برتری دارد و نتایج قابل قبولی در پیش‌بینی Tg ارائه می‌دهد. از آنجایی که نتایج مدل غیرخطی (GA-SVM) قابل توجه است، می توان نتیجه گرفت که ویژگی های غیرخطی توصیفگرها تأثیر بیشتری بر مقادیر Tg دارند.مدل‌های پیش‌بینی‌شده می‌توانند دستورالعمل‌هایی را برای طراحی بیشتر شیشه‌سازهای مولکولی ارائه دهند.

واژه های کلیدی: *انتقال دمای شیشه ای ، QSPR ، ماشین بردار پشتیبانی ، الگوریتم ژنتیک ، کمومتریکس*

منابع

[1] Borredon, C., et al., *Estimating glass transition temperature and related dynamics of molecular glass formers combining artificial neural networks and disordered systems theory.* Journal of Non-Crystalline Solids: X, 2022. 15: p. 100106.

[2] al., *Prediction of the isoelectric point of an amino acid based on GA-PLS and SVMs.* Journal of chemical information and computer sciences, 2004. 44(1): p. 161-167.

[3] Leardi, R., R. Boggia, and M. Terrile, *Genetic algorithms as a strategy for feature selection.* Journal of chemometrics, 1992. 6(5): p. 267-281.

[4] Tute, M., *History and objectives of quantitative drug design.* Comprehensive medicinal chemistry, 1990. 2: p. 4.

4.Sammes, P.G., Comprehensive Medicinal Chemistry: The Rational Design, Mechanistic [5] Study & Therapeutic Application of Chemical Compounds. Enzymes & Other Molecular Targets. 1990: Pergamon Press.

پیش بینی دمای انتقال شیشه ای، شیشه سازهای مولکولی با استفاده از روشهای کمومتریکس

علی پورعلی، اسلام پوربشیر*[۲۷] ، بهمن صادقی

دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

مقدمه :

دمای انتقال شیشه ای و دینامیک مربوطه نقش اساسی در تحقیقات مواد آمورف دارند زیرا بسیاری از خواص و عملکرد های آنها به تحرک مولکولی بستگی دارد[۱]. درک انتقال دمای شیشه به اجزای شیشه مولکولی به روش آزمایشگاهی، زمان بر و پرهزینه است و نتایج کار مشخص نیست. این بدان معناست که توسعه روش های محاسباتی به عنوان ابزاری جایگزین برای پیش بینی خواص مواد شیمیایی موضوع مطالعه فشرده بوده است. در میان روش های محاسباتی، روابط کمی ساختار- خصوصیات [2](QSPR) کاربردهای متنوعی پیدا کرده است. در مطالعات QSPR، تکنیک هایی وجود دارد که می تواند برای ساخت مدل استفاده شود، مانند رگرسیون خطی چندگانه (MLR)، بردار ماشین پشتیبان(SVM) و شبکه های عصبی مصنوعی (ANN) که به ترتیب برای بازرسی رابطه خطی و غیرخطی بین فعالیت علاقه مند و توصیفگرهای مولکولی مورد استفاده قرار گرفتند. در این کار از روش های خطی (GA-MLR)، گام به گام و غیرخطی (GA-SVM) برای تولید مدل های QSPR استفاده شد و نتایج به دست آمده با روش GA-MLR و روش Stepwise با روش GA-SVM و همچنین مقادیر تجربی به دست آمده مقایسه شد. هدف از این مطالعه ایجاد یک مدل QSPR جدید برای پیش‌بینی دمای انتقال شیشه‌ای اجزای شیشه مولکولی با روش ماشین بردار پشتیبان - الگوریتم ژنتیک است که با هزینه کم در صنایع مختلف قابل استفاده است.

بخش نظری :

برای این کار از روش محاسبه QSPR استفاده شد، به این صورت که داده ها ابتدا به دو دسته آموزشی و آزمایشی به روش خوشه بندی تقسیم شدند. از ترکیب مجموعه آموزشی برای ساخت مدل QSPR و از ترکیب مجموعه آزمون برای ارزیابی توانایی پیش بینی مدل استفاده شد. این مولکول ها دارای طیف وسیعی از خواص (Tg) هستند. مجموعه داده ها به طور تصادفی به مجموعه های آموزشی و آزمایشی (به ترتیب ۱۷۲ و ۴۴ ترکیب) تقسیم شد. با استفاده از برنامه Hyperchem ، توصیفگرهای مولکولی ساختار شیمیایی دو بعدی مولکول ها را ترسیم کردیم. سپس بهینه سازی اولیه را با روش میدان نیروی مکانیکی مولکولی انجام دادیم و برای بهینه سازی نهایی با استفاده از روش نیمه تجربی (AM1) انجام شد. ما از برنامه DRAGON برای محاسبه توصیفگرها استفاده کردیم. در نتیجه، در مجموع ۳۲۲۴ توصیفگر نظری برای هر ترکیب در مجموعه داده (۲۱۶ ترکیب) محاسبه شد. توصیفگرهای نظری کاهش یافتند در نتیجه ۵۰۴ توصیفگر باقی ماندند. از آنجایی که روش SVM قادر به انتخاب مهمترین توصیفگرها از مجموعه توصیفگرهای مولکولی محاسبه شده نیست، استفاده از روش انتخاب متغیر ضروری است. در کار حاضر از روش انتخاب زیرمجموعه متغیر الگوریتم ژنتیک (GA) [۳] برای انتخاب مرتبط‌ترین توصیف‌گرها از مجموعه ۵۰۴ توصیفگر باقی‌مانده استفاده شد. این توصیفگرها به عنوان ورودی MLR و SVM استفاده می شوند.

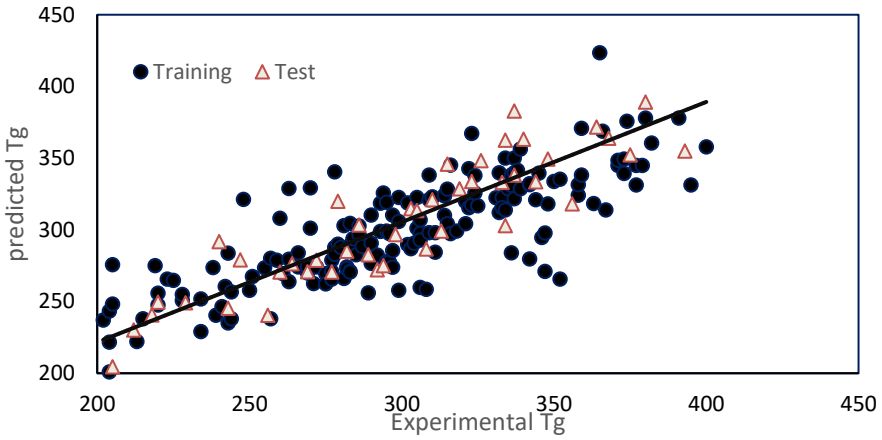
[۲۷] * E-mail: e.pourbasheer@uma.ac.ir

یافته ها:

برای انتخاب مهمترین توصیفگرها از روش انتخاب زیرمجموعه متغیر الگوریتم ژنتیک استفاده شد. طبق قاعده کلی [۴, ۵] حداقل پنج نقطه داده (ترکیب) باید در معادله برای هر پارامتر (توصیفگر) گنجانده شود. از سوی دیگر، نسبت ۵ مولکول آموزشی برای هر توصیفگر باید در معادله لحاظ شود. به همین دلیل برای انتخاب تعداد بهینه توصیفگر، تأثیر تعداد توصیفگرها از یک تا یازده توصیفگر بررسی شد. در این مرحله، رویکردهای MLR و SVM مرتبط بودند. برای یافتن بهترین توصیفگرها برای مدلسازی Tg، از پارامترهای آماری مهمی از جمله ریشه میانگین مربعات خطا و ضریب همبستگی مربع استفاده کردیم. از آنجایی که برای بیش از هشت توصیفگر ، ضریب همبستگی مربع تغییر چندانی نداشت، بنابراین هشت توصیفگر بعنوان تعداد توصیفگر بهینه انتخاب شد. سپس با استفاده از ۸ توصیفگر مدل MLR ساخته شد (مدل ۱). در شکل ۱، تطابق قابل قبول اثر متقابل مقادیر Tg پیش‌بینی‌شده با استفاده از معادله (۱) با مقادیر Tg تجربی نشان داده شده است.

معادله شماره ۱

Tg = 198.445(±10.630) +26.626(±2.134)nCLC -0.0007(±0.000271)HyDp -1.389(±0.235)SRW05 -54.271(±13.604)MATS1m -20.592(±6.535)GATS4e+863.159(±190.788)JGI5 +0.591(±0.063)TPSA(Tot) +18.024(±7.024)Hypertens-50



شکل ۱ نمودار مقادیر Tg پیش بینی شده بر حسب مقادیر Tg از مدل GA-MLR

برای بررسی اهمیت نسبی و همچنین سهم هر توصیفگر در مدل، برای هر توصیفگر مقدار اثر میانگین (MF) محاسبه شد. علامت آن جهت تغییر در مقادیر دمای انتقال شیشه ای را در نتیجه افزایش (یا کاهش) مقادیر این توصیفگر نشان می دهد. مقادیر میانگین اثر ۰.۶۶۵، ۰.۰۴۱-، ۰.۰۷۵-، ۰.۰۲۰، ۰.۲۱۴-، ۰.۲۴۳، ۰.۳۸۱ و ۰.۰۲۱ به ترتیب برای nCIC، HyDp، SRW05، MATS1m، GATS4e، JGI5، TPSA(Tot) و Hypertens-50 محاسبه شد . با تفسیر توصیفگرهای موجود در مدل، می توان به بینش شیمیایی مفیدی در مورد فعالیت ترکیبات دست یافت.

نتیجه گیری:

در مطالعه ای که انجام شد، از دو روش خطی (SW-MLR)، (GA-MLR) و روش غیر خطی (GA-SVM) برای برقراری رابطه کمی بین مقادیر Tg انتقال دمای شیشه، شکل دهنده های شیشه مولکولی و توصیفگرهای محاسبه شده آنها استفاده شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که روش غیر خطی (GA-SVM) نسبت به دو روش خطی (SW-MLR) و (GA-MLR) برتری دارد و نتایج قابل قبولی در پیش‌بینی Tg ارائه می‌دهد. از آنجایی که نتایج مدل غیرخطی (GA-SVM) قابل توجه است، می توان نتیجه گرفت که ویژگی های غیرخطی توصیفگرها تأثیر بیشتری بر مقادیر Tg دارند.مدل‌های پیش‌بینی‌شده می‌توانند دستورالعمل‌هایی را برای طراحی بیشتر شیشه‌سازهای مولکولی ارائه دهند.

کلمات کلیدی :

انتقال دمای شیشه ای ، QSPR ، ماشین بردار پشتیبانی ، الگوریتم ژنتیک ، کمومتریکس

منابع:

[1] Borredon, C., et al., *Estimating glass transition temperature and related dynamics of molecular glass formers combining artificial neural networks and disordered systems theory.* Journal of Non-Crystalline Solids: X, 2022. 15: p. 100106.

Liu, H., et [2] al., *Prediction of the isoelectric point of an amino acid based on GA-PLS and SVMs.* Journal of chemical information and computer sciences, 2004. 44(1): p. 161-167.

[3] Leardi, R., R. Boggia, and M. Terrile, *Genetic algorithms as a strategy for feature selection.* Journal of chemometrics, 1992. 6(5): p. 267-281.

[4] Tute, M., *History and objectives of quantitative drug design.* Comprehensive medicinal chemistry, 1990. 2: p. 4.

Sammes, P.G., *Comprehensive Medicinal Chemistry: The Rational Design, Mechanistic [5] Study & Therapeutic Application of Chemical Compounds. Enzymes & Other Molecular Targets*. 1990: Pergamon Press.

بررسی اثر افزودنی تری بوتیل فسفات در بهبود عملکرد دو نوع آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی

سعید ایران پور[*۱]، مهدی روزبهانی[۲]، سیده معصومه سجادیان [۳]،مسعود کمبرانی[۴]

۱،۲،۳،۴- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی فرآیندهای شیمیایی

مقدمه

بر اساس تعریف، کف یا فوم از به دام افتادن گاز در مایع یا جامد ایجاد می‌شود. در بسیاری از فرایندهای صنعتی ایجاد کف به عنوان عامل مزاحم تلقی می شود. بر این اساس، استفاده از افزودنی هایی همچون ضد کف ها، برای پیش گیری از تشکیل و یا حذف کف در این فرآیندها، لازم است. طبقه بندی های مختلفی برای مواد آنتی فوم صورت گرفته است. بر اساس تقسیم بندی کلی آنتی فوم ها را بصورت آنتی فوم های سیلیکونی و غیر سیلیکونی و یا آنتی فوم های محلول در آب و محلول در روغن طبقه بندی می کنند. [۱] , [۲]. با توجه به کاربرد آنتی فوم ها در صنایع مختلف، فعالیتهای تحقیقاتی گسترده ای در زمینه فرمولاسیون های جدید، استفاده از مواد پایدارکننده فرمولاسیون مانند امولسیفایرها و بررسی بکارگیری مواد افزودنی مانند ترکیبات نانو جهت رسیدن به محصولات با کارایی بیشتر انجام شده است. [۳],[۴].علاوه بر این انتخاب امولسیفایر مناسب از لحاظ نوع، تعادل آبدوستی - چربی دوستی (HLB) و مقدار امولسیفایر مصرفی در تهیه امولسیون پایدار در آنتی فوم های سیلیکونی از اهمیت بالایی برخوردار است [۵]. بر اساس فعالیتهای انجام شده، تری بوتیل فسفات (TBP) به عنوان ترکیبی موثر در از بین بردن کف معرفی شده است [۲].ترکیباتی که قابلیت هدف از این پژوهش بررسی اثر تری بوتیل فسفات (TBP) بر عملکرد دو نوع آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی جهت جلوگیری از کف در محیط آبی حاوی ماده فعال سطحی به عنوان عامل کف زا بوده است. با توجه به مشکلات ناشی از کف حاصل از ماده فعال سطحی سدیم آلکیل بنزن سولفونات در برخی از صنایع ، این ماده به عنوان عامل کف زا استفاده شده است.

بخش تجربی

جدول (۱) –اجزای تشکیل دهنده دو نوع آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی

ردیف	نوع آنتی فوم	مواد تشکیل دهنده	مقدار (گرم)
۱	سیلیکونی	پلی دی متیل سیلوکسان	۱۰
		امولسیفایر (اسپن ۸۰)	۲
		کربوکسی متیل سلولز	۱۰
		آب مقطر	۸۰
۲	غیر سیلیکونی	پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰	۲۵
		پروپیلن گلیکول	۴۰
		تری اتانول آمین	۱

		آب مقطر	۴۲

در فعالیت تجربی این پژوهش آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی مطابق جدول (۱) تهیه شد. سپس جهت سنجش عملکرد آنتی فوم ها، تاثیر عملکرد ماده (TBP) به عنوان افزودنی در کاهش و یا حذف کف در قیاس با نمونه بدون استفاده از افزودنی (TBP) بصورت مقایسه ای انجام شد. جهت ایجاد کف از محلول ۱٪ سدیم آلکیل بنزن سولفونات استفاده شد. بر اساس این روش در استوانه مدرج ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۵۰ میلی لیتر آب اضافه و سپس ۳ سی سی محلول ۱٪ سدیم آلکیل بنزن سولفونات به عنوان عامل ایجاد کننده کف اضافه شد. با افزودن مواد آنتی فوم با میزان یکسان و با قرار دادن درپوش هر یک ار استوانه ها بطور یکنواخت هم زده شد. جهت بررسی نقش ماده تری بوتیل فسفات به هر یک از نمونه آنتی فوم های سیلیکونی و غیر سیلیکونی مقدار یک تا ده درصد وزنی (TBP) اضافه و در نهایت جهت مقایسه با نمونه های فاقد تری بوتیل فسفات ۱ میلی لیتر از محلول آنتی فوم حاوی نانو سیلیس به ۵۰ سی سی محلول حاوی نمک سدیم آلکیل بنزن سولفونات اضافه شد. در نهایت عملکرد آنتی فوم ها همراه با ماده (TBP) بررسی شد.

یافته ها

بررسی عملکرد و نتایج اثر دو نوع آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی و تاثیر ماده نانو سیلیس بر عملکرد این مواد در جدول (۲)آورده شده است. بررسی عملکرد و نتایج اثر دو نوع آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی و تاثیر ماده تری بوتیل فسفات (TBT) بر عملکرد این مواد در جدول (۲)آورده شده است. همانطور که از جدول ۲ مشاهده میشود در آنتی فوم های سیلیکونی با استفاده از (TBP) ، حذف کامل کف انجام میشود و ارتفاع کف باقیمانده به صفر می رسد. درحالیکه در آنتی فوم های غیر سیلیکونی مقداری هرچند ناچیز کف باقی می ماند.

جدول(۲)- مقایسه عملکرد آنتی فوم های سیلکونی و غیر سیلیکونی و تاثیر ماده (TBP) بر عملکرد آنها

نمونه	درصد TBP (درصد وزنی)	آنتی فوم سیلیکونی		آنتی فوم غیر سیلیکونی	
		زمان خوابیدن کف(ثانیه)	ارتفاع کف باقیمانده(mm)	زمان خوابیدن کف (ثانیه)	ارتفاع کف باقیمانده(mm)
۱	1	120	2	30	0
۲	2	30	2	20	0
۳	3	30	3.5	20	0
۴	4	23	2.5	26	0
۵	5	25	1.5	20	0
۶	6	17	3	17	0
۷	7	21	2	20	0
۸	8	20	1.5	18	0
۹	9	14	1	17	0

۱۰	10	14	0.5	28	0
۱۱	0	120	4.5	45	2

نتیجه گیری

یافته های حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد ماده تری بوتیل فسفات می‌تواند عملکرد مثبتی بر روی آنتی فوم های سیلیکونی و غیر سیلیکونی داشته باشد. تاثیر مثبت ماده (TBP) در دو نوع آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی در کاهش زمان پایداری کف و کاهش حجم کف است. نتایج این پژوهش نشان داد که این ماده به عنوان افزودنی در آنتی فوم‌های سیلیکونی عملکرد بهتری به‌عنوان آنتی فوم از خود نشان می‌دهد. همچنین نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که به‌کارگیری بهینه ترکیب تری بوتیل فسفات می‌تواند باعث بهبود عملکرد کف‌زدایی (defoeming) و خصلت جلوگیری از ایجاد کف (antifoaming) آنتی فوم‌های سیلیکونی گردد. بر اساس آزمایش‌های انجام شده مشخص گردید که میزان استفاده مناسب برای آنتی فوم سیلیکونی ۶ و آنتی فوم غیر سیلیکونی ۱۰ درصد وزنی است. همچنین بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که در آنتی فوم های سیلیکونی با استفاده از تری بوتیل فسفات ، حذف کامل کف انجام می‌شود و ارتفاع کف باقیمانده به صفر می‌رسد، درحالیکه در آنتی فوم‌های غیر سیلیکونی مقداری هرچند ناچیز کف باقی می ماند. استفاده از سایر ترکیبات افزودنی در فرمولاسیون آنتی فوم ها با در نظر گرفتن مواردی همچون سمیت پائین، ملاحظات اقتصادی، شرایط عملیاتی، سهولت دسترسی و سازگاری با محیط مصرف می تواند پژوهشهای کاربردی آینده در این زمینه باشد.

واژه های کلیدی: آنتی فوم، ضد کف، سیلیکونی، غیر سیلیکونی،تری بوتیل فسفات

منابع

[1] Garrett, P. R., The Science of Defoaming, Theory, Experiment and Applications, CRC Press, **2014.**

[2] Garrett, P. R, Defoaming: Antifoams and mechanical methods Current Opinion in Colloid & Interface Science 20.2: 81-91, **2015.**

[3] Iranpour. S, Rouzbahani. M, Sajadian. M, Investigating the Effect of Emulsifier on the Stability of Silicone Antifoam Emulsion, 22nd Iranian Chemistry Congress (ICC22), Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), **2024.**

[۴] ایرانپور، سعید ؛ کمبرانی، مسعود ؛ روزبهانی، مهدی ؛ حسنان، رامین ؛ بررسی اثر افزودنی نانو سیلیس در بهبود عملکرد دو نوع آنتی فوم سیلیکونی و غیر سیلیکونی، دومین همایش بین المللی علوم و فناوری نانو، دانشگاه تهران، ۱۴۰۲.

[۵] ایرانپور، سعید ؛ ایرانپور، فرحناز ؛ مقدمه ای بر مواد فعال سطحی (سورفکتانت ها)، انتشارات میعاد اندیشه، ۱۳۹۸. ص

تهیه و شناسایی چارچوب های فلزی–آلی MIL88-(Fe) تثبیت شده بر روی پلی سیلو اکسان و بررسی کاربرد فوتوکاتالیزوری آن

صبا کنعانی، مهدی میرزایی*

شاهرود – میدان هفت تیر – دانشگاه صنعتی شاهرود – دانشکده جابربن حیان

مقدمه

MIL88-(Fe) یک چارچوب فلزی–آلی (MOF) است که به دلیل کاربردهای فوتوکاتالیستی خود، به ویژه در زمینه اصلاح محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. MIL88-(Fe) یک ساختار متخلخل سه بعدی است که از گره های آهن (Fe) کئوردینه شده با لیگاندهای ترفتالیک اسید تشکیل شده است [1]. مراکز آهن برای فرآیندهای کاتالیزوری ضروری هستند، در حالی که لیگاندها به پایداری ساختاری MOF کمک می کنند. MIL88-(Fe) خواص فوتوکاتالیستی استثنایی را به دلیل ظرفیت جذب نور مرئی از خود نشان می دهد. جذب انرژی نور، واکنشهای ردوکس را در MOF آغاز میکند و جفتهای حفره الکترونی تولید میکند که میتوانند برای کاربردهای مختلف کاتالیزوری مورد استفاده قرار گیرند. ترکیب MIL88-(Fe) و پشتیبانی پلی سیلوکسان ها منجر به یک رویکرد هم افزایی می شود که از خواص منحصر به فرد هر دو ماده استفاده می کند. پلی سیلوکسان ها مواد هیبریدی هستند که هم دارای اجزای معدنی و هم آلی هستند [3]. آنها ساختار پلیمری متشکل از اتم های سیلیکون (Si) و اکسیژن(O) دارند و هم چنین آنها را می توان به گونه ای طراحی کرد که ویژگی های خاصی از جمله پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی داشته باشند. MIL88-(Fe) پشتیبانی شده روی پلی سیلوکسان را می توان برای کاربردهای کاتالیزوری، از جمله اصلاح محیطی یا تبدیل مواد آلی مورد استفاده قرار داد. به طور خلاصه، ترکیب MIL88-(Fe) با پلی سیلوکسان فرصتی جالب برای توسعه مواد کاتالیزوری با خواص بهبود یافته را ارائه می دهد. این مقاله به بررسی اثر MIL88-(Fe) بر روی پلی سیلوکسان برای تجزیه رنگ های آلی متیلن بلو و متیل اورانژ می پردازد [4-5].

بخش تجربی

MIL88-(Fe) و پلی سیلوکسان بر اساس مطالعات قبلی سنتز شدند [1-3]. مخلوط پلی سیلوکسان (۰/۱گرم) و MIL88-(Fe) (۰/۱گرم) به مدت ۲۴ ساعت در حلال دی متیل فرمامید (DMF) رفلاکس شد. محصولات به دست آمده از طریق سانتریفیوژ جمع آوری و در خلاء در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

یافته ها

تخریب رنگهای آلی متیلن بلو و متیل اورانژ توسط کامپوزیت تهیه شده تحت تابش لامپ LED 20W مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مختلف مانند pH و غلظت کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت که نشان میدهد هر دو عامل به طور قابل توجهی بر فرآیند تأثیر میگذارند. غلظت اولیه متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب روی 10 و 30 ppm ثابت شد. اثر pH محلول (۹–۲) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که pH=4 بیشترین تخریب را با ۹۶/۸۹ درصد در طی ۲ ساعت دارد. اثر دوز کاتالیزور (۴۰–۱۰میلی گرم) بررسی شد و نتایج نشان داد که دوز ۱۰ میلی گرم از کاتالیزور بیشترین تخریب را با ۹۶/۶۳ درصد در طی ۲ ساعت دارد.

نتیجه گیری

هدف از این بررسی، ارائه پیشرفت های اخیر در استفاده از MIL88-(Fe) بود. این مقاله روشن کرد که MIL88-(Fe) قادر به نشان دادن عملکرد کاتالیزوری کارآمد در واکنشهای کاتالیزوری است. به طور خلاصه، نتایج نشان می دهد که کاتالیست تهیه شده قابلیت حذف رنگ های آلی را در مواجهه با نور مرئی کم توان دارد. بدیهی است که راندمان کاتالیزوری در محلول در pH=4 نسبتاً بالاتر از سایر مقادیر pH بود.

واژه های کلیدی: MIL 88 (Fe) ،کاتالیست ، متیلن بلو، متیل اورانژ.

منابع

[1] Sh. Jiang , Z. Zhao, J. Chen, Y. Yang , Ch. Ding ,Y. Yang , Y. Wang , N. Liu , L. Wang and X. Zhang . (2022). Recent research progress and challenges of MIL-88(Fe) from synthesis to advanced oxidation process. Surfaces and Interfaces,(30). https://10.1016/j.surfin.2022.10184

[2] T. Chalati, P. Horcajada, R. Gref, P. Couvreura and C. Serreb. (2010). Optimization of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A. Journal of Materials Chemistry (21). http://10.1039/c0jm03563g

[3] C. CHIANG, CHEN-CHI M. MA. (2003). Synthesis, Characterization, and Properties of Novel Ladder like Phosphorus-Containing Polysilsesquioxanes. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry (41). https://10.1002/pola.10684

[4] V. P. Viswanathan , S. V. Mathew, D. P. Dubal , N.N. Adarsh , and S. Mathew. (2020). Exploring the Effect of Morphologies of Fe (III) Metal Organic Framework MIL-88A (Fe) on the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. Chemistry Europe. https://10.1002/slct.202001670

[5] B. Channab, M. El Ouardi, O. A.Layachi, S.d. Marrane, A. Idrissi, A. BaQaise and H.AAh saine. (2023). Recent trends on MIL-Fe metal–organic frameworks: synthesis approaches, structural insights, and applications in organic pollutant adsorption and photocatalytic degradation. The Royal Society of Chemistry. http://10.1039/d3en00332a

مطالعه خواص ترمودینامیکی و خواص الکترونی برهمکنش داروی پنتوپرازول با پلیمر PLGA به عنوان حامل دارو

سیما اسمعیل پور*، صادق افشاری

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان ، دامغان، ایران

مقدمه

رفلاکس معده به مری یک اختلال شایع در بزرگسالان و کودکان است. شیوع جهانی این اختلال در حال افزایش است. رفلاکس معده به مری ممکن است با شکل‌های مختلف غیر معمول و خارج از مری نیز ظاهر شود[۱]. پنتوپرازول (Panta) یکی از اولین داروهای PPI است که هم به صورت خوراکی و هم به صورت داخل وریدی موجود است. مهارکننده‌های پمپ پروتون (PPIs)، یکی از رایج‌ترین دسته‌های دارویی برای کنترل اختلالات ترشح اسید معده است. از این دارو برای درمان زخم معده، درمان کوتاه مدت ازوفاژیت فرسایشی ناشی از بیماری ریفلاکس معده (GERD) استفاده می شود [۲]. توسعه سیستم‌های دارو رسانی جدید و کارآمد، اهمیت بنیادی برای بهبود مشخصات فارماکولوژیکی بسیاری از مولکول‌های درمانی دارد [۳]. هدف این سیستم‌های دارو رسانی در درجه اول افزایش ویژگی، بهبود فعالیت، کاهش سمیت و به حداکثر رساندن ایمنی درمانی است [۴]. پلی (لاکتیک-کو-گلیکولیک) اسید (PLGA) یک کوپلیمر پلی استر آلیفاتیک زیست تخریب پذیر است که برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۷۰ برای اهداف زیست پزشکی استفاده شد. این دارو قبلاً توسط سازمان غذا و دارو (FDA) تأیید شده است. این تایید، همراه با زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری آن، PLGA را به یکی از پرمصرف ترین پلیمرهای مصنوعی در حوزه زیست پزشکی و دارو رسانی تبدیل می کند [۵].

در این مطالعه، ما تحقیقات دقیق خود را در مورد توانایی PLGA برای جذب Panta به عنوان یک حامل دارویی با استفاده از محاسبات DFT در فاز گاز مورد مطالعه قرار دادیم. بنابراین، بررسی جامعی بر روی انرژی اتصال، گشتاور دوقطبی، شکاف انرژی و اوربیتال‌های مولکولی مرزی با استفاده از روش محاسبات مکانیک کوانتومی بر اساس نظریه تابعی چگالی(DFT) مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

بخش نظری

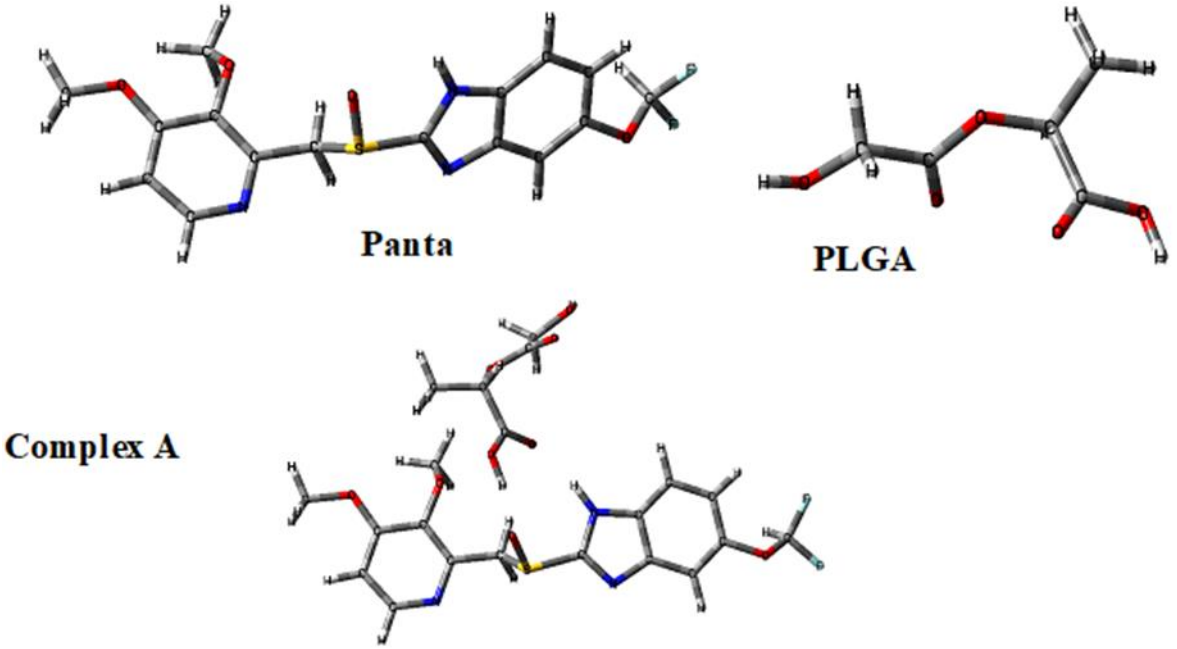
فرآیند برهمکنش داروی Panta با PLGA به روش محاسبات مکانیک کوانتومی در سطح نظری B3LYP و مجموعه پایه 6-31 G(d,p) در فاز گازی انجام شد. ساختار تمام مولکول‌ها با استفاده از برنامه Gaussview 6.0 رسم شده و برای تمام محاسبات از برنامه Gaussian 09W استفاده گردید. همچنین محاسبات فرکانس نیز با سطح محاسباتی یکسان، برای تعیین فرکانس‌های هارمونیک و محاسبه توابع ترمودینامیکی انجام شد.

Simaes1996@gmail.com

یافته ها

بررسی خواص ترمودینامیکی

در این مطالعه، مقادیرانرژی اتصال و ویژگی‌های ترمودینامیکی داروی Panta در برهمکنش با حامل دارویی PLGA طبق معادلات (۱تا۴) محاسبه شد و در جدول (۱) آورده شده‌است. پیکربندی برهمکنش دارو با حامل دارویی در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل (۱) ساختارهای بهینه ترکیبات Panto، PLGA و COMPLEX A

$$E_{bin}=E_{Panta/PLGA} - (E_{Panta}+E_{PLGA}) \quad (۱)$$

$$\Delta G= \Delta G_{Panta/PLGA} - (\Delta G_{Panta}+\Delta G_{PLGA}) \quad (۲)$$

$$\Delta H= \Delta H_{Panta/PLGA} - (\Delta H_{Panta}+\Delta H_{PLGA}) \quad (۳)$$

$$\Delta E= \Delta E_{Panta/PLGA} - (\Delta E_{Panta}+\Delta E_{PLGA}) \quad (۴)$$

جدول ۱. مقادیر برخی از خواص ترمودینامیکی ترکیب Complex A

	ΔE(kcal/mol)	ΔH(kcal/mol)	ΔG(kcal/mol)	E_{bin}(kcal/mol)
Complex A	-18.501	-19.093	-5.326	-20.195

نتایج جدول (۱) نشان میدهد که در پیکربندی Complex A داروی Panta از طریق گروه‌های S=O و NH به ترتیب با گروه هیدروکسیل (OH) و اتم O حامل دارویی PLGA برهمکنش داده‌اند. مقدار انرژی اتصال این برهمکنش برابر با ۲۰.۱۹۵- کیلوکالری بر مول است. مقدار منفی انرژی اتصال نشان‌دهنده پایداری این ترکیب می‌باشد. همچنین از جدول (۱) مشهود است که سطح انرژی مولکول بعد از برهمکنش دارو با حامل دارویی PLGA، پیکربندی Complex A با کاهش انرژی همراه بوده که سبب افزایش پایداری Complex A شده است. مقادیر منفی آنتالپی و انرژی آزاد گیبس نشان می‌دهد که این برهمکنش یک فرآیند گرمازا و خودبه خود است. همچنین این مقادیر منفی نشان دهنده‌ی کاهش ناپایداری Complex A است.

بررسی خواص الکترونی

اوربیتال‌های مولکولی مرزی (HOMO-LUMO) که ویژگی‌های جذب الکترونی را توصیف می‌کنند برای مطالعه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی داروی Panta و حامل دارویی PLGA مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین به اختلاف بین سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO گپ انرژی گفته می شود. این گپ انرژی نقش مهمی در نحوه انتقالات الکترونی و همچنین واکنش پذیری در مولکول‌ها دارد. مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO ، گپ انرژی و برخی از توصیف‌گرهای الکترونی و گشتاور دوقطبی در جدول ۲ مشهود است.

جدول ۲. مقادیر خواص الکترونی و برخی از توصیف کننده‌های الکترونی برای ترکیبات Panto، PLGA و Complex A

	$HOMO_{(ev)}$	$LUMO_{(ev)}$	$Eg_{(ev)}$	$I_{(ev)}$	$A_{(ev)}$	$\mu_{(ev)}$	$\eta_{(ev)}$	$S_{(ev)}^{-1}$	$\omega_{(ev)}$	$DM_{(Debay)}$
Panto	-6.131	-1.130	5.001	6.131	1.130	-3.630	2.500	1.250	16.476	7.781
PLGA	-7.465	0.006	7.471	7.465	-0.006	-3.72	3.735	1.868	25.978	2.918
Complex A	-6.180	-1.339	4.840	6.180	1.339	-3.75	2.420	1.210	17.103	12.235

داده‌های جدول (۲) نشان می‌دهد که مقادیر HOMO برای Panta و PLGA به ترتیب ۶.۱۳۱- و ۷.۴۶۵- الکترون ولت هستند، اما بعد از برهمکنش دارو با PLGA، مقدار HOMO کاهش می‌یابد. با توجه به ارتباط مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO با مقادیر پتانسیل یونش (I)، نتایج به ما نشان می‌دهد با کاهش سطح انرژی HOMO، جدا کردن الکترون ظرفیتی از Complex A به سختی انجام می‌گیرد. همچنین مشهود است که بعد از برهمکنش دارو با حامل دارویی، مقدار LUMO ترکیب Complex A نسبت به دارو و حامل دارویی کاهش یافته است. با توجه به ارتباط اوربیتال‌های LUMO با مقادیر میل الکترونی مشخص می‌شود که با کاهش سطح LUMO در Complex A، مقدار میل الکترونی این ترکیب افزایش می‌یابد. این موضوع، میزان واکنش پذیری این ترکیب در واکنش‌های الکتروفیلی را نشان می‌دهد. همچنین در جدول (۲) مشاهده می‌شود که PLGA دارای مقدار گپ انرژی بزرگی است که یک ویژگی مهم برای این پلیمر است، اما در برهمکنش این حامل دارویی با دارو، گپ انرژی کاهش می‌یابد که می‌توان گفت بر سینتیک انتقال بار تاثیر مثبت می‌گذارد.

نتیجه گیری

فرآیند برهمکنش داروی Panta با حامل دارویی PLGA با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی به روش DFT در سطح نظری B3LYP/6-31 G(d,p) در فاز گازی انجام شد. نتایج بدست آمده از ویژگی‌های ترمودینامیکی و انرژی اتصال و همچنین خواص الکترونی در فاز گازی نشان داد که برهمکنش داروی Panta با حامل دارویی پایدار بوده و یک برهمکنش گرما زا و خود به خود است. همچین این برهمکنش منجر به کاهش گپ انرژی شده است.

واژه های کلیدی: *پنتوپرازول، رفلاکس معده، حامل دارویی، PLGA، خواص الکترونی، انرژی اتصال*

منابع

[1]. Fass, R., et al., *Gastro-oesophageal reflux disease.* Nature reviews Disease primers, 2021. **7**(1): p. 55
[2]. Poole, P., *Pantoprazole.* American journal of health-system pharmacy, 2001. **58**(11): p. 999-1008
[*DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al*
3] Ghasemi, A.S., F. Mashhadban, and F. Ravari, *A.-doped C 60 fullerene.* Adsorption, 2018. **24**: p. 471-480
[4]. Saghali, M., et al., *Density functional theory and molecular docking studies on electronic and optical .features of poly (lactic acid) interacting with celecoxib.* Chemical Physics Impact, 2023. **7**: p. 100356
[5]. Martins, C., et al., *Functionalizing PLGA and PLGA derivatives for drug delivery and tissue regeneration applications.* Advanced healthcare materials, 2018. **7**(1): p. 1701035

تعیین مقدار باقی مانده آفت کش فن پروپاترین در سیب و خیار با روش میکرواستخراج مایع با استفاده از حلال اوتکتیک عمیق

پروین شهدوستی ثانی [*۱]، محمد آقا محمدی [۱]

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

مقدمه

حلال‌های اوتکتیک عمیق[۲۸] (DES) که برای اولین بار توسط Abbot به عنوان یک کلاس جدید از حلال‌ها معرفی شدند، با مخلوط کردن ترکیبات جامد ایجاد می‌شوند که یک مخلوط اوتکتیک با نقطه ذوب بسیار پایین‌تر از اجزای جداگانه تشکیل می‌دهند. برهمکنش اصلی در DES پیوند هیدروژنی بین گیرنده ی پیوند هیدروژنی (HBA) و دهنده ی‌ی پیوند هیدروژنی (HBD) است که یک ساختار مولکولی بزرگ با خواص منحصر به فرد ایجاد می‌کند. بر اساس مواد اولیه، DES ها می توانند آبدوست و یا آبگریز باشند. حلالیت کم و پایداری بیشتر در محیط های آبی از ویژگی های کاربرد DES آبگریز (HDES) در روش های استخراج است و برای استخراج بسیاری از ترکیبات استفاده شده است [۱]. فن پروپاترین[۲۹] (Fen) یک حشره کش و کنه کش پیریتروئیدی است که به طور گسترده در کشاورزی استفاده می شود و نقش آن در ایجاد بیماری پارکینسون ثابت شده است [۲]. در ایران مرز بیشینه باقیمانده [30](MLR) این آفت کش در میوه برابر با ۰/۰۵ mg/Kg تعیین شده است. هدف از انجام این تحقیق، توسعه روشی کارآمد برای سنجش میزان باقی مانده Fen در مهمترین محصولات کشاورزی شهر بروجرد یعنی سیب و خیار می باشد. در این تحقیق، یک DES آبگریز متشکل از دو ترکیب خنثی تهیه شد که پس از مخلوط کردن در دمای اتاق به سرعت مایع می شوند. سپس برای امولسیون کردن HDES و استخراج سریع آفت کش فن پروپاترین در نمونه های هدف، روش میکرواستخراج امولسیون سازی به کمک امواج فراصوت[۳۱] (USAEME) به کار گرفته شد.

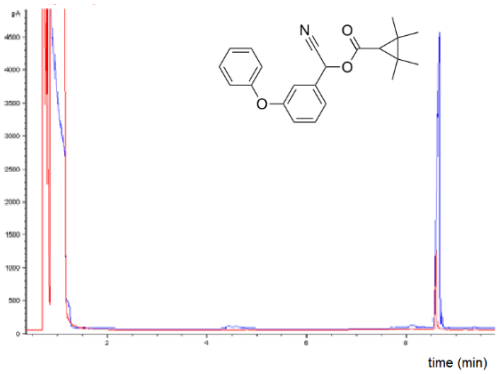
بخش تجربی

حدود ۱۰ گرم از هر یک از نمونه های هموژن شده را سانتریفیوژ کرده و ۱ mL از محلول رویی شفاف را با آب مقطر pH=4 به حجم ۱۰ mL رسانده و درون ظرف مخصوص استخراج ریخته شد. ۳۰ میکرولیتر از HDES متشکل از CR: DPA در نسبت مولی ۱:۱۲ به عنوان حلال استخراجی به آهستگی به داخل ظرف استخراج حاوی ۱۰ میلی لیتر نمونه در حالی اضافه شد که در داخل حمام آبی اولتراسونیک قرار داشت تا حلال HDES تحت تاثیر امواج فراصوت در داخل نمونه پخش شده و امولسیونی از حلال استخراجی در فاز نمونه ایجاد کرده که به موجب آن سطح تماس دو فاز، سرعت و کارایی استخراج به شدت افزایش می یابد. نمونه ۶۰ ثانیه در اولتراسونیک در دمای محیط (25 °C) استخراج شده و سپس امولسیون تشکیل شده در فاز نمونه با استفاده از سانتریفوژ از آن جدا شد. از آنجایی که HDES چگالی سنگین تر از آب دارد، در پایین لوله جمع می شود و در نهایت از HDES جدا شده که حاوی Fenاستخراج شده می باشد، برای آنالیز به دستگاه

Deep Eutectic Solvent: DES[۲۸]
Fenpropathrin: Fen[۲۹]
Maximum Residue Limits: MLR[30]
[31] *Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction: USAEME*

GC-FID در حالت تزریق بدون شکافتگی به دستگاه گاز-کروماتوگرافی Agilent 6890N مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) برای تجزیه و تحلیل تزریق شد.

جداسازی بر روی ستون کپیلاری DB13 (30m × 0.25 mm ID × 0.25 μm) به دست آمد. برنامه ریزی دمایی آون به صورت: ۱ دقیقه دردمای ۱۶۰ °C، سپس با رمپ $°C.min^{-1}$ ۲۰ تا ۲۸۰ °C افزایش یافته و به مدت ۴ دقیقه در این دما نگه داشته شد. دمای محل تزریق 280 °C و دمای آشکارساز 300 °C و نسبت هوا به گاز هیدروژن ۴۵۰/۴۵ mL/min قرار داده شد. پیک حاصل از Fen در زمان ۸/۶۲ دقیقه ظاهر شد که در شکل زیر نشان داده شده است.

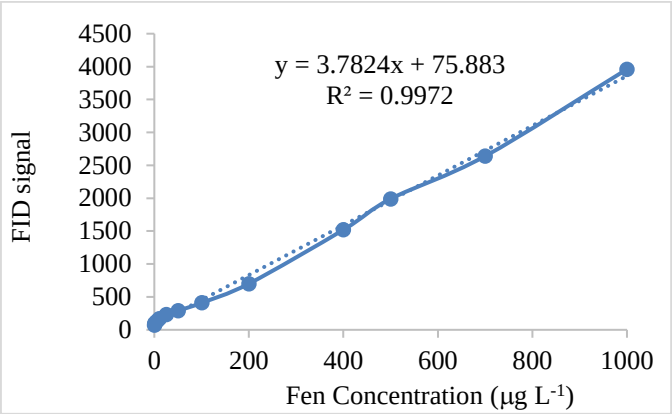


نمودار ۱- کروماتوگرام حاصل از تزریق۱ میکرولیتر a) محلول استاندارد Fen با غلظت ۱۰۰ μg/L (قرمز) b) نمونه سیب اسپایک شده با ۱۰۰ μg/L و استخراج با روش DES-USAEME (آبی) به دستگاه GC-FID به همراه ساختار شیمیایی فن پروپاترین

یافته ها

در هر روش استخراجی پارامترهایی بر کارایی روش و بازده استخراج مؤثرند که باید بهینه شوند. پارامترهای مؤثر در روش استخراجی DES عبارتند از: نوع گیرنده ی پیوند هیدروژنی و دهنده ی پیوند هیدروژنی تشکیل دهنده DES، حجم و نسبت مولی آنها و pH محلول استخراجی. DES های مختلف متشکل از دهنده های پیوند هیدروژنی (فنل ها و برخی اسیدهای کربوکسیلیک آروماتیک) و برخی گیرنده های پیوند هیدروژنی از جمله برخی آمین های آروماتیک و آلیفاتیک مورد آزمایش قرار گرفتند. از بین تمام HBD ها و HBA های تست شده، ترکیب ارتو کروزول (HBD) و دی فنیل آمین(HBA) در نسبت ۱:۱۲ و حجم ۳۰ میکرولیتر بهترین کارایی استخراج را ایجاد کرد. همچنین در بررسی اثر pH نمونه بر کارایی استخراج Fen نشان داده شد که تثبیت pH در ۴ بیشترین کارایی استخراج را ایجاد می کند. در این مطالعه منحنی کالیبراسیون در محدوده ۰/۱ الی ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر خطی شد. ارقام شایستگی روش تعیین مقدار فن پروپاترین در جدول زیر گزارش شده‌اند.

آنالیت	معادله منحنی کالیبراسیون	ضریب همبستگی	LDR ($\mu g\ L^{-1}$)	LOD ($\mu g\ L^{-1}$)
فن پروپاترین	Y=3.78 x+76	0.997	0.1-1000	0.08



نمودار ۲- منحنی کالیبراسیون فن پروپاترین

نتیجه گیری

تتایج حاصل از آنالیز نمونه های سیب (۳-۱ روز بعد از برداشت) و خیار (۲-۱ روز بعد از برداشت) موجود در بازار برای تعیین مقدار باقی مانده آفت کش Fen با روش میکرواستخراج مایع با استفاده از حلال اوتکتیک عمیق نشان داد که مقدار باقی مانده آفت کش فن پروپاترین در ۸۵٪ نمونه های سیب و خیار بررسی شده کمتر از حد مجاز (۰/۰۵ میلی گرم بر کیلوگرم) و در ۱۵٪ نمونه ها در محدوده ی ۰/۳۰- ۰/۰۵ قرار داشتند.

واژه های کلیدی: *میکرواستخراج مایع با استفاده از حلال اوتکتیک عمیق، آفت کش فن پروپاترین ،کروماتوگرافی گازی*

منابع

[1] Patrycja M, Edyta S, Jacek G. Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques–A review. *Microchemical J.*, **2020**, 152: 104384.
[2] *Xiong J, Zhang X, Huang J, Chen C, Chen Z, Liu L, et al. "Fenpropathrin, a Widely Used Pesticide, Causes Dopaminergic Degeneration". Molecular Neurobiology.* ***2016***, ***53*** *(2): 995–1008.*

کمپلکس جدید مس(II) مشتق شده از لیگاند فسفریک تری آمید: سنتز، شناسایی و بررسی کاربرد بیولوژیکی

زینب البوبالدی[۱]، دکتر عاتکه سادات ترحمی*[۲]، دکتر علی خالقیان[۳]

۱- دانشجوی دکتری شیمی معدنی دانشگاه سمنان، سمنان، ایران،

۲- دانشیاردانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران،

۳- دانشیار دانشکده پزشکی، گروه بیوشیمی، دانشگاه علوم پزشکی سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

در چند دهه اخیر، فسفرآمیدها به طور خاص توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده اند. این ترکیبات از مهمترین دسته فسفازان‌ها هستند که می‌توان از آن‌ها به عنوان لیگاندهای اکسژن دهنده در سنتز کمپلکس‌های واسطه، عناصر اصلی، اکتنیدها و لانتانیدها استفاده کرد [۲-۱]. در میان مجموعه وسیعی از فعالیت ها و خواص گزارش شده برای فسفرآمیدها، فعالیت های بیولوژیکی و کاربردهای بالقوه کشاورزی، خواص بازدارنده شعله، استفاده از آنها به عنوان افزودنی‌های ضد زنگ در روغن های روان کننده و داروهای مورد استفاده برای درمان و کنترل بیماری های مختلف به ویژه قابل توجه است [۳]. همچنین، برخی از ترکیبات فسفرآمیدی فعالیت‌های بیولوژیکی مناسبی به عنوان ضدسرطان، ضد همولیز و آنتی اکسیدان از خود نشان داده‌اند [۴]. با توجه به علاقه روزافزون به ترکیبات فسفرآمیدی، به ویژه در عرصه داروسازی، در کار حاضر، کمپلکس مس(II) فسفریک تری‌آمید $[Cu\{(O)P[Ph][NH\text{-}^{2}Py(5\text{-}CH_3)]_2\}_2].2ClO_4$ سنتز و به کمک آنالیز طیف سنجی مادون قرمز شناسایی شد و خواص آنتی همولیتیک و آنتی‌اکسیدان آن مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

سنتز کمپلکس مس(II) فسفریک تری‌آمید

به محلولی از ۰/۲۵ گرم از لیگاند فسفریک تری آمید $(O)P[NH\text{-}^{2}Py(5\text{-}CH_3)]_3$ در ۲۰ سی سی استونیتریل، محلولی از ۰/۱۳ گرم $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ در متانول به آرامی اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۷۲ ساعت در شرایط رفلاکس قرار داده شد. تک بلورهای خیلی ریز مکعبی و سبز رنگ از محلول واکنش بعد از تبخیر حلال‌ها به دست آمدند.

Yield 40% (70 mg); **M.P:** 300 °C; **FT-IR Data (KBr, $\bar{\nu}$, cm^{-1}):** 3446 (N—H), 2904, 1664, 1465, 1130 (P═O), 1130, 1049,(P—N), 595, 532.

ارزیابی ظرفیت آنتی اکسیدانی به روش رادیکال DPPH

روش ۲،۲-دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل(DPPH) برای بررسی قدرت بازدارندگی رادیکال های آزاد ترکیب سنتز شده استفاده شد. آماده سازی نمونه مطابق روش توضیح داده شده در مرجع [۵] صورت گرفت. مقدار EC50 کمپلکس از نمودار فعالیت بازدارندگی (٪) در مقابل غلظت به دست آمد. مقدار EC50 پایین نشان دهنده توانایی بالای ترکیب در مهار DPPH است.

بررسی فعالیت آنتی همولیتیک کمپلکس

اثر ضد همولیتیک کمپلکس مورد مطالعه به روش آزمایشگاهی بررسی شد. آماده سازی نمونه مطابق روش توضیح داده شده در مرجع [۶] صورت گرفت. لازم به ذکر است در این آزمایش از اسید اسکوربیک به عنوان شاهد استفاده شد. همچنین میزان همولیز با میزان جذب در طول موج ۵۴۰ نانومتر مربوط به آزادسازی هموگلوبین تعیین شد. آزمایش ها دو بار تکرار شد.

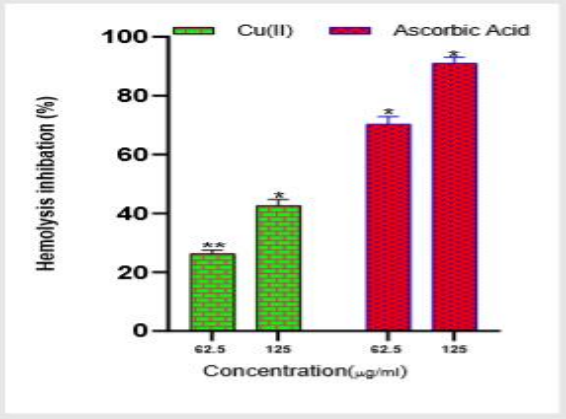
یافته ها

سنتز و شناسایی کمپلکس مس(II)-فسفریک تری‌آمید

کمپلکس مس(II)-فسفریک تری‌آمید مورد مطالعه از واکنش بین لیگاند فسفریک تری آمید $(O)P[Ph][NH\text{-}^{2}Py(5\text{-}CH_3)]_2$ با نمک فلزی $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ به صورت بلورهای مکعبی خیلی ریز تهیه شد. در طیف مادون قرمز این کمپلکس نوار ارتعاشی مشاهده شده در Cm^{-1} ۱۱۳۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند P=O می‌باشدکه نسبت به لیگاند آزاد (Cm^{-1} ۱۲۰۳) یک جابجایی قرمز را نشان می‌دهد. همچنین وجود نوار ارتعاشی در Cm^{-1} ۳۴۴۶ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H و نوار جذبی در Cm^{-1} ۱۰۴۹ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند P-N تاییدی بر سنتز این کمپلکس می‌باشد.

فعالیت ضدهمولیتیک

فعالیت ضد همولیتیک کمپلکس مورد مطالعه در نمونه‌ی خون مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه به‌دست‌آمده به عنوان منحنی درصد فعالیت همولیتیک در مقابل غلظت در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده، این ترکیب به عنوان کاربرد دارورسانی سازگاری قابل‌توجهی با همولیتیک نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با افزایش غلظت، کمپلکس مس(II) فعالیت ضد همولیتیک بیشتری نشان می دهد.

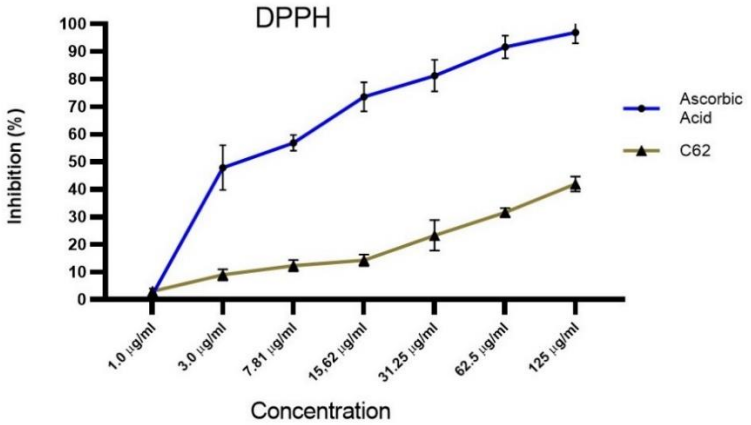


شکل ۱ درصد مهار همولیز کمپلکس مس در دو غلظت ۶۲/۵ و ۱۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر.

تعیین اسپکتروفتومتری فعالیت مهار رادیکال DPPH

آنالیز ظرفیت آنتی اکسیدانی با استفاده از روش رادیکال DPPH یک آزمایش شناخته شده برای اندازه‌گیری قدرت آنتی اکسیدانی ترکیبات مختلف است. اساس این روش کاهش رادیکال‌های آزاد DPPH با استفاده از آنتی اکسیدان ها در غیاب سایر رادیکال‌های آزاد در محیط است. نتایج به دست آمده برای یک ترکیب به طور کلی با یک ترکیب آنتی اکسیدانی شناخته شده مانند ویتامین C مقایسه می‌شود. در این کار، توانایی ترکیب سنتز شده برای مهار DPPH در غلظت‌های ۱.۰، ۳.۰، ۷.۸۱، ۱۵.۶۲ و ۳۱.۲۵ میکروگرم در میلی لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. مقادیر EC50 برای کمپلکس مورد مطالعه برابر با $\mu g\ mL^{-1}$ ۱۰ ± ۱۴۲ و برای آسکوربیک

اسید برابر با $۳ \pm ۷/۲۲$ $\mu g\ mL^{-1}$ محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، قدرت مهار رادیکال توسط کمپلکس مورد مطالعه بیشتر می‌شود.



شکل ۲: اثر مهاری کمپلکس مورد مطالعه بر رادیکال DPPH در غلظت های مختلف

نتیجه گیری

در این مقاله، کمپلکس جدید مس(II)–فسفریک تری‌آمید با فرمول $[Cu\{(O)P[NH\text{-}^{2}Py(5\text{-}CH_3)]_3\}_2].2ClO_4$ سنتز و به کمک طیف سنجی مادون قرمز شناسایی شد. خواص آنتی اکسیدان و آنتی همولیتیک این کمپلکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد که این کمپلکس، فعالیت مهارکنندگی خوبی دارد که در غلظت‌های بالا افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: *فسفریک تری آمید*، کمپلکس مس (II)، *آنتی‌اکسیدان*، *آنتی همولیتیک*

منابع

[1] Znovjyak, K. O., Moroz, O. V., Ovchynnikov, V. A., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. Synthesis and investigations of mixed-ligand lanthanide complexes with N, N′-dipyrrolidine-N″-trichloracetylphosphortriamide, dimethyl-N-trichloracetylamidophosphate, 1, 10-phenanthroline and 2, 2′-bipyrimidine. *Polyhedron.*, *28*(17): 3731-3738(2009).

[2] Znovjyak, K. O., Ovchynnikov, V. A., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. Tris {N-[bis (pyrrolidin-1-yl) phosphoryl]-2, 2, 2-trichloroacetamide} trichloridoerbium (III). *Acta Crystallogr E 66*(4): m447-m447(2010).

[3] Safin, D. A., Sokolov, F. D., Nöth, H., Babashkina, M. G., Gimadiev, T. R., Galezowska, J., & Kozlowski, H. Studies on zinc (II) complexes with N-thioacylamidophosphates: X-ray crystal structure of the [Zn (RC (S) NP (O)(OiPr) 2) 2](R= NH2, tBuNH, c-C6H11NH). *Polyhedron*, *27*(8): 2022-2028(2008).

[4] Kaur, C.; Kapoor, H. C. Antioxidants in fruits and vegetablessthe millennium's health. *Int. J. Food Sci. Technol*., 703-725(2001).

[5] Abbasi, Z., Salehi, M., Kubicki, M., & Khaleghian, A. New Ni (II) complexes involving symmetrical bidentate N, O-donor Schiff base ligands: synthesis at ambient temperature, crystal structures, electrochemical study, antioxidant and cytotoxic activities. *J. Coord. Chem.*, *70*(18): 3132-3146. (2017).

[6] Salehi, M., Galini, M., Kubicki, M., & Khaleghian, A. Synthesis and characterization of new cobalt (III) and nickel (II) complexes derived from acetylacetone and 2-aminopyridine: A new precursor for preparation of NiO nanoparticles. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*., *64*: 18-27(2019).

ترکیب جدید تیوفسفریک تری‌آمید $[C_6H_{11}N(CH_3)]P(S)[NHC_5H_3N(5\text{-}CH_3)]_2$: سنتز، شناسایی و داکینگ مولکولی

روناک جلیلیان[۱]، عاتکه سادات ترحمی*[۲]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

تیوفسفرآمیدها دارای قطعه اصلی S=P—N در ساختار خود دسته‌ای از ترکیبات فسفر-نیتروژن می‌باشند که عمدتا از واکنش تیوفسفریل کلرید با آمین‌های مختلف تهیه می‌شوند. این ترکیبات به دلیل داشتن کاربردهای گسترده و متنوع در زمینه بیولوژیکی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از جمله کاربردهای بیولوژیکی آن، استفاده از آن‌ها به عنوان مهار کننده آنزیم اوره‌آز و آنزیم استیل کولین استراز است [۶و۷]. امروزه استفاده از مدل‌ها و شبیه‌سازی‌های کامپیوتری جهت ارزیابی و پیش‌بینی عملکرد یک ترکیب شیمایی در مقابل عوامل مختلف بیولوژیکی و طراحی دارو کاربرد اهمیت زیادی پیدا کرده است. از جمله این روش‌ها، داکینگ مولکولی[۳۲] می‌باشد، ابزاری که برای شبیه‌سازی و پیش‌بینی اتصال ترکیبات شیمیایی مختلف به رسپتور و ماده فعال بیولوژیکی هدف در طراحی دارو بسیار کاربرد دارد [۱۴].

بخش تجربی

سنتز ترکیب مورد مطالعه

برای تهیه این ترکیب، به محلولی از $[C_6H_{11}N(CH_3)]P(S)Cl_2$ (۱ میلی مول) در حلال استونیتریل خشک، محلولی از ۵-متیل-۲-آمینوپیریدین (۲ میلی مول) و تری‌اتیل آمین (۲ میلی مول) در همان حلال در دمای صفر درجه سانتیگراد اضافه شد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۳ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. ماده حاصل بعد از تبخیر حلال با آب مقطر جهت حذف نمک $C_6H_9N_2.HCl$ هم‌زده شد و ماده حاصل بعد از حذف محلول آبی (محصول نهایی به عنوان تیوفسفریک تری‌آمید) جمع آوری شد.

بخش نظری

داکینگ مولکولی : برهمکنش پروتئین-لیگاند بین ترکیب مور مطالعه با پروتئین‌های هدف (پروتئین‌ها با کدهای 1EEA و 5FPP در مورد آنزیم استیل کولین استراز و پروتئین‌ها با کدهای 2UBP و 4GY7 در مورد آنزیم اوره‌آز) با استفاده از روش داکینگ مولکولی و با نرم افزار AutodockVina [۱۶] تعیین گردیده است. لیگاندها ، هترواتم‌ها و مولکلول‌های آب موجود در ساختارهای بیولوژیکی مورد مطالعه با کمک نرم‌افزار Discovery Studio [۱۷] حذف و سپس، اتم‌های هیدروژن با به کار بردن نرم افزار AutoDock Tools در ساختار رسپتورها قرار داده شده‌اند. برای انجام فرآیند شبیه سازی داکینگ برای این ترکیب، یک گرید باکس با ابعاد ۱۰۰، ۸۸، ۱۰۰ آنگستروم برای 1EEA و با ابعاد ۱۰۴، ۱۲۶ و ۹۶ آنگستروم برای 2UBP، با ابعاد ۸۴، ۱۲۴، ۱۱۴ آنگستروم برای 4GY7 و با ابعاد ۱۲۰، ۵۸، ۷۴ آنگستروم برای 5FPP در سه جهت x, y, z و با فضای جستجو با ابعاد ۰/۷۵۳ Å در نظر گرفته شد.

---

[32] Molecular docking

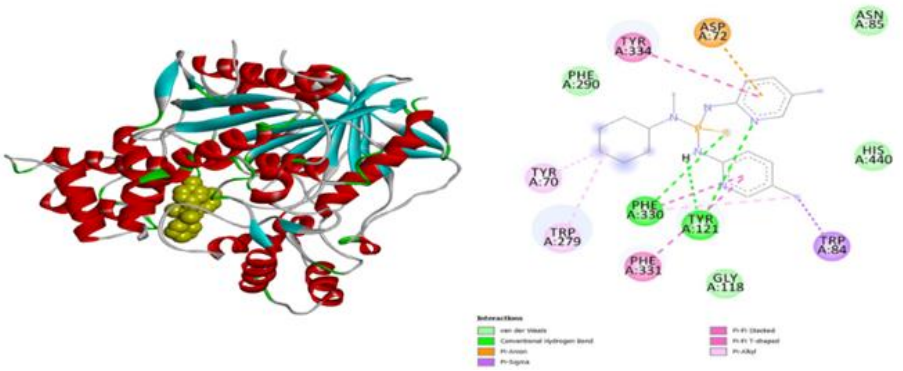
یافته ها

سنتز و شناسایی ترکیب : تیوفسفریک تری آمید مورد مطالعه $[C_6H_{11}N(CH_3)]P(S)[NHC_5H_3N(5\text{-}CH_3)]_2$ از واکنش بین $[C_6H_{11}N(CH_3)]P(S)Cl_2$ با محلولی از ۵-متیل-۲-آمینوپیریدین و تری‌اتیل آمین در حلال استونیتریل خشک تهیه شد و به کمک طیف‌سنجی‌های مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته مورد شناسایی قرار گرفت که داده‌های طیفی سنتز و ساختار پیشنهادی این ترکیب را تائید می‌کنند.

Yield: 25%; **M.P.:** 189 °C; **IR (KBr, ῡ, cm^{-1}):** 3292 (N–H), 3155, 2937, 2868, 2767, 1670, 1628, 1473, 1464, 1362, 1217, 1151, 1045, 1005, 978 (P=S), 829, 714, 648, 513; **^{1}H NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$, 300.0 K):** δ = 1.03 – 1.83 (m, 10H, CH_2 of cy-hexyl), 2.17 (d, ^3J(P,H) = 10.7 Hz, 3H, CH_3—N), 2.62 (s, 6H, CH_3), 2.87 (d, ^3J(P,H) = 17.5 Hz, 1H, CH of cy-hexyl), 7.19 – 8.17 (m, 6H, Ar-H and 2H, NH); **^{13}C NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$, 300.0 K):** δ = 19.62 (s, 2C, CH_3), 24.29 (s, 1C, cy-hexyl), 25.73 (s, 1C, cy-hexyl), 28.83 (s, 1C, cy-hexyl), 29.63 (m, 2C, cy-hexyl), 30.29 (d, ^2J(P,C) = 4.3 Hz, 1C, N–CH_3), 58.34 (m, 1C, CH of cy-hexyl), 111.08 (s, 2C, C_{Ar}), 124.64 (s, 2C, C_{Ar}), 141.43 (s, 2C, C_{Ar}), 147.20 (s, 2C, C_{Ar}), 154.46 (s, 2C, C_{Ar}); **^{31}P{^{1}H} NMR (121.49 MHz, $CDCl_3$, 300.0 K):** δ = 62.39 (s).

بررسی اثر بازدارندگی ترکیب مورد مطالعه در مقابل آنزیم استیل کولین استراز و آنزیم اوره آز

به منظور بررسی عملکرد ترکیب مورد مطالعه به عنوان بازدارنده‌ی آنزیم استیل کولین استراز (دو پروتئین اصلی این آنزیم با کدهای 1EEA و 5FPP) و آنزیم اوره‌آز (دو پروتئین اصلی این آنزیم با کدهای 4GY7 و2UBP) از فرآیند شبیه‌سازی داکینگ مولکولی استفاده گردید. از این رو، بهترین موقعیت ترکیب مورد مطالعه در برابر گیرنده‌های پروتئین‌های هدف با منفی‌ترین انرژی اتصال انتخاب و مورد تجزیه قرار گرفت. به عنوان نمونه، نمایش‌های دو بعدی و سه بعدی از این موقعیت‌ها برای پروتئین 1EEA در شکل ۱ ارائه شده است. مقادیر انرژی‌های اتصال برای ترکیب مورد بررسی ۱۰/۰- کیلوکالری بر مول برای پروتئین 1EEA، ۸/۲- کیلوکالری بر مول برای 5FPP ، ۸/۴- کیلوکالری بر مول در مورد پروتئین 2UBP و ۷/۸- کیلوکالری بر مول برای پروتئین 4GY7 محاسبه شده است. این مقادیر منفی، مقادیر قابل قبولی جهت عملکرد ترکیب به عنوان بازدارنده‌ی پروتئین‌های هدف ذکر شده می‌باشند که قابل مقایسه با مقادیر انرژی اتصال برای ترکیبات معرفی شده به عنوان بازدارنده‌ی استیل کولین استراز (حدود ۹/۳۲- کیلوکالری بر مول برای 1EEA و حدود ۷/۸۴- کیلوکالری بر مول برای 5FPP) [۱۸و۱۹] و بازدارنده‌ی آنزیم اوره آز (حدود ۵/۵۸- کیلوکالری بر مول برای 2UBP و حدود ۹/۰۵- کیلوکالری بر مول برای 4GY7) [۲۰و۲۱] هستند. از این رو، ترکیب تیوفسفرآمیدی مورد مطالعه می‌تواند به عنوان کاندیدای مناسبی جهت بازدارندگی دو آنزیم استیل کولین استراز و اوره آز پیشنهاد شوند.



شکل ۱- راست: نمایش سه بعدی از بهترین موقعیت ترکیب مور مطالعه در درون ساختار پروتئین 1EEA چپ: نمایش دو بعدی ساختار ترکیب مور مطالعه در حال برهمکنش با سایت‌های فعال آمینواسیدی از پروتئین 1EEA .نشان داده شده است.

نتیجه گیری

در کار حاضر، تیوفسفریک تری آمید جدید $[C_6H_{11}N(CH_3)]P(S)[NHC_5H_3N(5\text{-}CH_3)]_2$ سنتز و به کمک طیف‌سنجی‌های مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته مورد شناسایی قرار گرفت. اثر بازدارندگی این ترکیب در مقابل دو آنزیم استیل کولین و آنزیم اوره‌آز به روش داکینگ مولکولی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که ترکیب مورد مطالعه با مقادیر منفی قابل توجهی از انرژی اتصال که قابل مقایسه با مقادیر گزارش شده برای ترکیبات تیوفسفرآمیدی مشابه در مقابل این دو آنزیم هستند، می‌تواند به عنوان کاندیدای مناسبی برای بازدارندگی دو آنزیم استیل کولین و آنزیم اوره‌آز پیشنهاد شوند.

واژه های کلیدی: *تیوفسفرآمید، داکینگ مولکولی، آنزیم اوره آز، آنزیم کولین استراز*

منابع

[1] K. Gholivand, N. Oroujzadeh, Main Group Chem, 7 (2008) 251-269.
[2] C. Sanmartín, M. Echeverría, Med. Chem, 13 (2005) 2031-2044.
[3] D.A. Safin, F.D. Sokolov, H. Nöth, M.G. Babashkina, Polyhedron, 27 (2008) 2022-2028.
[4] T.S. Hafez, H.A.A. Yosef, H.M. Abou Yousef, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem, 185 (2010) 2277-2285.
[5] Z. Shariatinia, N. Javeri, Polym, 118 (2015) 183-198.
[6] R.G. Baughman, Acta Crystallogr. Sec. C, 53 (1997) 1928-1929.
[7] P. Zhao, R.G. Baughman, Acta Crystallogr Sec. E, 69 (2013) o1042-o1042.
[8] M. Font, M.a.-J. Domínguez, J. Agr. Food Chem., 56 (2008) 8451-8460.
[9] B. Krajewska, J. Mol. Catal., B Enzym, 59 (2009) 9-21.
[10] K. Sahrawat, Plant & Soil, 57 (1980) 335-352.
[11] K. Gholivand, M. Pooyan, Bioorg. Chem., 86 (2019) 482-493.
[12] S. Ghadimi, S. Latif Mousavi, J. Enzyme. Inhib. Med. Chem., 23 (2008) 213-217.
[13] R.K. Tripathi, S.R. Ayyannan, Med. Chem. Res., 27 (2018) 709-725.
[14] J.T. Kakkassery, V.P. Raphael, Future J. Pharm. Sci, 7 (2021) 1-9.
[16] O. Trott and A. J. Olson, J. Comput. Chem. 2010, 31, 455-461.
[17] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng and T. E. Ferrin, J. Comput. Chem. 2004, 25, 1605-1612.
[18] M. Gutiérrez, M. F. Matus, T. Poblete, J. Amigo, G. Vallejos and L. Astudillo, J. Pharm. Pharmacol 2013, 65, 1796-1804.
[19] S. Ghosh, N. B. Chandar, R. Lo and B. Ganguly, JSM Chem 2016, 4, 1032.
[20] M. Padariya, U. Kalathiya, L. Berlicki and M. Baginski, Int. J. Comput. Biol. 2014, 3, 31-38.
[21] K. Gholivand, M. Pooyan, F. Mohammadpanah, F. Pirastefar, P. C. Junk, J. Wang, A. A. E. Valmoozi and A. Mani-Varnosfaderani, Bioorg. Chem. 2019, 86, 482-493

سنتز و شناسایی یک نانوکامپوزیت هیبریدی از پلیمر کئوردیناسیونی Zn(II) با گرافن اکسید برای جذب موثر ید

رویا آزادی*[۱]، ولی اله نوبخت[۱]، فاطمه صورت نگار[۱]

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

مقدمه

در سال های اخیر آلاینده های زیست محیطی مانند آلاینده های شیمیایی، بیولوژیکی، دارویی، بیمارستانی و هسته ای یکی از مهم ترین چالش های زیست محیطی بوده است. این آلودگی ها هر چند ناچیز، اما سلامت انسان ها و موجودات زنده را به خطر می اندازد. یکی از این آلودگی ها، آلودگی رادیواکتیو می باشد که خطرات جدی برای سلامتی انسان ایجاد می کند. این مواد می توانند از طریق آب و غذا وارد بدن موجودات زنده شده و فرایند متابولیک بدن را تحت تاثیر قرار دهند. بنابراین با ذخیره سازی و به دام اندازی این مواد می توان از آسیب های ذکر شده جلوگیری کرد [۱]. یکی از این مواد خطرناک، ید رادیواکتیو است که می تواند تهدید جدی برای سلامت انسان و دیگر موجودات باشد.

روش جذب سال هاست که برای حذف آلاینده های رادیواکتیو استفاده می شود. انتخاب یک جاذب مناسب می تواند باعث جذب مناسب این آلاینده ها و آلودگی ها شود [۲ و ۳]. یکی از این جاذب ها که بسیار مورد استفاده قرار گرفته ساختارهای مبتنی بر گرافن اکسید (GO) می باشد که دارای ساختار شبکه ای شش ضلعی مسطح بوده و با توجه به ویژگی هایی چون پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، دارا بودن سطح وسیع و تخلخل بالا به عنوان یک جاذب ایده آل توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این وجود صفحات گرافن اکسید تمایل به اجتماع و توده‌ای شدن دارند و این امر باعث کاهش سطح تماس آن‌ها با ترکیب آلاینده و کاهش کارایی‌شان شده است. شیمیدانان برای حل این مشکل صفحات گرافن اکسید را عاملدار کرده و باعث حلالیت بیشتر آنها در آب شده اما این کار جداسازی این ترکیبات را دچار مشکل می‌سازد.

از دیگر جاذب ها که بسیار مورد استفاده قرار گرفته اند، ترکیبات مبتنی بر چارچوب های فلز–آلی (MOF) می باشند. چارچوب های فلز–آلی مواد متخلخل سه بعدی با ویژگی های ساختاری منحصربه فرد هستند که دارای مساحت سطح و تخلخل بالا بوده اما پایداری و مقاومت شیمیایی آنها به اندازه نانوکامپوزیتهای بر پایه گرافن اکسید بالا نمی باشد [۴].

امروزه کاربرد ساختارهای هیبریدی، متشکل از انواع چارچوب‌های فلز آلی و گرافن اکسید، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. زیرا هیبرید شدن باعث بهبود ویژگی‌های ذاتی در هر دو ساختار شده و می تواند اثری فزاینده جهت کاربرد در زمینه‌های گوناگون داشته باشند [۵ و ۶]. در این راستا تشکیل چارچوب‌های هیبریدی بین صفحات گرافن اکسید دوبعدی با چارچوب‌های فلز–آلی عامل دار شده (MOF-GO)، از طریق تشکیل پیوندهای کووالانسی موردتوجه بوده و در زمینه ساخت نانو غشاهای تصفیه‌کننده آب، تهیه کاتالیست‌ها و ساخت تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی به کار گرفته شده‌اند [۹–۷].

در این پروژه تحقیقاتی، هدف تهیه و شناسایی یک ساختار هیبریدی از یک شبکه دوبعدی فلز-آلی (با نام اختصاری Zn-CP-en) و گرافن اکسید و استفاده از آن در فرایند حذف ید می باشد. این هیبرید در ادامه به صورت Zn-CP-en/GO شناخته می شود. Zn-CP-en یک ساختار دوبعدی فلز-آلی است که عملکرد مناسبی در حذف ید از خود نشان می دهد. با توجه به نتایج حاصل در پژوهش‌های مشابه پیشین، انتظار می‌رود افزایش صفحات گرافن اکسید به Zn-CP-en بتواند باعث افزایش پایداری و مقاومت شیمیایی شبکه فلز-آلی، به ویژه در محیط‌های آبی شود. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های فلز-آلی، همچون مساحت سطح دسترس بالا و قابلیت حذف آلاینده‌ها، از ساختارهای هیبریدی سنتز شده برای حذف ید استفاده شد.

بخش تجربی

تهیه کامپوزیتZn-CP-en/GO **:** جهت تهیه Zn-CP، نمک نیترات روی.۶ آبه و ۵-آمینوایزوفتالیک در حلال اتانول و DMSO حل شده، در اثر حرارت دهی و تبخیر تدریجی حلال محصول بلوری ایجاد شد. در ادامه با اصلاح پساسنتزی، سطح این شبکه دوبعدی با گروههای آمینی عامل‌دار شد [10]. سپس از واکنش این ترکیب با گرافن اکسید کلردار شده [11]، نانوکامپوزیت هیبریدی موردنظر سنتز و پس از شناسایی ترکیب توسط آنالیزهای FT-IR، EDS، XRD، SEM و TGA مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

بررسی جذب ید توسط کامپوزیت Zn-CP-en/GO در فاز گازی**:** مقدار ۰/۰۵ گرم از نانوکامپوزیت به یک بشر ۵ میلی لیتری منتقل شد و سپس بشردر یک ظرف درب‌دار قرار داده شد. درون یک بشر کوچک دیگر، ۰/۱ گرم کریستال ارغوانی رنگ ید قرار داده و در کنار بشر نمونه درون ظرف درب‌دار قرار داده شد. درب ظرف جهت جلوگیری از خروج بخارات ید به بیرون محکم بسته شد. این ظرف در یک آون با دمای ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا ید کاملا تصعید شود. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، فضای درون ظرف بنفش رنگ شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت دستگاه آون را خاموش کرده و پس از سرد شدن ظرف با ایمنی کامل به زیر هود انتقال داده شد. سپس بشر حاوی نمونه را درآورده و سپس جهت خارج کردن و حذف یدهایی که روی سطح نانوکامپوزیت چگالش یافته، نمونه سه مرتبه با مقدار۱میلی‌لیترسیکلوهگزان شست و شو داده شد و سپس در دمای محیط خشک شد. وزن محصول ۰/۱۴۷ گرم به دست آمد. با کم کردن وزن نمونه خشک شده از نمونه اولیه یعنی۰/۰۵ گرم، درصد جذب ید بوسیله‌ی نانوکامپوزیت بدست آمد. جاذب ۱۹۴٪ جذب در فاز بخار داشت.

یافته ها

به منظور بررسی توانایی کامپوزیت در جذب ید در فاز بخار، ۰/۰۵ گرم از کامپوزیت به مدت ۲۴ ساعت با ایمنی کامل در دمای $۶۰^{o}C$ آون در معرض بخارات ید قرار داده شد. در اثر مجاورت پودر کامپوزیت با بخارات ید، رنگ کامپوزیت مطابق از خاکستری به قهوه‌ای تیره تغییر می‌یابد. این تغییر رنگ نشان دهنده‌ی جذب ید توسط ترکیب است. فرایند جذب ید در فاز بخار باعث افزایش وزن جاذب شد که با اختلاف وزن اولیه نمونه قبل از جذب و مقدار وزن نمونه بعد از جذب ید، مقدار درصد جذب ید به دست می‌آید. پس از انجام محاسبات میزان جذب ید در فاز گازی ۱۹۴٪ تعیین شد. لازم به ذکر است که پیش از این توانایی جذب ید توسط پلیمر کوئوردیناسیونی اصلاح شده Zn-CP-en برابر ۱۰۰٪ گزارش شده است [۱۰]. افزایش ظرفیت جذب کامپوزیت به میزان ۹۴٪ نسبت به پلیمر کوئوردیناسیونی Zn-CP-en را می‌توان به هم افزایش اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت در جذب ید نسبت داد. به منظور بررسی دقیق‌تر ساختار کامپوزیت پس از جذب ید، از نمونه کامپوزیتی بعد از جذب ید در فاز بخار استفاده شد و آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (IR)، طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX)، آنالیز پراش اشعه ایکس پودری (PXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز حرارتی (TGA) بر روی آن انجام شد. نتایج آنالیزها نشان دهنده جذب موثر و یکنواخت بر روی کامپوزیت می باشد.

نتیجه گیری

در این پروژه تحقیقاتی، یک ساختار هیبریدی از یک شبکه دوبعدی فلز-آلی (Zn-CP-en) و گرافن اکسید تهیه و توسط تکنیک‌های مختلف مانند آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (IR)، طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX)، آنالیز پراش اشعه ایکس پودری (PXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز حرارتی (TGA) مورد شناسایی قرار گرفت. پس از تهیه و شناسایی از این ترکیب به منظور حذف ید در فازهای بخار استفاده شد. Zn-CP-en یک ساختار دوبعدی فلز-آلی است که عملکرد مناسبی در حذف ید از خود نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل در این پژوهش، افزایش صفحات گرافن اکسید به Zn-CP-en می‌تواند باعث افزایش پایداری و مقاومت شیمیایی شبکه فلز-آلی، به ویژه در محیط‌های آبی شود و توانایی جذب ید آن را بهبود بخشد. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های فلز-آلی، همچون مساحت سطح بالا و قابلیت حذف آلاینده‌ها و از سوی دیگر ویژگی‌های منحصر بفرد صفحات گرافنی، هم افزایی ساختار Zn-CP-en با GO می‌تواند به بهبود خواص فیزیکی- شیمیایی و افزایش عملکرد جذب ید منجر شود.

واژه های کلیدی: *اکسید گرافن، چارچوب آلی-فلزی، کامپوزیت، ید*

منابع

[1] Dong, P., Zhu, Y., Zhang, J., Hao, F., Wu, J., Lei, S., Lin, H., Hauge, R.H., Tour, J.M., Lou, J. J. Mater. Chem. A 2 (2014) 20902.

[2] Xin, B., Zeng, G., Gao, L., Li, Y., Xing, S., Hua, J., Li, G., Shi, Z., Feng, S., Dalt. Trans. 42 (2013) 7562.

[3] Lu, J.Y., Coord. Chem. Rev. 246 (2003) 327.

[4] Schneemann, A., Dong, R., Schwotzer, F., Zhong, H., Senkovska, I., Feng, X., Kaskel, S., Chem. Sci. 12 (2021) 1600−1619.

[5] Wang, X., Ma, Y., Yang, Y., Zhuang, L., A review, Environ. Pollut. 252 (2019) 62.

[6] Hiew, B.Y.Z., Lee, L.Y., Lee, X.J., Thangalazhy-Gopakumar, S., Gan, S., Lim, S.S., Process Saf. Environ. Prot. 116 (2018) 262.

[7] Ninawe, P., Gupta, K., Ballav, N., Inorg. Chem. 60 (2021) 19079.
[8] Kong, G., Pang, J., Tang, Y., Fan, L., Sun, H., Wang, R., J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 24301.
[9] Chen, L., Wang, W., Fang, Q., Zuo, K., Hou, G., Ai, Q., Appl. Mater. Today 20 (2020) 100791.

[10] Alizadeh-Bavieh, M., Nobakht, V., Sedaghat, T., Carlucci, L., Mercandelli, P. and Taghavi, M., J. Solid State Chem. 294 (2021) 121855.
[11] Sarvestani, M. and Azadi, R., Appl. Organometal. Chem. 32 (2018.), p.e3906.

تعیین مقدار ناتامایسین در محصولات لبنی با روش میکرواستخراج امولسیون سازی به کمک امواج فراصوت

پروین شهدوستی ثانی *[۱]، فرناز موحدی[۲]

۱- گروه شیمی، واحد بروجرد، دانشگاه آزاد اسلامی، بروجرد، ایران
۲- گروه پژوهشی مواد سلولزی و بسته بندی، پژوهشکده پژوهشگاه شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

مقدمه

در صنایع غذایی از ناتامایسین به عنوان نگهدارنده در پنیر، سس ها، ماست ، دوغ و آبمیوه استفاده می‌شود. هرچند ناتامایسین ترکیبی غیر سمی، غیر موتاژن و غیر آلرژی زا شناخته شده است اما سازمان استاندارد ایران استفاده از ناتاماسین را در بین محصولات لبنی تنها برای پنیر برای جلوگیری از کپک زدن سطحی به میزان حداکثر پنج میلی گرم بر متر مربع تعیین کرده است و استفاده از این نگهدارنده طبق استاندارد ملی ۲۴۵۳ در محصولات لبنی روزانه همچون ماست و دوغ غیر مجاز برشمرده است [1]. بر خلاف ممانعت های وضع شده در مصرف نگهدارنده ها در این دسته از محصولات، برخی صنایع تولید کننده محصولات روزانه ممکن است به منظور حل مشکلات میکروبی محصولات تولیدی بخصوص در فصول گرم سال در جهت کوتاه کردن پروسه انبارش در یخچال، از ناتامایسین استفاده کنند. JECFA [۳۳]در سال ۱۹۶۸ مقدار مجاز روزانه مصرف[۳۴] (ADI) ناتامایسین را ۰.۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن بدن در هر فرد تعیین کرد که معادل ۱۸ میلی‌گرم به ازاء 60 کیلوگرم وزن بدن یک فرد بالغ است، و این نظریه در سال ۲۰۰۲ هم مجددا مورد تایید قرار گرفت [۲]. از آنجاییکه ناتامایسین در آب نامحلول است، بنابراین به راحتی و با شستن بیرون رانده نمی‌شود و در نتیجه فعالیت خود را به عنوان نگهدارنده غذایی حفظ می‌کند و به دلیل همین عدم انحلال هم فقط در سطح پنیر نیمه نرم یا نیمه سخت به عنوان محافظت کننده پنیر به کار می‌رود همچنین غلظت ناتامایسین مجاز در سطح پنیر یک میلی‌گرم بر دسی‌متر مربع بوده و نباید در عمق بیش از ۲ میلی‌متری از سطح پنیر هم وجود داشته باشد[1]. بنابراین ارائه راهکارهای مناسب به منظور اطمینان از عدم بکارگیری ناتامایسین در ماست و دوغ ضروری به نظر می رسد.

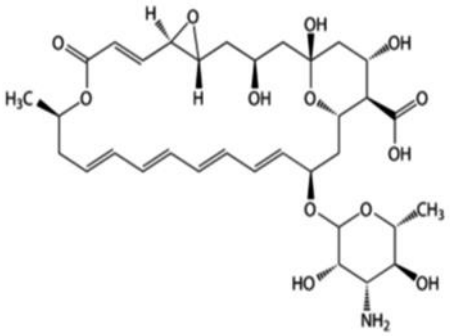
در میکرواستخراج امولسیون سازی به کمک امواج فراصوت[۳۵] (USAEME) به علت پدیده‌ی امولسیون شدن حلال استخراجی، سرعت انتقال جرم آنالیت از فاز نمونه به فاز استخراجی افزایش یافته که در نهایت باعث افزایش سرعت و کارایی استخراج می شود. در این روش معمولاً یک ظرف استخراج مخصوص حاوی نمونه درون حمام اولتراسونیک محتوی یک مایع انتقال‌دهنده‌ی امواج فراصوت قرار داده می‌شود. سپس حلال استخراج به آرامی به فاز نمونه تزریق می شود در حالی که امواج اولتراسونیک برای مدت زمان معینی اعمال می شود . پس از جداسازی فازها، حلال استخراجی به دستگاه آنالیز منتقل می شود. در این تحقیق، روش USAEMEبر اساس به کارگیری حلال‌های آلی با چگالی بیشتر از آب به همراه آنالیز با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) برای استخراج و اندازه گیری ناتامایسین مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای موثر بر فرایند استخراج USAEME از قبیل نوع و حجم حلال استخراجی و قدرت یونی و pH مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفتند.

---

[۳۳] Joint Food and Agriculture Organization of the United Nations and World Health Organization Expert Committee on Food Additives
[۳۴] (ADI):Acceptable Daily Intake
[۳۵] Ultrasound-assisted Emulsification microextraction (USAEME)

بخش تجربی

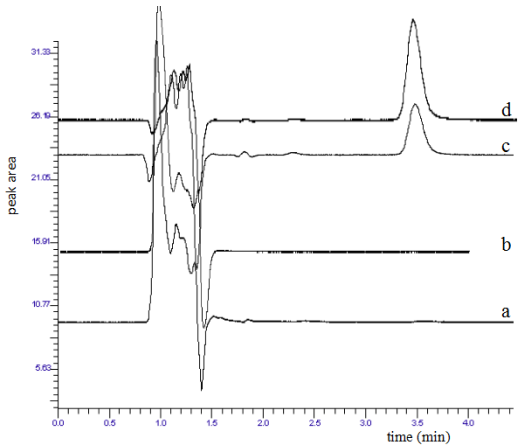
۱۰ گرم از نمونه دوغ یا ماست کاملا هموژنیزه شده، با ۸ میلی لیتر متانول و ۲ میلی لیتر هم آب مقطر در حمام اولتراسونیک و دور از نور به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق به خوبی یکنواخت شد، سپس توسط سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه کلیه مواد جامد راسب شدند. محلول رویی شفاف از سرنگ صافی از جنس پلی تترافلوراتیلن با اندازه حفرات ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند [3]. ۵ mL از محلول صاف شده را درون ظروف ویژه استخراج ریخته و در داخل حمام اولتراسونیک به آن ۱۵۰ µL از حلال استخراجی (کلروفرم) به آرامی به درون نمونه تزریق شد. حلال آلی در حین خروج از انتهای سوزن سرنگ هامیلتون تحت تاثیر امواج فراصوت به داخل نمونه پخش شده و امولسیونی از حلال آلی در فاز آبی پدید می‌آورد که سطح تماس دو فاز را به شدت افزایش می‌دهد. بعد از اتمام تزریق حلال آلی، نمونه به مدت ۶۰ ثانیه در حمام آبی فراصوت در دمای محیط نگه داشته شد. پس از پایان این مرحله، فازهای آبی و آلی با استفاده از سانتریفوژ با سرعت چرخش ۵۰۰۰ دور بر دقیقه در مدت ۱۰ دقیقه از هم جدا شدند. در نهایت مقدار ۱۰ میکرولیتر به دستگاه HPLC مجهز به آشکارساز UV/Vis تزریق شدند.



ساختار شیمیایی ناتامایسین

یافته ها

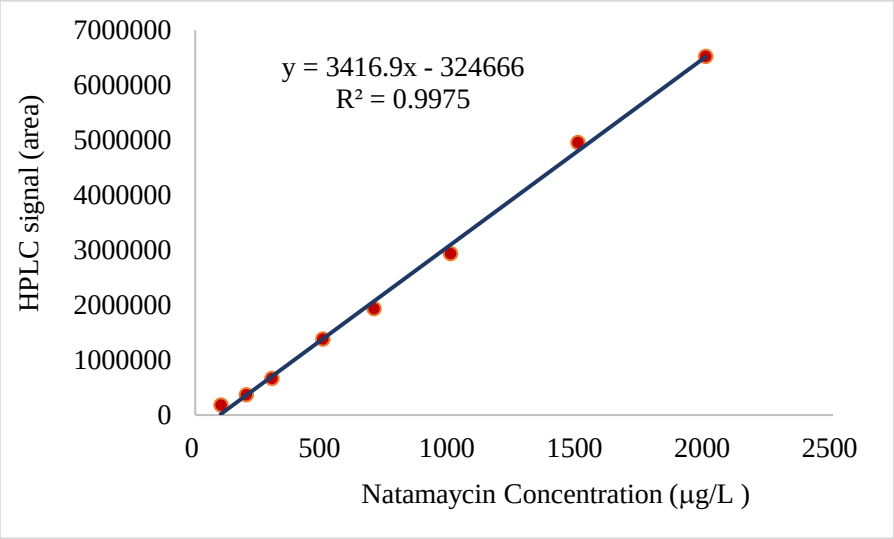
در هر روش استخراجی پارامترهایی بر کارایی روش و بازده استخراج مؤثرند که باید بهینه شوند. پارامترهای مؤثر در روش استخراجی USAEME عبارتند از: نوع حلال استخراجی و حجم آن، pH محلول استخراجی و اثر قدرت یونی نمک. به علت سطح تماس بسیار زیاد دو فاز نمونه و حلال استخراجی در روش USAEME، سرعت انتقال جرم آنالیت در این تکنیک استخراجی بسیار سریع بوده و زمان تعادل استخراج در حد چند ثانیه می باشد و اعمال امواج فراصوت بیش از ۱ دقیقه اثر قابل توجهی بر بازده استخراج ندارد. بنابراین، زمان استخراج مورد بررسی قرار نگرفت و تمام استخراج ها در زمان ۶۰ ثانیه انجام شد. ۱۵۰ µL حلال کلروفرم در مقایسه با حلال‌های دیگر از نمونه ی بدون حضور نمک در pH =۷ کارایی بیشتری برای استخراج Nata نشان دادند .در نهایت، روش بهینه شده برای استخراج و اندازه‌گیری ناتامایسین در محصولات لبنی دوغ و ماست به کار گرفته شد.



نمودار۱- کروماتوگرام های حاصل از تزریق ۱۰ میکرولیتر a) فاز متحرک b) نمونه دوغ شاهد c) محلول استاندارد ناتامایسین غلظت 500 µg/L، d) محلول استاندارد ناتامایسین غلظت 1500 µg/L

در این مطالعه منحنی کالیبراسیون در نمونه‌های آبی ناتامایسین در محدوده ۱۰۰ الی ۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر خطی شد. ارقام شایستگی روش در جدول زیر گزارش شده‌اند. همین طور دقت درون-روز (تکرار پذیری)، دقت بین-روز (تکثیر پذیری با سه مرتبه تکرار)، درصد خطای آنالیزها یا صحت در تعیین مقدار ناتامایسین در نمونه‌های دوغ و ماست و نیز ، هر سه کمتر از ۸٪ به دست آمدند.

آنالیت	معادله منحنی کالیبراسیون	(ضریب همبستگی)	LDR (µg/L) (رنج خطی)	LOD (µg/L) (حد تشخیص)	درصد بازیابی نسبی
ناتامایسین	y=۳۴۱۷ x-324666	۰/۹۹	۱۰۰-۲۰۰۰	۸۰	۱۰۰ ± ۵ ٪



نمودار ۲- منحنی کالیبراسیون برای تعیین ناتامایسین

نتیجه گیری

آنالیزهای انجام شده بر روی نمونه های دوغ و ماست تهیه شده به طور تصادفی از سطح بازار، از میان نمونه های ماست (۱۷ نمونه ماست آزمون شده) نشان داد که در حدود ۵۹ ٪ نمونه ها حاوی نگهدارنده ناتامایسین در محدوده mg/Kg ۱/۳۱۸– ۲۱/۷۸۳ بودند، که در برخی از نمونه ها مقدار ناتامایسین افزوده شده از مقدار مجاز قابل مصرف روزانه برای هر فرد (۳–۰/۰ میلی گرم بر کیلوگرم) بسیار بیشتر است. در مورد نمونه های دوغ نیز ۳۵ ٪ نمونه های دوغ از میان نمونه های تهیه شده (۱۴ نمونه دوغ مختلف)، دارای ناتامایسین در محدوده mg/Kg ۰/۴۷۰– ۳/۸۴۱ بودند.

واژه های کلیدی: *ناتامایسین، میکرواستخراج امولسیون سازی به کمک امواج فراصوت، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، محصولات لبنی*

منابع

[1] Delves-Broughton, J., L. V. Thomas, and G. Williams. "Natamycin as an antimycotic preservative on cheese and fermented sausages." Food Australia, **2006** ,58(1-2): 19-21.
[2] JECFA. Specifications for the identity and purity of food additives and their Toxicological evaluations: some antibiotics. In: Twelfth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, July 1–8, 1968. Geneva, Switzerland: JECFA; 1968. WHO Technical Report Series No. 430/FAO Nutrition Meetings Report Series No. 45
[3] D. Bilgic Alkaya, O. Karalomlu, Determination of Natamycin in Turkish Yoghurt. Int J Anal Chem. 2016:8480963

حذف آلاینده رنگی و دارویی در آب توسط نانوکامپوزیت $Fe/LaTiO_3$ سنتزی

مصطفی فضلی*، مریم عباسی ربیخه[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان

مقدمه

در حال حاضر یکی از مهمترین علل آلودگی آب، تولید و گسترش فعالیت ها در صنایع می‌باشد. از آنجایی که آلاینده های رنگی و دارویی باعث ایجاد بار آلودگی آلی بالا و سمیت می شوند، اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان و اکوسیستم دارند که به یک نگرانی جدی برای سازمان بهداشت جهانی تبدیل شده اند [۱]. رنگ مستقیم نارنجی ۲۶ از جمله رنگ های آلی خطرناک متعلق به رنگ های مصنوعی گروه آزو می باشد که به دلیل وجود حلقه های بنزن زیست تخریب پذیری پایینی دارد [۲] و با به کارگیری روش های معمولی تصفیه قابلیت تجزیه زیستی ندارد. روش های مختلف تصفیه پساب، شامل روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای حذف آلاینده ها است که می توان به فرآیندهای، اسمز معکوس، انعقاد/ لخته سازی، روش های اکسیداسیون، فیلتراسیون غشایی و جذب اشاره کرد. در این میان فرآیند جذب به دلیل گزینش پذیری بالا، هزینه پایین ، طراحی ساده، حذف مؤثر آلاینده، بازیابی مواد جذبی و جاذب، مورد توجه قرار گرفته اند [۳]. جاذب $LaTiO_3$ با توجه به ساختار کریستالی خود، متعلق به پروسکایت‌های مکعبی می باشد. مواد پروسکایت به دلیل بازده کوانتومی فوتولومینسانس بالا ، شکاف باند قابل تنظیم و تحرک حامل بار بالا مورد توجه قرار گرفته اند [۴].

بخش تجربی

مواد استفاده شده شامل لانتانیوم نیترات ۹۹/۵ ٪ ، تیتانیوم دی اکسید ۹۹/۹۹ ٪، نیترات آهن ۹۹/۹۹ ٪ ، سدیم هیدروکسید ۹۸ ٪ ، اتانول با درجه خلوص ۹۹/۹۹ ٪، رنگ مستقیم نارنجی ۲۶ ، تهیه شده از شرکت مرک می باشد.

در این پژوهش نانوکامپوزیت $Fe/LaTiO_3$ با استفاده از روش هیدروترمال تهیه شد. جهت شناسایی جاذب سنتز شده، آنالیز های XRD/ FT-IR/ FESEM/ BET مورد بررسی قرارگرفت. سپس خواص فتوکاتالیستی و تأثیر پارامتر های مختلف بر روند تخریب آلاینده ها توسط منابع تابشی و همچنین بررسی قابلیت بازیافت مجدد نانوکامپوزیت تجزیه و تحلیل شد.

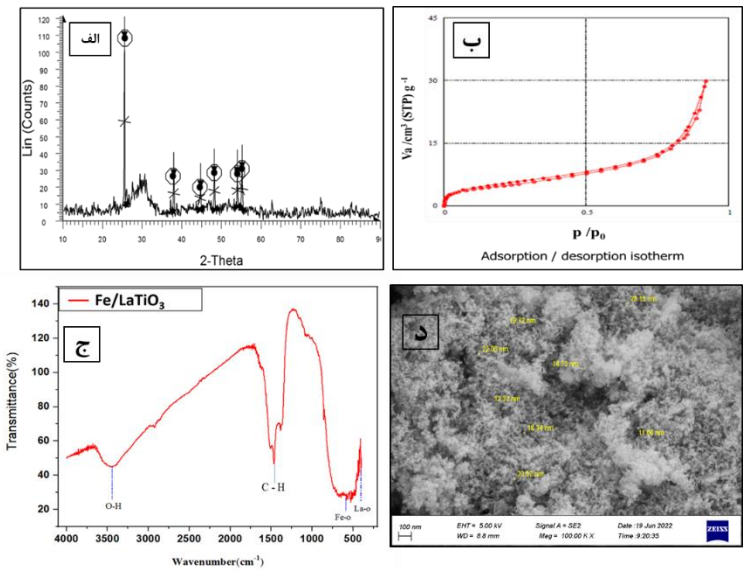
یافته ها

آنالیز طیف پراش پرتو ایکس (XRD) : با توجه به شکل(۱- الف)، پیک ظاهر شده در ۳۸/۴۷ ، ۵۴/۵۹ ، ۵۵/۸۲ =2θ، ساختار اسپینل مکعبی اکسید آهن [۵] و همچنین پیک مشخص شده در۲۶/۸۳، ۴۸/۸=2θ منسوب به ساختار آناتاز می باشد.

آنالیز BET : با توجه به شکل(۱- ب) ، ایزوترم جذب بر اساس طبقه بندی IUPAC از نوع II است و نانو کامپوزیت $Fe/LaTiO_3$ دارای سطح ویژه $\frac{m^2}{g}$ ۱۷/۴ و میانگین حفره nm ۱۰/۶ می‌باشد و در محدوده حفره های مزوپور می‌باشد.

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) : با توجه به شکل(۱- ج)، وجود قله جذبی در عدد موج ۴۰۰ تا ۶۰۰ می تواند نشان دهنده ارتعاشات کششی (Ti-O) و (La-O) در ساختار پروسکایت [۶] و ارتعاشات کششی در عدد موج ۵۸۴ وجود باند Fe-O را تایید می کند [۷].

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM): با توجه به شکل(۱- د)، اندازه تقریبی نانوذرات کروی شکل حدود ۴۳-۲۳ نانومتر است که در مقایسه با نانو ذرات میله ایی دارای مساحت سطح بزرگتری می باشند و این امر موجب برتری فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات کروی می شود.



شکل (۱): تصویر آنالیز های نانوکامپوزیت $Fe/LaTiO_3$ سنتز شده :الف) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، ب)نمودار جذب و واجذب (BET)، ج) طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) ، د) تصویر SEM

نتایج تأثیر پارامترها

بررسی اثر میزان جاذب: با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۵ به ۰/۰۱، درصد حذف افزایش یافت زیرا با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت های فعال برای جذب آلاینده افزایش یافته که موجب افزایش درصد حذف رنگزا می شود. طبق نتایج بدست آمده، مقدار بهینه دوز جاذب ۰/۰۱ گرم می باشد که در ۹۰ دقیقه ۹۶/۲۰ ٪ تخریب را به همراه داشته است.

بررسی اثر pH: طبق بررسی های صورت گرفته مشخص شد که در ۱۲۰ دقیقه تماس، درpH خنثی۸۳/۹۳ ٪ بالاترین میزان تخریب و در محیط با (pH=۱۲) ۵۸/۲۲ ٪ کمترین میزان تخریب را به همراه داشه است.

بررسی اثر زمان: طبق نتایج بدست آمده مشخص شد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب آلاینده رنگی تا زمان ۹۰ دقیقه به صورت خطی افزایش می یابد ولی با افزایش زمان از این مقدار به بعد تغییرات محسوسی درمقدار رنگ جذب شده مشاهده نمی شود.

نتایج حاصل از تخریب دارو توسط کامپوزیت **$Fe/LaTiO_3$**

آزمایشات تخریب آلاینده تحت شرایط بهینه در pH های مختلف انجام گرفت. طبق نتایج مشخص شد که در ۵۹ دقیقه تماس، بازده تخریب آلاینده در pH= ۵، بالاترین میزان (۹۱/۸۸ ٪) و در pH= ۸، کمترین میزان (۷۷/۸۱ ٪) تخریب را به همراه داشه است.

بررسی اثر تابش نور و قابلیت بازیافت نانوکامپوزیت **$Fe/LaTiO_3$**

با توجه به نتایج بدست آمده، میزان تخریب آلاینده دارویی تحت تابش نور خورشید و لامپ LED، به ترتیب ۷۹/۲۶ ٪و ۸۱/۴۳٪ می باشد. نتایج حاصل از بازیافت جاذب طی سه دوره آزمایش مجدد در شرایط یکسان نشان داد که نانو کامپوزیت سنتزی به ترتیب ۹۶ ٪، ۷۵ ٪ ۶۰ ٪ تخریب داشته که نشان دهنده عملکرد فوتوکاتالیستی بالای جاذب می باشد.

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت $Fe/LaTiO_3$ تهیه شده با روش هیدروترمال، جهت تخریب رنگ مستقیم نارنجی ۲۶ بررسی شد. تجزیه و تحلیل آنالیز های XRD/ FT-IR/ FESEM/ BET، سنتز موفقیت آمیز کامپوزیت$Fe/LaTiO_3$ را تأیید کرد. تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل: pH، مقدار جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در pH خنثی و میزان ۰/۰۱ گرم از جاذب در مدت زمان ۹۰ دقیقه تابش نور فرابنفش ۹۶/۲ ٪ بالاترین تخریب آلاینده رنگی صورت گرفته است. آزمایشات تخریب آلاینده دارویی توسط جاذب، تحت نور خورشید و همچنین لامپ LED مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج نشان داد میزان تخریب دارو به ترتیب ۷۹/۲۶ ٪ و ۸۱/۴۳ ٪ ، بوده است . قابلیت استفاده ی مجدد فتوکاتالیست نیز طی چند چرخه مورد بررسی قرار گرفت که مشخص شد در دوره اول ۹۶ ٪، دوره دوم ۷۵٪ و در دوره سوم ۶۰٪ تخریب آلاینده انجام گرفته است. نتایج بدست آمده نشان دهنده فعالیت فتوکاتالیستی بالای کامپوزیت $Fe/LaTiO_3$ در شرایط مختلف می باشد.

واژه های کلیدی: *کامپوزیت، هیدروترمال، فتوکاتالیست، نور فرابنفش، رنگ مستقیم نارنجی ۲۶.*

منابع

[1] Baaloudj O, Assadi I, Nasrallah N et al (2021) Simultaneous removal ofantibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: a review. J Water Process Eng 42:102089.https://doi. org/ 10. 1016/j. jwpe. 2021.102089.

[2] Hassan, Mohammad M., and Christopher M. Carr. "A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents." Chemosphere 209 (2018): 201-219.

[3] Mezzelani, S. Gorbi, F. Regoli, Pharmaceuticals in the aquatic environments: evidence of emerged threat and future challenges for marine organisms, Mar. Environ. Res. 140 (2018) 41e60, https://doi.org/10.1016/ j.marenvres.2018.05.001.

[4] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic Systems: chemistry , occurrence , Eff ects , and removal methods, Chem. Rev. 119 (2019) 3510e3673, https:// doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299.

[5] Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. Int. J. Hyg Environ. Health 216, 442e448. https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002.

[6] Rakibuddin, Md, Haekyoung Kim, and Mohammad Ehtisham Khan. "Graphite-like carbon nitride (C_3N_4) modified N-doped $LaTiO_3$ nanocomposite for higher visible light photocatalytic and photo-electrochemical performance." Applied Surface Science 452 (2018): 400-412.

[7] Miao, Jing, et al. "Feasible synthesis of hierarchical porous MgAl-borate LDHs functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ magnetic microspheres with excellent adsorption performance toward congo red and Cr (VI) pollutants." Journal of Alloys and Compounds 861 (2021): 157974

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت قابل بازیافت بطریق مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@(TEMPO)$-co-(Chlorophyll-Co^{III}) و کاربرد آن به عنوان یک کاتالیزور سبز و قابل بازیافت به منظور تهیه موثر ترکیبات اسپرواکسیندول

محدثه ذبیحی[۱]، میلاد کاظم‌نژادی[۱*]

آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

مقدمه

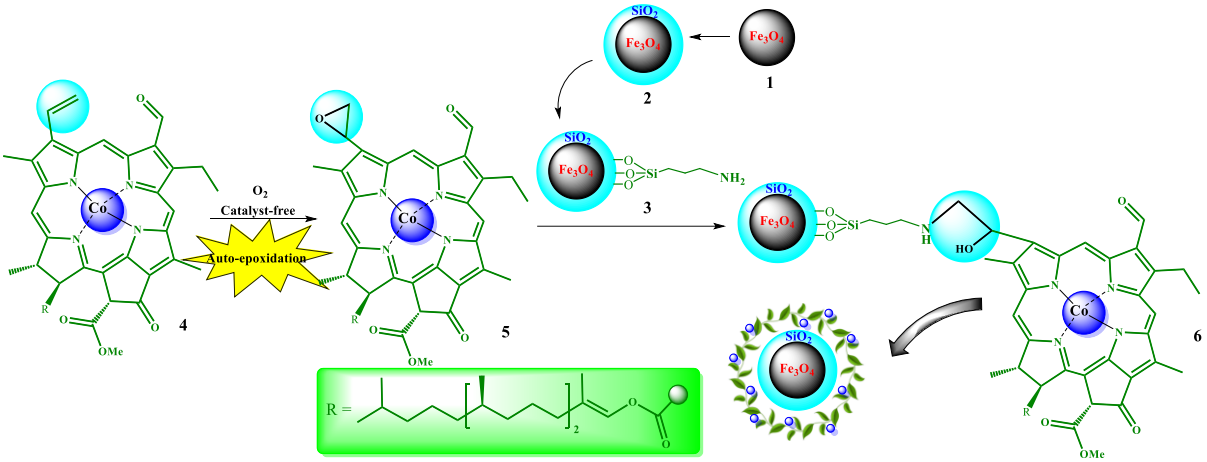
ترکیبات اسپیرواکسیندول یکی از انواع ترکیبات هتروسیکلیک و MCR های حاوی اتم های نیتروژن هستند که در اکثر آلکالوئیدهای طبیعی یافت می شود. فعالیت های بیولوژیکی و دارویی مختلفی مانند ضد میکروبی، ضد ویروسی، ضد سرطان، آنتی اکسیدان، ضد HIV و عوامل محافظت کننده عصبی برای این دسته از ترکیبات شناخته شده است [۱]. به عنوان مثال، اسپیروتری پروستاتین B یک مهارکننده تجمع میکروتوبول است و ایزوپتروپودین برای تعدیل عملکرد گیرنده‌های سروتونین موسکارینی استفاده شده است [۲].

در این مقاله، نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@$Chlorophyll-Co^{III} مطابق با گزارش قبلی مان تهیه و شناسایی شد [۳]. کلروفیل b به راحتی از گیاه هلیوتروپیوم یوروپائوم استخراج و سپس فلز زدایی شد. متعاقباً به دلیل وجود حلقه‌های پورفیرین فلززدایی شده، کمپلکس کبالت از آنها تهیه شد و سپس هیبرید حاصل پس از تیمار با اپی کلروهیدرین، بر روی نانوذرات مغناطیسی تثبیت و به عنوان کاتالیزور مؤثر در واکنش‌های تهیه ترکیبات اسپیرواکسیندول استفاده شد. کاتالیزور توسط روش های مختلف آنالیز و شناسایی مشخصه‌یابی شد. قابلیت بازیابی کاتالیزور، امکان بازیابی و استفاده مجدد نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@$Chlorophyll-Co^{III} را تا حداقل ۷ بار پیاپی، بدون افت قابل ملاحظه در تهیه مشتقات اسپیرواکسیندول فراهم می‌کند.

بخش تجربی

نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@$Chlorophyll-Co^{III} در چند مرحله مطابق با دستور کار ارائه شده در پژوهش قبلی مان سنتز شد [۳]. شمای ۱ مراحل سنتز کاتالیزور را بطور خلاصه نشان می‌دهد. کلروفیل استخراج شده در ابتدا دمتاله می‌شود و شرایط را برای کمپلکسه شدن از طریق حلقه پورفیرینی فراهم می‌سازد. خود-اپوکسیداسیون باند الفینی در حضور اکسیژن مولکولی، گروه عاملی مناسب اپوکسید را برای اتصال به نانوذرات مغناطیسی فراهم می‌کند. نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان از طریق این گروه اپوکسی به کمپلکس کلروفیل کبالت متصل می شوند.

کاتالیزور به طور کامل با آنالیزهای CV، TGA، VSM، XRD، XPS، DLS، FE-SEM، TEM، UV-Vis، EDX و BET مشخصه‌یابی شد.

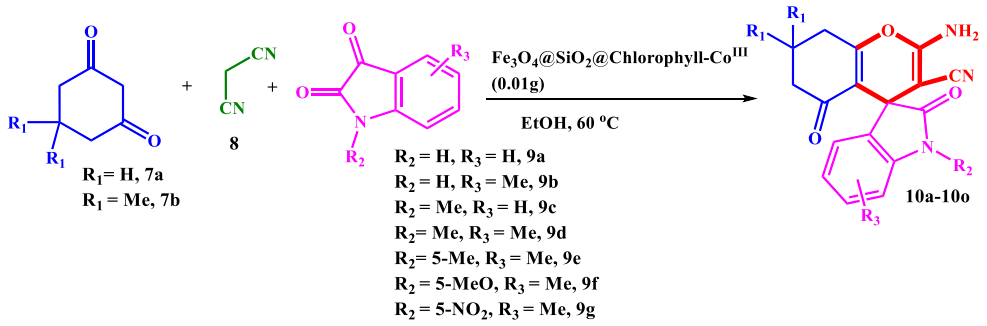


شمای ۱ تهیه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll-Co^{III} [۳]

یافته ها

فعالیت کاتالیزوری Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll-Co^{III} با تهیه انواع مشتقات اسپیرواکسیندول با استفاده از دیمدون و ایزاتین و مالونونیتریل مورد ارزیابی قرار گرفت. راندمان بالا تا عالی (۹۷–۹۰٪ عملکرد جدا شده در ۳۰ تا ۸۰ دقیقه) برای همه مشتقات به دست آمد. اثرات الکترونیکی تأثیر قابل توجهی بر کارایی اسپیرواکسیندول ها داشت. گروه های الکترون دهنده بر روی ایزاتین سرعت واکنش را افزایش دادند و گروه های الکترون کشنده واکنش را به تاخیر انداختند، اما تاثیر معنی داری بر بازده واکنش نداشت.

جدول ۱ تهیه مشتقات اسپیرواکسیندول کاتالیست شده توسط Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll-Co^{II}



Entry	R_1	R_2	R_3	Product	Time (min)	Yield (%)
1	H	H	H	**10a**	70	95
2	H	H	Me	**10b**	75	96
3	H	Me	H	**10c**	60	97
4	H	Me	Me	**10e**	60	95
5	H	H	5-MeO	**10f**	80	95
6	H	H	5-NO_2	**10g**	75	90
7	H	H	5-Cl	**10h**	77	95
8	Me	H	H	**10i**	40	96
9	Me	H	Me	**10g**	45	96

10	Me	Me	H	**10k**	40	95
11	Me	Me	Me	**10l**	60	95
12	Me	H	5′-MeO	**10m**	30	92
13	Me	H	5′-NO_2	**10n**	44	95
14	Me	H	5′-Cl	**10o**	50	92

[آ] شرایط واکنش: کاتالیزور (۰.۰۱ گرم)، مالونونیتریل (۱ mmol)، ایزاتین (۱ mmol)، ۴-هیدروکسی کومارین (دایمدون، ۱ mmol)، اتانل (۳ mL)، دمای اتاق

نتیجه گیری

در این پژوهش، یک روش جدید و کلی برای تهیه موثر مشتقات اسپیرواکسیندول در شرایط ملایم توسط یک سیستم کاتالیزوری با تثبیت کمپلکس کبالت-کلروفیل بر روی نانوذرات مغناطیسی به عنوان یک نانوکاتالیست مغناطیسی قابل بازیافت کارآمد توسعه داده شد.آنالیزهای مختلف شامل CV، TGA، VSM، XRD، XPS، DLS، FE-SEM، TEM، UV-Vis، EDX، و BET برای مشخصه یابی کاتالیزور انجام شد. بازده بالا تا عالی برای تمام مشتقات تهیه شده اسپیرواکسندول در شرایط ملایم به دست آمد. کاتالیزور تا حداقل ۷ بار پیاپی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را بدون افت خواص کاتالیزوری دارا می باشد.

واژه های کلیدی: *اسپیرواکسیندول، کلروفیل، دمتاله کردن، نانوذرات مغناطیسی، قابلیت بازیافت*

منابع

[1] Shamaei, A., Mahmoudi, B., Kazemnejadi, M., & Nasseri, M. A. (2020). Mg-catalyzed one-pot preparation of benzimidazoles and spirooxindoles by an immobilized chlorophyll b on magnetic nanoparticles. Applied Organometallic Chemistry, 34(12), e5997.
[2] Mahmoudi, B., Soleimani, F., Keshtkar, H., Nasseri, M. A., & Kazemnejadi, M. (2021). Green synthesis of trimetallic oxide nanoparticles and their use as an efficient catalyst for the green synthesis of quinoline and spirooxindoles: Antibacterial, cytotoxicity and anti-colon cancer effects. Inorganic Chemistry Communications, 133, 108923.
[3] Mahmoudi, B., Rostami, A., Kazemnejadi, M., & Hamah-Ameen, B. A. (2020). Catalytic oxidation of alcohols and alkyl benzenes to carbonyls using Fe 3 O 4@ SiO 2@(TEMPO)-co-(Chlorophyll-Co III) as a bi-functional, self-co-oxidant nanocatalyst. Green Chemistry, 22(19), 6600-6613.

تهیه سبز و انتخابی مشتقات ترکیبات دارویی تترازول های ۵– و ۱– استخلاف دار شده از منابع آلدهید، اکسیم و نیتریل توسط نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2@(TEMPO)$-co-(Chlorophyll-Co^{III}) قابل بازیافت بطریق مغناطیسی

محدثه ذبیحی[۱]، میلاد کاظم‌نژادی[۱*]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

مقدمه

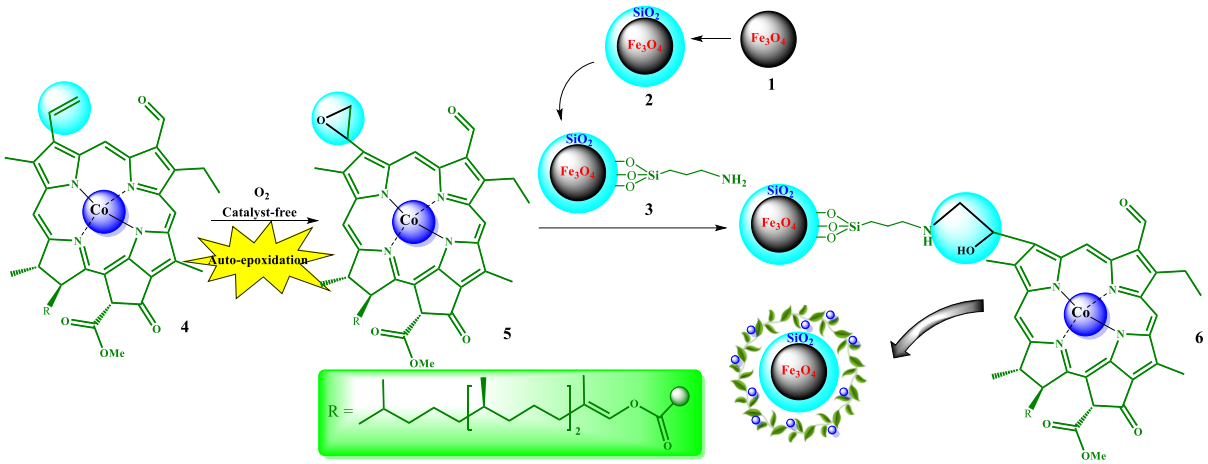
تترازول‌ها و مشتقات آن یکی از کاربردی‌ترین ترکیبات N–هتروسیکلیک هستند. کاربرد آن‌ها در چند سال گذشته به دلیل خواص بیولوژیکی منحصربه‌فردشان مانند آنتی‌بیوتیک، ضد حساسیت، ضد قارچ، ضد فشار خون، ضد تشنج، به سرعت افزایش یافته است. تترازول ها همچنین به منظور تهیه ترکیبات حاوی نیتروژن برای طراحی داروهای درمانی و جایگزین ایزوستریک برای اسیدهای کربوکسیلیک استفاده می شوند. روش‌های مختلفی برای تهیه مشتقات تترازول از مواد اولیه مختلف از جمله آلدهید، اکسیم، نیتریل و آمین توسعه داده شده است. دو دسته اصلی از تترازول ها عبارتند از ۵–استخلاف‌شده–۱*H*–تترازول و ۱–استخلاف شده–۱*H*– ۱، ۲، ۳، ۴–تترازول.

در این مقاله، نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll\text{-}Co^{III}$ مطابق با گزارش قبلی مان تهیه و شناسایی شد [۳]. کلروفیل b به راحتی از گیاه هلیوتروپیوم یوروپائوم استخراج و سپس فلز زدایی شد. متعاقباً به دلیل وجود حلقه‌های پورفیرین فلززدایی شده، کمپلکس کبالت از آنها تهیه شد و سپس هیبرید حاصل پس از تیمار با اپی کلروهیدرین، بر روی نانوذرات مغناطیسی تثبیت و به عنوان کاتالیزور مؤثر در واکنش‌های تهیه ترکیبات تترازول استفاده شد. کاتالیزور توسط روش های مختلف آنالیز و شناسایی مشخصه‌یابی شد. قابلیت بازیابی کاتالیزور، امکان بازیابی و استفاده مجدد نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll\text{-}Co^{III}$ را تا حداقل ۵ بار پیاپی، بدون افت قابل ملاحظه در تهیه مشتقات تترازول فراهم می کند.

بخش تجربی

نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll\text{-}Co^{III}$ در چند مرحله مطابق با دستور کار ارائه شده در پژوهش قبلی مان سنتز شد [۳]. شمای ۱ مراحل سنتز کاتالیزور را بطور خلاصه نشان می‌دهد. در ابتدا، کلروفیل استخراج شده، پس از دمتاله شدن، شرایط را برای کمپلکسه شدن از طریق حلقه پورفیرینی فراهم می‌سازد. خود–اپوکسیداسیون باند الفینی در حضور اکسیژن مولکولی، گروه عاملی مناسب اپوکسید را برای اتصال به نانوذرات مغناطیسی فراهم می‌کند. نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با ۳–آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان از طریق این گروه اپوکسی به کمپلکس کلروفیل کبالت متصل می شوند.

کاتالیزور به طور کامل با آنالیزهای CV، TGA، VSM، XRD، XPS، DLS، FE-SEM، TEM، UV-Vis، EDX و BET مشخصه‌یابی شد.

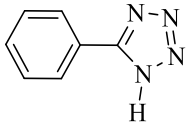
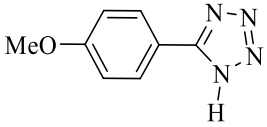
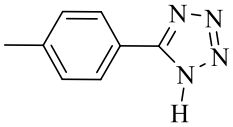


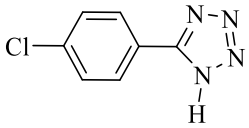
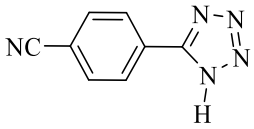
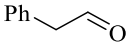
شمای ۱ تهیه نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll\text{-}Co^{III}$ [۳]

یافته ها

فعالیت کاتالیزوری $Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll\text{-}Co^{III}$ با تهیه انواع مشتقات تترازول با استفاده از پیش‌ماده‌های آلدهید، نیتریل و اکسیم مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از دست‌یابی به شرایط بهینه، مجموعه‌ای از بنزآلدهیدها، اکسیم‌های و بنزونیتریل‌ها در حضور کمپلکس $Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll\text{-}Co^{III}$ به عنوان کاتالیزور به منظور تهیه مشتقات ۵-استخلاف‌شده-۱H-تترازول مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است. راندمان بالا تا عالی برای همه پیش‌ماده‌های به دست آمد. به عنوان نتیجه گیری، راندمان واکنش از نظر زمان و بازده برای اکسیم‌ها بهتر از آلدهیدها بود. از این نظر، روش حاضر، روشی امیدوارکننده برای تهیه اکسیم‌ها پیشنهاد می‌کند. نیتریل‌ها تترازول‌های مربوطه را در زمان‌های واکنش بسیار بالاتری نسبت به اکسیم یا آلدهید تولید کردند.

جدول ۱ تهیه ترکیبات ۵-استخلاف‌شده-۱*H*-تترازول با استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف کاتالیست شده با $Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll\text{-}Co^{III}$

Entry	Product **9**	From aldehyde[a]		From oxime[a,c]		From nitrile[d]	
		Time (min)	Yield (%)[b]	Time (min)	Yield (%)[b]	Time (h)	Yield (%)[b]
1		132	96	86	96	10	98
2		80	97	80	96	5	98
3		160	80	100	85	8	93

4		130	90	80	90	8	90
5		260	90	260	95	7	98
6		260	80	300	80	15	80

[آ] شرایط واکنش: آلدهید یا اکسیم یا نیتریل (۱میلی مول)، سدیم آزید (۱.۵ mmol)، هیدروکسیل‌آمین (فقط در مورد آلدهید، ۱.۵ mmol)، کاتالیزور (۰.۰۱ گرم)، آب مقطر (۳ mL)، رفلاکس.

نتیجه گیری

در این مقاله، ما یک روش کارآمد ساده و انتخابی برای تبدیل طیف گسترده‌ای از آلدهیدها، اکسیم‌ها و نیتریل‌ها به ۵-استخلاف‌شده-۱*H*-تترازول مربوطه را با استفاده از کمپلکس Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll-Co^{III} به عنوان یک کاتالیزور کارآمد گزارش کرده‌ایم. کاتالیزور از جنبه های مختلف از جمله: FTIR، TGA، VSM، FE-SEM، TEM، XRD، EDX، DLS و ICP مورد مطالعه قرار گرفت. بازده بالا تا عالی برای همه پیش‌ماده‌ها در شرایط بهینه به دست آمد. نتایج پیشنهاد می‌کند که آلدهید و اکسیم، ترکیبات ۵-استخلاف‌شده-۱*H*-تترازول را در شرایط به مراتب ملایم‌تری نسبت به نیتریل‌ها ایجاد می کنند. قابلیت بازیافت کاتالیزور نشان داد که نانوذرات Fe_3O_4@SiO_2@Chlorophyll-Co^{III} قابلیت بازیابی برای ۵ چرخه متوالی را بدون از دست دادن قابل توجه فعالیت کاتالیزوری دارا می‌باشند.

واژه های کلیدی: *۵-استخلاف‌شده-۱H-تترازول، نانوذرات مغناطیسی، کلروفیل، بازیافت، شیمی سبز*

منابع

[1] Kazemnejadi, M., Mahmoudi, B., Sharafi, Z., Nasseri, M. A., Allahresani, A., & Esmaeilpour, M. (2020). Copper coordinated-poly (α-amino acid) decorated on magnetite graphene oxide as an efficient heterogeneous magnetically recoverable catalyst for the selective synthesis of 5-and 1-substituted tetrazoles from various sources: A comparative study. Applied Organometallic Chemistry, 34(2), e5273.

[2] Nasseri, M. A., Alavi, S. A., Mahmoudi, B., & Kazemnejadi, M. (2019). A Facile Approach to Catalyst-Free Cyanation and Azidation of Organic Compounds and a One-Pot Preparation of 5-Substituted 1*H*-Tetrazoles by Using a Dimethyl Sulfoxide–Nitric Acid Combination. Synlett, 30(20), 2290-2294.

[3] Mahmoudi, B., Rostami, A., Kazemnejadi, M., & Hamah-Ameen, B. A. (2020). Catalytic oxidation of alcohols and alkyl benzenes to carbonyls using Fe_3O_4@SiO_2@(TEMPO)-co-(Chlorophyll-Co^{III}) as a bi-functional, self-co-oxidant nanocatalyst. Green Chemistry, 22(19), 6600-6613.

تولید فتوکاتالیستی هیدروژن با استفاده از گرافتیک کربن نیترید اصلاح شده با فتالوسیانین نیکل

مهتاب مرادی[۱]، دکتر سجاد کشی‌پور [۲]

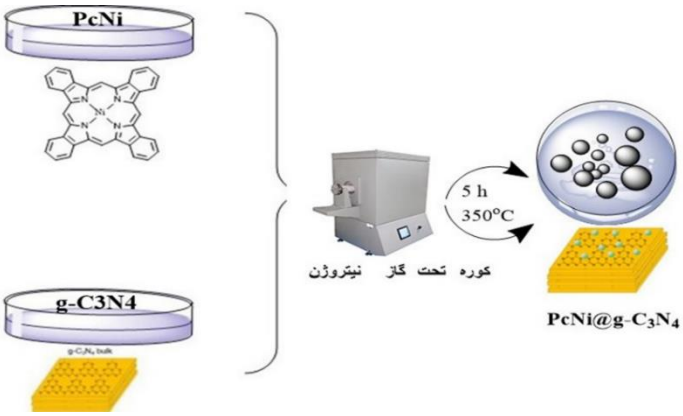
۵- آذربایجان غربی .ارومیه.دانشگاه ارومیه
۶- آذربایجان غربی .ارومیه.دانشگاه ارومیه

مقدمه

امروزه یکی از مسائل پیش روی بشر مسئله ی انرژی است که با رشد بی رویه ی جمعیت، افزایش تقاضا و کاهش منابع سوخت فسیلی اهمیت یافته است. هیدروژن را میتوان از منابع طبیعی متنوعی مانند آب، متان و مواد آلی دیگر تولید کرد. هر یک از این فناوریها به انرژی نیاز دارند که با مشکلات متفاوتی مواجه است[۱]. اما، برای دستیابی به یک روش پاک در تولید هیدروژن می توان ان را ازطریق منابع تجدید پذیر مانند آب وخورشید تولید کرد. برای اینکه بتوان از انرژی خورشیدی استفاده کرد نیاز به فتوکاتالیست هایی با کارامدی بالا میباشد[۲]. گرافیت کربن نیترید غیر سمی بوده و تهیه آن ارزان و آسان است اما برای حل ایراد ها باید ان را اصلاح کرد.هنگامی که به یک فوتوکاتالیست نیمه رسانای قرار داده شده در آب ، نور تابانده شود ، فوتوکاتالیست فوتون ها را جذب می کند و سبب میشود الکترون های نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال یابد و حفره هایی با بار مثبت در نوار ظرفیت به وجود آیند. نوار هدایت در سطح انرژی بیشتری نسبت به پتانسیل کاهش هیدروژن بوده و الکترون ها در نوار هدایت میتوانند یون های هیدروژن را در سطح نیم رسانا به منظور تولید گاز هیدروژن کاهش دهند[۳].بنابراین در پژوهش حاضر از کاتالیست بسیار موثر فتالوسیانین نیکل تثبیت شده بر روی گرافتیک کربن نیترید(PcNi@g-C3N4) برای تولید هیدروژن از تری اتیل آمین استفاده می‌شود.

. بخش تجربی و / یا بخش نظری

به منظور سنتز کاتالیست از روش سنتز حرارتی استفاده شد به این صورت که اوره به همراه فتالوسیانین نیکل در داخل کروزه ریخته و آن را داخل کوره تحت گاز نیتروژن به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه‌ی سانتیراد حرارت میدهیم تا گرافتیک کربن نیترید اصلاح شده با فتالوسیانین نیکل حاصل شود. سپس عملکرد فتوکاتالیستی این کامپوزیت برای تولید گاز هیدروژن با استفاده از شبیه ساز نور و خورشید و آب و تری اتیل آمین مورد مطالعه قرار گرفت.



* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

یافته ها

با استفاده از دستگاه شبیه ساز تولید هیدروژن بررسی کردیم تولید هیدروژن را در حلال های مختلف، غلظت های متفاوت، دماهای متفاوت و توان های مختلف و بهترین نتیجه ی آن در هر کدام از این موارد انتخاب شد.

نتیجه گیری

C3N4با سنتز NiPc در حضور g-C3N4 تهیه شد و توزیع یکنواخت NiPc روی g-C3N4 به دست آمد. فعالیت فوتوکاتالیستی عالی برای PcNi@g-C3N4 در واکنش تخریب تری اتیل آمین تحت نور مرئی به سمت تولید هیدروژن مشاهده شد. نتایج نشان داد که g-C3N4 به عنوان فتوکاتالیست و NiPc به عنوان نیمه هادی و حساس کننده نور در این واکنش نقش دارند. علاوه بر این، g-C3N4 با بهبود کارایی تزریق الکترون و به تاخیر انداختن نوترکیب بار در نیمه هادی ها، واکنش را تسریع می کند.

واژه های کلیدی: *گرافتیک کربن نیترید، فتالوسیانین، تولید گاز هیدروژن، فتوکاتالیست*

منابع

1. Zou, X. and Y. Zhang, *Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting.* Chemical Society Reviews, 2015. **44**(15): p. 5148-5180.
2. Azadeh, M., S. Parvizy, and A. Afshar, *Corrosion resistance and photocatalytic activity evaluation of electrophoretically deposited TiO2-rGO nanocomposite on 316L stainless steel substrate.* Ceramics International, 2019. **45**(11): p. 13747-13760.
3. Bahluli, R. and S. Keshipour, *Microcrystalline cellulose modified with Fe (II)–and Ni (II)–phthalocyanines: Syntheses, characterizations, and catalytic applications.* Polyhedron, 2019. **169**: p. 176-182.

طراحی و ساخت یک حسگر پتانسیومتری با استفاده از یک غشای پلیمری انتخاب پذیر برای کاتیون لانتانیم (III) برپایه کریپتوفیکس 22-DD

نوناحبیبی*[۱] ، غلامحسین رونقی[۲]

دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد،گروه شیمی،مشهد،ایران1,2-

مقدمه

حسگر های الکتروشیمیایی یک گروه بزرگ و در حال رشد از حسگرهای شیمیایی را در بر می گیرند. یک حسگر شیمیایی وسیله ای است که اطلاعات دقیقی در مورد برخی از خصوصیات شیمیایی محیط اطرافش را فراهم می آورد و در حالت ایده آل، یک پاسخ ویژه ای را که مستقیما به یک کمیت گونه ی شیمیایی خاص وابسته است، در اختیار می گذارد.

یک الکترود یون گزین یک حسگر الکتروشیمیایی می باشد که جهت تعیین فعالیت گونه های یونی در حضور دیگر یون ها مورد استفاده قرار می گیرد. این حسگر دارای لایه ای نازک یعنی غشاء گزینش پذیر است که جزء تشخیص دهنده بوده و به همین دلیل به آن الکترود غشائی نیز می گویند[1].پاسخ الکترود یون گزین، به صورت اختلاف پتانسیل، از تغییرات انرژی آزاد گیبس حاصل از اندرکنش یونها با غشاء الکترود یون گزین (از قبیل فرآیند های تشکیل، انتقال جرم، مبادله یون یا سایر مکانیزم ها) در مرز فازها به وجود می آید[2] .اندازه گیری یون های فلوراید، کلرید، سولفید، نیترات، نیتریت، سیانید، آمونیوم، پتاسیم، کلسیم، ید و... در پسابهای آلوده، آبهای طبیعی، خاکها، کودهای شیمیایی، گوشت، لبنیات و... توسط الکترودهای یون گزین انجام می شود[3] .کرون اترها از نخستین عوامل کمپلکس دهنده قوی معرفی شده اند و پیوند قوی و گزینش پذیری با کاتیونهای فلزی قلیایی می دهند و به طور وسیعی به عنوان حامل های خنثی و مناسب برای انتقال گزینش پذیر کاتیونهای قلیایی از میان غشاء مایع و برای ساخت الکترودهای یون گزین استفاده شده اند[4].

بخش تجربی

یک الکترود انتخابگر برای کاتیون لانتانیم (III) با استفاده از یک غشاء پوشاننده با زمینه پلیمر بی اثر (PVC) و همراه با یونوفور کریپتوفیکس -22DD، نرم کننده (NPOE) و نیز حلال (THF) به عنوان ترکیب کننده آنها، تهیه گردید. از این غشاء به عنوان پوششی برای میله های کربنی استفاده گردید. سپس الکترود اصلاح شده، به یک الکترود مرجع خارجی کالومل متصل گردید و اندازه گیری های پتانسیومتری نیز به عمل آمدند.

برای ساخت الکترود پوشانیده، از میله های گرافیتی استفاده شد. پس از آن که سطح آن ها با سنباده صیقل داده شد، توسط آب مقطر و سپس تتراهیدروفوران شستشو داده شدند. یونوفور مورد نظر در خمیر پلیمری بر روی این میله ها تثبیت گردید. قسمت انتهایی بدنه الکترود که فاقد پوشش پلیمری بود به وسیله یک سیم رابط در کنار یک الکترود مرجع خارجی به دستگاه پتانسیومتر متصل گردید.

پس از طراحی و ساخت الکترود به منظور اندازه گیری های پتانسیومتری ،الکترود یون گزین را به مدت۲۴ ساعت در محلول غلیظ کاتیون لانتانیم (III) قرار داده تا منافذ موجود در لایه پوشاننده الکترود با یون مربوطه اشباع گردد و پس از شستشوی الکترود مربوطه با اب مقطر ،جهت اندازه گیری های تجزیه ای مورد استفاده قرار گرفت.

habibinona@yahoo.com

با اتصال الکترود غشایی یون گزین ساخته شده به دستگاه پتانسیومتر به عنوان الکترود شناساگر و استفاده از یک الکترود مرجع کالومل و قرار دادن در یک بشر حاوی محلول مورد اندازه گیری ، اختلاف پتانسیل بین دو الکترود اندازه گیری می شود.منحنی کالیبراسیون با نقطه یابی مقادیر پتانسیل E(mv) در برابر لگاریتم غلظت یون مورد اندازه گیری رسم گردید.کلیه اندازه گیری ها در دمای اتاق انجام شدند.

یافته ها

نتایج بدست آمده نشان می دهند که الکترود ساخته شده با مقادیر ۳۰٪ پلی وینیل کلراید، ۶۱.۵ ٪ نرم کننده، ۲٪ یونوفور و ۶.۵ ٪ گرافیت بهترین شیب را نسبت به کاتیون لانتانیم (III) از خود نشان می دهد.

نتیجه گیری

در بررسی اثر زمان پاسخ الکترود یون گزین لانتانیم مشخص گردید که این الکترود زمان پاسخ دهی کوتاهی (حدود ۱۰ ثانیه) دارد. همچنین الکترود دارای شیب نرنستی ۲۰/۶±۰/۲۱ mV/decade و گستره ی خطی $۱/۰\times۱۰^{-۱}$ مولار الی $۱/۰\times۱۰^{-۷}$ مولار و حد تشخیص ۰۸×۱۰^{-۷} مولار است و الکترود از برگشت پذیری خوبی برخوردار است. نتایج تجربی گزینش پذیری خوب الکترود را در حضور یونهای مزاحم نشان می دهند .نتایج حاصل ازطراحی ازمایش ،یک وابستگی غیر خطی را بین شیب الکترود و اجزای غشای ان نشان می دهد . نتایج حاصل از بررسی اثر pH محلول بر روی پاسخ الکترود غشائی نشان می دهد که پاسخ الکترود در محدوده pH حدود ۴ تا ۶ مستقل از pH است. همچنین این الکترود می تواند به طور موفقیت آمیز در تیتراسیون های پتانسیومتری برای تعیین دقیق غلظت کاتیون $La^{۳+}$ نیز به کار رود.

واژه های کلیدی: سنسور الکتروشیمیایی،کاتیون لانتانیم (III)،کریپتوفیکس۲۲-DD،روش پتانسیومتری

منابع

[1].Ammann, D.; Prettsch, E; Simon, W. A. Calcium Ion-Selective Electrode Based on Neutral Carrier. Analytical Letters.1972, 11: 843-850.

[2].Buck, R. P; Nahir, T. M; Cosofret, V. V; Lindner, E. Erdosy, M. Mechanism of transport in carrier-based ion-selective electrodes. Analytical Proceedings,1994,31: 310-312.

[3].Espenscheid, M. W ; Ghatak-roy, A. R; Moore, R. B; Penner, R. M ; Szentirmay, M. N; Martin, C. R. Sensor from polymer modified electrodes. Journal of Chemical Society.1986,82:1051-1071

[4].Hulanicki, A; Glab, S; Ingman, F. Chemical Sensors Definitions and Classification. Intenational Union of Pure and Applied Chemistry.1991,63: 1247-1250.

سنتز نانوذرات پالادیم با استفاده از عصاره برگ بیلهر و کاربرد آن در واکنش سونوگاشیرا

محمد پناهی مهر*[۱]

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران

مقدمه

نانوذرات پالادیم به دلیل خواص منحصر به فرد و کاربردهای متعدد، در زمینه‌های مختلف بسیار مورد توجه هستند. این نانوذرات می‌توانند به عنوان کاتالیست‌های شیمیایی، حسگرها، ذخیره‌سازی انرژی و بسیاری از زمینه‌های دیگر استفاده شوند[۲-۱]. با این حال، روش‌های سنتز معمول اغلب شامل مواد شیمیایی خطرناک و هزینه بالا می‌باشند که می‌توانند به محیط زیست آسیب برسانند. سنتز سبز نانوذزات جایگزینی مناسب و پایدار برای این روش‌ها می باشد[۸-۳]. عصاره برگ گیاه دارویی بیلهر (Dorema aucheri) که به دلیل محتوای فیتوشیمیایی غنی خود، به عنوان یک عامل کاهش دهنده و پایدار کننده برای سنتز نانوذرات پالادیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. استفاده از مواد طبیعی و زیستی برای کاهش فلزات و تولید نانوذرات یک روش سازگار با محیط زیست است که می‌تواند خطرات زیست محیطی را کاهش دهد. در این تحقیق، واکنش جفت شدن سونوگاشیرا-هاگیهارا که یکی از واکنش مهم در سنتز ترکیب‌های آلی است، برای تسهیل تشکیل نانوذرات پالادیوم استفاده شده است. در این کار پژوهشی، شناسایی و بررسی خواص نانوذرات پالادیم سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنج پراکندگی انرژی (EDS) انجام گرفته است.

بخش تجربی

۱- تهیه عصاره برگ گیاه بیلهر

برگ‌های تازه گیاه بیلهر پس از جمع‌آوری از کوه‌های زاگرس جنوبی (شکل ۱ الف) و شستشوی مناسب، به مدت ۵ روز در شرایط سایه و با تهویه مناسب خشک شده و سپس به پودر ریز آسیاب شدند. ۱۰ گرم از این پودر به ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شده و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در تاریکی حرارت داده شد تا رنگ مخلوط به زردی متمایل شود. برای حذف هرگونه ناخالصی، عصاره حاصل صاف شده و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. عصاره به دست آمده در ظرفی تیره در دمای حدود ۴ درجه سانتی‌گراد برای استفاده‌های بعدی نگهداری شد.

۲- سنتز نانو ذرات پالادیم با استفاده از عصاره گیاه بیلهر

پودر پالادیم (II) کلرید با چند قطره محلول رقیق HCl تحت تابش اولتراسونیک حل شد. در مرحله بعد، ۴۰ میلی‌لیتر از عصاره تازه تهیه شده، قطره قطره به محلول پالادیم کلرید در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد اضافه شد. پس از حدود نیم ساعت، تغییر رنگ محلول نشان‌دهنده

m.panahimehr@gmail.com

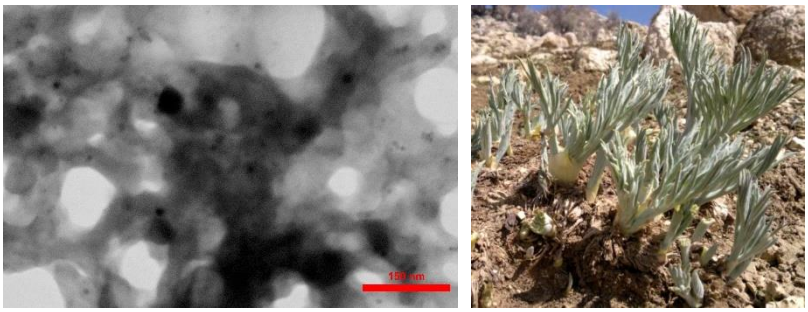
تشکیل نانوذرات پالادیم است. در نهایت برای جداسازی نانوذرات، سوسپانسیون به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد.

۳- واکنش جفت شدن سونوگاشیرا-هاگیهارا با استفاده از نانوذرات Pd

مخلوطی از آریل هالید (۱ میلی‌مول)، فنیل‌استیلن (۲ میلی‌مول)، باز (۱/۵میلی‌مول) و ۰/۱ گرم کاتالیست در۲ میلی‌لیتر حلال در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در حضور هوا هم زده شد. پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست جدا و بازیافت شد. کاتالیست پس از خشک شدن کامل، برای همان واکنش مجدداً استفاده شد و این فرآیند چهار بار تکرار شد.

یافته ها

برای بررسی شکل و اندازه نانو ذرات پالادیم که به صورت سبز سنتز شده‌اند، تصویر TEM آن‌ها از محلول کلوئیدی به دست آمد. همان‌طوری که در شکل ۱ ب نشان داده شده است نانوذرات پالادیم به شکل کروی دیده می‌شوند و پراکندگی نسبتاً خوبی دارند. پس از تهیه و شناسایی کاتالیست، قابلیت آن در واکنش سونوگاشیرا-هاگیهارا بین آریل هالیدهای مختلف و فنیل‌استیلن مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات اولیه برای بهینه‌سازی شرایط واکنش با استفاده از یدوبنزن و فنیل‌استیلن به عنوان مدل انجام شدند. پارامترهای مختلف شامل دما، نوع باز، و حلال مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس این نتایج، شرایط بهینه شامل استفاده از ۱ میلی‌مول آریل یدید، ۲ میلی‌مول فنیل‌استیلن، ۰/۱گرم کاتالیست، ۱.۵ میلی‌مول باز، و ۲ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرمامید به عنوان حلال در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. در شرایط اولیه بدون کاتالیست، واکنش پس از ۲۴ ساعت بازده کمی داشت. افزایش دما به ۸۵ درجه سانتی‌گراد باعث بهبود بازدهی شد. افزایش دمای واکنش به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز بالاترین تبدیل را در کمترین زمان به دست آورد که نشان می‌دهد دما تأثیر مهمی در سینتیک واکنش دارد. از بین بازهای مختلف K_2CO_3، $n\text{-}Pr_3N$، NaOAc، KOAc، KOAc بهترین عملکرد را داشت. به طور مشابه، DMF به عنوان حلال نسبت به H_2O، TBAB و H_2O/TBAB بازدهی بیشتری داشت.



شکل ۱. الف) گیاه بیلهر و ب) تصویر TEM نانوذرات پالادیم

نتیجه گیری

به طور خلاصه، نانوذرات پالادیم به وسیله کاهش یون‌های پالادیم (II) با استفاده از گروه‌های کاهنده موجود در عصاره گیاه بیلهرتولید شده و با روش‌های مختلفی مورد شناسایی قرار گرفتند. این نانوکاتالیست با کارایی بالا با موفقیت در واکنش جفت شدن سونوگاشیرا-هاگیهارا مورد استفاده

قرار گرفت. این نانوذرات کروی پالادیم نشان دادند که دارای فعالیت کاتالیستی قوی در واکنش سونوگاشیرا تحت شرایط هوازی هستند. در این کار، سیستم کاتالیستی از استفاده از لیگاندهای نامطلوب خودداری می‌کند و از نظر زیست‌محیطی مناسب است. همچنین، نانوکاتالیست پالادیم با موفقیت و با حفظ کارایی مطلوب برای چهار سیکل متوالی در واکنش واکنش جفت شدن سونوگاشیرا بین یدوبنزن و فنیل‌استیلن بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *نانوذرات پالادیم، جفت شدن سونوگاشیرا، سنتز سبز، عصاره برگ بیلهر*

منابع

[1] Smith J., Johnson R., De La Cruz J., Applications of Palladium Nanoparticles in Catalysis, J. Nanomater., 20(4): 123-135(2019).
[2] Brown A., Johnson M., Palladium Nanoparticles: Synthesis and Applications, Nanotechnol. Rev., 18(3): 299-310(2020).
[3] Green L., Patel S., Eco-friendly Synthesis of Nanoparticles, Green Chem. Lett. Rev., 15(1): 45-60(2018).
[4] Gupta R., Kumar H., Green Synthesis of Metallic Nanoparticles, J. Clean. Prod., 12(2): 235-250(2017).
[5] Lee K., Wong P., Tan B., Phytochemical Reduction of Metal Ions Using Plant Extracts, Plant Biotechnol. J., 10(1): 65-78(2021).
[6] Zhang S., Li X., Sonogashira Coupling Reaction: Mechanisms and Applications, Org. Chem. Insights, 22(5): 141-155(2019).
[7] Chen M., Davis R., Sato Y., Preparation and Characterization of Plant Extracts for Nanoparticle Synthesis, J. Appl. Biol., 11(3): 100-110(2020).
[8] Kumar P., Sen R., Gupta A., Optimization of Sonogashira Coupling for Nanoparticle Synthesis, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem., 49(6): 400-410(2019).

اثر میدان الکتریکی پالسی بر کاهش کشش بین سطحی نفت خام/آب

نگین قادری حیاتی، جواد صاین*، فرناز جعفری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

مقدمه

با توجه به افزایش چشمگیر مصرف نفت خام در دنیا و کشف اندک مخازن نفتی جدید، استفاده از روش‌های نوین استخراج نفت خام حائز اهمیت است. در این زمینه، راهکارهای بهبود بازیابی نفت موضوعی است که بر اساس کاهش کشش بین سطحی، تغییر در ترشوندگی سنگ مخزن و بهبود جدایش نفت خام از سطح سنگ مخازن نفتی، دسترسی به نفت خام را تسهیل می‌نمایند [۱]. در حال حاضر، تنها ۲۰ تا ۴۰٪ از نفت موجود در مخازن نفتی با استفاده از روش های کنونی قابل استخراج است [۲]. مطالعات نشان می‌دهند که کشش بین سطحی اصلی‌ترین عاملی است که منجر می‌شود بیش از دو سوم نفت درجا غیرقابل برداشت باشد. با کاهش کشش بین سطحی تحرک و جابجایی نفت خام موجود در مخازن افزایش یافته که منجر به استخراج بیشتر نفت خام می‌شود [۳]. مواد فعال سطحی طبیعی موجود در نفت خام، از جمله نفتنیک اسیدها، سولفونیک اسیدها، آسفالتین‌ها و رزین‌ها، نامحلول در آب هستند و عمدتاً دارای بار الکتریکی می‌باشند [۴]. سورفکتانت‌ها در مخازن نفتی، به سطح مشترک فازها جذب و با تضعیف نیروهای بین مولکولی فازها، باعث کاهش کشش بین سطحی می‌شوند [۵]. میدان الکتریکی وارده به سیستم، با غلبه بر نیروهای کشش بین سطحی و افزایش انتقال سورفکتانت‌ها در ناحیه فصل، موجب تضعیف نیروهای بین مولکولی و ناپایدار شدن فصل مشترک و در نهایت کاهش کشش بین سطحی می‌شوند [۶].

در این پژوهش برای بررسی کشش بین سطحی سیستم، شرایط پارامترهای عملیاتی از جمله فرکانس و ولتاژ موثر میدان الکتریکی پالسی مختلف اعمال و کارآیی هر یک سنجیده شد. در نهایت نتایج به‌دست آمده مورد ارزیابی قرار می‌گیرند.

بخش تجربی

نفت خام مورد استفاده در این مطالعه از یک میدان نفتی در جنوب غربی ایران تهیه شد که مشخصات و ترکیبات اصلی آن در جدول ۱ آمده است. مواد فعال سطحی موثر در این فرآیند، شامل نفتنیک اسیدها، سولفونیک اسیدها، آسفالتین‌ها و رزین‌های موجود در نفت خام می‌باشند. در آزمایش‌ها، آب با میزان کل جامدات محلول به مقدار ۵ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری کشش بین سطحی، تمامی آزمایش‌ها در دمای ۲۹۸/۲ K و با استفاده از روش قطره آویزان انجام شد که به دلیل دقت بالا و هزینه نسبتاً کم، یکی از مناسب‌ترین روش‌ها محسوب می‌شود. برای اعمال میدان الکتریکی پالسی، از یک مولد میدان الکتریکی و یک تقویت کننده استفاده شد. همچنین دو الکترود از ورق فولادی ضد زنگ به صورت متقارن در سل شیشه‌ای نصب شد. در این روش، نفت خام توسط یک پمپ و از طریق یک لوله باریک انتقال یافته و سپس یک قطره آویزان درون فاز پیوسته آبی تشکیل می‌شد. از آنجایی‌که چگالی نفت خام در مقایسه با فاز آبی کمتر می‌باشد، برای تشکیل قطره معلق از نازل برگشتی استفاده می‌شد. شکل قطره‌ی معلق تشکیل شده بر نوک نازل، ناشی از تعادل بین نیروهای موئینگی و گرانش است. سپس نرم‌افزار حاکم بر دستگاه مربوطه با تجزیه و تحلیل شکل هندسی قطره، کشش بین سطحی را با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌کند [۷]:

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g D^2}{H} \qquad (۱)$$

در این رابطه $\Delta\rho$ اختلاف چگالی دو فاز، g شتاب گرانش، D قطر استوایی قطره و H کمیت وابسته به شکل قطره هستند. کمیت H به فاکتور شکلی $S = \frac{d}{D}$ بستگی دارد که در آن d طول استوایی قطره در نقطه ای به فاصله بیشترین قطر از لبه بالایی قطره است. مقادیر $\frac{1}{H}$ بر حسب S در مراجع ذکر شده است.

جدول ۱ مشخصات و ترکیب نفت خام مورد استفاده

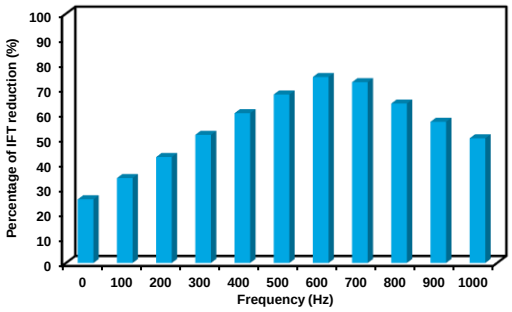
مشخصات/ترکیب	مقدار
درجه °API	۲۰/۷
درصد آروماتیک (wt%)	۲۲/۳
درصد رزین (wt%)	۶/۷
درصد آسفالت (wt%)	۷/۷
محتوای سولفور (wt%)	۱/۶۳
محتوای نمک (Lbs per 1000 bbls)	۴
محتوای آب (wt%)	اندک
چگالی در ۲۰°F ($g.cm^{-3}$)	۰/۸۷۸۲
گرانروی در ۷۰°F (cP)	۵۵

برای انجام آزمایش‌ها از نازلی با قطر خارجی ۱/۲۷ mm استفاده و برای اطمینان از دقت اندازه‌گیری‌ها، هر آزمایش حداقل سه مرتبه تکرار می‌شد.

یافته ها

اثر فرکانس میدان الکتریکی پالسی

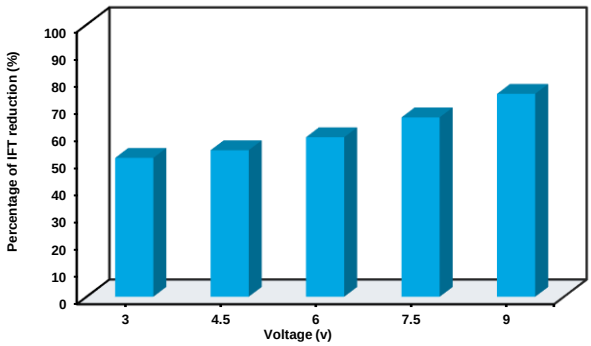
شکل ۱ اثر فرکانس میدان الکتریکی بر کاهش کشش بین سطحی در حضور سورفکتانت‌های طبیعی نفت خام را در یک ولتاژ ثابت و دمای ۲۹۸/۲ K نشان می‌دهد. طبق نتایج، با افزایش فرکانس تا یک مقدار بهینه، درصد کاهش کشش بین سطحی بهبود می‌یابد. این نتیجه جالب ناشی از حرکات القایی الکتریکی سورفکتانت‌های طبیعی نفت و افزایش انتقال، تجمع و جذب آن‌ها در سطح مشترک می‌باشد. که نتیجه این امر تضعیف نیروهای بین مولکولی در ناحیه فصل فازها و کاهش کشش بین سطحی است. پس از فرکانس بهینه، جابجایی سریع قطب‌ها در بازه زمانی بسیار کوتاه عملاً مانع از جابه‌جایی و جذب مفید سورفکتانت‌های طبیعی به سطح مشترک و به دنبال آن کاهش کشش بین سطحی می‌شود. بنابراین برای دستیابی به بالاترین میزان درصدکاهش کشش بین سطحی لازم است فرکانس در مقدار بهینه (۶۰۰Hz) تنظیم شود. لازم به ذکر است که، فرکانس بهینه به ماهیت سیالات و خواص فیزیکی و الکتریکی دو فاز وابسته است [۸].



شکل ۱ نحوه تغییر درصد کاهش کشش بین سطحی با فرکانس میدان الکتریکی پالسی تحت ولتاژ ۹ ولت در دمای ۲۹۸/۲ K.

اثر ولتاژ میدان الکتریکی پالسی

تغییرات کاهش کشش بین سطحی برحسب ولتاژ میدان الکتریکی پالسی در فرکانس بهینه و دمای K ۲۹۸/۲ در شکل ۲ نشان داده شده است. طبق نتایج، بیشترین درصد کاهش کشش بین سطحی در فرکانس بهینه و تحت بیشینه ولتاژ موثر میدان الکتریکی (۹V) قابل دستیابی بوده است. با اعمال میدان الکتریکی، نیروهای الکتریکی وارد بر بارهای موجود در فازها باعث القای جریان‌های الکتروهیدرودینامیک در اطراف سطح مشترک فازها می‌شوند [۹]. این جریان‌ها احتمال تماس سورفکتانت‌ها با سطح مشترک را افزایش داده و اغتشاش بین سطحی ایجاد می‌کنند که باعث تضعیف نیروهای جاذبه بین مولکولی و کاهش کشش بین سطحی می‌شود.



شکل ۲ درصد کاهش کشش بین سطحی بر حسب ولتاژ تحت فرکانس بهینه ۶۰۰ هرتز در دمای K ۲۹۸/۲.

نتیجه گیری

هدف از این پژوهش یافتن راهی برای ارتقای اثر مواد فعال سطحی طبیعی نفت خام برای کاهش کشش بین سطحی نفت خام-آب از طریق اعمال میدان الکتریکی پالسی توسط دو الکترود موازی بود. بدین منظور، میدان‌های الکتریکی پالسی با محدوده فرکانس‌ها و ولتاژهای مختلف به سیستم نفت خام-آب اعمال شد. براساس نتایج به‌دست آمده می‌توان ادعا نمود که کاربرد میدان الکتریکی پالسی در صنعت نفت نتایج مطلوبی را در افزایش برداشت از مخازن نفتی موجب می‌شود، به نحوی که، کشش بین سطحی در فرکانس بهینه و حداکثر ولتاژ اعمالی به میزان ۷۴/۶۰٪ کاهش یافت.

واژه های کلیدی: *کشش بین سطحی، بهبود بازیابی نفت خام، میدان الکتریکی پالسی، سورفکتانت‌های طبیعی نفت خام، الکتروهیدرودینامیک*

منابع

[1] Kharazi M., Saien J., Asadabadi S. Review on amphiphilic ionic liquids as new surfactants: From fundamentals to applications, *Top. Cur. Chem.*, *380*: 12–44(2022).

[2] Tamayo-Mas E., Mustapha H., Dimitrakopoulos R. Testing geological heterogeneity representations for enhanced oil recovery techniques, *J. Petrol. Sci. Eng.*, *146*: 222–240(2016).

[3] Esene C., Rezaei N., Aborig A., Zendehboudi S. Comprehensive review of carbonated water injection for enhanced oil recovery, *Fuel.*, *237*: 1086–1107(2019).

[4] Speight J.G. Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum, *Oil Gas Sci. Technol.*, *59(5)*: 467–77(2004).

[5] Wang L., Tian Y., Yu X., Wang C., Yao B., Wang S. Advances in improved/enhanced oil recovery technologies for tight and shale reservoirs, *Fuel.*, *210*: 425–445(2017).

[6] Kuipa P.K., Hughes M.A. Behavior of interfacial tension at an oil-water interface in the presence of an applied electrical field, *Int. Solv. Extract.*, *12*: 53–57(2002).

[7] Stauffer C.E. The measurement of surface tension by the pendant drop technique, *J. Phys. Chem.*, *69*: 1933–1938(1965).

[8] Saville D. Electrohydrodynamics: the Taylor-Melcher leaky dielectric model, *Annual Rev. Fluid Mech*., *29(1)*: 27–64(1997).

[9] Mhatre S., Simon S., Sjöblom J. Experimental Evidence of Enhanced Adsorption Dynamics at Liquid–Liquid Interfaces under an Electric Field, *Anal. Chem.*, *92*: 12860–12870(2020).

بررسی اثر کامپوزیت چارچوب فلز–آلی و TiO_2 بر رفتار گازی پلی(اتر–بلاک–آمید)

سارا فتاحی باوندپور، الهه احمدی فیجانی *

همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی و علوم نفت، گروه شیمی کاربردی، صندوق پستی ۶۵۱۷۸۳۸۶۹۵

مقدمه

در دنیای امروز پرداختن به موضوع پدیده گرم شدن زمین و بررسی دلایل گرم شدن و ارائه راه حل برای آن بسیار مورد توجه است. یکی از دلایل افزایش دمای کره زمین، افزایش تراکم گازهای گلخانه ای در اتمسفر زمین است. در مجموعه گازهای گلخانه ای، گاز دی‌اکسیدکربن سهم زیادی را به خود اختصاص داده است.تکنولوژی غشاء به دلیل مصرف کمتر انرژی، امکان ساخت غشاء با ماژول های مختلف، کاهش یا افزایش آسان مقیاس و اپراتوری راحت‌تر نسبت به روش‌های سنتی موجود هم‌چون استفاده از جاذب‌ها، تبرید، جذب نوسانی فشار برای جداسازی گازی ارجح است. یکی از گازهای هدف این تکنولوژی برای جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن است. جداسازی گاز با استفاده از غشاهای پلیمری با مشکل عدم توازن میان عبورپذیری و انتخاب پذیری مواجه می‌باشد. راه‌کار تولید غشای ماتریس مختلط نیز برای اولین بار جهت غلبه بر این نقص شکل گرفت. بنابراین تولید غشاهای ماتریس مختلط می‌تواند با استفاده هم‌زمان از مزایای جداسازی مواد پرکننده و مزایای مواد پلیمری در تهیه غشاء، این عدم توازن را بهبود بخشند و فرایند جداسازی را ارتقاء دهند [۲-۱].

بخش تجربی

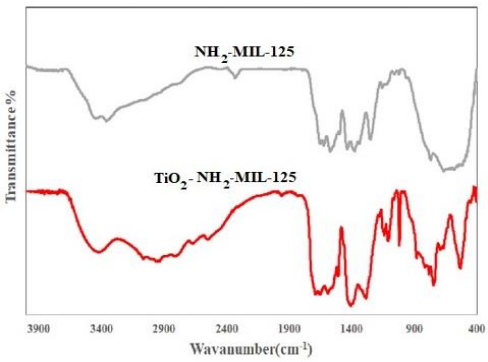
برای تهیه NH_2-MIL-125، ۱/۲ میلی لیتر $Ti(obu)_4$، ۱/۱ گرم NH_2-BDC، ۱۸ میلی لیتردی‌متیل‌فرمامید و۲میلی‌لیترمتانول داخل بالن ته گرد ریخته به مدت ۱ ساعت اجازه داده می‌شود تا هم بخورد. سپس محلول را در اتوکلاو ریخته و در آون از قبل گرم شده با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ساعت قرار داده می‌شود. بعد از زمان مورد نظر اتو کلاو را خارج کرده و وقتی خنک شد، سوسپانسیون حاصل را سانتریفیوژ کرده و محصول جدا شده را ۲ مرتبه با دی‌متیل‌فرمامید شستشو داده، سانتریفیوژ نموده و در بوته چینی درآون ۶۰ درجه ساسیوس به مدت ۱ ساعت قرار داده می‌شود تا خشک شود [۳]. برای تهیه TiO_2-NH_2-MIL-125، به همان روش بیان شده قبل عمل می‌شود تنها با این تفاوت که به مخلوط اولیه ۰/۳۳ گرم TiO_2 سنتز شده اضافه می‌گردد. برای تهیه غشاء ماتریس مختلط مقدار مشخصی از MOF سنتز شده درون مقدار معینی حلال ریخته شده سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۵ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شود. به منظور پخش کردن کامل ذرات درون حلال، مخلوط نمونه به مدت ۱۵ دقیقه درون حمام التراسونیک قرار داده می‌شود. پس از پخش شدن ذرات کامپوزیت درون حلال،پلیمر به ان اضافه می‌گردد. محتوای بالن در حمام روغن در دمای ۸۵-۸۰ درجه سلسیوس تحت رفلاکس هم‌زده می‌شود. بعد از ۲ تا ۳ ساعت محلول شفاف به‌دست آمده داخل پتری‌دیش ریخته شده و درون آون که از قبل در دمای ۸۰ درجه سلسیوس تنظیم شده، روی یک سطح تراز به مدت ۲-۳ ساعت قرار داده می‌شود تا خشک گردد. دستگاه اندازه‌گیری عبور گاز طبق روش فشار ثابت/حجم متغیر، عبور گاز را اندازه‌گیری می‌کند. برای انجام به دست آوردن عبور گازی از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$P=\frac{V_{std}t}{A\Delta p}$$

در این معادله P همان عبور گاز است که واحد آن برر ($1Barrer = 10^{-10}\ cm^3\ (STP).cm/cm^2.s.cmHg$) می باشد. t ضخامت غشاء (cm) است که در این پروژه ضخامت‌های اندازه‌گیری شده برای غشاها ۸۵-۴۰ میکرومتر می‌باشد. A مساحت سطح موثر ($۳۰\ cm^2$) غشاء که در معرض برخورد با گاز قرارمی‌گیرد. Δp اختلاف فشار (cmHg) در دو سمت غشاء است. v_{std} دبی حجمی گاز عبوری (cm^3/s) که با فلومتر حبابی اندازه‌گیری می‌شود.

یافته ها

طیف‌های FT-IR مربوط به NH_2-MIL-125 و کامپوزیت آن با TiO_2 ساخته شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در این طیف‌ها ارتعاش‌های متقارن و نامتقارن مربوط به گروه‌های کربوکسیل NH_2-BDC به ترتیب در ۱۳۷۳ و $۱۵۸۸\ cm^{-1}$ خود را نشان می‌دهند. پیک‌های ظاهر شده در $۹۵۰-۱۲۰۰\ cm^{-1}$ مربوط خمشی در صفحه گروه‌های C-H لیگند NH_2-BDC می‌باشند. پیک‌های مربوط به خمشی خارج از صفحه C-H در محدوده $۶۵۰-۹۱۰\ cm^{-1}$ می‌باشند. پیک‌های محدوده $۵۰۰-۵۵۰\ cm^{-1}$ نشان دهنده اتصال فلز-اکسیژن می‌باشند. پیک پهن در ناحیه cm^{-1} ۲۹۰۰-۳۰۰۰ نیز مربوط به گروه‌های OH رطوبت احتمالی جذب شده بر روی MOF می‌باشدتایید می‌نمایند. پیک مربوط به گروه آمین لیگند نیز در $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ مشاهده می‌شود [۳].



شکل ۹: طیف FT-IR مربوط به مواد سنتز شده

رفتار گازی غشاء خالص و غشاهای ماتریس مختلط ساخته شده در جدول ۱ جمع آوری شده است. بعد از بررسی کامپوزیت‌های ساخته شده، آنها به مقدارهای برابر در ماتریس پلیمری وارد می‌شوند. ماتریس پلیمری انتخاب شده از جنس یک الاستومر ترموپلاستیک به نام کوپلیمر پلی(اتر-بلاک-آمید) می‌باشد. گرید استفاده شده در این تحقیق ۱۶۵۷ است که یک گرید آب‌دوست با محتوای تقریبا ۴۰٪ پلی-آمید۶ سخت و ۶۰٪ پلی‌اتیلن‌اکساید منعطف می‌باشد. از آنجا که این کوپلیمر از دو بخش مستحکم آمیدی و منعطف پلی‌اتری ساخته شده است، خواص مکانیکی، حرارتی و شیمیایی مناسبی دارد. به علاوه نسبت به بسیاری از پلیمرهای دیگر در زمینه جداسازی غشاء، عملکرد بسیار مناسبی از خود نشان می‌دهند. هرچند وجود بخش‌های آمیدی منجر به ایجاد نواحی بلوری در پلیمر می‌گردد که از میزان عبورپذیری این پلیمر می‌کاهد .بنابراین می‌توان ویژگی‌های خوب این پلیمر را با انجام اصلاحاتی به ویژگی‌های عالی تبدیل نمود [۴]. از محدودیت‌های غشاهای پلیمری در جداسازی گازی می‌توان به عدم دست‌یابی همزمان به هر دو فاکتور عبورپذیری و انتخاب پذیری بالا اشاره نمود. هرچند غشاهای پلیمری با محدودیت‌های دیگری نیز از جمله فرسودگی سریع و یا نرم‌شوندگی در اثر تماس با یک مخلوط گازی مواجه هستند. از راه‌کارهای ارائه شده برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری و رد کردن نمودار رابسن، ایجاد غشاهای ماتریس مختلط از آنها است. غشاهای ماتریس مختلط غشاهایی هستند که در آنها یک فاز پراکنده در یک فاز پیوسته پراکنده می‌گردد. فاز پراکنده معمولا از یک ماده معدنی و

یا آلی متخلخل و یا غیرمتخلخل است که جاذب قوی گازها به صورت انتخاب پذیر می‌باشد. فاز پیوسته نیز از جنس پلیمر و یا مخلوط پلیمرها می‌باشد. همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است در اثر افزودن پرکننده‌های ساخته شده به غشای پلیمری، میزان عبور گاز CO_2 و به دنبال آن انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 افزایش چشم‌گیری داشته است. این بهبود در جداسازی CO_2 می‌تواند ناشی ماهیت متخلخل پرکننده‌ها و نیز وجود گروه‌های عامل برهم‌کنش‌کننده باشد. علاوه بر ماهیت پرکننده‌ها، نحوه برهم‌کنش پرکننده‌ها با ماتریس پلیمری نیز نقش حیاتی در ارائه چنین رفتاری دارد. افزایش همزمان عبور گاز CO_2 و انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 حکایت از وجود برهم‌کنش مناسب میان فازی در غشاهای ماتریس مختلط دارد. بنابراین می‌توان گفت که ایجاد کانال‌های غیر انتخاب‌پذیر در ناحیه میان فازی که منجر به کاهش قدرت جداسازی غشاء می‌شود، در این غشاها به حداقل رسیده است.

غشاء	عبور CO_2	عبور N_2	انتخاب‌پذیری CO_2/N_2
غشاء PEBAX	۱۸۱/۴۸	۶/۴۰	۲۸/۳۳
غشاء PEBAX/NH_2-MIL-125	۳۴۱/۱۳	۶/۸۲	۵۰/۰۰
غشاء PEBAX/TiO_2-NH_2-MIL-125	۴۷۴/۶۷	۷/۶۷	۶۱/۸۱

نتیجه گیری

در این پروژه غشاهای ماتریس مختلطی از وارد نمودن NH_2-MIL-125 و کامپوزیت آن با TiO_2 به درون ماتریس پلی(اتر-بلاک-آمید) تهیه گردید. همان‌طور که رفتار گازی غشاها نشان داد، افزودن این پرکننده‌ها به طور چشم‌گیری ویژگی جداسازی گاز CO_2 را در غشاء بالا می‌برد. این بهبود جداسازی با استفاده از پرکننده TiO_2-NH_2-MIL-125 بسیار بیشتر بوده و بنابراین می‌توان گفت که افزودن TiO_2 به چارچوب_های فلز-آلی راهی موثر جهت بهبود جداسازی گاز CO_2 می‌باشد.

واژه های کلیدی: *غشاء ماتریس مختلط، جداسازی گاز، چارچوب فلز-آلی، TiO_2.*

منابع

[1] Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P. Progress and trends in CO_2 capture/separation technologies: A review, Energy, 46: 431–441(2012).

[2] Dai Y., Niu Z., Luo W., A review on the recent advances in composite membranes for CO_2 capture processes, *Sep. Purif. Technol*., 307: 122752(2023).

[3] Xiao H., Zhang W., Yao Q., Huang L., Chen L., Boury B., Chen Z., Zn-Free MOFs like MIL-53(Al) and MIL-125(Ti) for the preparation of defect-rich, ultrafine ZnO nanosheets with high photocatalytic performance, App. Catal. B: Environ., 244: 719-731(2019).

[4] Liu, G., Cheng, L., Chen, G., Liang, F., Liu, G. and Jin, W., Pebax-based membrane filled with two-dimensional mxene nanosheets for efficient CO_2 capture, *Chem. An Asian J*., 15: 2364–2370(2020).

تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده رنگی اسید قرمز ۱۸ با استفاده از کامپوزیت نقره/نقره برمید– تیتانیوم‌دی‌اکسید

سایه خالقی نژاد، جلال بصیری پارسا*[1]، فرناز جعفری
گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، ۳۸۶۸۳ -۶۵۱۷۴ همدان،ایران

مقدمه

رنگ‌های آزو مورد استفاده در صنایع نساجی به دلیل پایداری بالا و همچنین اثرات مضر بر سلامت انسان و ناسازگار بودن با محیط زیست از جمله آلاینده‌ها نگران کننده در محیط زیست محسوب می‌شوند[۱]. روش‌های تصفیه متداول در تخریب رنگ‌های آزو توانایی مطلوبی ندارند. بنابراین بهرگیری از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به علت کارایی بالا و عدم ایجاد آلودگی های ثانویه جهت حذف مواد رنگزا کاربرد گسترده‌ای یافته است[۲]. نیمه هادی تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی و خواص الکترونیکی و نوری منحصر به فرد، به عنوان یکی از امیدوارکننده ترین فوتوکاتالیزورها برای تخریب آلاینده ها در آب در نظر گرفته شده است. با این حال، اشکالات اصلی بازده کوانتومی کم و عدم استفاده از نور مرئی مانع از کاربرد عملی آن به طور قابل توجهی می شود. برای بهبود فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری تیتانیوم دی‌اکسید، استراتژی‌های زیادی را می‌توان برای گسترش طیف جذب اتخاذ کرد در این باره می‌توان به بازده فوتوکوانتومی تیتانیوم دی‌اکسید مبتنی بر جفت شدن با یک نیمه‌رسانای باند باریک دیگر برای تشکیل یک ساختار ناهمگون اشاره کرد. در میان نیمه‌هادی‌های باند باریک چندگانه، نانوذرات نقره برمید توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند زیرا نقره برمید دارای شکاف باند کوچک‌تر (۲/۶الکترون ولت) نسبت به نقره کلرید (۳/۲ االکترون ولت) دارد. نیمه هادی اصلاح شده نقره می توانند به طور قابل توجهی پاسخ طیفی را گسترش داده و فعالیت فوتوکاتالیزوری را بهبود بخشند [۳]. استفاده از نقره/نقره برمید- تیتانیوم‌دی‌اکسید جدید و کارآمد برای تخریب رنگ اسید قرمز۱۸ از طریق فرآیند فوتوکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفته است. کامپوزیت فوتوکاتالیزوری جدید از طریق روش هیدروترمال سنتز شده و با تکنیک‌هایFT-IR ، FE-SEM و نقشه‌برداری عنصری مشخصه یابی شده است.

بخش تجربی

کامپوزیت $AgAgBrTiO_2$ به روش هیدرو ترمال سنتز گردید[۴]. محلول‌های اسید قرمز۱۸با غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و پودر کاتالیزور با غلظت‌های مختلف (۱۰ تا ۷۰ میلی‌گرم در لیتر) با pH تنظیم‌شده در بشر قرار داده شد. قبل از تابش، سوسپانسیون ها به مدت ۵ دقیقه به صورت مغناطیسی در تاریکی هم زده شدند تا از تعادل جذب/واجذب بین رنگ اسید قرمز۱۸ و سطح کاتالیزور در شرایط متعادل هوای اتاق اطمینان حاصل شود. سپس محتوای اسید قرمز۱۸ با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis (Jasco. V-630, Japan) آنالیز شد. از این رو محلول های استاندارد مختلفی در بازه (۵ تا ۴۰ میلی گرم در لیتر) برای اندازه گیری جذب نمونه ها تهیه شد و طبق قانون بیر-لامبرت، خط کالیبراسیون مربوطه در حداکثر طول موج (λmax=۵۱۰ نانومتر) به دست آمد. لازم به ذکر است که منحنی کالیبراسیون در محدوده های مختلف pH تغییر می کند.راندمان تخریب (DE٪) آلاینده در محلول های تهیه شده به صورت زیر محاسبه شد:

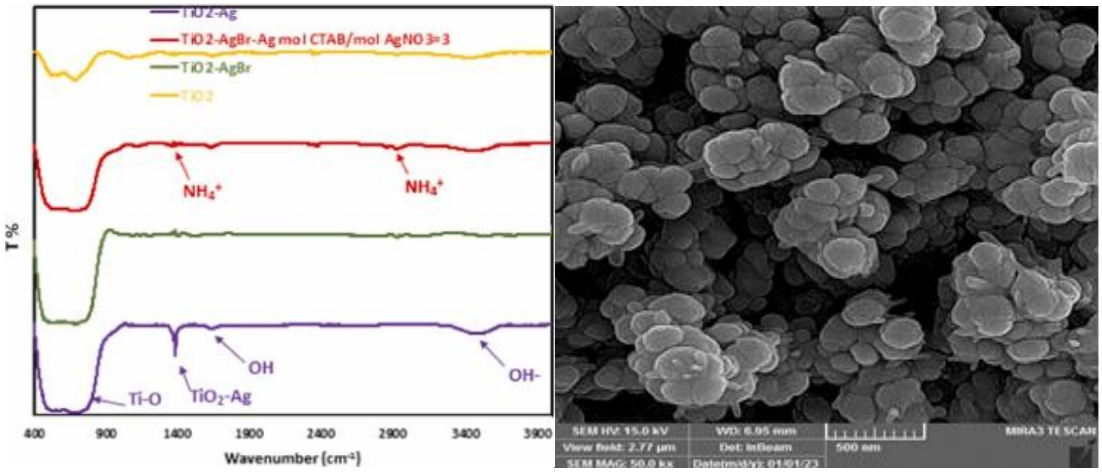
[1] parssa@basu.ac.ir

$$DE\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه آلاینده و C_t غلظت وابسته به زمان آلاینده تعریف می شود.

یافته ها

شکل(الف)مربوط به آنالیز FE-SEM، میکروساختار و اندازه ذرات کاتالیزور سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان بررسی شد که نتایج آن در شکل آورده شده است. با توجه به مطالعات قبلی انجام شده با اتصال ناهمگن نقره برمید به تیتانیوم دی اکسید و دوپ شدن با نقره مورفولوژی این نانو ذره همچنان کروی باقی می‌ماند اما دارای سطح ناهمگن می باشد[۵]. در شکل (ب) طیف FT-IR نانوذرات TiO_2-Ag، TiO_2-AgBr و $AgAgBrTiO_2$ قابل مشاهده ست . پیک در حدود $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند O-H و آب آزاد نسبت داده می شود، در حالی که پیک در حدود $۱۶۷۹\ cm^{-1}$ به ارتعاش خمشی O-H آب جذب شده نسبت داده می شود. پیک های $۲۷۰۰cm^{-1}$ و $۱۴۶۲cm^{-1}$ سانتی‌متر به‌عنوان مشخصه آمونیوم شناسایی شدند [۲۸]. ارتعاشات کششی پیوند Ti-Br منجر به یک پیک گسترده در حدود $۶۰۰cm^{-1}$ شد و یک پیک در حدود $۸۰۰cm^{-1}$ نشان دهنده پیوند Ti-O بود. علاوه بر این، TiO2-Ag یک پیک در حدود $۱۴۶۲cm^{-1}$ نشان داد[۴].

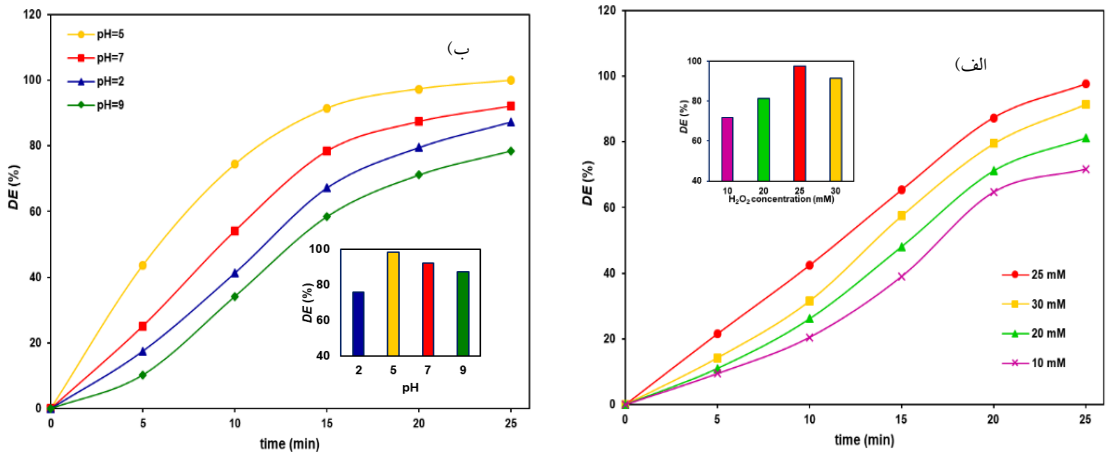


شکل ۱: (الف) آنالیز FE-SEM نانوذره $AgAgBrTiO_2$ و (ب) طیف FT-IR نانوذرات TiO_2-Ag، TiO_2-AgBr و $AgAgBrTiO_2$

کاتالیزور نوری بهبودیافته با نانوذرات نقره و نقره برماید با تابش نور مرئی فعال شده و با برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی، زوج الکترون–حفره تشکیل می‌شود که هر کدام به طور مجزا در تولید گونه‌های فعالی که قادر به تخریب آلاینده هستند، نقش دارند.کاربرد همزمان اکسنده هیدروژن‌پراکسید با کاتالیزورهای نوری (شبه -فتوفنتون) ، اثر هم‌افزایی قابل توجهی بر ارتقا کارایی تخریب آلاینده داشته است. مشارکت اکسنده هیدروژن‌پراکسید در واکنش‌های زنجیره ای آغاز شده با زوج الکترون–حفره منجر به تولید گونه‌های موثر در تخریب آلاینده‌ها می‌شود. شکل ۲ (الف) تغییرات درصد تخریب آلاینده اسید قرمز ۱۸ بر حسب زمان را در غلظت‌های مختلف از اکسنده هیدروژن‌پراکسید نشان می‌دهد.

pH محلول پارامتر مهم دیگری است که بر کارایی تخریب آلاینده با استفاده از روش شبه –فتوفنتون موثر است. در شرایط بهینه، بالاترین میزان کارایی در۵ =pH تعیین شد (شکل ۲ (ب)). در این فرآیند در pHهای خنثی ، مکانیسم به مسیر رادیکالی نزدیک است که کارایی بالاتر دارد. از طرف دیگر، بار سطحی کاتالیزور و برهم‌کنش کاتالیزور و آلاینده نیز وابسته به pH محیط است. بنابراین، در pH بهینه،

بیشترین، میزان تخریب آلاینده قابل دست‌یابی است. تعیین غلظت بهینه کاتالیزور نیز یکی از پارامترهای مورد بررسی در این فرآیند است. اگرچه در ابتدا با افزایش غلظت کاتالیزور در محیط به دلیل افزایش سایت‌های فعال و تولید بیشتر زوج الکترون–حفره کارایی فرآیند به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. اما افزودن مقادیر بیشتر کاتالیزور پس از نقطه بهینه، منجر به کدر شدن محلول می‌شود و بازده تاش نور را کاهش می‌دهد. به همین دلیل، غلظت کاتالیزور دارای مقدار بهینه است.



شکل ۲: تغییرات درصد تخریب آلاینده اسید قرمز ۱۸ بر حسب زمان (الف) در غلظت‌های مختلف از اکسنده هیدروژن پراکسید و (ب) در pH های مختلف.

نتیجه گیری

توانایی زیاد $Ag/AgBr/TiO_2$ عمدتاً به فعالیت فوتوکاتالیزوری بسیار بالا نسبت به تابش نور مرئی به دلیل اثر هم افزایی فوتوکاتالیزوری بین Ag–AgBr و TiO_2 نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، فعالیت فوتوکاتالیزوری فوتوکاتالیزور پیشنهادی بسیار پایدار است، که به طور مشخص با رفتار TiO_2 غیرفعال متفاوت است. شواهد تأیید می‌کنند که AgBr جزء فعال نور مرئی کاتالیزور است و گونه نقره فلزی دوپ شده بر کاتالیزور در افزایش جدایی الکترون–حفره و انتقال بار سطحی نقش دارند. تأثیر شرایط عملیاتی بر اسید قرمز ۱۸ بررسی شده است و در شرایط بهینه آزمایش، تخریب کامل و سریع حاصل شد. نتایج این مطالعه دانش ضروری برای استفاده از منبع مرئی به ویژه نور خورشیدی برای اصلاح محیط را فراهم می کند. فوتوکاتالیزور جدید $Ag/AgBr/TiO_2$ با تکنیک های FT-IR، FESEM و نقشه برداری سنتز و مشخص شده است. توانایی فوتوکاتالیزور پیشنهادی برای تخریب اسید قرمز۱۸، با استفاده از منابع نور LED بررسی شده است. این فرآیند اقتصادی و زیست محیطی باعث تجزیه سریع و کامل اسید قرمز۱۸ در غلظت کاتالیزور ۳۰ میلی گرم در لیتر و pH=۵ در زمان واکنش ۲۵ دقیقه می‌شود. بکارگیری رویکردهای مفید برای بهبود کارایی فوتوکاتالیزور امکان استفاده از منابع نور مرئی به ویژه نور خورشیدی را برای اصلاح محیطی تسهیل می کند.

واژه های کلیدی: *اکسیداسیون پیشرفته، فوتوکاتالیزور، Ag/AgBr TiO2 ، اسید قرمز۱۸*

منابع

[1] T. Shindhal *et al.*, “A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater,” *Bioengineered*, vol. 12, no. 1, pp. 70–87, 2021.

[2] R. Sauleda and E. Brillas, “Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe2+ and UVA light,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 29, no. 2, pp. 135–145, 2001

[3] W. Gan *et al.*, “Fabrication of Ag/AgBr/TiO2 composites with enhanced solar-light photocatalytic properties,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 583, p. 123968, 2019.

[4] S. Nayeri and J. B. Parsa, “High performance polyethersulfone/TiO2-AgBr-Ag photocatalytic membrane for Cefixime removal from water under visible light,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 317, p. 100242, 2024.

[5]X. Liu *et al.*, “Recyclable and visible light sensitive Ag–AgBr/TiO2: surface adsorption and photodegradation of MO,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 913–923, 2015.

سنتز، مشخصه یابی و آنالیز حرارتی نرم کننده پرانرژی پنتا اریتریتول تتراکیس آزیدواستات آزیدواستات

امیرمحمد گودرزی*[۱]، علیرضا زارعی[۲]، نرگس زهری [۳]

۱- مجتمع شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، لویزان، اتوبان بابایی، خیابان شعبانلو
۲- مجتمع شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، لویزان، اتوبان بابایی، خیابان شعبانلو
۳- مجتمع شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، لویزان، اتوبان بابایی، خیابان شعبانلو

مقدمه

نرم کننده ها موادی هستند که برای از بین بردن شکنندگی، سختی و عدم انعطاف پذیری به رزین ها افزوده می شوند، این مواد یکی از اجزای مهم در یک پیشرانه جامد محسوب شده که به منظور سهولت فرآیند و افزایش کرنش پیشرانه مورد استفاده قرار می گیرد. نرم کننده ها به دو دسته کلی نرم کننده های پرانرژی و نرم کننده خنثی تقسیم می شود. نرم کننده های خنثی حالت بی اثر دارند و به آن ها نرم کننده های بی انرژی هم گفته می شود، این مواد ترکیباتی هستند که برای افزایش قابلیت انعطاف پذیری و فرایند پذیری به کار می روند. در مقابل، نرم کننده های پرانرژی علاوه بر افزایش انعطاف پذیری خواصی مانند مقاومت کششی ،کشیدگی نقطه نرم شدن (Tg) و سفتی پیشرانه ها را بهبود داده و باعث کاهش ویسکوزیته مخلوط و در نتیجه بهبود فرایند پذیری آن می شوند و ضمن اصلاح موازنه اکسیژن و میزان انرژی، سرعت سوزش را نیز بهبود می دهند. در این مطالعه، به سنتز، مشخصه یابی و بررسی آنالیز حرارتی یک نرم کننده پرانرژی به نام پنتااریتریتول تتراکیس آزیدواستات (PETKAA) پرداخته شد. همانطور که می دانیم در سال های اخیر توجه و رویکرد ویژه به نرم کننده ها، خصوصاً نرم کننده های پرانرژی شده است، در این بین، خانواده آزیدواستات ها نیز از این قاعده مستثنی نیستند. نرم کننده های آزیدواستری سازگاری خوبی با اجزای بایندرهای پرانرژی موجود در پیشرانه های جامد دارد و باعث کاهش مهاجرت نیتروگلیسرین(NG) می‌شود و هم دمای سوختن پیشرانه را بالا می برد.

بخش تجربی

در این مطالعه ابتدا به سنتز ترکیب PETKAA پرداختیم،سنتز ترکیب پنتااریتریتول تتراکیس آزیدواستات یک سنتز دو مرحله ای می باشد، یعنی در مرحله اول به سنتز پنتااریتریتول تتراکیس کلرواستات پرداختیم و بعد از آن ترکیب مورد نظر یعنی پنتااریتریتول تتراکیس آزیدواستات را سنتز و اماده کردیم. در ابتدا به سنتز پنتااریتریتول تتراکیس کلرواستات پرداختیم، در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری یک دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، دین استارک و مبرد، ۱۴.۷ میلی مول پنتااریتول و ۷۰ میلی لیتر تولوءن قرار داده شد. سپس ۲۹.۴ میلی مول کلرواستیک اسید پودر شده به همراه پاراتولوءن سولفونیک اسید(PTSA) به مخلوط واکنش اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۲۷ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس بازروانی شد. محصول جانبی(آب) با استفاده از دین استارک جمع آوری شد و پس از آن مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شد و حلال تولوءن تحت تاثیر فشار کاهش یافته با Rotary evaporatore خارج شد. سپس به مخلوط باقیمانده دی کلرومتان اضافه شد و به ترتیب محلول اشباع سدیم بیکربنات و سدیم کلرید برای شستشو مخلوط به آن اضافه شد. فاز آلی شستشو داده شده را جدا کرده و با منیزیم سولفات خشک می کنیم. در نهایت دی کلرومتان تحت فشار کاهش یافته با تبخیرکن چرخان (

* amirmohammadgoudarzimut@gmail.com

Rotary evaporatoe) خارج شد. درپایان رسوب سفید رنگ با بازده ۸۳ درصدبه دست آمد که می توان با استفاده از روش کروماتوگرافی لایه نازک(TLC) پیشرفت و همچنین پایان واکنش را ردیابی کرد. در واکنش از مخلوط حلال اتیل استات و نرمال هگزان با نسبت ترکیب ۱ به ۳ برای ارزیابی استفاده کرد. حال به سراغ سنتز پنتااریتریتول تتراکیس آزیدواستات می پردازیم، ۰/۰۲ مول پنتااریتریتول تتراکیس کلرواستات سنتز شده در مرحله ی قبل را با دی متیل سولفوکسید (DMSO و ۲ درصد آب) ترکیب می شوند، پس از سرد کردن مخلوط به آرامی سدیم آزید را به مقدار ۰/۱۱ مول اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۲۷ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شدو به آن مقداری آب و یخ اضافه شد و با دیکلرومتان استخراج شد. پس از آن فاز آلی برروی منیزیم سولفات خشک شد و حلال دی کلرومتان با rotrary evaporatore خارج شد. در این واکنش همان مخلوط را برای TLC در نظر گرفتیم.

یافته ها

در این مرحله نرم کننده PETKAA سنتز شد و برای تعیین ساختار از IR و HNMR بهره بردیم، نرم‌کننده پرانرژی پنتااریتریتول تتراکیس آزیدواستات از مسیر واکنش الکل پنتااریتریتول با کلرواستیک اسیدبه‌منظورتولید هالواستر و در ادامه جایگزین کردن استخلاف هالوژن با گروه آزید پیش می‌رود. در طیف FT-IR سنتز پنتا اریتریتول تتراکیس کلرواستات نوار جذبی در ناحیه‌ی $۲۹۷۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک، نوار جذبی در ناحیه از $۱۷۵۴\ cm^{-1}$ مربوط C=O گروه کربونیل استری، نوارهای جذبی $۱۱۶۴\ cm^{-1}$ و $۷۹۲\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی به ترتیب C-O گروه استری و C-Cl می‌باشد. ناپدید شدن پیک پهن در ناحیه $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیلی ماده اولیه پنتااریتریتول نشان‌دهنده این است که هر چهار گروه هیدروکسیلی با کلرواستیک اسید وارد واکنش شده‌اند. در طیف FT-IR پنتااریتریتول تتراکیس آزیدواستات نوار جذبی در نواحی $۲۹۱۵\ cm^{-1}$ و ۲۹۶۶ مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک، نوار جذبی در ناحیه $۲۱۰۵\ cm^{-1}$ مربوط گروه آزیدی، نوارهای جذبی در نواحی $۱۷۴۶\ cm^{-1}$ و $۱۱۸۲\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی به ترتیب C=O و C-O گروه استری می‌باشد. ظهور پیک قوی گروه آزیدی و ناپدید شدن پیک در ناحیه $۷۹۲\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی C-Cl سنتز محصول را تایید می‌کند. در طیف ^{1}H-NMR پیک یکتایی در ناحیه‌ی ppm ۴/۳ مربوط به پروتون‌های CH_2O و پیک یکتایی در ناحیه‌ی ppm ۳/۹۸ مربوط به پروتون‌های CH_2N_3 مشاهده می‌شود.برای محاسبه انرژی فعالسازی از روش های کسینجر، فلین- وال ازاوا(FWO) و ازاوا استفاده شد که مقادیر آن به شرح زیر است:

روش	مقدار انرژی فعالسازی (E_a)
کسینجر	۱۲۶/۳۴۵kj/mol
فلین- وال ازاوا(FWO)	۱۲۸/۳۸۴۸kj/mol
ازاوا	۱۲۸/۴۳۴۷kj/mol

پس از محاسبه انرژی فعالسازی به محاسبه‌ی فاکتور فرکانس از رابطه(۱) می پردازیم:

$$A = \beta E e^{\frac{E_a}{RT}} / RT$$

A=۳ /۰۱x ۱۰^{۱۲}

بعد از محاسبه‌ی فاکتور فرکانس به اندازه گیری پارامتر های ترمودینامیکی می پردازیم، مقدار آنتالپی فعالسازی ($\Delta H^{\neq}$)، انرژی آزاد گیبس ($\Delta G^{\neq}$) و آنتروپی فعالسازی ($\Delta S^{\neq}$) به ترتیب از طریق روابط (۲)، (۳) و (۴) محاسبه هستند. در این روابط T دمای پیک تجزیه حرارتی PETKAA در متوسط سرعت گرمایش (به عنوان مثال ß =۵°C/min) بر حسب کلوین، k_B ثابت بولتزمن ($1.34x10^{-23}$J/K) و h ثابت پلانک ($6.63x10^{-34}$J/s) است.

منفی بودن مقدار $\Delta G^{\neq}$ و $\Delta H^{\neq}$ نشان دهنده خود به خودی بودن واکنش تجزیه حرارتی می باشد.

$$\Delta H^{\neq} = Ea - RT \quad (۲)$$

$$A\, exp\left(\frac{E_\alpha}{-RT}\right) = \left(\frac{k_B T}{h}\right) exp\left(\frac{\Delta_{G\neq}}{-RT}\right) \quad (۳)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (۴)$$

پارامتر های ترمودینامیکی	مقدار عددی
$\Delta H^{\neq}$	-۱۲۴۱۵۱/۴۵۸۶ kj/mol
$\Delta S^{\neq}$	-۱۸/۸۸ kj/mol
$\Delta G^{\neq}$	-۱۱۴۴۲۶/۳۷۰۶ kj/mol

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی ابتدا نرم کننده پنتااریتریتول تتراکیس آزیدواستات(PETKAA) سنتز شد و توسط IR و HNMR مشخصه یابی شد، به دنبال آن رفتارهای سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی شد و بر اساس مدل های مختلف کسینجر، ازاوا و فلین-وال ازاوا پارامترهای مربوطه اندازه گیری شد و نتایج نشان داد ترکیب مورد نظر از رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی خوبی بهره برده و می تواند در فرمولاسیون های سوخت های دوپایه و کامپوزیت به عنوان نرم کننده پرانرژی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی : پنتااریترتیول تتراکیس آزیدواستات، نرم کننده، نرم کننده پرانرژی، آزیدواستات، پنتااریتریتول، پیشرانه‌های جامد دوپایه

منابع

[1] Liu, Yang, et al. "The research progress of the azidonitramine plasticizers: synthesis, properties and applications." FirePhysChem (2023).

[2]] Kumari, Dimple, et al. "Synthesis, characterization, thermal and computational studies of novel tetra-azido esters as energetic plasticizers." Thermochimica Acta 562 (2013): 96-104.

[3] Wang W, Li L, Jin S, Wang Y, Lan G, Chen Y. Study on Cellulose Acetate Butyrate/Plasticizer Systems by Molecular Dynamics Simulation and Experimental Characterization. *Polymers*. 2020; 12(6):1272

تهیه‌ی نانو ذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره گیاه و بررسی فعالیت کاتالیزگری

زهرا لاسمی*

گروه شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

مقدمه

نانو مواد خواص و ویژگی های منحصربفردی در صنایع مختلف از خود نشان می‌دهند، این امر، تمایل بسیار زیادی به فرآوری و کاربرد آنها ایجاد کرده است [۱]. نانوذرات به دلیل اندازه کوچکتر و سطح بزرگتر در مقایسه با مواد حجیم، علاوه بر داشتن خواص بیولوژیکی و مکانیکی جدید، جذب نوری، هدایت الکتریکی و فعالیت کاتالیزوری، توجه باورنکردنی را به خود جلب کرده اند [۲]. در طول دهه‌های گذشته، روشهای متعدد فیزیکی و شیمیایی، مانند هم رسوبی [۳]، روش سل-ژل [۴]، سنتز هیدروترمال [۵] و تکنیک های امولسیون [۶]، برای سنتز نانوذرات پیشنهاد شده است. اگر چه این روش‌ها، برای تولید نانوذرات استفاده می‌شوند، اما مستلزم استفاده از عوامل کاهنده سمی و واکنش‌پذیر هستند که بر انسان و محیط زیست تأثیرات مخربی دارند [۷]. بنابراین نیاز به روشهای مبتنی بر شیمی سبز که تمیز، غیر سمی و سازگار با محیط زیست هستند، وجود دارد. روشهای زیستی بی خطر را می‌توان به عنوان جایگزینی برای روشهای شیمیایی مرسوم در تهیه‌ی نانو ذرات در نظر گرفت [۸]. استفاده از گیاهان به عنوان منابع پایدار و در دسترس در تهیه‌ی نانو ذرات زیست سازگار در سال های اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۹]. در میان انواع مختلف نانوذرات، نانوFe_3O_4، به دلیل ویژگی‌های برجسته‌اش، نظیر خواص سوپرپارامغناطیسی، زیست تخریب‌پذیری، و زیست سازگاری [۱۰]، در حوزه‌های مختلف، مانند حسگرهای زیستی، کاتالیزگرها، تصویربرداری تشدید مغناطیسی، و دارورسانی هدفمند استفاده می شوند [۱۱]. از طرفی دیگر، استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیست در سالهای اخیر مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است. در میان انواع مختلف نانوکاتالیست ها، نانوذرات مغناطیسی آهن به دلیل بازیابی آسان توسط میدان مغناطیسی خارجی، بهترین کاتالیست برای شیمی سبز در نظر گرفته می شوند [۱۲]. نانوذراتFe_3O_4، به دلیل سطح بزرگ، حمل ساده، قابلیت بازیابی از مخلوط واکنش با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، پایداری اکسیداتیو و فعالیتهای کاتالیزوری بالا [۱۳]، به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن عالی برای سنتز ترکیبات آلی [۱۴]، استفاده شده است.

بررسی تحقیقاتی که قبلا انجام گرفته، نشان داده است که سنتز سبز نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از عصاره گیاه مرزه جنگلی تا کنون انجام نشده است از این رو در این تحقیق سعی می‌شود این نانو ذرات با استفاده از عصاره گیاه مرزه جنگلی سنتز شده و فعالیت کاتالیزگری آن بررسی شود.

بخش تجربی

سنتز سبز نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و بررسی فعالیت کاتالیزگری آن

$FeSO_4.7H_2O$ و $FeCl_3.6H_2O$ (نسبت ۱ به ۲) را در آب دیونیزه حل می‌کنیم و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه حرارت می‌دهیم. سپس عصاره مرزه جنگلی را در به صورت قطره قطره به آن اضافه می‌کنیم. بعداز نمایان شدن رنگ قرمز قهوه‌ای،

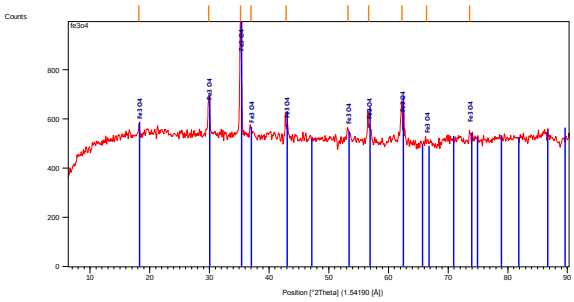
* mehdi.baghayeri@yahoo.com

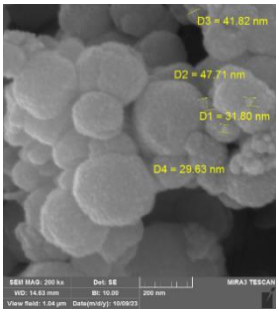
aOH یک دهم مولار را به آهستگی اضافه می‌کنیم تا رنگ محلول سیاه شود. سپس سانتریفیوز شده و جامد سیاه رنگ جدا می‌شود. پس از چند بار شستشو با آب دیونیزه، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در طول ۲۴ ساعت خشک می شود.

برای بررسی فعالیت کاتالیزگری، در یک بالون ۲۵ میلی لیتری نیتروآرن و Fe_3O_4 قرار داده شد. حلال استونیترل و آب به آن اضافه شد. سپس روی مگنت استریر به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد هم زده شد. سپس $NaBH_4$ به آن اضافه شد. پیشرفت واکنش به TLC مورد بررسی قرار گرفت. پس از کامل شدن واکنش و استخراج آن، جامد باقی مانده با ستون کروماتوگرافی خالص شد.

یافته ها

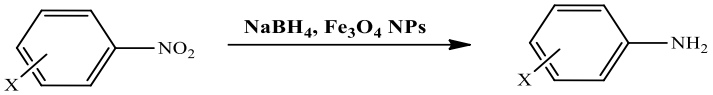
سنتز زیستی نانو اکسید آهن به وسیله عصاره گیاه مرزه جنگلی انجام شد. ترکیبات فعال زیستی نظیر ترکیبات فنولی موجود در عصاره گیاه مرزه جنگلی، به عنوان عامل کاهنده برای تولید زیستی نانو ذرات عمل می‌کنند. نانو ذرات اکسید آهن حاصله برای تعیین اندازه، مورفولوژی و خواص ساختاری، با دستگاه‌های پراش اشعه ایکس (XRD)و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نانو ذرات کروی بوده و دارای متوسط اندازه ذرات بین ۲۹ تا ۴۷ نانومتر می باشند.





شکل ۳-۱: الگوی **XRD و تصویر FESEM نانو ذرات اکسید آهن تهیه شده با عصاره آبی گیاه مرزه جنگلی**

همچنین فعالیت کاتالیزگری نانو ذرات اکسید آهن، در واکنشهای احیای نیترو آرن‌ها با سدیم بور هیدرید بررسی شد. نیترو آرنهای مختلف با گروههای دهنده و کشنده مختلف در این واکنش مورد استفاده قرار گرفتند و محصولات مربوطه با ۹۵-۸۷ درصد تشکیل شدند



نتیجه گیری

در این مطالعه سنتز زیستی نانو اکسید آهن به وسیله عصاره گیاه مرزه جنگلی و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن گزارش شده است. ترکیبات فعال زیستی حاضر در عصاره گیاه مرزه جنگلی، نقش احیا کننده را در تهیه نانو ذرات اکسید آهن ایفا کردند. فعالیت کاتالیزگری آن، در واکنش‌های احیای نیترو آرن‌ها با سدیم بور هیدرید ارزیابی شد. نیترو آرنهای مختلف در این واکنش بکار گرفته شدند و محصولات مربوطه با بازده بالا تشکیل شدند. این نتایج نشان می دهد که نانو ذرات اکسید آهن تهیه شده به وسیله عصاره مرزه جنگلی، می‌تواند به عنوان کاتالیزگر در این واکنش و دیگر تبدیلات شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: *سنتز سبز، مرزه جنگلی، نانو ذرات اکسید آهن، عصاره، فعالیت کاتالیزگری.*

منابع

[1]] V. Gopinath, S. Priyadarshini, N. Meera Priyadharsshini, K. Pandian, P. Velusamy, *Mater. Lett.* **2013**, 91, 224.
[2 D. G. Yu, *Colloids Surf. B* **2007**, 59, 171
[3] D. Maity, P. Chandrasekharan, C. T. Yang, *Nanomed.* **2010**, 5, 1571.
[4] W. Cai, J. Wan. *J. Colloid Interface. Sci.* **2007**, 305, 366.

[5] W. Zhang, F. Shen, R. Hong, *Particuology* **2011**, **9**,179
[6] Y. W. Jun, Y. M. Huh, J. S. Choi, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, 127, 5732.

[7] S. saif, A. Tahir, Y. Chen, *Nanomater.* **2016**, 6, 209

[8] S. S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 482
.
[9] N. C. Sharma, S. V Sahi, S. Nath, J. G. Parsons, J. L. Gardea- Torresdey, T. Pal, *Environ Sci Technol*, **2007**, 41, 5137.

[10] C. H. Prasad, K. Sreenivasulu, S. Gangadhara, P. Venkateswarlu, *J. Mol. Liq.* **2016**, 221, 993.

[11] Y. P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N. Kuwano, N. B. B. Ahmad, K. S. E. B. Mohamad, K. X. Lee, *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, 11, 276.
[12] M. Mahmoudi, Sh. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen, Adv. *Drug Deliv. Rev.* **2011**, 63, 24.

[13] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 3428
.
[14] T. Zeng, W. W. Chen, C. M. Cirtiu, A. Moores, G. Song, C. J. Li. *Green Chem.* **2010**, 12, 570.

حذف رنگ راکتیو قرمز– P2B از محلول های آبی توسط خاک رس مونت موریلونیت

سالار تبریزچی خیاوی[1]، غلامرضا ابراهیم زاده

دانشجوی کارشناسی شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران
گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

مقدمه

بیش از ۹۰ درصد از حدود ۴۰۰۰ رنگ آزمایش شده در انجمن زیست محیطی و سم شناسی رنگ ها (ETAD) در آمریکا دارای مقادیر متوسط دوز کشنده (LD50) بیشتر از 2×10^{-2} میلی گرم بر کیلوگرم داشتند [1]. در سال های اخیر حذف رنگ ها از پساب صنایع مختلف به دلیل اثرات نامطلوب زیست محیطی مورد توجه جدی قرار گرفته است. بنابراین حذف این رنگ ها برای جلوگیری از انتشار آن ها در محیط سیاره زمین بسیار ضروری تلقی می شود، زیرا این محیط از آغاز حیات تا کنون همواره مکانی امن برای موجودات زنده اعم از انسان، گیاه و حیوان بوده است [2].

در مقایسه با روش‌های گران‌قیمت مانند اکسیداسیون، لخته‌سازی، تخریب فتوشیمیایی، شناورسازی، تبادل یونی و فیلتراسیون غشایی، جذب سطحی به عنوان یک روش غیرمخرب و از نظر اقتصادی مناسب برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است [3-5]. این روش یک فرآیند فیزیکوشیمیایی تصفیه فاضلاب است که به دلیل سادگی، راندمان بالا، راندمان قابل قبول و عدم تولید مواد خطرناک و سمی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [6,7]. بنابراین در مطالعه حاضر امکان حذف رنگ واکنش پذیر قرمز P2B- که یکی از مشکلات زیست محیطی است از محلول های آبی با استفاده از جاذب معدنی مونت موریلونیت (MMT) بررسی شد.

بخش تجربی

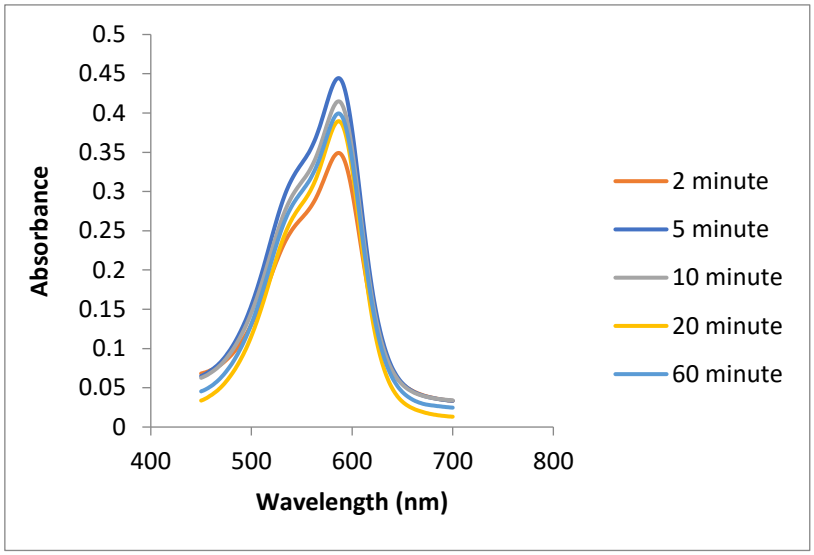
در این مطالعه اثرpH ، دوز جاذب، زمان تماس، سینتیک جذب و ایزوترم رنگ RR-P2B بر جاذب MMT بررسی شد. تمام مراحل آزمایش در دمای آزمایشگاه (۳ ± ۲۵ درجه سانتیگراد) انجام شد. نسبت دوز جاذب به حجم محلول مورد آزمایش (s/l) در تمامی مراحل آزمایش یک بود. یعنی ۲۵ گرم خاک رس مونت موریلونیت به ازای هر ۲۵ میلی لیتر محلول مورد آزمایش استفاده گردید. برای تعیین غلظت باقیمانده هر محلول از اسپکتروفتومتر مرئی–ماورای بنفش (UV-Vis) استفاده شد. اسکن نمونه محلول رنگ واکنش پذیر قرمز-P2Bدر محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به دست آمد

یافته ها

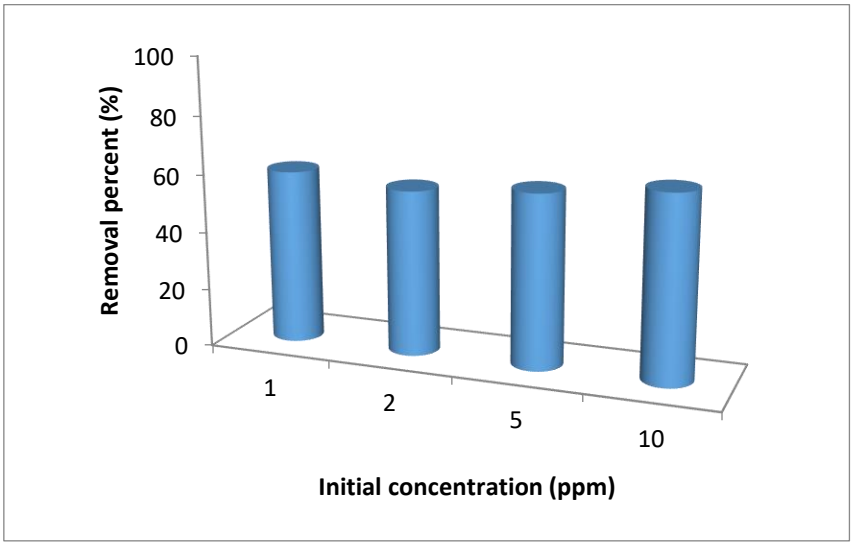
مقادیر بدست آمده از جذب نور توسط رنگ RR-P2B در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر برای زمان های تماس مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج بررسی در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصله از نمودارها زمان تماس بهینه برای فرآیند جذب ۶۰ دقیقه می باشد. . لذا برای بقیه آزمایش ها این زمان تماس در نظر گرفته شد. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش pH میزان حذف رنگ-RR P2B افزایش می یابد به طوری که بیشترین میزان حذف در pH=۹ مشاهده شد و لذا pH=۹ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. ارزیابی

* farzad_rajaei@yahoo.com

نمودارهای شکل ۲ جهت حذف رنگ در غلظت های معین شده نشان داد که در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر میزان حذف رنگ RR-P2B بیشترین مقدار را داشته لذا این غلظت به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید. مقدار بهینه غلظت و درصد راندمان حذف رنگ RR-P2B به ترتیب ۱۰ میلی گرم بر لیتر و ۶۵ درصد مشخص گردید.



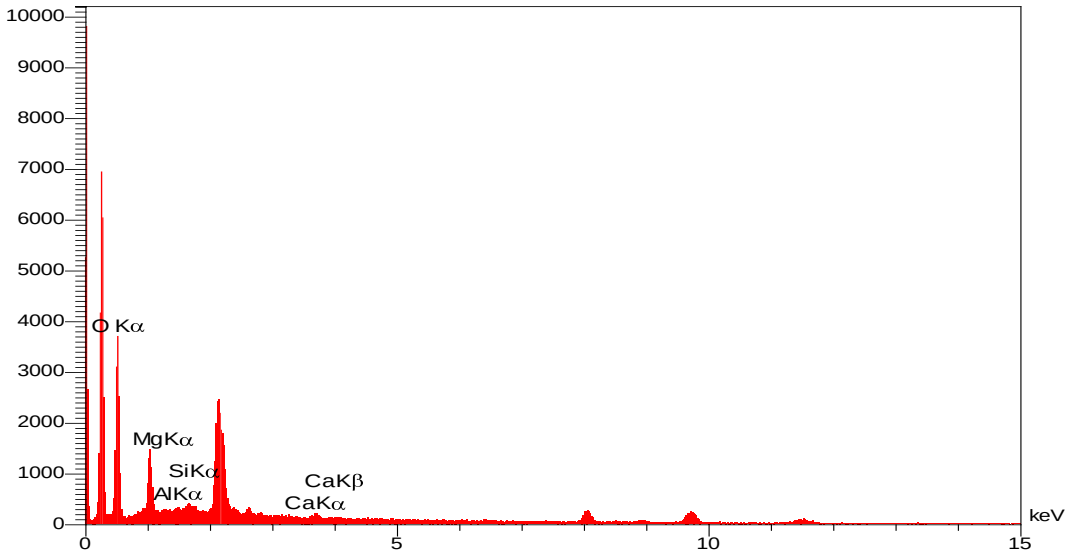
شکل ۱. نمودار تأثیر زمان بر میزان جذب نور رنگ راکتیو P2B بر حسب طول موج های مختلف پس از حذف آن توسط خاک رس مونت موریلونیت (MMT)



شکل ۲. نمودار تأثیر غلظت اولیه رنگ راکتیو P2B بر درصد حذف آن توسط خاک رس مونت موریلونیت (MMT)

تصویر EDX خاک رس مونت موریلونیت در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج آنالیز عنصری وجود اکسیژن (۴۹/۲۵ درصد وزنی)، منیزیم (۱/۹۰ درصد وزنی)، آلومینیوم (۱/۹۵ درصد وزنی)، سیلیکون (۲/۰۳ درصد وزنی درصد)، و کلسیم (۱/۰۴ درصد وزنی) را در ساختار MMT نشان داد. نتایج مطالعات ایزوترم جذب RR-P2B در غلظت‌های مختلف از ۱ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر بر ۲ میلی‌گرم MMT توسط ۳

مدل از محبوب‌ترین مدل‌های تعادلی مورد استفاده در اکثر مطالعات (مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و تمکین) پردازش شد. جدول ۱ ثابت های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و ضرایب همبستگی مربوطه (R^2) را نشان می دهد. می توان نتیجه گرفت که مدل فروندلیچ با داده های تجربی برازش بهتری دارد، زیرا ضرایب همبستگی نزدیک به یک بود. مقادیر آنتالپی و آنتروپی به ترتیب ۵۵/۵- کیلوژول بر مول و ۱۶۹/۳- ژول بر مول بر کلوین محاسبه شد. مقادیر منفی آنتالپی و آنتروپی نشان داد که حذف رنگ RR-P2B توسط MMT گرمازا و کاهش تصادفی در سطح مشترک جامد- مایع در طول حذف رنگ در سطح MMT است.



شکل ۳. تصویر طیف سنجی اشعه ایکس پراکندگی انرژی (EDX) خاک رس مونت موریلونیت (MMT

جدول ۱. نتایج مطالعات ایزوترم جذب رنگ راکتیو قرمزP2B در غلظت های مختلف

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$			$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e$			$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$		
q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F	n	R^2	B_T	K_T	R^2
20.2	49.4	0.959	55.82	2.01	0.995	5.66	276.4	0.914 (in this work)
44.5	-	0.997	-	2.10	0.936	-	-	- (Qurrat-Ul-Ain & Gul, 2019)

نتیجه گیری

در این تحقیق از مونت موریلونیت به عنوان یک جاذب طبیعی، کم هزینه، در دسترس و با پتانسیل بالا برای حذف رنگ واکنش پذیر قرمز P2B- استفاده شد. شرایط مناسب برای حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف RR-P2B به عنوان یک رنگ آنیونی به طور قابل توجهی به pH وابسته است. داده‌های تجربی با سه ایزوترم جذب مدل‌سازی شدند که در میان آنها ایزوترم فروندلیچ بهترین تناسب را با داده‌های تعادلی ارائه کرد. حداکثر ظرفیت جذب مونت موریلونیت برای حذف رنگ در شرایط بهینه و دمای آزمایشگاهی ۲۰/۲ میلی گرم در گرم بود که می توان آن را به عنوان کاندیدای بالقوه برای تصفیه فاضلاب نساجی معرفی کرد. سینتیک فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی نزدیک به ۱ تبعیت می کند. تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان داد که حذف رنگ واکنش پذیر قرمز P2B- از محلول آبی توسط مونت موریلونیت فرآیندی خود به خود و گرمازا است.

واژه های کلیدی: *جذب سطحی، مونت موریلونیت، خاک رس، رنگ راکتیو قرمز، سینتیک، ترمودینامیک*

منابع

[1] Dash, S., Chaudhuri, H., Gupta, R. & Nair, U.G. Adsorption study of modified coal fly ash with sulfonic acid as a potential adsorbent for the removal of toxic reactive dyes from aqueous solution: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 5897-5905 (2018).

[2] Ali, O. & Mohamed, S. Adsorption of copper ions and alizarin red s from aqueous solutions onto a polymeric nanocomposite in single and binary systems. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 967-986 (2017).

[3] Almasri, D.A., Rhadfi, T., Atieh, M.A., McKay, G. & Ahzi, S. High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal. *Chemical engineering journal*, 335, 1-12 (2018).

[4] Anbalagan, G., Sivakumar, G., Prabakaran, A. & Gunasekaran, S. Spectroscopic characterization of natural chrysotile. *Vibrational Spectroscopy*, 52, 122-127 (2010).

[5] Arjaghi, S.K., Alasl, M.K., Sajjadi, N., Fataei, E. & Rajaei, G.E. Retracted article: Green synthesis of iron oxide nanoparticles by rs lichen extract and its application in removing heavy metals of lead and cadmium. *Biological trace element research*, 199, 763-768 (2021).

[6] Vallová, S., Plevová, E., Smutná, K., Sokolova, B., Vaculikova, L., Valovicova, V., Hundáková, M. & Praus, P. Removal of analgesics from aqueous solutions onto montmorillonite ksf. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 1973-1981 (2022).

[7] Rezaei-Aghdam, E., Shamel, A., Khodadadi-Moghaddam, M., Ebrahimzadeh Rajaei, G. & Mohajeri, S. Synthesis of TiO_2 and ZnO nanoparticles and ctab-stabilized Fe_3O_4 nanocomposite: Kinetics and thermodynamics of adsorption. *Research on Chemical Intermediates*, 47, 1759-1774 (2021)

بررسی تاثیر زمان جذب _ واجذب گلوکز بر خواص فتوالکتروشیمیایی الکترود Mo-

مینا سادات کوشکی[۱]، مهدی بقایری[۱]، سیروس سالمی[۱]، محمد زیرک*[۲]

۷- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران
۸- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

مقدمه

تشخیص فوتوالکتروشیمیایی (PEC) جذابیت فوق العاده ای را در زمینه تحلیلی از خود نشان می دهد. در مورد فرآیند تشخیص PEC، حاملین بار برانگیخته شده از مواد نیمه هادی توسط نور منتقل می شوند ودر اثر واکنش با آنالیت هدف جریان نوری تولید می کنند که به عنوان سیگنال تشخیص استفاده می شود. به دلیل جدا شدن منبع تحریک (نور) و سیگنال تشخیص (جریان نوری آنی)، تکنیک PEC نسبت به روش‌های الکتروشیمیایی کلاسیک حساسیت بیشتری دارد. پارامتر های مختلفی همچون نوع الکترود ، نوع الکترولیت موجود در سل فتوالکتروشیمیایی و نوع آنالیت مورد هدف نیز می تواند به طور قابل توجهی بر کارایی سلول فتوالکتروشیمیایی وهمچنین بهبود خواص حسگری سنسور ساخته شده تاثیر گذار باشد [۱-۳]. بنابراین در این کار ابتدا فتوالکترود $Mo\text{-}BiVO_4$ /ITO به روش اسپین داغ چرخشی ساخته شد وسپس تاثیر زمان جذب -واجذب آنالیت بر روی عمکرد حسگری الکترود اراعه مورد مطالعه قرار گرفته است.

بخش تجربی و / یا بخش نظری

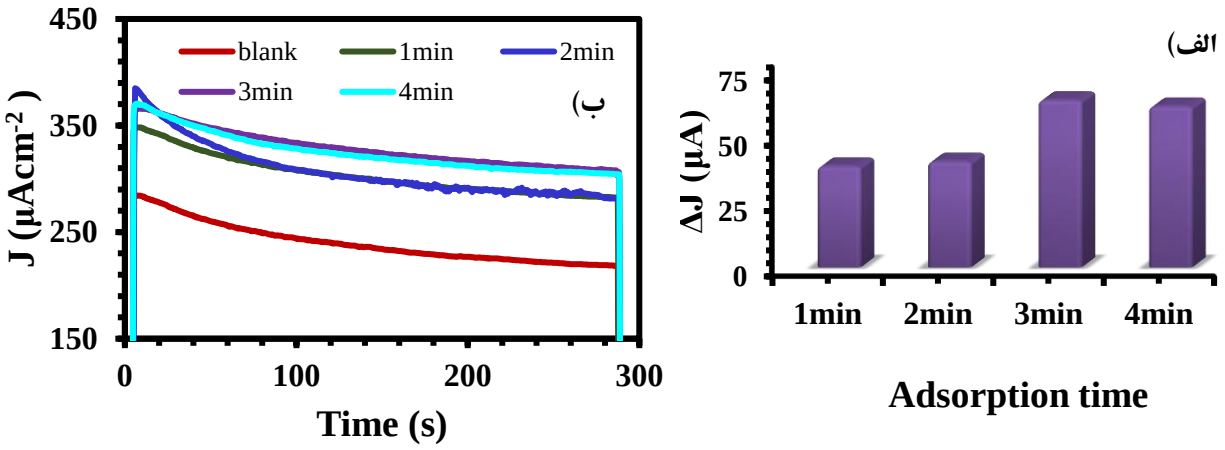
ساخت فتوالکترود لایه نازک $Mo\text{-}BiVO_4$ /ITO

در ابتدا محلول پیش ماده $Mo\text{-}BiVO_4$ طبق کار قبلی ما سنتزگردید و به دنبال آن برای ساخت فتو الکترود مورد استفاده قرار گرفت [۴]. به طوری که مقدارمعینی از محلول پیش ماده بر روی الکترود ITO که از قبل بر روی صفحه نگهدارنده دستگاه اسپین داغ گرم شده بود قرار گرفت وبا سرعت کنترل شده لایه نشانی انجام شد. پس از آن به منظور کلسینه شدن لایه نازک ها ، الکترود به مدت ۱ساعت در دمای ۴۰۰در جه سانتی گراد داخل کوره حرارتی قرار گرفت. در نهایت الکترود ساخته شده برای بررسی های فتوالکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

یافته ها

اثر زمان جذب – واجذب گلوکز برمیزان عملکرد حسگر $Mo\text{-}BiVO_4$ تحت تاریکی در محلول الکترولیت سدیم سولفات(Na_2SO_4) مورد مطالعه قرار گرفت. از تکنیک کرنو آمپرومتری برای تجزیه وتحلیل استفاده شد.طبق نتایج به دست آمده در شکل۱ الف وب ، با افزایش متوالی زمان جذب ماده بر روی سطح فوتوالکترود تا ۳دقیقه، اختلاف چگالی جریان نوری ناشی از اکسیداسون گلوکز وتحت روشنایی افزایش می یابد (ΔJ = اختلاف بین چگالی جریان نوری محلول الکترولیت با گلوکز و محلول الکترولیت بدون گلوکز). درحالی که با افزایش بیشتر زمان جذب شدت جریان نوری کاهش می یابد که ممکن است به دلیل اشباع سطح فتوالکترود با گونه هدف باشد که موجب کاهش جریان نوری شده است.همچنین در شکل۱ ب، به وضوح می توان دیدکه با افزایش زمان جذب آنالیت تا ۳ دقیقه چگالی جریان نوری نیز رو به افزایش می رود وپس از آن روند نزولی را طی می کند. بنابراین زمان ۳ دقیقه به عنوان بهینه انتخاب گردید .

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir



شکل ۱الف نمودار ΔJ برای زمان‌های مختلف پیش جذب گلوکز و ب) منحنی زمان - چگالی جریان نوری الکترود$Mo\text{-}BiVO_4$ در محلول در محلول Na_2SO_4 ۰/۱ مولار حاوی۲میلی مولار گلوکز

نتیجه گیری

در این تحقیق ، ابتدا یک فتوالکترود لایه نازک $Mo\text{-}BiVO_4$ /ITO به روش پوشش اسپین داغ ساخته شد . سپس به منظور افزایش عملکرد فتوالکتروشیمیایی فتوالکترود ارائه شده ، تغییرات زمان جذب به عنوان یک پارامتر موثر مورد بررسی قرار گرفت . طبق نتیجه به دست آمده فتوالکترود ارائه شده در زمان جذب ۳ دقیقه بیشترین شدت جریان وبهترین عملکرد را از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: فتوالکتروشیمیایی، مولیبدن - بیسموت وانادات ($Mo\text{-}BiVO_4$) ، لایه نازک ، فتوالکترود، حسگر، گلوکز .

منابع

[1] Wu T., Du Y., Dai L., Li J., Song, X., Feng J., Wang X., Wei Q., Ju H. A Direct Z-Scheme $AgBr/CuBi_2O_4$ Photocathode for Ultrasensitive Detection of Ciprofloxacin and Ofloxacin by Controlling the Release of Luminol in Self-Powered Microfluidic Photoelectrochemical Aptasensors, *Anal. Chem*., 94 (30), 10651-10658(2022).

[2] Yan P., Xu L., Jiang D., Li H., Xia J., Zhang Q., Hua M., Li H., Photoelectrochemical monitoring of ciprofloxacin based on metallic Bi self-doping BiOBr nanocomposites, *Electrochim. Acta*., 259: 873-881(2018).

[3] Peng B., Zhang Z., Tang L., Ouyang X., Zhu X., Chen L., Fan X., Zhou Z., Wang J. Self-Powered Photoelectrochemical Aptasensor for Oxytetracycline Cathodic Detection Based on a Dual Z-Scheme $WO_3/g\text{-}C_3N_4/MnO_2$ Photoanode, *Anal. Chem*., 93 (26): 9129-9138(2021).

[3] Peng B., Zhang Z., Tang L., Ouyang X., Zhu X., Chen L., Fan X., Zhou Z., Wang J. Self-Powered Photoelectrochemical Aptasensor for Oxytetracycline Cathodic Detection Based on a Dual Z-Scheme $WO_3/g\text{-}C_3N_4/MnO_2$ Photoanode, *Anal. Chem*., 93 (26): 9129-9138(2021).

تاثیر غلظت محلول پیش ماده بر خواص نوری و سطحی لایه‌های نازک اکسید روی

ریحانه چوبداری[۱]، مینا سادات کوشکی[۱]،هنگامه هنرآموز مقدم[۱]، مهدی بقایری*[۱] ، زهرا رستگار محمد آبادی[۲] ،حسن اله داغی[۲] ،محمد زیرک[۲]

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

۱- گروه فیزیک ، دانشکده علوم، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار،

مقدمه

در دهه های اخیر تحقیقات بر خانواده اکسیدهای فلزی به ویژه اکسید روی توجه بسیاری در حیطه‌های شیمی، فیزیک، علم مواد و پزشکی را به خود جلب کرده است. نانوساختارهای اکسید روی باداشتن خواص منحصر به فرد قابلیت استفاده به عنوان یک ماده فوتوکاتالیستی چند منظوره برای کاربردهای پزشکی و حسگری و... را نیز دارا می باشند. همچنین ساختار و مورفولوژی و پیکربندی الکترونیکی آن‌ها موجب شده تا بتوانند به عنوان یک فوتوکاتالیزور موفق با سایر فوتوکاتالیزور ها رقابت کنند. بنابراین پارامتر های مختلفی می توانند بر خواص فوتوالکتروکاتالیستی ZnO موثر باشند و می توان با بهینه سازی شرایط ازمایشی به بهترین عملکرد دست پیدا کرد.

[1-6]. روش‌های گوناگونی برای رشد نانوساختارها وجود دارد که در میان این روش‌ها روش سل-ژل روشی کم هزینه و ساده است. در این کار برای بهبود خواص نوری و سطحی لایه‌های نازک اکسید روی به بررسی تاثیر غلظت محلول پیش ماده پرداخته شده است

بخش تجربی

برای تهیه لایه نازک ابتدا محلول مورد نیاز را با غلظت معین تهیه گردید و سپس سنتز به روش سل-ژل انجام شد. در روش سنتز مورد استفاده دو محلول پیش ماده با غلظتهای ۰.۲۵ مولار و ۰.۴ مولار از محلول زینک استات در اتانول تهیه شد و پایدارکننده دی اتانول آمین در هر کدام از این محلول ها مورداستفاده نیز قرار گرفت که غلظت آن با غلظت زینک استات یکسان بوده است. قبل از استفاده ، این محلول هابه مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه تحت هم‌زدن قرار گرفتند. سپس برای لایه نشانی به محلول استراحت داده شد تا به دمای اتاق برسد و پس از آن با استفاده از دستگاه چرخشی سل-ژل لایه نشانی بر زیر لایه‌ی شیشه‌ای انجام گردید. سپس به منظور پخت، لایه‌ها درون کوره مغناطیسی قرار داده شد. به دنبال آن برای رشد نانو ساختار اکسید روی به روش هیدروترمال، محلول ۲ میلی مولار از زینک استات با pH برابر با ۱۰.۵ تهیه شد و لایه‌های نازک حاصل از مرحله قبل به صورت افقی درون محلول تهیه شده با دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۹۰ دقیقه قرار داده شد و پس از اتمام زمان مورد نظر نانو ساختارهای حاصل خارج شده و با آب و اتانول شستشو داده شد.

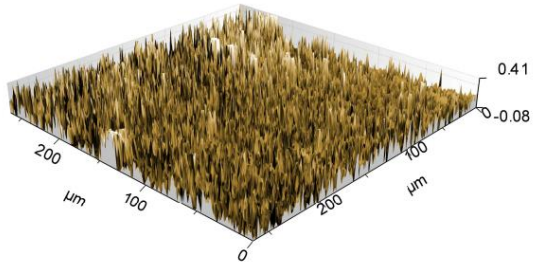
یافته ها

اثر غلظت پیش ماده بر زبری سطح وتوپوگرافی سطحی توسط میکروسکوپ کانفوکال بررسی شد و نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. زبری سطح نشان داده شده برای غلظت ۰/۲۵مولار ۵۵ نانومتر وبرای غلظت ۰/۴مولار ۱۵۹ نانومتر گزارش شده است که نشان دهنده تاثیر مستقیم افزایش غلظت بر زبری سطح می باشد.

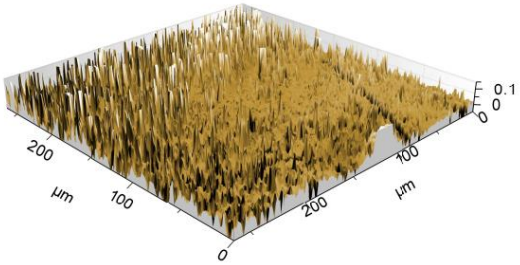
mehdi.baghayeri@yahoo.com

تاثیر غلظت بر خواص اپتیکی توسط طیف های عبور اپتیکی در محدوده مرئی- فرابنفش در شکل ۲ نشان داده شده است که تغییرات مشاهده شده بسیار اندک است ونشان دهنده عدم تغییر ضخامت لایه و شفافیت آن در غلظت های مختلف است. غلظت پیش ماده علی رغم تاثیر محسوس بر زبری سطح نمونه ولی در میزان شفافیت نمونه ها و خواص اپتیکی آنها تغییرات قابل ملاحظه ای را نشان نمی دهد.

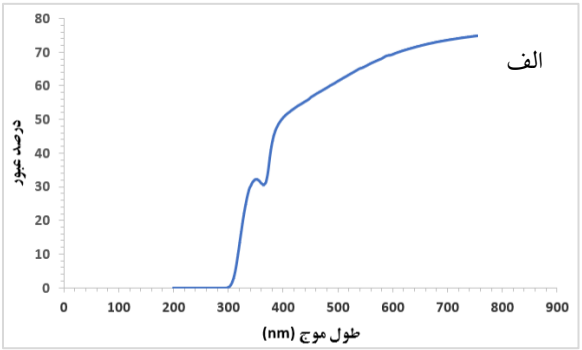
الف)

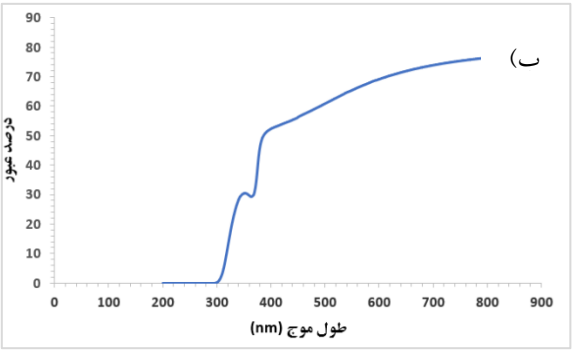


ب)



شکل ۱۰: تصاویر میکروسکوپ کانفوکال بدست آمده از لایه های نانوساختار اکسید روی تهیه شده به روش سل ژل-هیدروترمال با غلظت های مختلف محلول پیش ماده: الف) ۰/۲۵ مولار و ب) ۰/۴ مولار





شکل ۱۱: طیف های عبور اپتیکی در محدوده مرئی- فرابنفش بدست آمده از لایه های نانوساختار اکسید روی تهیه شده به روش سل ژل-هیدروترمال با غلظت های مختلف محلول پیش ماده: الف) ۰/۲۵ مولار و ب) ۰/۴ مولار

نتیجه گیری

لایه های نانو ساختار به روش ساده سل-ژل و هیدروترمال سنتز شده و تغییرات غلظت محلول پیش ماده بر خواص اپتیکی و سطحی لایه های نازک بررسی شد و نشان داده شد توسط پارامتر غلظت که به راحتی قابل تنظیم است، زبری سطح با افزایش غلظت تا حدود سه برابر افزایش یافته است. می توان از این خاصیت برای کاربردهای فوتوکاتالیستی که به لایه هایی با زبری بالا احتیاج دارند، استفاده کرد و از انجا که تغییرات غلظت تاثیر قابل ملاحظه ای بر خواص اپتیکی و شفافیت نشان نداده است پس می توان پیشنهاد داد که برای ادوات اپتوالکتریکی که به شفافیت در کنار زبری بالا احتیاج دارند مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: *اکسید روی ، سنتز، لایه نازک، هیدروترمال، نانوساختار.*

منابع

[1]Yang XL., Zhang SF., Yu Q., Zhao LP., Sun P., Wang TS. One step synthesis of branched SnO2/ZnO heterostructures and their enhanced gas-sensing properties, Sens Actuators B Chem 281:415-23.(۲۰۱۹)

[2]Noman MT., Amor N., Petru M. Synthesis and applications of ZnO nanostructures (ZONSs): a review, CRIT REV SOLID STATE Journal. 47(2):99-141.(۲۰۲۲)

[3]Chatterjee D., Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, JPPC. 6.(۲۰۰۵)۱۸۶-۲۰۵:(۲-۳)

[4]Chen C., Ma W., Zhao J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation, Chem Soc Rev. 39(11):4206-19.(۲۰۱۰)

[5]Pelaez M., Nolan NT., Pillai SC., Seery MK., Falaras P., Kontos AG. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, Appl. Catal. 125:331-49.(۲۰۱۲)

[6]Bora LV., Mewada RK. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, Renew. Sustain. Energy Rev. 76:1393-421(2017).

اثر نوع الکترولیت بر میزان چگالی جریان نوری الکترود $BiVO_4$

هنگامه هنرآموز مقدم[۱]،مینا سادات کوشکی[۱]، ریحانه چوبداری[۱]،مهدی بقایری*[۱]، محمد زیرک [۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران
۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

مقدمه

در روش فوتوالکتروشیمیایی[۳۶] هنگامی که یک فوتوالکترود تحت نور قرار می گیرد، الکترون ها و حفره ها روی سطح فوتوکاتالیست حساس به نور تولید شده و در اثر جدا شدن از هم جریان نوری تولید می کنند. یک فوتوکاتالیست ایده آل باید دارای شکاف باند مناسب، توانایی جداسازی حامل کارآمد، واکنش پذیری بالا، دارای حساسیت به نور و فعالیت در ناحیه مرئی باشد. اخیرا یکی از فوتوکاتالیست هایی که مورد توجه بسیاری قرار گرفته $BiVO_4$ است.از دلایل انتخاب این ماده فوتواکتیو می توان به غیر سمی بودن، پایداری بالا، در دسترس بودن، شکاف باند انرژی مناسب (~2.4ev) و سنتزآسان آن اشاره کرد [۴-۱]. عوامل مختلفی بر روی عملکرد PEC ، $BiVO_4$ می تواند تاثیرگذار باشد. بنابراین در این گزارش به منظور دستیابی به بهترین عملکرد PEC این فوتوالکترود و جریان نوری بالاتر، تاثیر الکترولیت بر روی فوتوالکترود $BiVO_4$ ارائه شده مورد آزمایش قرار گرفت.

بخش تجربی

لایه $BiVO_4$ با استفاده از پیش ماده های نیترات بیسموت ، متاوانادات آمونیوم در حلال اتیلن گلیکول سنتز شد [۵]. در نهایت محلول حاصل با استفاده از پوشش اسپین حرارتی (HSC[۳۷]) بر روی ITO به صورت یک لایه نازک پوشش داده و برای کلسینه کردن آن به مدت یک ساعت در کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا فیلم $BiVO_4$ با چسبندگی عالی بر روی ITO پوشش داده شود. در نهایت از لایه $BiVO_4$ / ITO به عنوان یک فوتوآند در فوتوالکتروشیمیایی به کار می رود.

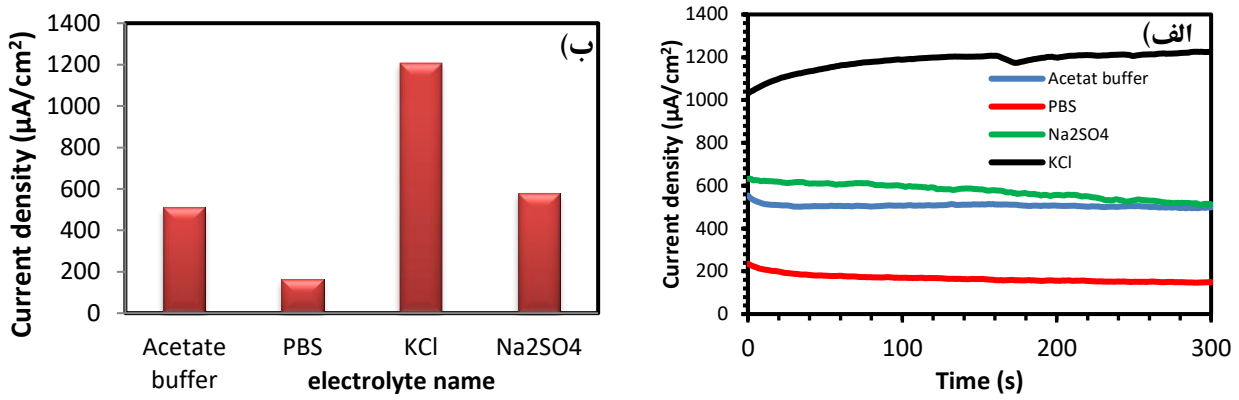
یافته ها

به منظور بررسی اثر نوع الکترولیت بر میزان چگالی جریان نوری این الکترود، چهار الکترولیت شامل بافر فسفات، استات با یک PH مشخص همچنین نمک سدیم سولفات و پتاسیم کلرید در غلظت مشخص توسط تکنیک کرنوآمپرومتری مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۱ الف) مشاهده می شود، بافر استات و نمک سدیم سولفات تقریبا اثر یکسانی بر جریان دارد اما پایین ترین و بالاترین جریان به ترتیب متعلق به بافر فسفات و نمک پتاسیم کلریدمی باشد که حتی در این الکترولیت طی فرایند آزمایش افزایش جریان مشاهده شده به این معنی که در طی فرایند آزمایش فعال تر نیز می شود. همچنین در شکل یک (ب) مقایسه ای بین چهار الکترولیت آزمایش شده انجام شده است. بنابراین بهترین جریان به میزان ۱۲۰۰ میکروآمپر در الکترولیت پتاسیم کلرید حاصل شد.

---

[۳۶] PEC
[۳۷] Hot spin coating

amollahosseini@iust.ac.ir



شکل ۱۲: الف) نمودار کرونوآمپرومتری الکترود BiVO4 در الکترولیت های مختلف. ب) مقایسه چگالی جریان تولید شده توسط الکترود بیسموت وانادیت در حضور الکترولیت های مختلف

نتیجه گیری

بر طبق آنچه که بیان شد، به منظور بررسی خاصیت نوری الکترود$BiVO_4$ بهترین و بالاترین میزان جریان نوری الکترود در الکترولیت پتاسیم کلرید مشاهده شد. آنچه که بارز است الکترولیت پتاسیم کلرید افزایش تقریبا شش برابری نسبت به الکترولیت بافر استات و نمک سدیم سولفات می باشد. بنابراین پتاسیم کلرید، الکترولیت بهینه در نظر گرفته شد.

واژه های کلیدی: *سنتز، $BiVO_4$ ، فوتوالکتروشیمیایی، فوتوالکترود، پوشش اسپین داغ، الکترولیت.*

منابع

[1] Kim T.W. , Choi K.S. Nanoporous $BiVO_4$ Photoanodes With Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting , Sciene 343., *990-994(2014).*

[2] McDonald K..J. , Choi K..S. , A New Electrochemical Synthesis Route For a BiOI Electrode And Its Conversion To A Highly Efficient Porous BiVO4 Photoanode For Solar Water Oxidation, Energy Environ, Sci. 5.,8553–8557 (2012).

[3] Zachaus C, Abdi F.F., Peter L.M., van de Krol R. Photocurrent Of BiVO4 Is limited By Surface Recombination, Not Surface Catalysis, Chem Sci 8., 3712–3719(2017).

[4] Tian T, Jiang G, Xiang Y. Li. W, Fu W, Unveiling The Activity And Stability Of BiVO4 Photoanodes With Cocatalyst For Water Oxidation, Renew. Energy 199., 132–139(2022).

[۵] رسولی اردلانی، ابولفضل؛ زیرک، محمد؛ کاظمی، مازیار؛ مشفق؛ علیرضا؛ ساخت و مشخصه یابی لایه های نازک متخلخل BiVO4:
تاثیر نقص های ساختاری بر خواص فوتوالکتروشیمیایی، مجله پژوهش فیزیک ایران(۲) ۲۲: ۱ تا ۱۶ (۱۴۰۱)

بررسی اثر هم افزایی سورفکتانت کاتیونی DTAB و بیوسورفکتانت بر روی کشش سطحی

مریم بنی نعام[۱]، احمد باقری*[۲]، عباس خاکسار منشاد[۳]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۳- دانشکده مهندسی نفت، دانشکده صنعت نفت آبادان (شهید تندگویان)، آبادان، ایران

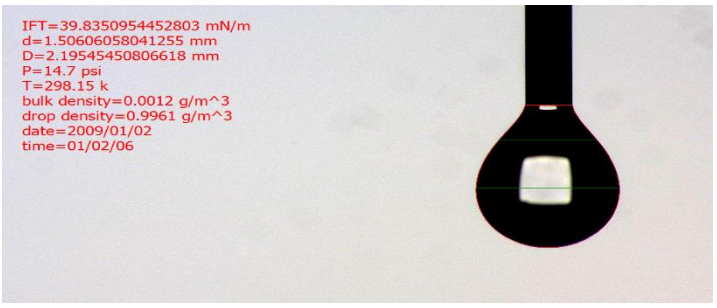
مقدمه

هنگامی که سورفکتانت ها در یک محلول آبی مخلوط می شوند، تمایل دارند بین سطح هوا و آب جذب شوند. اگر غلظت آن ها به طور مداوم در محلول افزایش یابد، مولکول های سورفکتانت شروع به جمع شدن در ساختارهای سازمان یافته ای به نام مایسل می شوند و این مایسل ها دارای ساختارهای دینامیکی هستند که در میکروثانیه ها با سرعت بالایی شکل می گیرند و می شکنند. حداقل غلظت لازم برای شروع تشکیل مایسل را غلظت بحرانی مایسل (CMC) می نامند. (۱) بیش از ۳۰ روش، اعم از کشش سطحی، هدایت سنجی، فلورسانس، جذب رنگ، و ... برای اندازه گیری CMC وجود دارد. (۲) ساپونین ها بیوسورفکتانت های تقریبا غیریونی هستند که بخش آبدوست از زنجیره های قندی محلول در آب و بخش آبگریز آن ممکن است استروئید نامحلول در آب یا تری ترپنوئید باشد. سورفکتانت های غیریونی عموما از نظر زیست محیطی غیرفرارو بی خطر، زیست تخریب پذیر و غیرسمی هستند. (۳) روزن و هوا بر اساس مطالعات تجربی گزارش دادند که مخلوط سورفکتانت دوتایی دارای مقدار CMC کمتری نسبت به سورفکتانت های خالص آن می باشد و مقدار سورفکتانت کمتری برای دستیابی به کشش سطحی کمتر مورد نیاز است، که هزینه را به طور موثری کاهش خواهد داد. (۴)

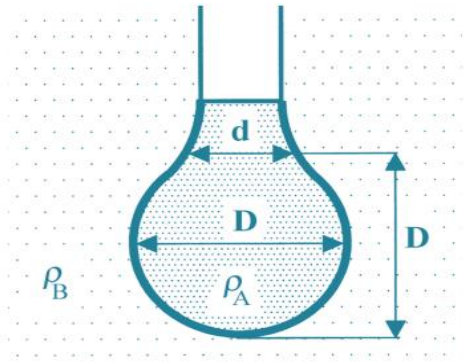
بخش تجربی

نسبت های مختلفی از بیوسورفکتانت طبیعی ساپونین و یک نوع سورفکتانت سنتزی کاتیونی به نام DTAB (دودسیل تری متیل آمونیوم برمید) که به صورت سیستم های دو جزیی با هم مخلوط شدند، CMC این سیستم ها به روش کشش سطحی با استفاده از دستگاه تانسیومتر قطره آویزان Pendent Drop Tensiometer اندازه گیری شد. نمودار کشش سطحی برای محلول های سورفکتانت نسبت به زمان دارای سه ناحیه است. قسمت اول با شیب تند شروع به کاهش می کند و در قسمت دوم این شیب کاهش می یابد. در نهایت در بخش سوم میزان کشش سطحی به مقدار ثابتی می رسد که همان کشش سطحی استاتیکی است. برای محاسبه کشش سطحی دینامیکی بین فاز آبی و هوا، با گرفتن عکس های زیادی از قطره در دما و فشار ثابت اندازه گیری می شود.

amollahosseini@iust.ac.ir



شکل ۱: شکل واقعی قطره در اندازه گیری کشش سطحی محلول سورفکتانتی به روش Pendent Drop



شکل۲: شماتیک قطره در روش pendent drop برای اندازه گیری کشش سطحی (۵)

تصاویری که هر ثانیه گرفته می شوند، تغییرات شکل قطره توسط کامپیوتر تجزیه و تحلیل می شود و کشش سطحی با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho . g . D^2}{H} \qquad (1)$$

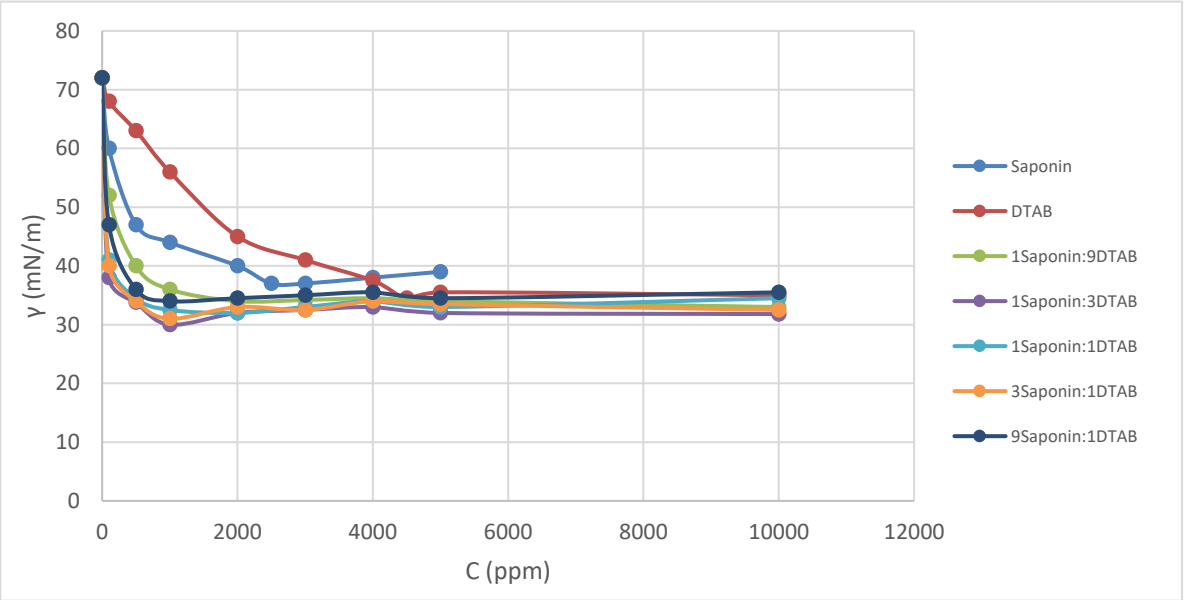
که Δρ اختلاف چگالی بین قطره ی محلول سورفکتانتی و توده ی سیال (فاز گازی یا همان هوا) که واحد آن (g/cm^3) می باشد، g شتاب گرانشی زمین با واحد (m/s^2)، D قطر بزرگ قطره و H ضریب شکل قطره می باشد. (۶)

برای هر دسته از این سیستم دو جزیی مورد مطالعه که در محدوده ی کسر مولی ۰ تا ۱ می باشد، می توان برای به دست آوردن $CMC_{Mix,Ideal}$ از تئوری کلینت استفاده کرد. (۷) اگر سورفکتانت ۱ را با کسر مولی y_1 و CMC_1 و سورفکتانت ۲ را با کسر مولی y_2 و CMC_2 با هم مخلوط کنیم در نهایت تئوری کلینت می تواند مقدار $CMC_{Mix,ideal}$ را طبق رابطه ی زیر پیش بینی کند:

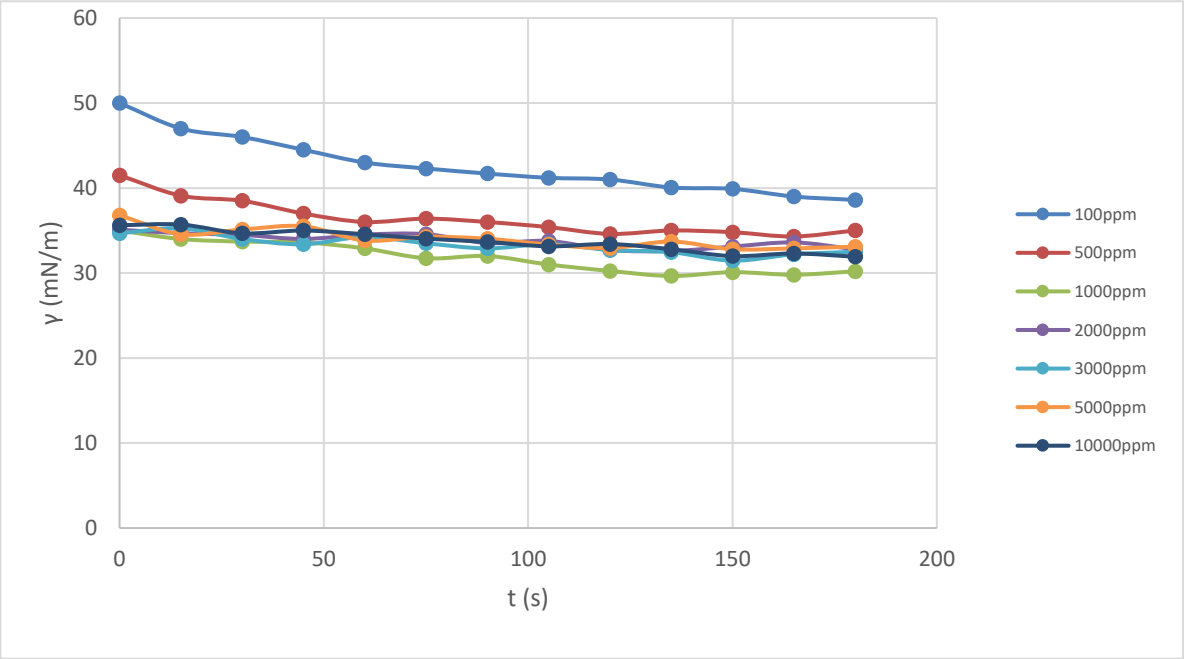
$$\frac{1}{CMC_{Mix,Ideal}} = \frac{y_1}{CMC_1} = \frac{y_2}{CMC_2} \qquad (2)$$

یافته ها

کشش سطحی سیستم دو جزیی مخلوط سورفکتانتی در ۷ دسته با نسبت های مختلف مورد بررسی قرار داده شد، که نتایج حاصل از داده های آزمایشگاهی به صورت شکل ۱ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، نقطه ی CMC تمام حالت های مخلوط از حالت خالص کمتر است، یعنی در غلظت های پایین تری به CMC رسیده ایم و همچنین مقدار کشش سطحی در همه ی حالت های مخلوط، از حالت خالص پایین تر به دست آمده است.



شکل۳: کشش سطحی استاتیکی سیستم دو جزیی مخلوط سورفکتانتی با نسبت های مختلف از دو سورفکتانت ذکر شده



شکل۴: کشش سطحی دینامیکی سیستم دو جزیی مخلوط سورفکتانتی برای به دست آوردن نقطه CMC به روش Pendent Drop

در شکل ۴، به مدت سه دقیقه مقدار کشش سطحی ۷ غلظت از محلول مخلوط سورفکتانتی ساپونین و DTAB با نسبت ۱ به ۳ به صورت دینامیکی بررسی شد و CMC این نسبت از مخلوط سورفکتانتی برابر با 30 mN/m به دست آمد.

جدول ۱: محاسبه $CMC_{Exp.}$ و CMC_{Ideal} و مقایسه ی آن با حالت های خالص سورفکتانت ها

شماره	Saponin : DTAB	جز مولی Saponin	جز مولی DTAB	$CMC_{Mix,ideal}$ (M)	$CMC_{Mix,Exp.}$ (M)	γ (mN/m)
1	0 : 1	0	1	0.015	0.015	35
2	1 : 9	0.076	0.924	0.0135	0.003161	34
3	1 : 3	0.2	0.8	0.0115	0.003037	30
4	1 : 1	0.43	0.57	0.00912	0.00283	32.5
5	3 : 1	0.69	0.31	0.0074	0.002622	31
6	9 : 1	0.87	0.13	0.0065	0.002498	34
7	1 : 0	1	0	0.006	0.006	37

در جدول ۱ مقدار $CMC_{Mix,Ideal}$ که توسط تئوری کلینت به دست آمد با مقدار CMC داده های تجربی بررسی شد، که با توجه به انحراف $CMC_{Exp.}$ از $CMC_{Mix,Ideal}$ می توان به این نتیجه رسید که سیستم غیرایده آل می باشد

نتیجه گیری

با توجه به جدول۱ و شکل ۳، مشاهده می شود که در صورت ترکیب دو سورفکتانت مقدار CMC_{Mix} از حالتی که تئوری کلینت برای آن پیش بینی کرده بود بسیار پایین تر می آید و این یعنی مخلوط کردن این دو سورفکتانت اثر هم افزایی داشته و نسبت به حالت های خالص آن ها بسیار مقدار CMC را پایین آورده است. پس مخلوط کردن این سورفکتانت ها در همه ی نسبت ها بهینه بوده ولی در نسبت ۱:۳ (شماره ۳ جدول) مقدار کشش سطحی آن از دیگر نسبت ها پایین تر بوده و عدد 30 mN/m را نشان می دهد. پس این نسبت می تواند حالت بهینه ی این سیستم باشد.

واژه های کلیدی: *هم افزایی؛سورفکتانت کاتیونی؛بیوسورفکتانت؛کشش سطحی*

منابع

[1] M. Sagir, M. Mushtaq, M. Suleman Tahir, M. Bilal Tahir, A. R. Shaik, Surfactants for Enhanced Oil Recovery Applications, 2020, https://dio.org/101007/978-3-030-18785-9
[2] O. Massarweh, A. S. Abushaikha, The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances, Energy Reports 6 (2020) 3150–3178, https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009
[3] M. A. Ahmadi, S. Zendehboudi, A. Shafiei, L. James, Nonionic Surfactant for Enhanced Oil Recovery from Carbonates: Adsorption Kinetics and Equilibrium, Ind. Eng. Chem. Res, 51 (2012), 9894-9905, https://doi.org/10.1021/ie300269c
[4] H. Kesarwani, A. Saxena, A. Mandal, S. Sharma, Anionic/Nonionic Surfactant Mixture for Enhanced Oil Recovery through the Investigation of Adsorption, Interfacial, Rheological, and Rock Wetting Characteristics, Energy Fuels 35 (2021), 3065−3078, https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03767
[5] M. Madani, G. Zargar, M. A. Takassi, A. Daryasafar, D. A. Wood, Z. Zhang, Fundamental investigation of an environmentally-friendly surfactant agent for chemical enhanced oil recovery, Fuel 238 (2019) 186- 197, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.105
[6] A. Omidi, A. Khaksar Manshad, S. Moradi, J. A. Ali, S. M. Sajadi, A. Keshavarz, Smart- and nano-hybrid chemical EOR flooding using Fe3O4/eggshell nanocomposites, Journal of Molecular Liquids 316 (2020), https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113880
[7] J. H. Clint, Surfactant Aggregation, Chapman and Hall, New York. (199

اندازه گیری جذب گازهای دی اکسید کربن و نیتروژن توسط مایع یونی ۱– هگزیل ۳– متیل ایمیدازولیوم متیل سولفات

۹- کیلومتر ۱۷ اتوبان تهران کرج بلوار پژوهش خیابان دانش پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

دکتر مجتبی میرزایی*[۱]، الهام ساکی[۲]، دکتر علی شریفی[۳]

مقدمه

امروزه، میزان کربن اتمسفر بیشتر از همیشه است، بنابراین در مجامع جهانی از کشور ها خواسته می شود که تمرکز خود را بر روی کاهش انتشار گاز های گلخانه ایی و جذب گازکربن دی اکسید بگذارند تا از خطرات ناشی از رویدادهای اقلیمی نامطلوب ، به دلیل تأثیرات شدید برگرمایش جهانی.جلوگیری کنند. همچنن وجود CO2 در گاز طبیعی باعث ایجاد مشکلاتی مانند خوردگی و کاهش ظرفیت گرمایی گاز طبیعی می شود بنابراین، حذف CO2 از گاز طبیعی برای برآوردن انتظارات بازار ضروری است [۱]

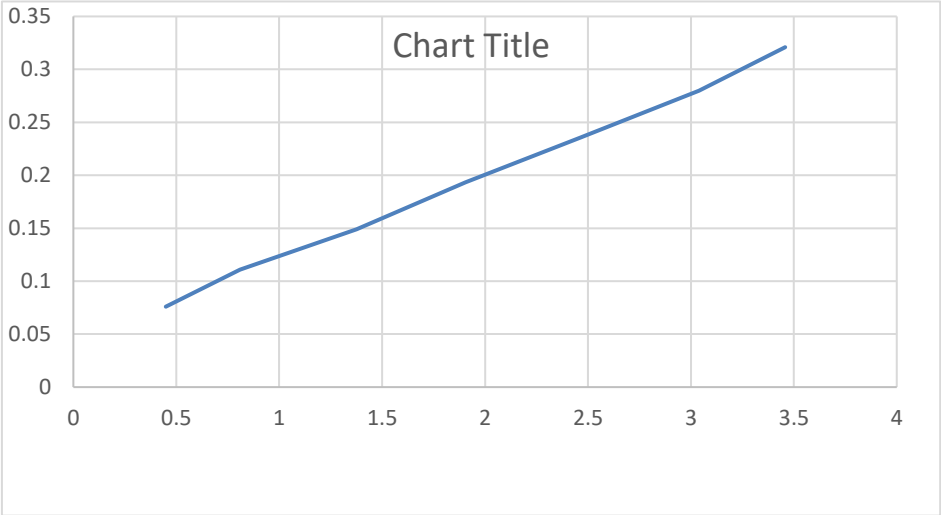
بخش تجربی

حلالیت دو گاز منفرد CO2 وN2 در مایع یونی اندازه گیری شد.برای شروع فرآیند جذب، مقدار مشخصی از ۱-Hexyl-3-methyl-imidazolium methylsulfate [HMIM][MSO4] خالص در یک راکتور دوجداره بارگذاری شد و سیستم توسط یک پمپ خلاء گاز زدایی شد .سپس CO2 یا نیتروژن خالص از کپسول گاز به داخل راکتور تزریق شد سیستم راکتور بوسیلیه دستگاه سیرکولاتور در دمای مشخص تنظیم می گردد و همزن با دور500 rpm راه اندازی شد فشار بالای محلول مایع درراکتور به طور مداوم کاهش می یابد.کهنشان دهنده جذب گاز توسط مایع یونی است زمانی که فشاربه مدت ۳۰ دقیقه ثابت ماند به عنوان نقطه تعادل در نظر گرفته شد.در این مطالعه با استفاده از تفاوت بین اولیه و فشار نهایی مخزن گازدر دمای تابت مقدارگاز تزریق شده به دست می آید

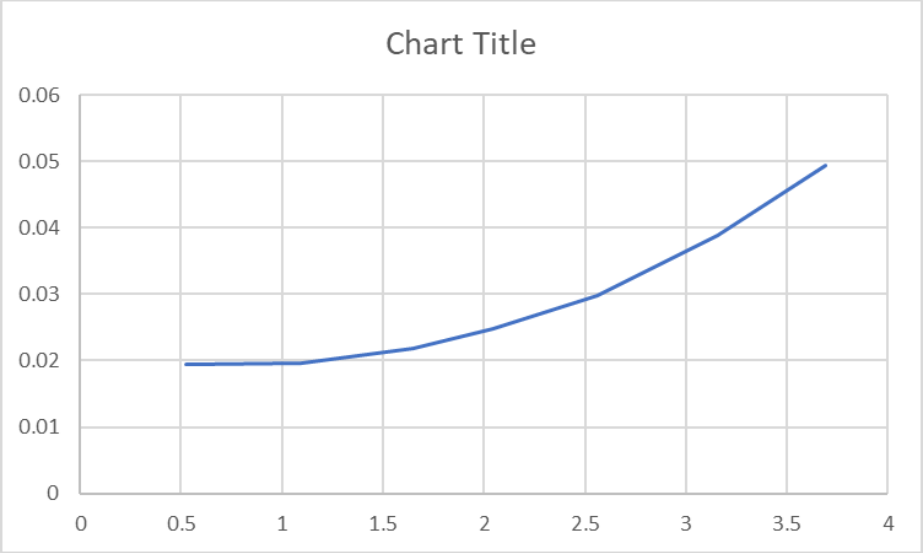
یافته ها

بر اساس یافته های این مطالعه CO_2 حلالیت قابل توجهی بالاتر از N_2 در [HMIM][MSO4] نشان داد. با افزایش دما حلالیت N_2 در کاهش یافت، با افزایش فشار در دمای ثابت مقدار درصد جذب گازهای N_2, CO_2 در مایع یونی مورد مطالعه افزایش می یابد علاوه بر این، حلالیت CO2 با CH4 با استفاده از نسبت ثابت های هنری CH4 مقایسه شد.

amollahosseini@iust.ac.ir



درصد جذب کرین دی اکسید با افزایش فشار در دمای ثابت ۴۰ درجه محور عمودی در صد جذب گاز و محور افقی فشار برحسب کیلو پاسکال است



درصد جذب گاز نیتروژن با افزایش فشار در دمای ثابت ۴۰ درجه

نتیجه گیری

در نتیجه، مطالعه تجربی روی حلالیت CO_2 و N_2 بینش ارزشمندی را در مورد استفاده از IL برای جذب کربن ارائه کرده است. [HMIM][MSO4] حلالیت بالایی برای CO2 و ظرفیت جذب انتخابی نشان داده است که آن را به یک حلال امیدوارکننده برای کاربردهای جذب کربن تبدیل کرده است. تحقیقات بیشتر و بهینه‌سازی خواص IL می‌تواند منجر به توسعه فناوری‌های جذب کربن کارآمد و پایدار برای کاهش اثرات نامطلوب انتشار گازهای گلخانه‌ای بر محیطزیست شود.

واژه های کلیدی: : جذب گاز - دی اکسید کربن - گاز - مایع یونی - مایعات یونی - راکتور.

منابع

B.D. Bhide, A. Voskericyan, A. Stern, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, J. Membr. Sci. 140 (1998) 27–49, https://doi.org/10.1016/ S0376-7388(97)00257-3.

[2] Mirzaei, M., Sharifi, A., & Abaee, M. S. (Year). Experimental study on solubility of CO2 and CH4 in the ionic liquid 1-benzyl-3-methylimidazolium nitrate. Journal of Supercritical Fluids, Volume 199, August 2023, 10596

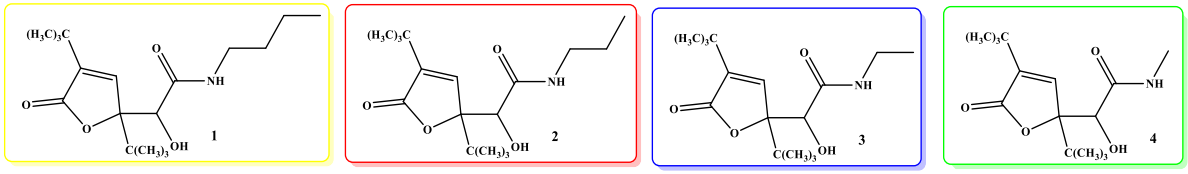
محاسبات جامع تئوری تابعیت چگالی بروی ترکیبات N–آلکیل ۲–هیدروکسی استامید حاوی حلقه γ–لاکتون

حمید سعیدیان*، عباس ملکی ، فاطمه قربانی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص. پ. ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷، تهران، ایران

مقدمه

معرفی روش‌های سنتزی ساده برای ترکیبات آلی که کاربرد گسترده در صنایع مختلف دارند یکی از هدف های عمده در سنتز مواد آلی است. اکسایش انواع ترکیبات آلی در حضور انواع اکسیدکننده‌های مختلف منجر به تولید ترکیبات متنوع و حدواسط‌های آلی می‌گردد. اخیرا گروه تحقیقاتی ما موفق به اکسایش ۳و۵-دی-ترشیوبوتیل کتکول با استفاده از روش الکتروشیمیایی شده اند [۱]. حدواسط واکنش اکسایش با انواع آمینها وارد واکنش شده و مشتقات N-آلکیل ۲-هیدروکسی استامید حاوی حلقه γ-لاکتون با بازده بالا با شرایط ملایم بوجود می‌آیند. در این پژوهش ترکیبات ۲-هیدروکسی استامید شامل حلقه لاکتون **۱-۴** (شمای ۱) با روش محاسباتی B3LYP/6-31+G(d,p) موردبررسی قرار گرفتند. خواص ساختاری و الکترونی ترکیبات مورد بررسی از واکنش‌پذیری (الکتروفیلیسیته و نوکلئوفیلیسیته) پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی و آنتی‌اکسیدانی با استفاده از روش B3LYP/6-31+G(d,p) مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌ها نشان دادند که ترکیب **۴** خواص آنتی‌اکسیدانی بالاتر از فنول دارند.



شمای ۱. ساختار شیمیایی ترکیبات مورد مطالعه

بخش تجربی

ساختارهای لاکتونی **۱-۴**، گونه‌های رادیکالی و کاتیون رادیکال آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۱۶ و روش تئوری تابیعت چگالی و مجموعه پایه B3LYP/6-31+G(d,p) در فاز گازی و همچنین در فاز استون برای مولکول **۴** بهینه شدند [۲]. محاسبات فرکانسی با استفاده از روش محاسباتی ذکر شده برای به دست آوردن داده‌های ترمودینامیکی همانند آنتالپی و انرژی آزاد گیبس ترکیبات انجام گرفت.

یافته ها

نزدیکی داده‌های ساختاری (زاویه و طول پیوند کووالانسی) همچنین داده‌های جابجایی شیمیایی ^{1}HNMR و ^{13}CNMR تجربی و محاسباتی برای ترکیب ۴ (مقادیر رگراسیون بالای ۰.۹۹) نشان می‌دهد که روش محاسباتی DFT-B3LYP/6-31+G(d,p) برای ادامه محاسبات و بدست آوردن داده‌های فیزیکوشیمیایی ترکیبات **۱-۴** بسیار مناسب می‌باشد. داده‌های الکترونی ممان دوقطبی، E_{HOMO} و E_{LUMO}،

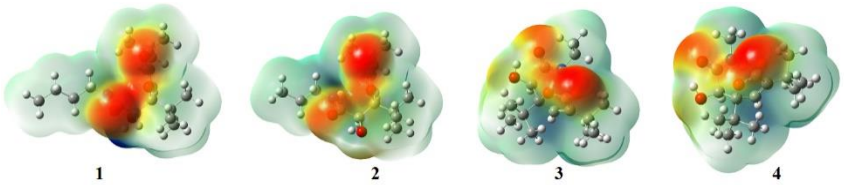
amollahosseini@iust.ac.ir

E_g، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η)، الکتروفیلیسیته (ω) و نوکلوفیلیسیته (N) محاسبه شده به روش DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) برای ترکیبات **۱-۴** در جدول ۱ آورده شده است

جدول 1. داده‌های الکترونی ممان دوقطبی، E_{HOMO} و E_{LUMO} ، E_g، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η)، الکتروفیلیسیته (ω) و نوکلوفیلیسیته (N) محاسبه شده به روش DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) برای ترکیبات **۱-۴** (انرژی ها در واحد eV هستند)

شاخص	مولکول			
	1	**2**	**3**	**4**
μ_D (Deby)	6.25	6.29	6.28	6.27
E_{HUMO}	-7.33	-7.34	-7.35	-7.40
E_{LUMO}	-1.74	-1.75	-1.76	-1.80
E_g	5.59	5.59	5.59	5.60
Chemical potentioal(μ)	4.54	4.55	4.56	4.60
Chemical Hardness(η)	5.59	5.59	5.59	5.60
Electrophilicity	1.84	1.85	1.86	1.90
Nucleophilicity(N)	2.16	2.15	2.14	2.09

نقشه‌های MEP ترکیبات **۱-۴** در شکل 2 آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود هر دو گروه کربونیل استری و آمیدی در ناحیه قرمز قرار دارند از طرفی گروه‌های آلکیل و هیدروژن‌ها در نواحی فیروزه‌ای (مثبت ضعیف) قرار دارند.



شکل 1. نقشه‌های پتانسیل الکتروستاتیک ساختارهای **۱-۴**

نتیجه گیری

خواص ساختاری و الکترونی به همراه واکنش‌پذیری، پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی و آنتی‌اکسیدانی ترکیبات **۱-۴** با استفاده از روش B3LYP/6-311+G(d,p) مورد مطالعه قرار گرفت. وجود آلکیل‌های مختلف (بوتیل، پروپیل، اتیل و متیل) بروی نیتروژن ،داده‌های الکترونی و واکنش‌پذیری ترکیبات مورد مطالعه را چندان تحت تاثیر قرار نمی‌دهند. پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین OH و اکسیژن گروه کربونیل قویتر از NH و گروه کربونیل است. خواص آنتی‌اکسیدانی ترکیب **۴** مطابق با مکانیسم SET-PT بالاتر از فنول و در حد کاتکول می‌باشد

واژه های کلیدی: *لاکتون، الکتروسنتز، استامید، محاسبات کوانتومی، تئوری تابعیت چگالی، آنتی‌اکسیدان، الکتروفیلیسیته.*

منابع

[1] Maleki, A., Nematollahi, D., Rasouli, F., & Zeinodini-Meimand, A. (2016). Electrode instead of catalyst and enzyme. A greener protocol for the synthesis of new 2-hydroxyacetamide derivatives containing a γ-lactone ring. Green Chemistry, 18(3), 672-675

[2] Hesamzadeh, P., Seif, A., Mahmoudzadeh, K., Ganjali Koli, M., Mostafazadeh, A., Nayeri, K., Saeidian, H. (2024). De novo antioxidant peptide design via machine learning and DFT studies. Scientific Reports, 14(1), 6473.

تاثیر سورفکتانت لیتیم دودسیل سولفات بر عملکرد غشای نانوفیلتراسیون در تصفیه آلاینده دارویی ناپروکسنآلاینده دارویی ناپروکسن

آرزو رسولی[۱]، احمد باقری[*۲]، فریده نبی‌زاده چیانه[۳]، سارا رضائی[۴]

۱- گروه شیمی، دانشگاه سمنان، کدپستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان، ایران.
۲- گروه شیمی، دانشگاه سمنان، کدپستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان، ایران.
۳- گروه شیمی، دانشگاه سمنان، کدپستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان، ایران.
۴- گروه شیمی، دانشگاه سمنان، کدپستی ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان، ایران.

مقدمه

علی‌رغم نقش حیاتی داروها در درمان و سلامت انسان‌ها، دفع نادرست آن‌ها منجر به آلودگی منابع آبی، مقاومت میکروبی و آسیب به اکوسیستم‌ها می‌شود [۱]. ناپروکسن یک داروی ضد التهاب غیراستروئیدی (NSAID) است که به طور فزآینده‌ای از طریق ادرار و مدفوع وارد فاضلاب می‌شود [۲]. غشاهای نانوفیلتراسیون به عنوان یک فناوری نوظهور برای حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها شناخته شده‌اند [۳]. سورفکتانت لیتیم دودسیل سولفات (LDS) یک سورفکتانت آنیونی قوی است که با توجه به ساختار دوگانه آن شامل یک قسمت هیدروفوبیک (زنجیره هیدروکربنی دودسیل) و یک سرقطبی هیدروفیلیک (گروه سولفات و لیتیم)، می‌تواند در مرز بین غشا و محلول آبی قرار گرفته و به طور قابل توجهی رسوب غشایی را کاهش دهد [۴]. این مقاله روش جدیدی برای ساخت و اصلاح غشاهای نانوفیلتراسیون با کارایی بالا توسط سورفکتانت LDS در غلظت‌های مختلف زیر، برابر و بالاتر از غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC)، برای حذف ناپروکسن را ارائه می‌کند.

بخش تجربی

برای تهیه غشای نانوفیلتراسیون توسط روش وارونگی فاز، پلی‌اترسولفون ۱۸ درصدوزنی و پلی‌وینیل پیرولیدون ۰/۵ درصدوزنی در حلال دی‌متیل‌استامید با درصدوزنی متفاوت، ترکیب و به مدت ۴ ساعت هم زده شد. سپس غلظت‌های مختلف سورفکتانت از طریق تعیین کشش سطحی در غلظت‌های مختلف غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC) اندازه گیری و به محلول اضافه گردید. در غلظت 8×10^{-3} مولار، کشش سطحی ثابت می‌ماند که این نقطه به عنوان غلظت بحرانی مایسلی شدن شناخته می‌شود. درنتیجه، مقدار CMC به دست آمده به‌عنوان مبنا برای اصلاح غشا نانوفیلتراسیون در نظر گرفته شد. عملکرد غشاهای خالص و اصلاح شده، با اندازه‌گیری شار آب خالص در فشار ۴ بار، در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه‌ای و با استفاده از معادله (Jv=Q/A*t) محاسبه شد. برای بررسی مقاومت غشاها در برابر گرفتگی و میزان پس‌زنی، ۲۰۰ $mg.L^{-1}$ محلول آلبومین سرم گاوی (BSA) و ۱۰ $mg.L^{-1}$ محلول ناپروکسن، توسط معادله (Rejection % = 1- (Cp/Cf) ×100) با اندازه‌گیری غلظت λ_{max} در ۲۶۰ برای BSA و ۳۳۰ نانومتر برای ناپروکسن توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis محاسبه شدند [۵]. همچنین غشاها با روش‌های طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و محاسبه پتانسیل زتا، زاویه تماس، نسبت بازیابی شار (FRR) و پارامترهای مقاومت در برابر رسوب، مورد بررسی قرار گرفتند.

amollahosseini@iust.ac.ir

یافته ها

براساس آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز، ظهور باندهای کششی OH و CH به دلیل وجود گروه هیدروکسیل و زنجیره‌های آلکیلی و باندهای C=O و S-O به دلیل وجود گروه سولفونیل ناشی از سورفکتانت LDS در طیف غشا اصلاح‌شده PES/LDS، نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن ادغام سورفکتانت بر روی سطح غشاست. بر اساس نتایج تصاویر AFM و FE-SEM غشای خالص M_1 دارای سطحی ناهموار، ضخیم با منافذ انگشت مانند کمتر و کوتاه‌تر در لایه تحتانی می‌باشد. افزودن سورفکتانت LDS به غشا M_2 در غلظت ۰/۰۰۶ درصدوزنی (زیر غلظت مایسلی شدن CMC) منجر به کاهش زبری و ناهمواری سطح نسبت به غشا خالص شده‌است. در غلظت ۰/۰۲ درصدوزنی (در غلظت برابر با CMC)، سطح غشا (M_3) همگن‌تر و چگالی منافذ آن در لایه‌بالایی بیشتر و در زیرلایه دارای حفره‌های انگشت مانند گسترده‌تر و کشیده‌تر شده‌است. با افزایش غلظت غشا (M_4) به ۰/۰۴ درصدوزنی (بالاتر از غلظت CMC)، با مایسلی شدن سورفکتانت‌ها، لایه سطحی ضخیم شده و موجب کاهش تخلخل، میانگین شعاع منافذ و گرفتگی منافذ در طول غشا به دلیل تجمع سورفکتانت می‌شود.

جدول ۱. پارامترهای تخلخل، میانگین شعاع منافذ و زبری سطح غشاهای خالص و اصلاح‌شده

غشا	تخلخل (%)	زاویه تماس (%)	میانگین شعاع منافذ (nm)	پارامترهای زبری		
				S_a (nm)	S_q (nm)	S_z (nm)
Pure PES (M_1)	30.5±1.6	82.36	1.38±0.4	22	31	201
LDS 0.006 wt% (M_2)	37.2±2.1	80.23	5.16±0.3	15	18	157
LDS 0.02 wt% (M_3)	59.64±1.5	76.54	8.44±1.3	5	8	78
LDS 0.04 wt% (M_4)	39.67±1.3	79.3	4.33±0.8	13	17	148

غشاهای اصلاح‌شده، به دلیل آب‌دوستی بیشتر و بهبود ویژگی‌های مورفولوژیکی، به‌طور قابل‌توجهی شار آب خالص بالاتر و نسبت بازیابی شار بیشتری نسبت به غشای اصلاح‌نشده را نشان دادند، در نتیجه چسبندگی ذرات رسوبی و پروتئین‌های BSA کاهش یافته و از سطح غشاهای اصلاح‌شده راحت‌تر شسته می‌شوند

جدول ۲. نتایج پارامترهای عملکردی غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده

غشا	شار آب خالص (L/m^2 h)	پس‌زنی BSA (%)	نسبت بازیابی شار (%)	پتانسیل زتا (ζ)	پس‌زنی ناپروکسن (%)
Pure PES (M_1)	14.1	94.3	44.9	-15.27	42.7
LDS 0.006 wt% (M_2)	126.5	96.4	67.12	-16.33	60.3
LDS 0.02 wt% (M_3)	207.48	99.16	86.39	-18.6	97.52
LDS 0.04 wt% (M_4)	133.9	95.73	65.5	-16.81	58.94

همچنین پتانسیل زتا همه‌ی غشاها، به دلیل وجود گروه‌های عاملی سولفونیل (O=S=O) در ساختار غشا منفی بوده و افزودن سورفکتانت آنیونی لیتیم دودسیل سولفات به دلیل وجود گروه سولفات (SO_4^{2-}) با بار منفی، بار همه‌ی غشاهای اصلاح شده را منفی‌تر می‌کند و با توجه

به بار منفی آلاینده دارویی ناپروکسن در pH خنثی، اثر مکانیسم طرد دونان از طریق دافعه الکترواستاتیکی بین غشا و آلاینده تشدید شده و در غشای بهینه با ۰/۰۲ درصد وزنی در غلظت CMC به بالاترین میزان پس‌زنی رسیده است.

نتیجه گیری

- غشاهای اصلاح شده دارای سطحی صاف تر و ساختاری متخلخل تر نسبت به غشای خالص بوده است.
- تخلخل، آب‌دوستی و نفوذپذیری غشاهای اصلاح شده در مقایسه با غشای خالص افزایش یافته است.
- غشای بهینه M_3 (در غلظت CMC) بهترین عملکرد ضدگرفتگی با نسبت بازیابی شار (۸۶/۳۹٪) و پس‌زنی بیش از ۹۹٪ محلول BSA را نشان داد.
- غشای بهینه کمترین زبری سطح و بیشترین میانگین شعاع منافذ و بالاترین شار آب خالص را داشته است.
- نتایج نشان داده است که این روش می تواند ۹۷/۵۲٪ از داروی ناپروکسن را از پساب دارویی حذف کند

پیشنهادات

- ارزیابی عملکرد غشا در جداسازی همزمان چند دارویی
- بررسی اثرات هم‌افزایی سورفکتانت LDS با مواد اصلاح‌کننده دیگر
- بررسی مقیاس‌پذیری و پتانسیل صنعتی سیستم تصفیه
- ادغام این روش با سایر فناوری‌های نوین پالایش آب

واژه های کلیدی: *نانوفیلتراسیون، غلظت بحرانی مایسلی شدن، لیتیم دودسیل سولفات، ناپروکسن، سورفکتان*

منابع

1] Kotwani, A., J. Joshi, and D. Kaloni, Pharmaceutical effluent: a critical link in the interconnected ecosystem promoting antimicrobial resistance. *Environmental Science and Pollution Research*. **2021**, 28(25): 32111-32124

[2] Kołecka, K., M. Gajewska, and M. Caban, From the pills to environment–Prediction and tracking of non-steroidal anti-inflammatory drug concentrations in wastewater. *Science of The Total Environment*. **2022**, 825: 153611.

[3] Bandehali, S., et al., A planned review on designing of high-performance nanocomposite nanofiltration membranes for pollutants removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2021**, 101: 78-125

[4] Tanwar, L.K.S., et al., Physicochemical studies on the micellization of anionic surfactants in the presence of long alkyl chain ionic liquid. *Chemical Physics Letters*. **2021**, 769: 138399.

[5] Kumar, A., et al., Novel spectrophotometric estimation of naproxen tablet formulations using sodium citrate as hydrotropic solubilizing agent. *Asian Journal of Research in Chemistry*. **2011**, 4(5): 845-847.

نانو ذرات C_3N_4 به عنوان فوتو کاتالیزور در تصفیه آب و پساب صنعتی: رویکردی نوین برای حفظ محیط زیست

زهرا کریم زاده طرقبه، زهرا شریعتی نیا*

دانشگاه صنعتی امیرکبیر(پلی تکنیک تهران)، تهران، خیابان انقلاب اسلامی، چهارراه ولیعصر

مقدمه

استفاده مجدد از پساب یک روش پایدار برای مدیریت کمبود آب در جهان است [1]. تصفیه پساب اهمیت بسیاری در حفظ محیط زیست و حفظ منابع آب دارد. با توجه به افزایش جمعیت و رشد صنعتی، تصفیه پساب به عنوان یک فرآیند ضروری در جلوگیری از آلودگی آب های سطحی و آب های زیرزمینی و حفظ کیفیت آب های طبیعی اهمیت بیشتری پیدا کرده است. نانوفناوری با ارائه روش های نوین و نوآورانه، سبب افزایش کارایی فرآیند های تصفیه آب و پساب های صنعتی شده است. در سال‌های اخیر، استفاده از نانومواد به عنوان فوتوکاتالیزورها برای تصفیه آب و پساب‌های صنعتی مورد توجه قرار گرفته است. نانوذرات C_3N_4 به دلیل ساختار خاص و خواص نوری و الکترونیکی منحصر به فرد، به عنوان فوتوکاتالیزورهای قدرتمند شناخته می‌شوند این نانو ذرات همچنین دارای فعالیت نوری بالا، پایداری شیمیایی، و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد هستند. سنتز نانوذراتC_3N_4 به روش‌های مختلف انجام می‌شود که شامل روش‌های هیدروترمال، پیرولیز و سول-ژل است. با توجه به خصوصیات منحصر به فرد نانوذرات C_3N_4 و کاربردهای گسترده آن در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، استفاده از این نانو ذرات برای بهبود کارایی فرآیندهای تصفیه آب و حفظ محیط زیست بسیار ارزشمند می باشند [2].

بخش تجربی

در این پژوهش، نانو ذرات C_3N_4 با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. این روش به عنوان یک تکنیک کارامد و ساده و دوستار محیط زیست جهت سنتز نانوذرات فوتو کاتالیستی شناخته شده است. جهت سنتز این فوتو کاتالیست، مقدار وزنی مشخصی از اوره و ملامین در آب مقطر مخلوط شده و تحت دما و فشار بالا پودر سفید رنگی حاصل شد. کربوکسیله کردن C_3N_4 سنتز شده سبب افزایش مساحت سطحی فوتو کاتالیست، افزایش ظرفیت جذب آلاینده ها، و افزایش پایداری و فعالیت فوتو کاتالیزوی نانو ذرات C_3N_4 می شود. به علاوه، جهت بررسی خصوصیات نانو ذرات C_3N_4، آنالیز های UV-VIS و XRD گرفته شد. تحلیل این آنالیز ها می تواند اطلاعاتی راجب فعالیت تخریبی آلاینده های آلی مانند رنگ ها، ساختار بلوری، و خواص فتوکاتالیزوری ترکیب سنتز شده بدهد. جهت انجام آزمایش‌های فتوکاتالیز با استفاده از نانوذرات C_3N_4 برای تصفیه آب و پساب‌های صنعتی از راکتور حاوی ظرف پیرکس دوجداره و نور UV به عنوان منبع تابش استفاده گردید. نمونه حاوی رنگ رودامین-ب به همراه درصد های وزنی مشخصی از نانو فوتو کاتالیست C_3N_4 به ظرف پیرکس اضافه گردید و در فواصل زمانی مشخص در حضور تابش نور UV نمونه برداری گردید تا درصد تخریب رنگ رودامین-ب از آب و پساب در حضور فوتو کاتالیزور C_3N_4 مشخص شود.

یافته ها

هدف از این پروژه، استفاده از نانوذرات C_3N_4 برای تجزیه نوری RhB تحت تابش نور فرابنفش می باشد. در این پروژه، ۰.۱ گرم از فوتو کاتالیست سنتز شده با ppm ۱۰ رنگ به عنوان عامل آلوده کننده مخلوط شد. در ابتدا، نانوذرات سنتز شده جهت برررسی فعالیت فوتوکاتالیستی در تخریب RhB هنگام قرار گرفتن در معرض نور UV-Vis مورد ارزیابی قرار گرفتند. پس از ۳۰ دقیقه ماندن در تاریکی، مشاهده شد که کاهش جزئی در غلظت RhB وجود دارد که نشان‌دهنده جذب سطحی رنگ توسط فوتوکاتالیست ها است. آنالیز UV – VIS می تواند اطلاعاتی مهمی درباره خواص نوری نانوذرات C_3N_4 بدهد. . نتایج حاصل از تحلیل آنالیز UV-VIS نشان می دهد که فوتو کاتالیزور C_3N_4 سنتز شده می تواند ۸۰ درصد از رنگ رودامین–ب را تحت تابش تور فرابنفش در ۱۲۰ دقیقه تابش از بین ببرد. به علاوه، نتایج آنالیز UV-VIS حضور رادیکال‌های هیدروکسیل و آنیون سوپر اکسید را نشان دهند که برای حذف آلاینده ها مانند رودامین–ب استفاده می‌شود. به دلیل نانو ذره بودن فوتو کاتالیست C_3N_4، این ترکیب با سرعت و کارایی بالایی می تواند رنگ رودامین–ب را به مواد غیر سمی تبدیل کند [3]. به علاوه، نتایج حاصل از XRD نانو ذرات C_3N_4 از حضور یک پیک مشخصه در ۲۲ درجه با شدت بالا را نشان می دهد. این پیک ، سنتز دقیق و موفق C_3N_4 را تایید می کند. حضور این پیک مشخصه نشان می دهد که کربن نیترید دارای درجه کریستالی بالایی است [4].

نتیجه گیری

در طی سال های اخیر، از نانوذرات C_3N_4 به عنوان فوتو کاتالیست در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی استفاده شده است. این نانوذرات به دلیل خواص فوتوکاتالیتیک و جذب نور بالا، قادر هستند به طور کارآمدی آلاینده‌های آبی مختلفی شامل رنگ ها و مواد آلی را حذف کنند، در این تحقیق، نانو ذرات C_3N_4 به روش هیدروترمال سنتز شد و عملکرد فوتو کاتالیستی آن در تخریب رنگ رودامین–ب تحت تابش نور فرابنفش بررسی شد با تجزیه و تحلیل UV-VIS ، می‌توان خواص نوری نانوذرات C_3N_4 به عنوان فوتوکاتالیزور در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی را بررسی کرد. این فوتو کتاتالیست قادر به حذف ۸۰ درصد از رنگ از آب و پساب های صنعتی می باشد. با بهینه سازی این ترکیب و بررسی غلظت های متفاوت می توان فعالیت تخریبی نانوذرات C_3N_4 به بیش از ۹۵ درصد افزایش داد. همچنین، نتایج حاصل از XRD نانو درات C_3N_4 سنتز دقیق و موفق C_3N_4 را تایید می کند. بنابراین، استفاده از نانوذرات C_3N_4 به عنوان فوتوکاتالیزور در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی می‌تواند راه حلی نوین و مؤثر برای حفظ محیط زیست و منابع آب باشد. این روش می‌تواند به کاهش آلودگی آب، افزایش کیفیت آب و حفظ سلامت محیط زیست کمک کند.

واژه های کلیدی: : *نانو ذرات C_3N_4، تصفیه آب و پساب های صنعتی، حفظ محیط زیست، فوتو کاتالیست، فوتو کاتالیزور، حذف آلاینده‌های آلی*

منابع

[1] Ezugbe EO.; Rathilal S.: Membrane technologies in wastewater treatment: A review. Membranes (Basel) **2020**, 10:.https://doi.org/10.3390/membranes10050089
. [2] Miao, Zhihuan, et al. "Recent advances in graphitic carbon nitride-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production." Materials Reports: Energy **2023**, 100235

[3] Winayu, Birgitta Narindri Rara, Yu-Qian Liu, and Hsin Chu. "Competent visible light driven photocatalytic removal of gaseous styrene over TiO2/g-C3N4: Characterization, parameters, kinetics, mechanism." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 164 **2024**, 105677).
[4] Jourshabani M.; Shariatinia Z.; Badiei A, Sulfur-doped mesoporous carbon nitride decorated with Cu particles for efficient photocatalytic degradation under visible-light irradiation. J Phys Chem C **2017**, 121(35):19239–19253

به کارگیری حلال یوتکتیک عمیق در روش TDLLME به منظور اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات سنگین

حمیدرضا حقگو قزلجه، مریم رجبی*، سارا ذوالفقاری، شایلین مرتاض هجری
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

فلزات سنگین و ترکیبات آن‌ها به طور گسترده در صنایع مختلف تکمیل فلز، معدن و صنایع شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از این رو این فلزات می‌توانند باعث انتقال آلودگی به آب شوند و از آن‌جایی که سمیت بسیار بالایی دارند از اهمیت ویژه‌ای در مطالعات امروزی برخوردار شده‌اند. با وجود پیشرفت‌های گسترده در دستگاه‌های تجزیه‌ای، امکان اندازه‌گیری مستقیم اغلب نمونه‌های حقیقی به دلیل پایین بودن غلظت آنالیت‌ها میسر نیست. علاوه بر این وجود مزاحمت‌ها در بافت نمونه‌های پیچیده و همچنین عدم سازگار بودن برخی از نمونه‌ها با دستگاه اندازه‌گیری‌کننده از جمله مهم‌ترین معضلات در اندازه‌گیری نمونه‌های واقعی است. برای رفع این مشکلات روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه ارائه شده است. به طور کلی روش‌های آماده‌سازی را می‌توان به دو دسته‌ی کلی تقسیم‌بندی نمود: ۱. روش‌های کلاسیک ۲. روش‌های مدرن [۱]. در این بین روش‌های مدرن با توجه به کاهش زمان استخراج، مینیاتوری شدن، امکان اتومات شدن و کاهش مقدار مواد شیمیایی مصرفی نسبت به روش‌های کلاسیک (استخراج فاز جامد و مایع-مایع) با استقبال گسترده‌ای روبرو شده‌اند. روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) یکی از انواع مختلف روش‌های مدرن بوده که نسبت به روش میکرواستخراج فاز مایع با فیبر تو خالی (HF-LPME) از مزایایی شامل زمان استخراج کوتاه‌تر به دلیل سطح تماس بالای فاز استخراج‌کننده با محلول نمونه، سادگی دستگاهوری و وسایل مورد نیاز و امکان جفت کردن آن با دستگاه‌های مختلف تجزیه‌ای اشاره کرد. همچنین این روش نسبت به دیگر روش استخراجی مدرن یعنی میکرواستخراج تک قطره (SDME) از مزایایی چون عدم نیاز به تجربه‌ی زیاد اپراتور، پایداری بالاتر فاز استخراج‌کننده و زمان استخراج کوتاه‌تر به دلیل افزایش سرعت انتقال جرم توسط افزایش سطح تماس بین فاز محلول نمونه و فاز استخراج‌کننده برخوردار است. یکی از مهم‌ترین مشکلات روش میکرواستخراج فاز مایع- مایع پخشی (DLLME) عدم توانایی استفاده از آن درون نمونه‌هایی با بافت‌های پیچیده است. از این رو روش TDLLME معرفی شده است که از دو میکرواستخراج مایع- مایع پخشی پشت سر هم تشکیل شده است. این روش دارای مزایایی چون پاک‌سازی بالا، زمان استخراج کوتاه و سازگاری با دستگاه‌های تجزیه‌ای مختلف است [۲]. با این حال در این روش از حلال‌های آلی رایج استفاده می‌شود. این حلال‌های آلی گران قیمت به دلیل سمیت زیادشان همواره به عنوان یک نگرانی برای محیط زیست به حساب می‌آیند. حلال‌های یوتکتیک عمیق به عنوان حلال‌هایی ارزان و سبز که نحوه سنتزشان نیز آسان می‌باشد، گزینه‌ی مناسبی برای استخراج فلزات سنگین به شمار می‌روند [۳].

بخش تجربی

حلال یوتکتیک عمیق از ترکیب‌کردن کولین‌کلراید با ۴-متوکسی‌بنزیل‌الکل تهیه شد. مقدار مناسبی از این حلال یوتکتیک به ۳۵ mL محلول حاوی 10, 20, 20 ng mL^{-1} به ترتیب از یون‌های فلزات سنگین کادمیوم (II)، جیوه (II) و سرب (II) که pH آن بر روی ۹/۵ تنظیم‌شده، به یک لوله فالکون منتقل شد. به منظور کمپلکس‌نمودن آنالیت‌های مدنظر، از لیگاند PAN استفاده شد. از روش TDLLME جهت پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری آنالیت‌های مدنظر استفاده شد. این روش از دو مرحله جداگانه تشکیل شده است. در مرحله اول، مقدار مناسبی از حلال

یوتکتیک عمیق سنتز شده به محلول حاوی آنالیت‌ها افزوده شد و به مدت ۲ دقیقه درون حمام آب فراصوت قرار گرفت. با پخش‌شدن قطرات ریز حلال یوتکتیک درون محلول نمونه، آنالیت‌ها از فاز آبی به درون فاز آلی استخراج می‌گردند. پس از آن، به منظور جداسازی امولسیون تشکیل‌شده، از سانتریفیوژ استفاده شد. در مرحله دوم، حلال آلی استخراج‌کننده جمع‌آوری‌شده به درون لوله آزمایش شیشه‌ای مخروطی‌شکل دیگری منتقل شد و به آن مقدار مناسبی از محلول آبی با pH برابر با ۳ به عنوان فاز پذیرنده افزوده شد و به مدت ۹۰ ثانیه درون حمام آب فراصوت قرار گرفت. این عمل منجر به استخراج یون‌های مورد مطالعه به درون فاز آبی می‌گردد. مجددا برای جداسازی امولسیون تشکیل‌شده از سانتریفیوژ استفاده گردید. در نهایت به منظور اندازه‌گیری آنالیت‌های مورد مطالعه، فاز آبی جمع‌آوری‌شده به دستگاه ICP-OES تزریق شد.

یافته ها

بررسی سنتز موفقیت‌آمیز حلال یوتکتیک عمیق مورد مطالعه تحت آنالیزهای FT-IR و H-NMR انجام شد. تحت شرایط بهینه، محدوده خطی برای فلزات کادمیوم (II)، جیوه (II) و سرب (II) به ترتیب برابر با ۲۰ ng mL^{-1} –۰/۲ ng mL^{-1}، ۵۰ ng mL^{-1} –۰/۵ و ۲۰۰ ng mL^{-1} –۲/۲ به دست آمد. علاوه بر این حد تشخیص در محدوده ۰/۶۴ ng mL^{-1} –۰/۰۶ و درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) کمتر از ۳/۶۱ (n=۵) بود.

نتیجه گیری

حلال یوتکتیک عمیق سنتزشده به عنوان یک حلال آلی سبز، کارآمد و ارزان قیمت بوده است که می‌تواند به طور موثر در روش TDLLME به عنوان یک روش آماده‌سازی با پاک‌سازی بالا جهت پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های با بافت پیچیده به کار گرفته شود. ارقام شایستگی به دست آمده توانایی این روش را برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار ناچیز فلزات سنگین مورد مطالعه با دقت و صحت مناسب نشان می‌دهد

واژه های کلیدی: *حلال یوتکتیک عمیق، TDLLME، فلزات سنگین، نمونه‌های غذایی، ICP-OES.*

منابع

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Shirmahi, A., Ghanbari-Adivi, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Asghari, A.,Sedaghat, Y., Bazregar, M. and Memarian, F. One-pot/one-step synthesis of Bi_2O_3/ZnO/Pd nanocomposite for preconcentration and determination of some heavy metal ions in different samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1-24 (2023)*

[2] Sajid, M. (2022). Dispersive liquid-liquid microextraction: Evolution in design, application areas, and green aspects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *152*, 116636.

[3] Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., ... & Sangoro, J. R. (2020). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical reviews*, *121*(3), 1232-1285.

سنتز و به کارگیری کامپوزیت گرافن/CQD/فریت در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروهای مخدر

حمیدرضا حقگو قزلجه، مریم رجبی*، علیرضا شیرماهی، شایلین مرتاض هجری
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

اپیوم‌آلکالوئیدها جزو مواد پرمصرف در مصارف دارویی به شمار می‌روند که در سال‌های اخیر کاربرد گسترده‌ای در جوامع بشری پیدا کرده‌اند. از جمله داروهای این دسته می‌توان به نوسکاپین و پاپاورین اشاره نمود. اندازه‌گیری دقیق و ناچیز این داروها درون نمونه‌های بیولوژیکی با بافت پیچیده از اهمیت گسترده‌ای برخوردار است. از این داروها به عنوان ضد دردهای شدید، بیهوش‌کننده و خواب‌آور استفاده می‌شود؛ با این حال مصرف بیش از حد این داروها منجر به عوارضی چون اعتیاد، تهوع، استفراغ، سرگیجه، یبوست، افت فشار خون، در موارد شدید تشنج و غیره می‌شود [۱]. اندازه‌گیری مستقیم این داروها درون نمونه‌ها با بافت پیچیده به دلیل وجود مزاحمت‌های فراوان امکان‌پذیر نمی‌باشد. برای رفع این مشکل نیاز به روش‌های آماده‌سازی نمونه احساس می‌گردد. در میان روش‌های آماده‌سازی نمونه می‌توان به روش‌های کلاسیک و مدرن اشاره نمود. روش‌های کلاسیک را می‌توان به دو دسته استخراج فاز جامد و استخراج فاز مایع دسته‌بندی نمود. روش استخراج فاز جامد به دلایلی چون گزینش‌پذیری بالا، مصرف کم حلال آلی، فاکتور غنی‌سازی بالا و عدم تشکیل امولسیون پایدار نسبت به روش استخراج فاز مایع برتری داشته است. با این حال، این روش از مشکلاتی چون مصرف بالای جاذب و زمان استخراج بالا رنج می‌برد [۲]. از این رو روش استخراج فاز جامد پخشی معرفی شد که در آن فاز جامد درون محلول نمونه پخش شده و سطح تماس جاذب با آنالیت افزایش یافته و در نتیجه شاهد کاهش زمان استخراج می‌باشیم. به منظور برطرف نمودن مشکل مصرف بالای جاذب روش استخراج فاز جامد میکرو پخشی ارائه شد که در آن از مقادیر کمتر جاذب استفاده می‌گردد. در روش استخراج فاز جامد نوع جاذب به کار گرفته شده از اهمیت بالایی برخوردار است. جاذب‌های به کار رفته در روش استخراج فاز جامد میکرو پخشی به دو دسته کلی معدنی و آلی دسته‌بندی می‌شوند. در این روش استفاده از نانوذرات به دلیل مساحت سطح ویژه بالا کاربرد گسترده‌ای یافته است. با این حال، استفاده از نانوذرات به عنوان جاذب به دلیل تشکیل سوسپانسیون پایدار درون محلول با دشواری همراه بوده است. از این رو، کامپوزیت‌ها به عنوان جاذب مورد توجه قرار گرفته‌اند. کامپوزیت‌ها با حفظ ویژگی‌های اجزای خود می‌توانند ویژگی‌های منحصر به فردی را در جذب آلاینده‌های دارویی از خود نشان دهند [۳]. گرافن یکی از آلوتروپ‌های کربن می‌باشد که از یک ساختار بلوری دو بعدی لانه زنبوری تشکیل شده است. این ماده می‌تواند با آنالیت‌ها پیوندهای π-π تشکیل دهد و بازدهی استخراج را افزایش دهد. CQDها به عنوان موادی سبز و دوست‌دار محیط‌زیست به منظور افزایش برهمکنش کامپوزیت با مواد قطبی نیز می‌توانند در ساختار جاذب به کار روند. همچنین فریت اسپینل نیز به عنوان جزئی از اجزای سازنده جاذب به کار گرفته می‌شود تا به آن خاصیت مغناطیسی القا کرده و همچنین منجر به افزایش تخلخل و سطح تماس جاذب شده و بازدهی استخراج را بالاتر ببرد [۶-۴]. به همین جهت سنتز کامپوزیت $ZnFe_2O_4$/CQD/G مورد توجه نویسندگان مقاله واقع شد تا آنالیت‌های مد نظر را درون بافت‌های پیچیده اندازه‌گیری نماید.

بخش تجربی

به منظور سنتز کامپوزیت $ZnFe_2O_4$/CQD/G ابتدا گرافن توسط ۱۰۰ mL محلول حاوی متانول: اسید کلریدریک با نسبت ۱:۱ حجمی: حجمی به مدت ۲۴ ساعت طی هم‌زدن شسته شد. در ادامه، گرافن توسط آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن خنثی گردد. به منظور سنتز CQD، اسیدسیتریک ذوب‌شده به محلول سود به صورت قطره قطره اضافه گردید. از مخلوط‌کردن روی‌استات و آهن(II)کلرید و اتیلن‌دی‌آمین و سپس قرار دادن آن‌ها به مدت ۲۴ ساعت در کوره، جامد سیاه رنگ فریت به دست آمد. با مخلوط‌کردن مقدار مناسبی از گرافن درون محلول حاوی CQD و استفاده از امواج فراصوت CQD/G سنتز شد. محلول توسط کاغذ صافی فیلتر و رسوب آن پس از خشک‌شدن جمع‌آوری شد. این رسوب با مقادیر مناسبی از فریت مخلوط شد و درون کوره قرار گرفت تا کامپوزیت $ZnFe_2O_4$/CQD/G تشکیل شود. جهت پیش‌تغلیظ داروهای نوسکاپین و پاپاورین، مقدار ۶ mg از جاذب سنتزشده به ۱۰ mL محلول با pH = ۷ حاوی غلظت ۲۰۰ ng mL^{-1} از داروهای نوسکاپین و پاپاورین اضافه شد و به منظور انجام عمل جذب درون حمام آب فراصوت قرار گرفت. فاز استخراج‌کننده به کمک آهن‌ربا از محلول نمونه جدا شد و عمل واجذب با افزودن ۱۲۵ µL از حلال شوینده مناسب و قرار گرفتن درون حمام آب فراصوت صورت گرفت. پس از عمل واجذب، محلول به کمک آهن‌ربا از جاذب جدا شده و عمل اندازه‌گیری داروها توسط دستگاه HPLC-UV انجام شد.

یافته ها

بررسی سنتز موفقیت‌آمیز کامپوزیت مورد مطالعه توسط آنالیزهای FESEM، XRD، TGA، EDS، FT-IR و BET انجام شد. تحت شرایط بهینه، بازدهی استخراج برای نوسکاپین و پاپاورین به ترتیب برابر با ۸۹ و ۸۲ درصد به دست آمد. همچنین مقدار فاکتور پیش‌تغلیظ برای آنالیت‌های ذکر شده به ترتیب برابر با ۷۱/۲ و ۶۵/۶ گزارش شد. لازم به ذکر است میزان درصد انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۳/۷٪ حاصل گردید.

نتیجه گیری

کامپوزیت سنتزشده گزینش‌پذیری بالایی نسبت به داروهای نوسکاپین و پاپاورین داشته و این عامل می‌تواند به دلیل تشکیل پیوند π-π بین مولکول‌های آنالیت و جاذب بوده باشد. علاوه بر این، این جاذب با داشتن ویژگی‌هایی چون سبز بودن و ارزان قیمت بودن در کنار داشتن ارقام شایستگی مناسب می‌تواند به طرز قدرتمندی در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروهای نوسکاپین و پاپاورین درون بافت‌های پیچیده نمونه-های بیولوژیکی به کار گرفته شود

واژه های کلیدی: *گرافن، داروهای مخدر، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، نمونه‌های بیولوژیک*

منابع

[1] Hooman Khademi, M. D., Farin Kamangar, M. D., Paul Brennan, M. D., & Reza Malekzadeh, M. D. (2016). Opioid therapy and its side effects: a review. *Arch Iran Med*, *19*(12), 870.

[2] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Taheri, S., Ghanbari Adivi, S., Valipour, M. S., Hosseini Bandegharaei, A., ... & Asghari, A. (2024). Preconcentration of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Clinical Samples by Various Hollow Fiber–Liquid Phase Microextraction (HF-LPME) Configurations With High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Detection. *Analytical Letters*, 1-19.

[3] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Shirmahi, A., Ghanbari-Adivi, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Asghari, A., ... & Memarian, F. (2023). One-pot/one-step synthesis of Bi2O3/ZnO/Pd nanocomposite for preconcentration and determination of some heavy metal ions in different samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-24.

[4] Razaq, A., Bibi, F., Zheng, X., Papadakis, R., Jafri, S. H. M., & Li, H. (2022). Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications. *Materials*, *15*(3), 1012

کاربرد کامپوزیت گرافن اکساید/تیتانیوم اکساید/کیتین/فریت در حذف داروها در نمونه‌های آبی

علی محمودی نسب، مریم رجبی*، علیرضا اصغری، حمیدرضا حقگو قزلجه
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

با گسترش زندگی شهری، میزان آلاینده‌های موجود در نمونه‌های آب، خاک و هوا افزایش چشم‌گیری داشته است. وجود این آلاینده‌ها درون محیط‌زیست باعث به خطر افتادن سلامت موجودات زنده شده است. در میان آلاینده‌های مختلف، وجود داروها درون نمونه‌های آبی به دلایلی چون مصرف بی‌رویه، داروهای تاریخ گذشته و غیره افزایش یافته است. پژوهشگران در سالیان اخیر به دنبال یافتن روش‌هایی جهت حذف این دسته از آلاینده‌ها بوده‌اند [۱]. در این بین استفاده از جاذب‌هایی که بتوانند به طور گزینش‌پذیر آلاینده‌ها را از نمونه‌های آبی حذف نمایند و علاوه براین دوست‌دار محیط‌زیست و ارزان قیمت نیز باشند مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفت. در میان جاذب‌های مختلف کامپوزیت‌ها با داشتن ویژگی‌های هرکدام از اجزای سازنده خود می‌توانند بسیاری از اهداف مدنظر جهت حذف آلاینده‌های دارویی را فراهم نمایند [۲]. کیتین، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی پس از سلولز در جهان است. به‌دلیل پیوند هیدروژنی قوی بین/درون مولکولی، کیتین دارای درجه بالایی از تبلور و حلالیت کم در حلال‌های رایج است که کاربردهای آن را محدود می‌کند. تنها چند حلال مانند: LiCl/N،مخلوط

N-dimethylacetamide (DMAc)، $CaCl_2/CH_3$-OH، مایعات یونی و hexafluoro-2-propanol (HFIP) می‌توانند حل شوند. مطالعات زیادی در مورد مواد مبتنی بر کیتوسان که با پلیمرهای مختلف مانند کربن نانوساختار، گرافن اکساید، نانوهیدروکسی آپاتیت و ژلاتین ترکیب شده یا با پلیمرهای مختلف به منظور بهبود خواص مکانیکی پیوند داده شده یا مخلوط شده‌اند، گزارش شده است [۳]. با این حال، به دلیل حل نشدن کیتین، مطالعات کمی در مورد ماتریس کیتین گزارش شده است. بنابراین، ساخت مواد مبتنی بر کیتین با استحکام مکانیکی بالا برای کاربردهای موفق در زمینه مهندسی بافت ضروری است. گرافن اکساید (GO)، شکل گرافن اکساید، حاوی گروه‌های عملکردی اکسیژن فعال متعددی مانند گروه‌های اپوکسید، هیدروکسیل و کربوکسیلیک در سطح پایه و لبه‌های GO است. اخیرا، GO به دلیل خواص مکانیکی فوق‌العاده بالا، سطح ویژه بسیار بزرگ (۲۶۰۰ متر مربع در گرم)، آبدوستی بالا و زیست سازگاری خوب، به یک نانوپرکننده مهم برای ساخت مواد بیوکامپوزیت تبدیل شده است [۴]

بخش تجربی

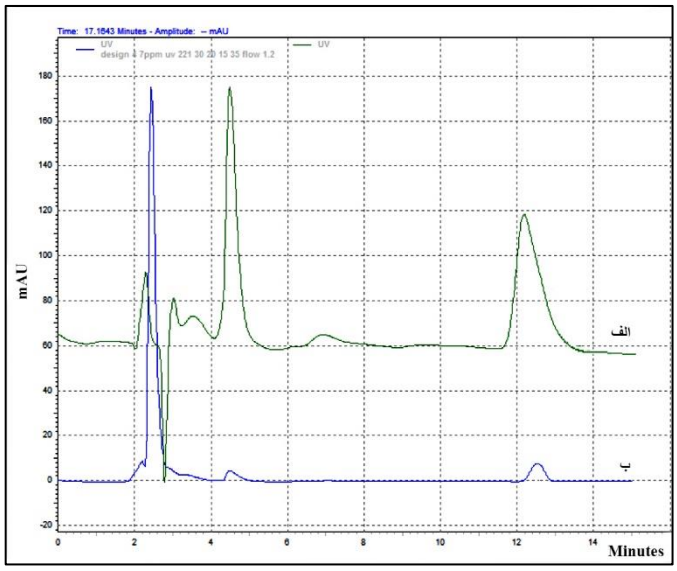
کیتین مورد نیاز از پوسته سخت خرچنگ استخراج شد; ابتدا پوسته سخت خرچنگ‌ها از بافت نرم جدا شد و پس از خشک‌کردن پودر گردید. ذرات پودر شده از صافی عبور داده شد. برای پروتئین‌زدایی از محلول سود استفاده شد و پس از گذشت زمان مورد نیاز توسط آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن خنثی گردد در ادامه رسوب باقی مانده خشک گردید. پس از خشک‌شدن، ذرات جامد باقی مانده درون محلول هیدروکلریک اسید ریخته شد تا کیتین نهایی استخراج گردد. پس از خنثی نمودن رسوب توسط شستشو با آب مقطر و خشک‌شدن آن، کیتین جهت استفاده در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت. پودر گرافن اکساید با محلول متانول و هیدروکلریک اسید شستشو داده شد و پس از همزدن در مدت مشخص با استفاده از آب مقطر شستشو داده شد تا خنثی گردد. گرافن اکساید نهایی در دمای محیط خشک شد. نمک روی نیترات ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2.6H2O$) و آهن (III) نیترات ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) مخلوط شد و در آب مقطر حل

شد، محلول داخل تفلون اتوکلاو ریخته شد و توسط نوار همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه به صورت قطره قطره محلول سود به آن افزوده شد و به مدت مشخص درون کوره قرار گرفته شد. پس از سرد شدن، فریت توسط آهن‌ربا جدا شد و با آب مقطر چندین مرتبه شسته شد. مقادیر مناسبی از کیتین، گرافن اکساید، تیتانیوم اکساید و فریت جهت سنتز جاذب موردنظر بایکدیگر مخلوط شد و درون کوره به منظور پیرولیز قرار گرفت. گزینش پذیری جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت و از آن به‌منظور حذف داروهای خانواده ضد روان‌پریشی استفاده شد. به طوری که ۱۰ mL محلول با pH خنثی حاوی مقادیر مناسبی از داروهای الانزاپین و کلوزاپین در تماس با کامپوزیت سنتز شده قرار گرفت و پس از طی مدت زمان معین مخلوط حاوی جاذب و محلول نمونه روی آهن‌ربا قرار گرفت. جهت توانایی جاذب در حذف داروهای مورد بررسی مقدار μL ۲۰ محلول دکانته شده به دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا تزریق شد.

یافته ها

کامپوزیت سنتز شده توسط آنالیزهای مختلف از قبیل: XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDX و BET مورد بررسی قرار گرفت تا سنتز موفق جاذب ساخته شده مورد تایید قرار گیرد. نتایج بدست آمده حاکی از توانایی جاذب سنتز شده در حذف داروهای الانزاپین و کلوزاپین به ترتیب با مقادیر ۹۴ و ۹۲٪ از نمونه‌های آبی بوده است. در شکل ۱ کروماتوگرام مربوط به هریک از این داروها قبل و بعد از اضافه کردن جاذب به نمونه آبی حاوی آنالیت‌های مورد بررسی نشان داده شده اشت.

.



شکل ۱. کروماتوگرام مربوط به داروهای الانزاپین و کلوزاپین درون نمونه آبی، الف) قبل از اضافه کردن جاذب، ب) بعد از اضافه کردن جاذب.

نتیجه گیری

طبق نتایج بدست آمده کامپوزیت سنتز شده با داشتن ویژگی‌هایی چون ارزان قیمت بودن، گزینش‌پذیری بالا، ظرفیت جذب بالا و زیست تخریب پذیر بودن می تواند به طور موثر در حذف آنالیت‌های مورد بررسی از نمونه‌های آبی به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: *کامپوزیت، کیتین، نانوذره تیتانیوم اکساید، گرافن اکساید، فریت..*

منابع

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Taheri, S., Ghanbari Adivi, S., Valipour, M. S., Hosseini Bandegharaei, A., ... & Asghari, A. Preconcentration of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Clinical Samples by Various Hollow Fiber–Liquid Phase Microextraction (HF-LPME) Configurations With High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Detection. *Analytical Letters*, 1-19 (2024

[2] Hosseini-Bandegharaei, A., Rajabi, M., & Asghari, A. Trace determination of celecoxib in biological samples after preconcentration by Dμ-SPE technique using a magnetized functionalized MOF/nanokeratin composite. *Microchemical Journal*, 193, 109137 (2023).

[3] Depan, D., Pesacreta, T. C., & Misra, R. D. K. The synergistic effect of a hybrid graphene oxide–chitosan system and biomimetic mineralization on osteoblast functions. *Biomaterials Science*, 2(2), 264-274 (2014

[4] Chang, Y., Yang, S. T., Liu, J. H., Dong, E., Wang, Y., Cao, A., ... & Wang, H. In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells. *Toxicology letters*, 200(3), 201-210 (2011).

حذف سونوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز – P2B از پساب های آلوده توسط نانوذرات اکسید روی سنتز شده از دانه های اسپند

نیر محمدیان طریقی[۱]، غلامرضا ابراهیم زاده رجائی[۲*]

۱-گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران
۲-گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

مقدمه

آلودگی آب، تصفیه آب‌های آلوده و تأمین آب آشامیدنی سالم از مهمترین دغدغه‌های دوستداران محیط‌زیست است، زیرا مدیریت ناکافی آنها جوامع بشری را تحت تأثیر قرار داده است. افزایش فعالیت های صنعتی و انسانی منجر به تخلیه مقادیر زیادی پساب به منابع آب شده است. در میان صنایع مختلف، صنعت نساجی یکی از آلاینده‌ترین صنایع به شمار می‌رود، زیرا فاضلاب‌های غنی از مواد شیمیایی سمی مختلف و مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیکی تولید می‌کند. تخلیه این فاضلاب ها به محیط زیست بدون تصفیه مناسب می تواند خطرات جدی را برای محیط زیست ایجاد کند [1]. در سال های اخیر حذف رنگ ها از پساب صنایع مختلف به دلیل اثرات نامطلوب زیست محیطی مورد توجه جدی قرار گرفته است. بنابراین حذف این رنگ ها برای جلوگیری از انتشار آن ها در محیط سیاره زمین بسیار ضروری تلقی می شود، زیرا این محیط از آغاز حیات تا کنون همواره مکانی امن برای موجودات زنده اعم از انسان، گیاه و حیوان بوده است [2].

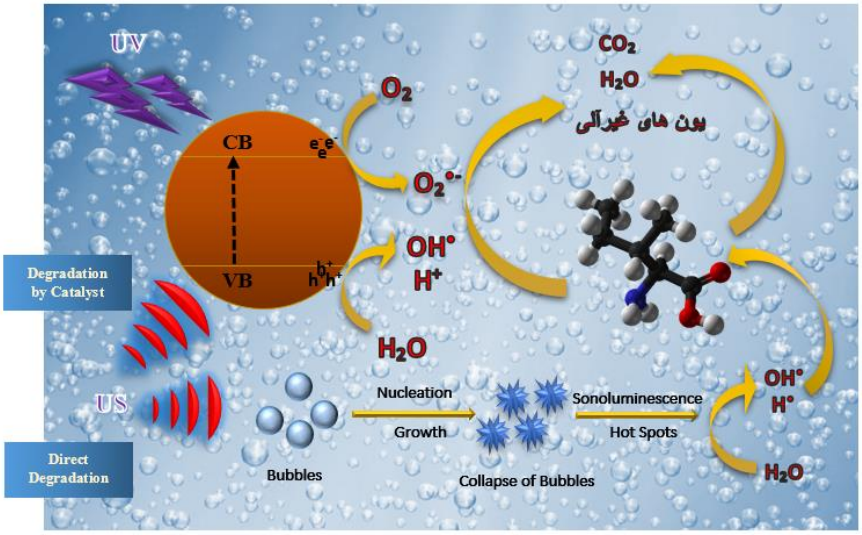
به عنوان یکی از روش های فرایند اکسیداسیون پیشرفته، روش فوتوکاتالیز می تواند ترکیبات آلی محلول را تحت تابش UV و در حضور اکسیدهای فلزی تجزیه کند. این تکنیک به دلیل ویژگی‌های عالی آن مانند غیرسمی بودن، صرفه‌جویی در مصرف انرژی، توانایی حذف آلاینده‌ها از محیط‌های مختلف، تخریب انواع مختلف آلاینده‌های آلی و حداقل تولید آلاینده‌های ثانویه، محبوبیت روزافزونی پیدا کرده است [3-5]. تجزیه فوتوکاتالیستی می تواند آلاینده های سمی و آلی را تجزیه کرده و آنها را به ترکیبات کاملا معدنی تبدیل کند. در نتیجه تحریک الکترون توسط فوتون های پرانرژی (بالاتر از شکاف باند) در یک نیمه رسانا، جفت الکترون- حفره تشکیل می شود و به دنبال آن تجزیه اکسیداتیو ترکیبات آلی ایجاد می شود. رادیکال های هیدروکسیل عامل اصلی اکسید کننده هستند و این ترکیبات را به CO_2 و H_2O و سایر یون های معدنی ساده تبدیل می کنند [6-8]. در این مطالعه، ابتدا نانوذرات اکسید روی با استفاده از عصاره دانه اسپند سنتز شدند، سپس نانوذرات سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پودر پرتو ایکس (XRD) و تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX) مشخص شدند.

بخش تجربی

دانه های اسپند از منطقه مغان در استان اردبیل جمع آوری شد. سپس ۱۰ گرم دانه خشک شده را با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر مخلوط کرده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد هم زده تا عصاره قهوه ای رنگ حاصل شود. عصاره سرد شده صاف شده و در دمای ۴ درجه نگهداری شد. در این مطالعه اثر pH ، دوز جاذب، زمان تماس، سینتیک و ایزوترم حذف رنگ RR-P2B توسط جاذب نانوذرات اکسید روی بررسی شد. تمام مراحل آزمایش در دمای آزمایشگاه (۳ ± ۲۵ درجه سانتیگراد) انجام شد. نسبت دوز جاذب به حجم محلول مورد آزمایش (s/l) در تمامی مراحل آزمایش یک بود. برای تعیین غلظت باقیمانده هر محلول از اسپکتروفتومتر مرئی UV استفاده شد. اسکن نمونه محلول رنگ واکنش پذیر قرمز P2B-در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به دست آمد.

یافته ها

سونوشیمی به یک واکنش شیمیایی اشاره دارد که در آن یک محلول در معرض امواج ماورای صوت قرار می گیرد. در واقع این علم بر اساس کاویتاسیون صوتی است که شامل هسته‌زایی، رشد و فروپاشی میکروحباب‌های حاوی گاز و بخار است که در نهایت منجر به تابش نور می‌شود. این پدیده سونولومینسانس (SL) نامیده می شود. نور ساطع شده منجر به تجزیه در اثر حرارت مولکول های آب می شود و گونه های رادیکال فعالی مانند H° و OH° را ایجاد می کند (شکل ۱). همچنین معادلات مرتبط با مکانیسم حذف به ترتیب ۱ تا ۱۰ و ۱۱ تا ۱۵ آورده شده است.



شکل ۱. نمایش شماتیک کلی مکانیسم تخریب فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی

$$ZnO\ NPs \xrightarrow{hv(UV\ or\ US)} e^- + h^+ \quad (1)$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow OH^\circ + H^+ \quad (2)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\circ-} \quad (3)$$

$$O_2^{\circ-} + H^+ \leftrightarrow HO_2^\circ \quad (4)$$

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad (5)$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH^\circ \quad (6)$$

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

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (8)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\circ + OH^- \quad (9)$$

$$H_2O_2 + O_2^{\circ-} \rightarrow OH^\circ + OH^- + O_2 \quad (10)$$

$$H_2O \overset{)))}{\rightarrow} H^\circ + OH^\circ \quad (11)$$

$$2OH^\circ \rightarrow H_2O_2 \quad (12)$$

$$H^\circ + O_2 \rightarrow HO_2^\circ \quad (13)$$

$$2HO_2^\circ \rightarrow H_2O_2 + 1/2O_2 \quad (14)$$

$$Organic\ Compound + (h^+ or\ O_2^{\circ-} or\ OH^\circ\ or\ HO_2^\circ) \rightarrow degradation\ product \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (15)$$

جدول ۱. نتایج مطالعات ایزوترم حذف رنگ راکتیو قرمزP2B توسط نانوذرات اکسید روی در غلظت های مختلف

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_m}+\frac{1}{K_L q_m C_e}$			$\ln q_e=\ln K_F+\frac{1}{n}\ln C_e$			$q_e=B_T\ln K_T+B_T\ln C_e$		
q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	B_T	K_T	R^2
21.4	50.6	0.995	45.02	1.98	0.976	6.55	256.6	0.785

نتیجه گیری

در این تحقیق از نانوذرات اکسید روی به عنوان یک جاذب با پتانسیل بالا و سنتز شده از عصاره دانه های اسپند برای حذف رنگ واکنش پذیر قرمز -P2B استفاده شد. شرایط مناسب برای حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف RR-P2B به عنوان یک رنگ آنیونی به طور قابل توجهی به pH وابسته است. داده‌های تجربی با چهار ایزوترم جذب مدل‌سازی شدند که در میان آنها ایزوترم لانگموئیر بهترین تناسب را با داده‌های تعادلی ارائه کرد. حداکثر ظرفیت جذب نانوذرات اکسید روی برای حذف رنگ در شرایط بهینه و دمای آزمایشگاهی ۲۱/۴ میلی گرم در گرم بود که می توان آن را به عنوان کاندیدای بالقوه برای تصفیه فاضلاب نساجی معرفی کرد. سینتیک فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی نزدیک به ۰/۹۹۹ تبعیت می کند. تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی نشان داد که حذف رنگ واکنش پذیر قرمز -P2B از محلول آبی توسط نانوذرات اکسید روی سنتز شده از عصاره دانه های اسپند فرآیندی خود به خود و گرمازا است.

واژه های کلیدی: *سنتز سبز، دانه های اسپند، نانوذرات اکسید روی، رنگ راکتیو قرمز، سینتیک، ترمودینامیک*

منابع

[1] Dash, S., Chaudhuri, H., Gupta, R. & Nair, U.G. Adsorption study of modified coal fly ash with sulfonic acid as a potential adsorbent for the removal of toxic reactive dyes from aqueous solution: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 5897-5905 (2018).

[2] Ali, O. & Mohamed, S. Adsorption of copper ions and alizarin red s from aqueous solutions onto a polymeric nanocomposite in single and binary systems. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 967-986 (2017

[3] Almasri, D.A., Rhadfi, T., Atieh, M.A., McKay, G. & Ahzi, S. High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal. *Chemical engineering journal*, 335, 1-12 (2018).

[4] Anbalagan, G., Sivakumar, G., Prabakaran, A. & Gunasekaran, S. Spectroscopic characterization of natural chrysotile. *Vibrational Spectroscopy*, 52, 122-127 (2010).

[5] Arjaghi, S.K., Alasl, M.K., Sajjadi, N., Fataei, E. & Rajaei, G.E. Retracted article: Green synthesis of iron oxide nanoparticles by rs lichen extract and its application in removing heavy metals of lead and cadmium. *Biological trace element research*, 199, 763-768 (2021).

[6] Vallová, S., Plevová, E., Smutná, K., Sokolova, B., Vaculikova, L., Valovicova, V., Hundáková, M. & Praus, P. Removal of analgesics from aqueous solutions onto montmorillonite ksf. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 1973-1981 (2022).

[7] Rezaei-Aghdam, E., Shamel, A., Khodadadi-Moghaddam, M., Ebrahimzadeh Rajaei, G. & Mohajeri, S. Synthesis of TiO_2 and ZnO nanoparticles and ctab-stabilized Fe_3O_4 nanocomposite: Kinetics and thermodynamics of adsorption. *Research on Chemical Intermediates*, 47, 1759-1774 (2021).

بررسی اثر اسیدیته محیط بر جذب سطحی رنگدانه قرمز مستقیم ۱۶ توسط بسترهای ثابت از جنس اکسید مواد معدنی

اعظم رمضانی دلشاد[۱]، علی‌رضا سلیمانی*[۱]، منیره حائری‌فر[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر.
۲- گروه شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی تبریز، تبریز.

مقدمه

پساب نساجی حاوی رنگ‌ها، مواد شوینده، اسیدها، ترکیبات آلی و فلزات سنگین است [۱] و رنگدانه‌های آزو از جمله آلاینده‌های عمده پساب‌های صنایع نساجی هستند که حلالیت بالایی در آب دارند و با توجه به پایداری ساختارشان، سمیت و حتی خطر سرطان‌زایی حذف آن‌ها از جریان پساب اهمیت ویژه‌ای دارد[۲] . روش‌های شیمیایی و فیزیکی متعددی از جمله اکسیداسیون فتوشیمیایی و فوتوکاتالیزوری، جذب سطحی، انعقاد، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون سونوشیمیایی و ازن‌زنی برای حذف آن‌ها از آب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این بین فرآیند جذب سطحی یکی از کارآمدترین روش‌ها در بین تکنیک‌های فوق می‌باشد که از نظر صرفه اقتصادی نیز دارای اهمیت می‌باشد [۳] اکسید زیرکونیوم (زیرکونیا) به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به‌فرد خود دارای کاربردهای متنوعی در صنعت می‌باشد از جمله: در دیرگدازها، رنگدانه‌ها، دستگاه‌های پیزوالکتریک، کندانسورهای سرامیکی، پوشش سد حرارتی، حسگرهای الکترود و اکسیژن، و درکاتالیزورها [۴]. در این پژوهش تلاش شده است از توانایی اکسید زیرکونیوم به‌عنوان یک بستر جاذب برای حذف یک آلاینده الگو به نام قرمز مستقیم ۱۶ به‌عنوان یک رنگدانه آزو مورد بررسی و تحقیق قرار بگیرد. بدین‌منظور در این‌کار نانوذرات زیرکونیا در آزمایشگاه ساخته شد و سپس بر روی بسترهای معدنی از جنس اکسیدهای مختلف معدنی که اصطلاحاً "لیکا" نامیده می‌شوند پوشش داده شد. مجموعه تهیه شده به نحو ویژه‌ای در معرض تماس با محلول‌هایی از رنگدانه مذکور با غلظت مشخص ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH اولیه مختلف قرار گرفتند تا کارایی آن‌ها در حذف آلاینده در شرایط مختلف مورد محک قرار گیرد.

بخش تجربی

- آماده‌سازی بسترهای جاذب اکسید معدنی (لیکا- زیرکونیا)

بدین‌منظور ابتدا نانوذرات زیرکونیا به‌عنوان جاذب اصلی به روش رسوب‌گذاری شیمیایی از محلول نمک زیرکونیل‌کلریداکتاهیدرات با استفاده از آمونیوم هیدروکسید تهیه گردیدند [۵]. سپس تعداد ۱۲ عدد از بسترهای متخلخل از جنس لیکا که بر روی قطعاتی از سرامیک به ابعاد (۱۶cm×۳cm) قرار گرفته شده بود، مطابق با روشی که در کارهای مرتبط گذشته ما گزارش شده است ساخته شد [۶, ۷]. در مرحله آخر، جهت لایه نشانی نانوذرات زیرکونیا بر روی سطح بسترهای لیکا از فرآیند لایه نشانی قطره‌چکانی بهره گرفته شد [۸]. عملیات پوشش دهی هشت مرتبه تکرار شد تا ضخامت قابل قبولی از نانوذرات برروی سطوح متخلخل بسترهای لیکا نشانده شود. در پایان هر مرحله بسترها در درمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و در پایان مرحله هشتم بسترها در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲ ساعت در کوره قرار داده شدند تا ثبات قابل قبولی برای پوشش بر روی سطوح تحقق یابد [۶, ۷].

m.zirak@hsu.a.ir

انجام آزمایش های جذب سطحی

از رنگ آزوی قرمز مستقیم۱۶ (DR16) با فرمول شیمیایی $C_{26}H_{17}N_5Na_2O_8S_2$ به‌عنوان آلاینده الگو استفاده شد. همچنین از سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید برای تنظیم pH اولیه محلول‌های آزمایشی استفاده گردید. آزمایش‌ها در یک ظرف شش ضلعی ضد زنگ دو جداره به حجم ۱ لیتر اجرا شد. هر ۱۲ عدد بسترجاذب تهیه شده در دیواره داخلی این ظرف قرار داده شدند. در هر آزمایش، محلول ۱ لیتری با غلظت معین از DR16 و با pHهای اولیه مختلف ساخته شده و به درون ظرف آزمایشی منتقل شده و تحت دمای ثابت ۲۱ درجه سانتی‌گراد (تنظیم شده توسط یک ترموستات سیرکولاتور) به‌مدت ۳۰ دقیقه با بسترهای جاذب در تماس قرار می‌گرفت. جهت بررسی میزان جذب آلاینده در هر آزمایش، در فواصل زمانی مشخص از محلول آزمایشی نمونه‌برداری صورت می‌پذیرفت. میزان درصد حذف ($RE\%$) رنگدانه DR16 با استفاده از رابطه زیر مورد محاسبه قرار می‌گرفت:

$$RE\% = \frac{[DR16]_0 - [DR16]_t}{[DR16]_0} \times 100 \qquad (۱)$$

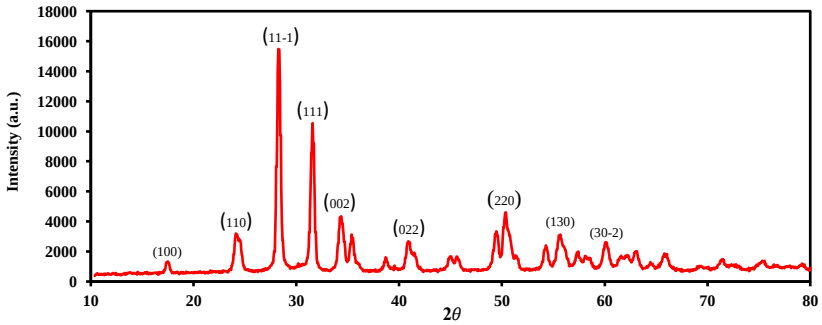
که $[DR16]_0$ غلظت اولیه رنگ قرمز مستقیم ۱۶ (mg/L)، $[DR16]_t$ غلظت رنگ مستقیم ۱۶ در هر زمان می‌باشد

یافته ها

شکل ۱ طیف پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مربوط به نانوذرات سنتز شده زیرکونیا را نشان می‌دهد. پیک‌های پراشی که در زوایای 2θ برابر با ۱۷/۴، ۲۴/۴، ۲۸/۱، ۳۱/۴، ۳۴/۱، ۴۹/۲، ۵۰/۱، ۵۵/۹ و ۶۰/۰ ظاهر شده‌اند نشان دهنده ساختار بلورین مونوکلینیک برای نانوذرات زیرکونیا می‌باشند و با کارت مرجع (JCPDS No. 96-230-0297) همخوانی دارد. همچنین این طیف نشان می دهد که نانوذرات ساخته شده خلوص بالایی دارند زیرا هیچگونه فاز ناخالصی در آن شناسایی نگردید. همچنین اندازه متوسط بلورهای ذرات زیرکونیا با استفاده از رابطه دبای شرر(D) محاسبه گردید [۹] که میانگین اندازه بلورهای این ذرات ۸/۸ نانومتر تعیین شد.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۲)$$

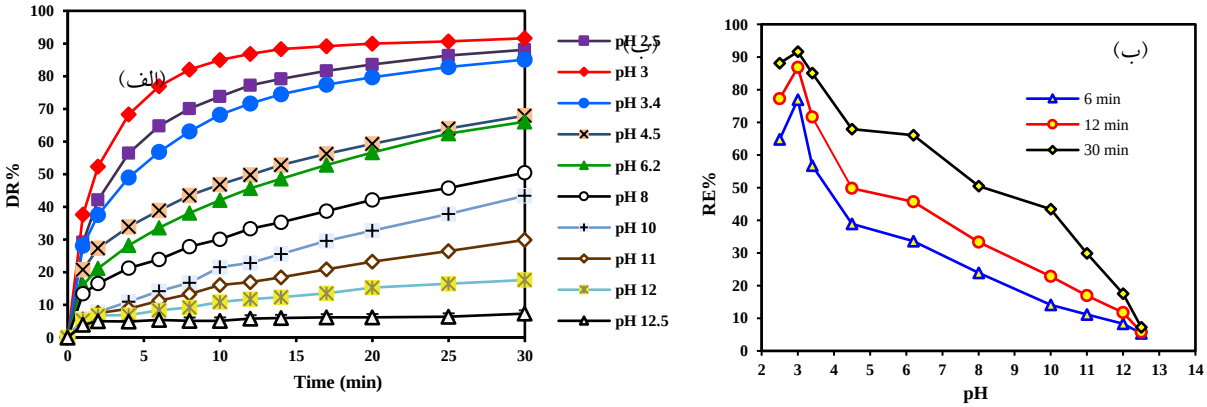
که K ثابت دبای شرر، λ طول موج پرتو اشعه ایکس ، θ زاویه پراش براگ، β اختلاف پهنای عرض پیک در نصف ارتفاع می‌باشد.



شکل ۱- طیف پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) مربوط به نانوذرات زیرکونیا

گزارش شده است که اسیدیته محیط پارامتری بسیار تأثیر گذار بر راندمان حذف آلاینده ها از طریق فرآیند جذب سطحی می‌باشد، زیرا می‌تواند بر بار سطحی جاذب، بارگروه‌های عاملی ساختار مولکولی رنگ و غیره تأثیر گذار باشد [۵]. از این رو در این تحقیق اثر اسیدیته محیط واکنشی بر راندمان حذف آلاینده مذکور مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲ (الف و ب) نتایج مربوط به تغییرات بازده حذف DR16 در محیط‌های واکنشی با اسیدیته مختلف با گذشت زمان آورده شده است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود حذف این رنگدانه از محیط آبی به pH اولیه محلول بسیار وابسته است و در اکثر شرایط با گذشت زمان میزان بازده حذف افزایش می‌یابد. کمترین میزان بازده حذف مربوط به محیط‌های قلیایی می‌باشد و با افزایش اسیدیته محیط تا pH ۳ بازده حذف افزایش یافته است و به بیشینه مقدار خود دست یافته است، اما در pH برابر با ۲/۵ بازده مجدداً قدری کاهش نشان داد است. این نحوه عملکرد را می‌توان به برهمکنش‌های قوی الکترواستاتیک نانو ذرات

زیرکونیا وگروه آنیونی سولفونات رنگدانه DR16 نسبت داد [۷]. به این صورت که سطح بسترهای لیکا-زیرکونیا در محیط های اسیدی دارای بار مثبت و در محیط بازی دارای بار منفی می‌باشد. همان‌طورکه ذکر شدDR16 دارای ساختار آنیونی است، لذا در محیط های اسیدی امکان ایجاد جاذبه الکتروستاتیک بین سطح بسترها و مولکول های DR16 به خوبی فراهم می باشد که منجر به بالا رفتن بازده حذف این آلاینده می گردد. اما، در محیط قلیایی به‌دلیل دافعه الکتروستاتیکی بین بار منفی آلاینده و بار منفی سطوح بسترها، فرآیند جذب سطحی با مشکل جدی مواجه می گردد و بازده حذف شدیداً کاهش نشان می دهد.



شکل ۲ –(الف) تغییرات بازده حذف DR16 با گذشت زمان در pHهای اولیه مختلف، (ب) وابستگی بازده حذف DR16 در سه زمان انتخابی به pH اولیه محلول‌های آزمایشی

نتیجه گیری

طیف پراش پرتو ایکس نشان داد که نانوذرات زیرکونیا با فاز بلورین مونوکلینیک با اندازه تقریبی ۸/۸ نانومتر با موفقیت به روش ترسیب شیمیایی ساخته شده اند. همچنین نتایج آزمایش‌های جذب سطحی مشخص نمود که pH اولیه محلول تأثیر بسیار بالایی بر بازده فرآیند حذف رنگدانه قرمز مستقیم ۱۶ دارد. بیشترین بازده حذف (۹۱/۶٪) بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از زمان تماس آلاینده با جاذب‌ها مربوط به شرایط pH اسیدی ۳ و کمترین بازده حذف (۷/۲۸ ٪) مربوط به شرایط pH قلیایی ۱۲/۵ می‌باشد. این تفاوت قابل ملاحظه در عملکرد بسترهای جاذب لیکا- زیرکونیا در دو شرایط ذکر شده اسیدی وقلیایی می‌تواند نویدبخش امکان استفاده مجدد و پرتکرار از آنها در فرآیند حذف آلاینده از محیط آبی و ارتقا قابل ملاحظه در مقرون‌به‌صرفه شدن فرآیند تصفیه باشد.

واژه های کلیدی: : *جذب سطحی، قرمز مستقیم ۱۶، بسترهای لیکا- زیرکونیا، اسیدیته.*

منابع

[1] Boumaza, S., Kaouah, F., Hamane, D., Trari, M., Omeiri, S., Bendjama, Z. Visible light assisted decolorization of azo dyes: Direct Red 16 and Direct Blue 71 in aqueous solution on the p-$CuFeO_2$/n-ZnO system. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 393: 156-165 (2014).).

[2] Parsa, J. B., Rezaei, M., Soleymani, A. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics, *J. hazard. mater.*, 168: 997-1003 (2009).).

[3] Long, Z., et al., Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. *J. hazard. mater.*, 395: 122599 (2020))

[4] Mataji, M., Ghorbani, M., Gatabi, M.P. Structural, optical and magnetic properties of novel $ZnFe_2O_4/ZrO_2$ mixed metal oxide nanocomposite synthesized by hydrothermal technique. *J. Alloys Compd.*, 757: 298-309 (2018).

[5] Singh, R., et al., CaO-doped tetragonal ZrO_2 nanoparticles as an effective adsorbent for the removal of organic dye waste. *Appl. Surf. Sci.*, 596: 153651 (2022).

[6] Soleymani, A.R., Chahardoli, R., Kaykhaii, M. Development of UV/H_2O_2/TiO_2–LECA hybrid process based on operating cost: Application of an effective fixed bed photo-catalytic recycled reactor. *J. Ind. Eng. Chem.*, 44: 90-98 (2016).

[7] Soleymani, A.R., Mahdiei, M., Haerifar, M. Nano-titania/light expanded clay aggregate fixed bed as an effective adsorbent for removal of organic pollutant from water: Equilibrium and kinetic studies. *J. clean. prod.*,. 211: 1328-133 (2019)

[8] Fang, Z., Deng, C., Guérard, B., Yang, Y., Li, Y., Zhang Z., Wang, X. Realization and evaluation of the Boron Nano Particle-based drip-coating method for boron-lined gaseous neutron detectors, *J. Instrum.,14:* P12003 (2019).

[9] A. Alagarsamy, S. Chandrasekaran and A. Manikandan, Green synthesis and characterization studies of biogenic zirconium oxide (ZrO_2) nanoparticles for adsorptive removal of methylene blue dye, *J. Mol. Struct.*, 1247: 131275 (2022).).

اصلاح سطح آلومینا توسط کراتین حاصل از پشم گوسفند برای اندازه‌گیری ایبوپروفن درون نمونه‌های آبی

امیرحسین عنبری، مریم رجبی*، علیرضا اصغری، حمیدرضا حقگو قزلجه
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

بحث پایش و اندازه‌گیری آلاینده‌های مختلف موجود درون محیط‌زیست که می‌تواند منشا بسیاری از بیماری‌ها برای موجودات زنده باشد، در سال‌های اخیر مدنظر جامعه جهانی بوده است؛ به‌طوری که دولت‌ها و سازمان‌های جهانی مختلف، نظارت‌ها و دستورالعمل‌های سختگیرانه‌ای بر منابع مختلف تولیدکننده آلاینده‌ها وضع کرده‌اند. در میان آلاینده‌های مختلف اندارهگیری مقادیر مختلف داروها از اهمیت بالایی برخوردار است. در سال‌های اخیر، آلاینده‌های دارویی از طریق مصرف بیش از حد داروها، فاضلاب‌های شهری و داروهای تاریخ انقضا گذشته به درون محیط‌زیست راه یافته‌اند [۱]. اندازه‌گیری مستقیم این آلاینده‌ها با وجود پیشرفت‌های شگرف در دستگاه‌های تجزیه‌ای امکان‌پذیر نبوده است از این رو، نیاز به روش‌های آماده‌سازی نمونه حس شده است. روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه را می‌توان به دو دسته کلی کلاسیک و مدرن دسته‌بندی نمود. استخراج فاز جامد و استخراج فاز مایع جزء روش‌های کلاسیک محسوب می‌شوند. در این میان استخراج فاز جامد به دلیل گزینش‌پذیری بالا، فاکتور غنی‌سازی بالا و زمان استخراج کوتاه‌تر نسبت به روش استخراج فاز مایع دارای برتری است [۲]. با این حال این روش از معایبی چون مصرف مقادیر بالای مواد شیمیایی و زمان استخراج طولانی رنج برده است. از این‌رو، روش استخراج فاز جامد پخشی معرفی شده است که در آن شاهد پخش‌شدن فاز استخراج‌گر درون محلول نمونه بوده‌ایم. با این‌حال، مصرف بالای مواد شیمیایی موجب معرفی روش استخراج جامد میکروپخشی شده است که درآن از مقادیر کمتری از جاذب استفاده شده است. نوع جاذب به کار گرفته‌شده در این روش به سبب گزینش‌پذیری و ظرفیت آن از اهمیت بسزایی برخوردار است. کامپوزیت‌ها دسته‌ای از جاذب‌ها هستند که ویژگی هر یک از اجزای سازنده را خود را دارا بوده و می‌توانند به‌طور موثر و گزینش‌پذیر در میکرواستخراج فاز جامد پخشی به کار گرفته شوند[۳].

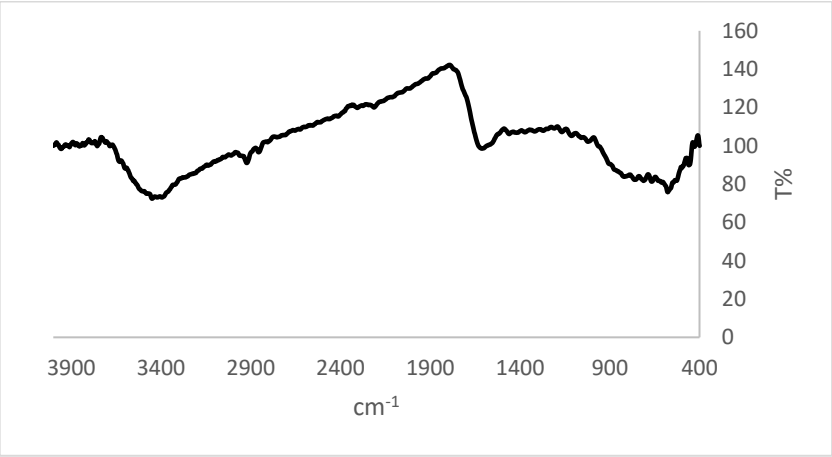
بخش تجربی

به منظور استخراج کراتین مورد نیاز از پشم گوسفند، ابتدا پشم‌ها توسط آب مقطر شستشو داده شدند و درون آون خشک شدند. جهت پاکسازی و حذف چربی‌ها و آلودگی‌های موجود در سطح آن‌ها از دستگاه سوکسله حاوی محلول استون/اتانول ۱:۱ حجمی- حجمی استفاده شد. در ادامه پشم‌ها چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شدند و درون آون قرار گرفتند. پشم‌های آماده‌شده به منظور شکننده‌سازی ساختار و پودر نمودنشان به محلول آب اکسیژنه منتقل شدند و برروی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. پس از چندین مرتبه شستشو با آب مقطر و خشک‌کردن آن‌ها، پشم‌ها درون آون ریخته شد و پودر گردید. نسبت‌های مناسبی از پشم آسیاب‌شده با پودر آلومینا مخلوط شد و جهت کامپوزیت‌شدن درون کوره تحت جو نیتروژن قرار گرفت. کامپوزیت نهایی با مقادیر مناسبی از نمک روی نیترات ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2.6H2O$) و آهن (III) نیترات ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) مخلوط شد و pH آن در دمای ^0C ۶۰ به ۱۱ رسانده شد تا کامپوزیت مغناطیسی‌شده سنتز گردد. گزینش پذیری جاذب سنتزشده مورد بررسی قرار گرفت و از آن به‌منظور پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروی ایبوپروفن استفاده شد. به طوری که mL ۱۰ محلول با pH خنثی حاوی مقادیر مناسبی از داروی ایبوپروفن در تماس با کامپوزیت سنتز شده قرار گرفت و پس از طی مدت زمان معین مخلوط حاوی جاذب و نمونه روی آهن‌ربا قرار گرفت. پس از دکانته‌کردن محلول

نمونه، جاذب توسط μL ۱۰۰ حلال متانول طی زمان مشخصی درون حمام آب فراصوت شویش شد. مخلوط مجددا روی آهنربا قرار گرفت و حلال شویشی جمع‌آوری گردید. مقدار μL ۲۰ از حلال شویشی به دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا تزریق شد تا غلظت داروی ایبوپروفن درون حلال شویشی اندازه‌گیری گردد.

یافته ها

کامپوزیت سنتز شده توسط آنالیزهای مختلف از قبیل: XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDX و BET مورد بررسی قرار گرفت تا سنتز موفق جاذب ساخته شده مورد تایید قرار گیرد. نتایج بدست آمده حاکی از توانایی جاذب سنتزشده در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروی ایبوپروفن درون نمونه‌های آبی مختلف بوده است. مقدار بازدهی استخراج و همچنین فاکتور غنی‌سازی برای داروی ایبوپروفن ۹۷٪ و ۹۷ به ترتیب بوده است. در شکل ۱ آنالیز FT-IR مربوط به کامپوزیت سنتز شده نشان داده شده است.



شکل ۱. آنالیز FT-IR مربوط به کامپوزیت آلومینا اصلاح‌شده با کراتین

نتیجه گیری

طبق نتایج بدست آمده کامپوزیت سنتز شده با داشتن ویژگی‌هایی چون ارزان قیمت بودن، گزینش پذیری بالا، ظرفیت جذب بالا و زیست تخریب پذیر بودن می تواند به طور موثر در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروی ایبوپروفن از نمونه‌های آبی به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: *آلومینا، کراتین، کامپوزیت، ایبوپروفن، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا.*

منابع

[1] Hassanzadeh, M., & Ghaemy, M.. Preparation of bio-based keratin-derived magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles for the facile and selective separation of bisphenol A from water. Journal of Separation Science, 41(10), 2296-2304(2018).
[2]Mousavi, S. Z., Manteghian, M., Shojaosadati, S. A., & Pahlavanzadeh, HKeratin nanoparticles: synthesis and application for Cu (II) removal. Advances in environmental technology, 4(2), 83-93. (2018).
[3] Atef El-Sayed, A., Salama, M., & Kantouch, A. A. M. Wool micro powder as a metal ion exchanger for the removal of copper and zinc. Desalination and Water Treatment, 56(4), 1010-1019(2015).

استخراج اسانس کندربا آب فوق داغ و مقایسه با تقطیر آبی

فاطمه خدمتگذار، دکتر علی حقیقی اصل، دکتر مریم خواجه نوری*

دانشگاه سمنان؛ دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

مقدمه

گیاهان دارای ترکیبات باارزشی هستندکه با انتخاب روش استخراج صحیح، می‌توان حداکثر غلظت ترکیبات مفید را با خلوص بالا ازماده مورد نظر استخراج کرد. انتخاب روش استخراج به نوع بافت گیاهی، نوع ماده موثره، و پایداری ماده موثره در برابر حرارت بستگی دارد. روش‌سنتی استخراج این ترکیبات استفاده از حلال می باشد، که دارای مشکلات متعددی از جمله زمان طولانی فرآیند، انتخاب پذیری کم، بازده پایین وکاربرد مقادیر زیاد حلال سمی است، اما استفاده از روش‌های نوین استخراج بعنوان مثال تکنیک استخراج آب فوق داغ (SW) از جمله تکنیک‌های قادر به غلبه براین مشکلات می‌باشد که در آن از آب داغ تحت فشار استفاده می‌شود. دمای آب ^{o}C ۳۷۴-۱۰۰ و افزایش فشار تا نقطه‌ای است که‌حالت مایع آن حفظ شود (۶۰bar- ۱۰) و عامل‌کنترل کننده استخراج مواد بر اساس قطبیت، تغییر ثابت دی‌الکتریک آب با تغییردما است. ازجمله مزایای این روش انتخاب پذیری و بازده بالای استخراج، زمان‌کمتر فرآیند و عدم استفاده از حلال های‌آلی سمی و استفاده از حلال های ایمن و ارزان و نیز خلوص بالاتر محصول می باشد. به همین جهت در این پژوهش از این روش برای استخراج استفاده می‌شود.

صمغ کندر از درختی با نام علمی بوسولیا بدست می‌آید. درطب ایرانی وهندی از خاصیت ضدالتهابی صمغ و عصاره کندر برای درمان آسم،آرتریت روماتوئید و ... استفاده شده است. صمغ کندر از سه جزء اساسی تشکیل شده است که شامل ٪۵-۹ اسانس، ٪۸۵- ۶۵ رزین قابل حل در الکل و باقیمانده نیزشامل صمغ قابل حل در آب می‌باشد. این درصد ترکیبات در گونه‌های مختلف متفاوت می‌باشد. مهمترین‌قسمت دارویی این ترکیب طبیعی، بخش رزینی آن است‌که شامل مونوترپنها، دی‌ترپنها، تری‌ترپنها وتتراسیلیک تری‌ترپنیک اسیدها است. بوسولیک اسید و اینسنسول و اینسنسیل استات ماده موثراصلی‌کندر محسوب می‌شود.اینسنسول و اینسنسیل‌استات دارای‌خاصیت ضد اضطرابی و آرامش بخش بوده و بدلیل جذب از طریق دندان درهنگام جویدن کندرو عدم عبور از کبد، اثرات ضداضطرابی‌آن ازسایرداروها زودتر نمایان می‌شود [1,2] .

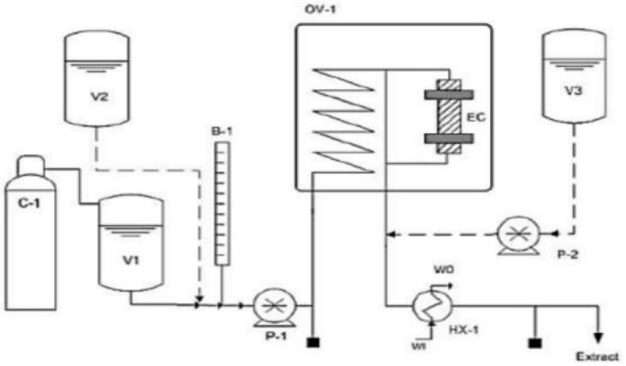
هدف این تحقیق بکارگیری SW بعنوان یک حلال سبز و دوستدار محیط زیست در استخراج ترکیبات با ارزش اسانس کندر و همچنین مقایسه بیشینه اسانس بدست آمده با روش تقطیرآبی بود

بخش تجربی

صمغ کندر خشک شده قبل از استخراج آسیاب شد و پس ازآسیاب با الک مورد نظر در ظروف دارویی پلمپ دار پلاستیکی تا زمان استخراج در دمای ^{o}C ۴ نگهداری شد. در این بررسی از سدیم کلرید برای شکست محلول کلوئیدی ، پنتال نرمال مرک با خلوص ٪۹۵ به منظور جداکننده دراستخراج مایع مایع عصاره آبی و هگزان مرک برای رقیق‌کردن اسانس پیش از تزریق به GC استفاده شد و همچنین آب باگرید HPLC مرک بعنوان استخراج کننده عصاره مورد استفاده قرارگرفت.

استخراج با آب فوق داغ

آزمایش استخراج با SW با توجه به تحقیقات گذشته با مقدار ۲.۵ گرم نمونه درفشار ۱۵ بار، زمان ۹۰min دقیقه، دما ۱۳۰°C، دبی ۰.۵mL/min و اندازه ذره ۰.۲۵mm با استفاده از تجهیزات نشان داده شده درشکل ۱ انجام شد. نمونه را درکیسه‌ای قرار داده و درون سل گذاشته شد . با بازکردن سه شیرسوزنی موجود در آون ، بستن شیر خط پایانی‌تنظیم کننده و با پمپ کردن آب به طور پیوسته با دبی۴ mL/min سیستم به فشار ۱۵bar رسید . بعد از آن پمپ خاموش شده و شیرکنارگذر را بسته و آون روی دمای مورد نیاز تنظیم شد.سپس تنظیم کننده فشار باز شده و پمپ روشن شده و دبی جریان روی مقدار مورد نیاز توسط پمپ تنظیم شد.بعد از نمونه گیری, نمونه با پنتان استخراج مایع مایع و در نهایت اسانس حاصل توزین و قبل ازآنالیزتوسط GC در ۱ mL حلال هگزان حل شد.



شکل ۱. شماتیک دستگاه استخراج با آب فوق داغ [۳]

تقطیر آبی

برای انجام آزمایش مربوط به استخراج اسانس از صمغ کندر به روش تقطیرآبی از دستگاه کلونجر استفاده شد. ۱۰۰ gرکندر آسیاب شده به همراه ۱۰۰۰mL آب مقطر در بالن تقطیر ریخته و تحت حرارت هیتر برقی به مدت ۳.۵ ساعت اسانس‌گیری انجام شد. با توجه به ثابت ماندن میزان اسانس استخراج شده و عدم تغییردر حجم اسانس پس از ۳ ساعت، این زمان برای تقطیر در نظرگرفته شد. در این‌آزمایش حدود ۱.۵mL اسانس بدست آمد. اسانس حاصل از روی‌آب تقطیرجمع آوری و تا زمان آنالیز در ظرف شیشه ای و در یخچال در دمای ۴°C نگهداری شد.

یافته ها

باتوجه به نتایج آنالیز GC اسانس حاصل از تقطیرآبی۱۰ ماده مختلف شناسایی شد (جدول ۱). همچنین درجدول ۲ مقایسه‌ای از نتایج تست GC روش تقطیرآبی وSW برای دو ماده موثر اینسنسول و اینسنسیل استات مشاهده می‌شود. همانطورکه مشخص است روش SW با کارایی بسیار بالاتری قادر به استخراج این دو ماده موثرموجود درکندر بوده است.

جدول ۱. ترکیبات شناسایی شده در اسانس کندر حاصل از تقطیر آبی

Retention index(RI)	GC (%w/w)	ترکیب	Retention time	ردیف
938	1.62	$\alpha - pinene$	8.5	1
987	0.5	$myrcene$	10.27	2
1034	5.58	$limonene$	12	3
1047	1.34	$E - \beta - ocimene$	12.52	4
1075	962	$n - octanol$	13.71	5
1099	1.11	$linalool$	14.82	6
1214	48.44	$octyl\ acetate$	19.84	7
1548	11.29	$E - nerolidol$	34.26	8
2160	5.03	$incensole$	53.93	9
2170	5.46	$incensyl\ acetate$	54.22	10

جدول ۲. مقایسه عملکرد روش های تقطیرآبی و استخراج با SW در استخراج دو ماده موثراسانس کندر.

تقطیر آبی : ۳ ساعت، استخراج به روش SW : فشار bar ۱۵ ، زمان min ۹۰ دقیقه، دما ^{o}C ۱۳۰، دبی mL/min ۰/۵ و اندازه ذره mm ۰.۲۵

component	Hydro distillation GC (%w/w)	SWE GC(%w/w)	Retention time Hydro distillation	Retention time SWE
Incensole	5.03	46.48	53.93	53.92
Incensyl acetate	5.46	22.421	54.22	54.17

نتیجه گیری

در این پژوهش به دلیل پتانسیل استخراج SW دراستخراج موادآلی و دوستدار محیط زیست بودن آن ,از این روش جهت جداسازی مواد موثرموجود در اسانس کندر استفاده شد.با توجه به نتایج، دو ماده موثراینسنسول و اینسنسیل استات دراین‌آزمایش‌ها بصورت محسوس شناسایی شدند. میزان اینسنسول و اینسنسیل استات در روش تقطیر آبی ۵.۰۳ و ۵.۴۶ درصد (درصدوزنی/وزنی)و در روش استخراج با SW ۴۶.۴۸ و ۲۲.۴۶ (درصدوزنی/وزنی)تعیین شد که بوضوح عملکرد روش SW را برای استخراج اسانس‌کندر و دو ماده موثر مذکور نشان می‌دهد.

واژه های کلیدی: *استخراج، آب فوق داغ، تقطیر آبی ، کندر،اسانس.*

منابع

[1] S.S. Niphadkar, V.K. Rathod, Extraction of acetyl 11-keto-β-boswellic acids (AKBA) from Boswellia serrata using ultrasound, Sep. Sci. Technol. 52 (2017) 997–1005.

[۲]صادقی فرزانه، خلج کندری محمد، حسینپور فیضی محمدعلی، شیخ‌زاده حصاری فرزام. بررسی تاثیر عصاره‌ی آبی‌کندر بر یادگیری و حافظه‌ی فضایی موش صحرایی نر بالغ Journal of Advances in Medical and Biomedical Research.۱۳۹۳

[۳] خشنودی نیا، سارا؛ نیا کوثری، مهرداد؛ تحصیری، زهرا؛ فناوری آب زیر دمای بحرانی برای استخراج ترکیبات شیمیایی گیاهی، فصلنامه گیاهان داوریی، سال شانزدهم، دوره دوم، شماره شصت و دو، ۱۳۹۵.

حلال های آلیفاتیک AW406 و AW410 پیشنهادی مناسب برای فرایندهای موم گیری از روغن

امیر عزیزی*[1]، نادیا قلی نیا[1]

دانشگاه اراک، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

مقدمه

روانکارها به سه دسته روانکارهای مایع، جامد و گازی تقسیم می‌شوند که مهمترین و پر کاربردترین آنها روانکارهای مایع می‌باشند و عمدتا از برش های روغنی حاصل از تقطیر نفت خام بدست می‌آیند. نقطه ریزش برش های روغنی بسیار بالا (۲۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد) می‌باشد که شرایط لازم جهت روانکار مناسبی را دارا نمی‌باشند. بنابراین باید تمام هیدروکربن هایی که نقطه انجماد آنها بالاتر از حداقل دمای مصرف روغن است، حذف گردند. این هیدروکربن ها، اساسا از پارافین های سنگین و موم ها تشکیل شده‌اند و به همین دلیل حذف این ترکیبات را در طی فرایند موم‌گیری انجام می دهند. موم‌گیری به دو روش، با و یا بدون استفاده از حلال انجام می‌گیرد (۱). در حال حاضر در روش موم‌گیری با حلال، از مخلوط حلال های متیل اتیل کتون و تولوئن یا بنزن استفاده می‌شود. به علت مخاطراتی که از نظر سلامتی توسط تولوئن و بنزن به عنوان حلال های مناسب برای این منظور ایجاد می‌شود؛ در این پژوهش حلال های آروماتیک با حلال های مناسب و غیر آروماتیک جایگزین گردیدند.

بخش تجربی

حلال هایی با نام های تجاری AW406 و AW410 که مهمترین ترکیبات تشکیل دهنده آن‌ها سیکلو پارافین ها، ایزوپارافین ها و پارافین ها، بودند. به منظور دستیابی به بیشترین میزان موم زدایی بهینه سازی عوامل موثر بر فرایند از قبیل تغییرات دما، نسبت حلال ها به یکدیگر و همچنین نسبت حلال ها به خوراک مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. روغن های پایه و روغن های حاوی موم، تولید شرکت نفت ایرانول بوده و حلال های صنعتی شامل متیل اتیل کتون ،تولوئن، AW406 و AW410 تبه ترتیب از شرکت ملی پالایش و پخش فراورده های نفتی ایران و پتروشیمی اصفهان و ماهشهر تهیه شدند. و جهت سنجش کیفیت روغن به عنوان محصول و تغییرات ایجاد شده طی آزمایش های طراحی شده بر اساس استانداردهای ASTM عمل شد (۲). جهت نشان دادن تاثیر پارافین ها بر کیفیت روغن، آزمون های مناسب، طبق استانداردهای موجود، تحت شرایط بهینه به دست آمده روی دو نمونه های روغن، قبل و بعد از فرایند موم زدایی در واحد روغن سازی انجام و سپس با هم مورد مقایسه قرار گرفت.

یافته ها

جدول ۱. مقایسه نتایج آزمون های کیفیتی روغن قبل و بعد از فرایند موم زدایی با استفاده از حلال های آروماتیک متداول

ردیف	آزمون	واحد	روش آزمون ASTM	روغن قبل از فرایند موم گیری	روغن بعد از فرایند موم گیری
۱	چگالی نسبی(۶۰°F)		D۱۲۹۸	۰/۸۷۱۰	۰/۸۸۲۵

۲	رنگ		D۱۵۰۰	L۱ / ۰	۱/۰
۳	Kvisc@40°C	cSt	D ٤٤٥	۲۷/٦٦	۳۵/۰۵
٤	Kvisc@100°C	cSt	D ٤٤٥	۵/۰٤	۵/۵۰
۵	شاخص گرانروی		D۲۲۸۰	۱۰۹	۹۰
٦	نقطه اشتعال	°C	D۹۲	۲۱٦	۲۱۲
۷	نقطه ریزش	°C	D۹۷	+۳۰	-۳

به طور کلی نتایج جدول فوق (۱) و در ادامه جدول ۲ ارایه شده در زیر را می‌توان به ترتیب زیر تفسیر نمود: وجود پارافین های با نقطه ذوب بالا، باعث کاهش چگالی نسبی روغن می‌شود، همانطور که در جدول فوق مشاهده می‌شود پس از حذف شدن این گونه پارافین ها چگالی نسبی روغن افزایش یافته است. لازم به ذکر است که این شاخص در کنار دیگر مشخصات روغن تعیین کننده قیمت فروش روغن می‌باشد. موم گیری از روغن باعث افزایش ویسکوزیته شده است و اصطلاحا روغن سفت تر شده، که باعث می‌شود روغن در دمای بالاتر خصوصیات روانکاری خود را بهتر حفظ کند. نقطه ریزش بالا مشخصه مطلوبی برای روغن نمی باشد، زیرا باعث می شود روغن به سرعت جامد شده و خاصیت روانکاری خود را از دست دهد. همانطور که در جدول فوق مشاهده می‌شود بعد از موم گیری این شاخص سی و سه درجه سانتی‌گراد بهبود یافته است.

جدول ۲. نتایج آزمون های کیفیتی روغن حاصل از بکار بردن حلال AW406 و AW410 در فرایند موم گیری

ردیف	آزمون	واحد	روش آزمون ASTM	AW406	AW410	مقدار مطلوب
۱	چگالی نسبی		D۱۲۹۸	۰/۸۸۱۷	۰/۸۸۳٦	۰/۸۹۰۰-۰/۸۷۵۰
۲	رنگ		D۱۵۰۰	L ۲/۰	L۱/۵	۲/۵ ≥
۳	Kvisc@40°C	cSt	D ٤٤٥	۳۱/۸۲	۳۲/٤٤	
٤	Kvisc@100°C	cSt	D ٤٤٥	۵/۲۲	۵/۲۹	۵-۷
۵	شاخص گرانروی		D۲۲۸۰	۹۱	۹۲	۹۰ ≤
٦	نقطه اشتعال	°C	D۹۲	۲۰۸	۲۰۸	۲۲۰-۲۰۲
۷	نقطه ریزش	°C	D۹۷	-۳	-٦	-۳ ≤

نتیجه گیری

در این پژوهش جهت جداسازی پارافین های سنگین در فرایند تولید روانکارهای مایع معدنی، به منظور حذف حلال آروماتیک، از سیستم حلال رایج (تولوئن – متیل اتیل کتون) تولوئن حذف، و بطور جداگانه حلال های AW406 و AW410 جایگزین گردیدند و پس از بهینه سازی عوامل موثر در جداسازی پارافین ها، محصولاتی با کیفیت خوب و قابل قبولی حاصل شدند. از مزایای این روش می‌توان به

حذف ماده آروماتیک، که از نظر سلامتی برای افراد شاغل در فرایند مضر می‌باشد، و همچنین از نظر اقتصادی، قیمت تمام شده تولوئن یک و نیم برابر قیمت حلال های AW می‌باشد، اشاره کرد.

واژه های کلیدی: *روانکار، موم‌گیری، روانکارهای مایع، نقطه ریزش، موم‌گیری با حلال.*

منابع

[۱] ابوالحمد، گ. ۱۳۷۵. مبانی پالایش نفت، تهران: دانشگاه تهران

[2] Stachowiak,G.W. 2006. Physical Properties of Lubricants. Engineering Tribology, 2:11-50

ارائه یک الگوریتم یادگیری ماشین نوین و کاربرد آن در تعیین درصد حذف بهینه رنگزاهای مختلف بر اساس تولید داده‌های مصنوعی

مهدی ولیخان انارکی[1]، فریده نبی‌زاده چیانه[2]، فاطمه محمودیان[2]، سعید فرزین[1*]

دانشگاه سمنان، گروه مهندسی آب و سازه‌های هیدرولیکی، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه سمنان.
دانشگاه سمنان، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان.
دانشگاه سمنان، گروه مهندسی آب و سازه‌های هیدرولیکی، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه سمنان.

مقدمه

روش‌های یادگیری گروهی با تلفیق چندین ماشین یادگیری، مسائل مختلف را با دقت و کارآیی بالا حل می‌کنند و بر مشکل پیش‌برازش غلبه می‌کنند. کاربرد موفقی در زمینه‌های مختلف داشته‌اند. از طرفی، حذف رنگ‌زاها از پساب‌های صنعتی یک چالش مهم است که نیازمند تعداد زیادی آزمون آزمایشگاهی است. الگوریتم‌های هوش‌مصنوعی می‌توانند با هزینه قابل قبول داده‌های مصنوعی تولید و شرایط بهینه حذف رنگ‌زاها را تعیین کنند. در سال‌های اخیر، مطالعات موفقی در این زمینه شامل تولید داده‌های مصنوعی برای مصرف آب [1]،تراز آب‌های زیرزمینی [2] و درصد حذف الکتروشیمیایی سیپروفلوکساسین [3] می‌باشد. همچنین، تلفیق روش کریجینگ، ماشین بردار پشتیبان و الگوریتم بهینه‌سازی نهنگ برای تولید داده‌های مصنوعیِ حذف رنگزا راکتیو نارنجی و تعیین درصد حذف بهینه آن [4] و تلفیق توابع مفصل، ماشین‌های یادگیری، یادگیری عمیق برای تولید داده‌های مصنوعی درصد حذف چندین رنگزا [5] از دیگر تلاش‌های موفق در این رشته بوده است.

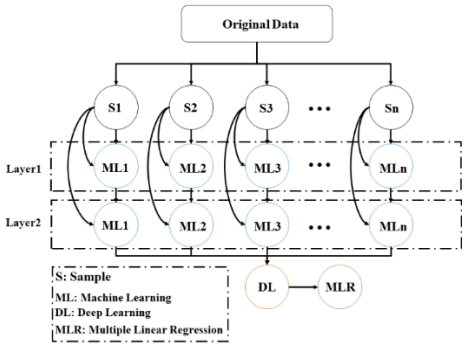
با توجه به مرور منابع، علی‌رغم عملکرد قابل توجه روش‌های یادگیری گروهی، این روش‌ها برای تولید داده‌های مصنوعی جهت حذف رنگ‌زاها از پساب‌های صنعتی استفاده نشده‌اند. این روش‌ها می‌توانند با ارائه راه‌حل‌های بهینه دقیق و صرفه‌جویی در هزینه‌ها، جایگزین مناسبی برای مطالعات آزمایشگاهی یا مدل‌سازی‌های عددی جهت حذف رنگ‌زاها باشند. در این مطالعه، یک روش یادگیری گروهی با تلفیق روش کیسه‌گذاری و انتخاب نخبگانی برای تولید داده‌های مصنوعی حذف رنگ‌زاها و تعیین حداکثر درصد حذف آن‌ها ارائه می‌شود. این روش می‌تواند قابلیت زیادی برای تولید داده‌های مصنوعی در زمینه‌های علمی مختلف داشته‌باشد.

بخش تجربی

روش پیشنهادی برای تولید داده‌های مصنوعی و تعیین درصد حذف بهینه

در مطالعه حاضر، یک روش نوین یادگیری گروهی با تلفیق یادگیری گروهی کیسه‌گذاری و انتخاب نخبگانی معرفی شده است. این روش از سه بخش تشکیل شده (شکل ۱): تولید n نمونه تصادفی از داده‌های اصلی با بوت‌استراپ، اعمال این داده‌ها به n ماشین یادگیری، و استفاده از خروجی‌ها به عنوان ورودی n ماشین یادگیری دیگر در لایه‌های بعدی. این فرآیند می‌تواند برای چندین لایه تکرار شود. N ماشین یادگیری به‌صورت تصادفی از مجموعه یادگیرنده‌ها، شامل m عضو انتخاب می‌شوند. خروجی آخرین لایه به یک شبکه عصبی عمیق داده می‌شود و توسط یک رگرسیون خطی اصلاح می‌گردد. در مطالعه حاضر، مجموعه یادگیرنده‌ها شامل رگرسیون‌های خطی چندگانه، بیزین، صلب، درخت تصمیم طبقه‌بندی و شبکه‌های عصبی عمیق می‌باشد. پارامترهای این روش شاملِ تعداد نمونه‌های تصادفی و تعداد لایه‌ها است.

برای تولید داده‌های مصنوعی، ۱۰۰۰۰ شرایط تصادفی حذف برای هر رنگزا تولید و درصد حذف آن توسط الگوریتم پیشنهادی تخمین زده می‌شود.



شکل ۱- ساختار روش یادگیری عمیق پیشنهادی

تصفیه پساب‌های رنگی برای حفظ کیفیت محیط‌های آبی بسیارمهم است. لذا در این پژوهش، داده‌های آزمایشگاهی سه رنگزای قرمز اسیدی ۳۳ (AR33)، راکتیو نارنجی (RO7) و زرد اسیدی ۳ (AY3) برای تولید داده‌های مصنوعی و تعیین درصد حذف استفاده شده است. داده‌ها از مطالعه‌ای [6] استخراج شده‌اند که اثر پارامترهای pH، غلظت NaCl، زمان واکنش و جریان الکتریکی بر حذف رنگزاها با استفاده از اکسایش الکتروشیمیایی بررسی شده است. تعداد شرایط در نظر گرفته شده ۳۱ حالت است. چهار پارامتر مذکور به عنوان ورودی و درصد حذف رنگزاها به عنوان خروجی (۷۰ درصد برای آموزش و ۳۰ درصد برای آزمون) در نظر گرفته شده است. جدول ۱ مشخصات آماری پارامترها را نشان می‌دهد.

جدول ۱- معیارهای آماری برای پارامترهای مربوط به شرایط حذف (ورودی‌ها) و درصد حذف رنگزاها (خروجی‌ها)

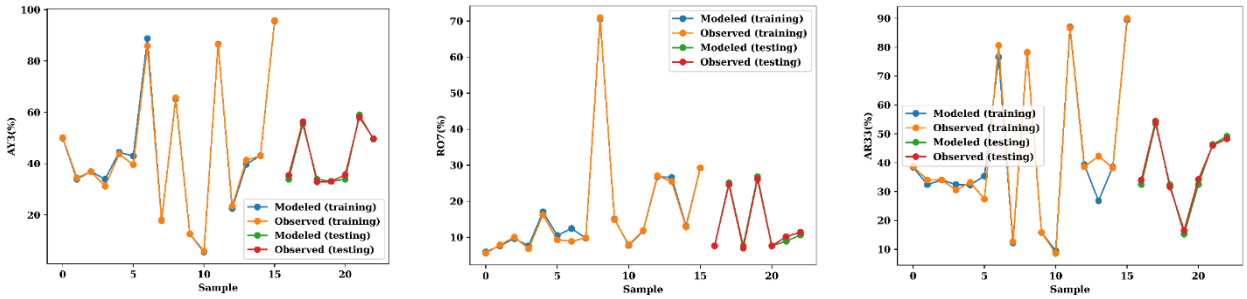
معیار آماری	pH	NaCl (g/L)	زمان واکنش(min)	جریان الکتریکی (A)	AR33	RO7	AY3
حداقل	۲/۵	۰/۵	۲۰	۰/۰۰۳	۸/۵۷	۲/۱۲	۵/۸۳
حداکثر	۹	۲/۵	۱۰۰	۰/۰۱۱	۹۵/۰۰	۷۰/۹۲	۹۵/۷۸

یافته ها

در جدول ۲، نتایج مدل‌سازی رنگزاهای بررسی شده با الگوریتم پیشنهادی و الگوریتم‌های MLR، CART، RF و DNN ارائه شده است. این نتایج بر اساس معیارهای میانگین مطلق خطا (MAE)، مجذور میانگین مربعات نسبی (RRMSE) و ضریب تعیین (R2) مقایسه شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود، در دوره آموزش، الگوریتم‌های CART و Random_BagStack_Ensembl به‌خوبی عمل کرده‌اند، اما در دوره آزمون، الگوریتم CART دچار پیش‌برازش شده و بهترین نتایج مربوط به الگوریتم پیشنهادی است. شکل ۲ نمودار خطی مربوط به تغییرات رنگزاهای مدل‌شده توسط الگوریتم پیشنهادی را در مقابل داده‌های مشاهداتی نشان می‌دهد. نتایج این شکل حاکی از دقت قابل قبول روش پیشنهادی و تأیید کننده نتایج جدول ۲ است. بنابراین، از الگوریتم پیشنهادی به‌منظور تولید داده‌های مصنوعی استفاده می‌شود. در شکل ۳، نتایج داده‌های مصنوعی تولید شده در مقابل داده‌های مشاهداتی نمایش داده شده است. با توجه به توزیع داده‌ها، داده‌های مصنوعی تولید شده مقادیر بیشتری برای درصد حذف پیشنهاد داده‌اند. درصد حذف بهینه برای AR33، RO7 و AY3 به ترتیب برابر با ۹۸/۱۲، ۷۲/۲۴ و ۹۸/۹۳ می‌باشد. مقادیر pH، غلظت NaCl، زمان واکنش و جریان الکتریکی برای درصد حذف بهینه رنگزاها به‌ترتیب برابر با ۳/۷۲، ۰/۵۲ گرم بر لیتر، ۹۶/۶ دقیقه و ۰/۰۰۶ آمپر است.

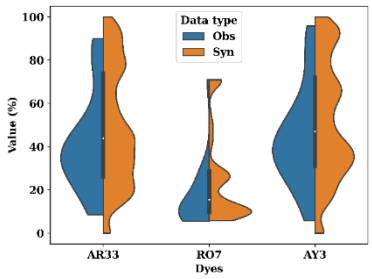
جدول ۲- نتایج معیارهای ارزیابی عملکرد مدل‌سازی رنگزاها

رنگزا	الگوریتم	MAE	RRMSE	R^2	MAE	RRMSE	R^2
AR33	MLR	۹/۱۳۲	۰/۴۲۶	۰/۷۷۸	۱۶/۹۴۲	۱/۶۸۷	−۱/۳۲۹
	CART	۰/۲۱۶	۰/۰۲۴	۰/۹۹۹	۸/۰۰۱	۰/۹۰۸	−۵/۶۷۰
	RF	۶/۳۳۰	۰/۳۱۵	۰/۸۱۴	۷/۷۱۹	۰/۹۱۲	−۳/۶۷۸
	DNN	۱۱/۹۱۸	۰/۵۸۶	۰/۴۸۳	۱۴/۸۵۶	۱/۵۱۸	−۰/۰۹۶
	Random_BagStack_Ensembl	۲/۲۲۲	۰/۱۷۸	۰/۹۶۷	۱/۰۵۷	۰/۰۹۸	۰/۹۹۱
RO7	MLR	۷/۹۱۹	۰/۶۵۷	۰/۲۳۸	۷/۴۱۷	۰/۹۹۹	۰/۳۴۹
	CART	۰/۰۶۴	۰/۰۱۲	۱/۰۰۰	۱/۱۸۰	۰/۲۰۲	۰/۹۶۶
	RF	۲/۴۸۹	۰/۳۱۹	۰/۸۰۲	۱/۱۷۵	۰/۱۹۲	۰/۹۵۷
	DNN	۳/۹۱۵	۰/۳۱۰	۰/۸۸۴	۶/۲۶۷	۱/۴۰۵	۰/۴۸۰
	Random_BagStack_Ensembl	۰/۶۱۸	۰/۰۶۷	۰/۹۹۵	۰/۵۴۸	۰/۰۸۸	۰/۹۹۲
AY3	MLR	۶/۹۴۵	۰/۳۱۹	۰/۸۸۷	۱۲/۱۳۹	۱/۲۶۰	−۰/۱۲۷
	CART	۰/۲۰۱	۰/۳۱۹	۱/۰۰۰	۷/۱۲۳	۰/۸۶۴	−۳/۱۷۷
	RF	۵/۰۵۳	۰/۲۵۱	۰/۹۰۸	۴/۸۲۸	۰/۵۹۹	۰/۲۹۸
	DNN	۱۲/۳۷۰	۰/۵۶۹	۰/۵۰۸	۱۲/۸۸۹	۱/۴۲۰	−۰/۰۰۷
	Random_BagStack_Ensembl	۰/۹۲۰	۰/۰۵۵	۰/۹۹۷	۳/۷۳۰	۰/۱۰۳	۰/۹۹۰



الف) ب) ج)

شکل ۲- نتایج الگوریتم پیشنهادی در مقابل داده‌های مشاهداتی برای الف) درصد حذف AR33، ب) درصد حذف RO7 و ج) درصد حذف AY3



شکل ۳- نتایج داده‌های مصنوعی تولید شده توسط الگوریتم پیشنهادی و و داده‌های مشاهداتی مربوط به سه رنگزا بررسی شده

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، برای نخستین بار الگوریتم یادگیری گروهی بر مبنای روش کیسه‌گذاری و انتخاب نخبگانی برای تولید داده‌های مصنوعی جهت حذف رنگزاهای AR33 و AY3 ارائه شد. نتایج نشان دادند که دقت این روش بیشتر از ماشین‌های یادگیری ساده و شبکه‌های عصبی عمیق است. درصد حذف برای AR33، RO7 و AY3 به ترتیب ۳/۱۲، ۲/۲۴ و ۳/۱۵ درصد بیشتر از نتایج آزمایشگاهی بود.

واژه های کلیدی *یادگیری گروهی، Random_BagStack_Ensemble، رنگزا، داده‌های مصنوعی، تصفیه فاضلاب مصنوعی .*

منابع

[1] D. T. Kofinas, A. Spyropoulou, and C. S. Laspidou, “A methodology for synthetic household water consumption
[2] A. Mohaghegh, S. Farzin, and M. V. Anaraki, “A new framework for missing data estimation and reconstruction based on the geographical input information, data mining, and multi-criteria decision-making; theory and application in
[3] S. Farzin, F. Nabizadeh Chianeh, M. Valikhan Anaraki, and F. Mahmoudian, “Introducing a framework for modeling of drug electrochemical removal from wastewater based on data mining algorithms, scatter interpolation
[4] M. Valikhan Anaraki, F. Mahmoudian, F. Nabizadeh Chianeh, and S. Farzin, “Dye Pollutant Removal from Synthetic Wastewater: A New Modeling and Predicting Approach Based on Experimental Data Analysis, Kriging Interpolation Method, and Computational Intelligence Techniques,” J. Environ. Informatics, 2022.
[5] F. Nabizadeh Chianeh, M. Valikhan Anaraki, F. Mahmoudian, and S. Farzin, “A new methodology for the prediction of optimal conditions for dyes’ electrochemical removal; Application of copula function, machine learning, deep learning, and multi-objective optimization,” Process Saf. Environ. Prot., vol. 182, pp. 298–313, Feb. 2024.
[6] F. Mahmoudian, F. N. Chianeh, and S. M. Sajjadi, “Simultaneous electrochemical decolorization of Acid Red 33, Reactive Orange 7, Acid Yellow 3 and Malachite Green dyes by electrophoretically prepared Ti/nanoZnO-MWCNTs anode: experimental design,” J. Electroanal. Chem., vol. 884, p. 115066, 2021

شبیه‌سازی فرآیند هیدروژناسیون فورفورال به فورفوریل الکل

کیمیا کریمی‌فر[۱]، سید رضا نبوی[۱*]، ساجده جعفریان امیری[۱]، سمیه تقوی[۱]

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

مقدمه

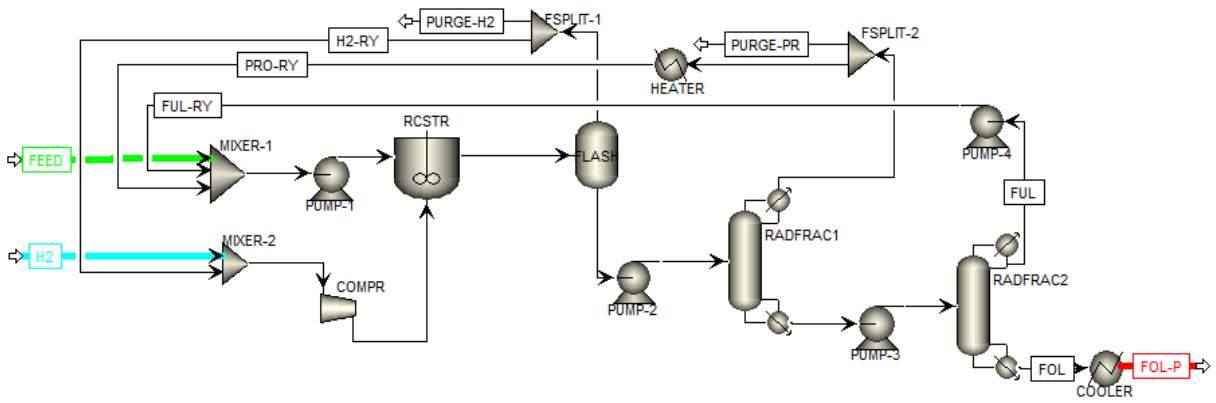
در سال‌های اخیر، توجه به تولید مواد بیوشیمیایی و سوخت‌های زیستی از زیست‌توده، به ویژه زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی که یک ماده اولیه تجدیدپذیر با پتانسیل بالا است، به طور ویژه‌ای افزایش یافته است(۱). در میان طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی مشتق شده از لیگنوسلولزها، فورفورال (FUL) ماده شیمیایی کلیدی است که کاربردهای گسترده‌ای در صنایع پالایش نفت، پلاستیک، داروسازی و صنایع شیمیایی کشاورزی دارد(۲). با ورود سوخت‌های زیستی به عرصه انرژی، فرآیند هیدروژناسیون فورفورال به عنوان یکی از چالش‌ها و فرصت‌های تحقیقاتی جدید برای توسعه تولید مواد شیمیایی صنایع مطرح شد(۴-۳). هیدروژناسیون FUL در فاز مایع در شرایط عملیاتی ملایم در یک حلال آلی انجام می‌شود. بسته به نوع کاتالیزور انتخاب شده و شرایط واکنش هیدروژناسیون، طیف گسترده‌ای از محصولات مفید مانند فورفوریل الکل (FOL)، ۲-متیل فوران و ... بدست می‌آید(۵-۴). FOL یکی از مشتقات مهم FUL است که در حال حاضر حدود ٪۶۵ از کل FUL تولید شده، به عنوان ماده اولیه برای تهیه آن استفاده می‌شود(۵). در این پژوهش طراحی و شبیه‌سازی فرایند هیدروژناسیون FUL به FOL با انتخاب شرایط عملیاتی و تجهیزات فرایندی مناسب انجام شده و اثر برخی متغیرهای عملیاتی بررسی گردید

بخش نظری

فرآیند هیدروژناسیون انتخابی FUL به FOL با کاتالیزور $CuAl_2O_4$ در یک راکتور CSTR با استفاده از حلال ۲-پروپانول و داده‌های سینتیکی گزارش شده، شبیه‌سازی شد. علاوه بر این، برخلاف فرآیندهای صنعتی فعلی که از کاتالیزورهای کرومیت مس استفاده می‌شود، کاتالیزور انتخابی دارای مزایای زیست‌محیطی از جمله عدم تشکیل محصولات جانبی، کک بوده و دارای پایداری فعالیت طولانی مدت است(۶). از قانون سرعت power law با معادله $r = kC_{FUL}^{0.335}$ و مدل شبه همگن برای شبیه‌سازی راکتور CSTR استفاده شد. مقادیر انرژی فعالسازی ۴۴/۶ kJ/mol و ضریب پیشنمایی ۴۰۰۳ در معادله قانون سرعت لحاظ شد(۷). از معادله حالت NRTL، برای بخش واکنش و جداسازی استفاده گردید. طراحی و شبیه‌سازی در نرم افزار اسپن پلاس با انتخاب تجهیزات فرایندی مناسب انجام شد. به علاوه انتخاب تجهیزات جداسازی و ایجاد جریان‌های برگشتی برای مواد واکنش نداده با توجه به شرایط عملیاتی و محصولات واکنش صورت گرفت.

یافته ها

شکل ۱ دیاگرام جریان فرآیند را نشان می‌دهد. با توجه به شکل خوراک تازه با دبی (۹۸۰ kg/hr) با جریان برگشتی حاوی حلال و FUL واکنش نداده وارد مخلوط‌کن شده و به راکتور CSTR فرستاده می‌شود. هیدروژن تازه با دبی (۱۰ kmol/hr) و فشار (۱ bar) با هیدروژن برگشتی مخلوط شده و توسط کمپرسور با فشار ۲۰ bar وارد راکتور می‌گردد. محصولات خروجی از راکتور ابتدا وارد یک تانک فلش شده تا جداسازی هیدروژن واکنش نداده انجام شود. ته مانده تانک فلش وارد برج تقطیر اول می‌شود. جداسازی حلال از محصولات واکنش انجام شده و حلال به راکتور برگشت داده می‌شود. محصولات پایینی برج وارد برج تقطیر دوم شده و عملیات جداسازی و برگشت FUL واکنش نداده از FOL انجام می‌شود. آنالیز حساسیت با استفاده از تغییر زمان اقامت و دمای واکنش انجام شد.

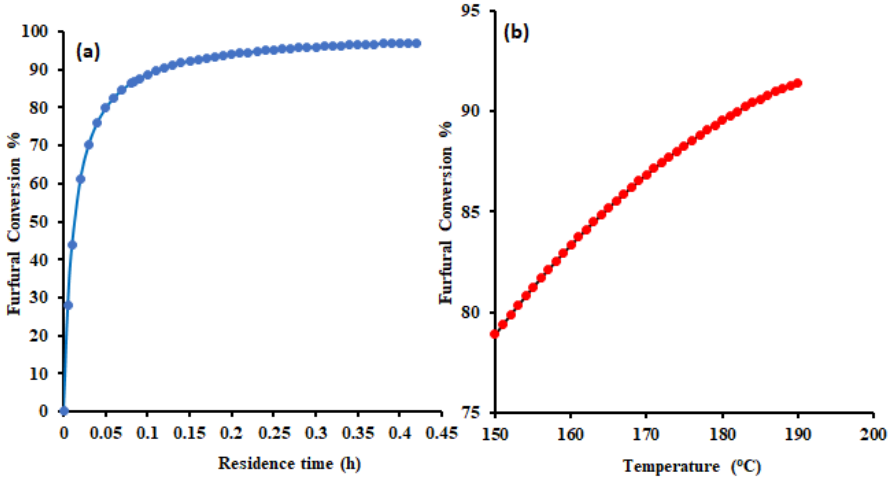


شکل۱- نمودار جریان فرایند هیدروژناسیون فورفورال به فورفوریل الکل

شکل ۲ (a) روند تغییرات میزان تبدیل فورفورال و با زمان اقامت را نشان می‌دهد. با افزایش زمان اقامت میزان تبدیل خوراک روند افزایشی داشته و در مقادیر بالاتر از hr ۰/۳ به میزان تبدیل ۹۸٪ می‌رسد. با توجه به دبی ورودی، حجم راکتور CSTR در شرایط ایزوترمال (دمای ۱۷۰°C) با میزان تبدیل، ۸۷٪، m^3 ۱/۵ محاسبه شد. درحالیکه در زمان اقامت hr ۰/۵، حجم راکتور m^3 ۵/۵ بدست آمد. روند تغییرات میزان تبدیل FUL با دما در شکل۲ (b) نشان داده شده است. با افزایش دما سرعت واکنش افزایش یافته و FUL بیشتری تبدیل می‌گردد. انتخاب دمای مناسب می‌تواند با در نظر گرفتن میزان تبدیل مناسب و محدودیت‌های عملیاتی نظیر پایداری کاتالیست و تجهیزات انجام شود. به علاوه در مقادیر پایین از میزان تبدیل هزینه‌های عملیاتی واحدهای جداسازی پایین دست نیز افزایش خواهد یافت. برای یک مطالعه موردی اگر میزان تولید سالانه برای FOL ton/yr ۷۰۰۰ در نظر گرفته شود با احتساب میزان تبدیل ۸۷٪ برای خوراک ورودی شرایط عملیاتی و طراحی برای واحدهای مختلف مطابق جدول ۱ محاسبه گردید.

جدول۱- شرایط عملیاتی استفاده شده در طراحی فرآیند هیدروژناسیون فورفورال به فورفوریل الکل

Parameter	Value	Parameter	Value
حجم راکتور	۱/۵ m^3	تعداد سینی‌های برج تقطیر اول	۱۲
دبی خوراک	۹۸۰ kg/hr	نوع کندانسور	جزئی
دبی هیدروژن	۱۰ kmol/hr	نسبت تقطیر به خوراک	۰/۸۶۵
غلظت فورفورال	۲ mol/lit	درص خلوص حلال جدا شده	٪۹۹/۳
دبی فورفوریل الکل	۸۱۵/۴ kg/hr	تعداد سینی‌های برج تقطیر دوم	۱۶
دمای تانک فلش	۲۵°C	نوع کندانسور	کلی
فشار تانک فلش	۲۰ bar	نسبت تقطیر به خوراک	۰/۱۱۵
دبی فورفورال در خوراک تازه	۸۰۰kg/hr	درصد خلوص فورفوریل الکل تولیدی	٪۹۹/۹۸



شکل۲- (a) -تغییرات میزان تبدیل خوراک با زمان اقامت (b) -تغییرات میزان تبدیل خوراک با دما

نتیجه گیری

فرآیند هیدروژناسیون FUL و تبدیل آن به FOL بر اساس مدل Powerlaw در نرم‌افزار اسپن پلاس شبیه‌سازی شد. بر اساس آنالیز حساسیت تأثیر پارامترهای واکنش شامل زمان اقامت و دمای واکنش بر میزان تبدیل خوراک بررسی شد. در یک مطالعه موردی جهت تولید ۷ kton FOL در سال شرایط عملیاتی و پارمترهای طراحی تجهیزات محاسبه گردید. مطالعات انجام شده با مدل سینتیکی به کار رفته می‌تواند برای توسعه طراحی فرآیند و افزایش مقیاس فرایند هیدروژناسیون FUL و تولید FOL مفید باشد.

واژه های کلیدی: *فورفورال، فورفوریل الکل، شبیه‌سازی، فرآیند هیدروژناسیون، زیست‌توده، طراحی فرآیند.*

منابع

[1]] Wertz, J. L., & Bédué, O. (2013). Lignocellulosic biorefineries. CRC press.
[2] Mamman, A. S., Lee, J. M., Kim, Y. C., Hwang, I. T., Park, N. J., Hwang, Y. K., ... & Hwang, J. S. (2008). Furfural: Hemicellulose/xylosederived biochemical. Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy, 2(5), 438-454.
[3] Villaverde, M. M., Bertero, N. M., Garetto, T. F., & Marchi, A. J. (2013). Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. Catalysis today, 213, 87-92.).
[4] Ghashghaee, M., Shirvani, S., & Ghambarian, M. (2017). Kinetic models for hydroconversion of furfural over the ecofriendly Cu-MgO catalyst: An experimental and theoretical study. Applied Catalysis A: General, 545, 134-147.
[5] Ordomsky, V. V., Schouten, J. C., Van der Schaaf, J., & Nijhuis, T. A. (2013). Biphasic single-reactor process for dehydration of xylose and hydrogenation of produced furfural. Applied Catalysis A: General, 451, 6-13.
[6] Hoydonckx, H. E., Van Rhijn, W. M., Van Rhijn, W., De Vos, D. E., & Jacobs, P. A. (2000). Furfural and derivatives. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry
[7] Intana, T., Thongratkaew, S., Nonkumwong, J., Donphai, W., Witoon, T., Chareonpanich, M., ... & Kiatphuengporn, S. (2023). Kinetics study of the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over CuAl2O4 spinel catalyst. Molecular Catalysis, 547, 113294.
[8] Thongratkaew, S., Kiatphuengporn, S., Junkaew, A., Kuboon, S., Chanlek, N., Seubsai, A., ... & Faungnawakij, K. (2022). Solvent effects in integrated reaction-separation process of liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over $CuAl_2O_4$ catalysts. Catalysis Communications, 169, 10646

افزایش عملکرد آنتی فولینگ غشاهای لایه نازک پلی آمید اصلاح شده با ترکیبات فلز-آلی دو فلزی

معصومه آرش[۱]، یعقوب منصورپناه*[۲]

۱- دانشگاه لرستان، دانشگده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی.
۲- دانشگاه لرستان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی.

مقدمه

استفاده از غشاهای پلی آمیدی کامپوزیت لایه نازک (TFC) یک روش سازگار با محیط زیست و کارآمد برای تولید آب پاک و بازیابی فاضلاب است. با این وجود، رسوب غشایی (رسوب آلی و زیستی) یک چالش عمده در استفاده از غشاهای TFC است. زیرا بر راندمان شار، هزینه های عملیاتی و طول عمر غشا تأثیر منفی می گذارد. اصلاح سطح غشاهای TFC یک تکنیک موثر برای تنظیم خواص سطحی و افزایش نفوذپذیری و فعالیت ضد رسوب غشاها است. با این حال، سازگاری ضعیف بین ماتریس غشا و نانومواد معدنی تا حدی عملکرد غشاهای TFC را مختل و فعالیت ضد رسوب بالقوه مواد اصلاح کننده را محدود می کند [1] . اخیراً، چارچوب‌های فلزی-آلی(MOF) به عنوان جایگزین جدیدی برای نانومواد سنتی ظهور کرده‌اند. اکثر MOF ها دارای یک یا چند مزیت ذاتی مانند تخلخل زیاد، ساختار قابل طراحی، اندازه منافذ قابل کنترل و میل ترکیبی استثنایی با ماتریس پلیمری هستندکه MOF را به مواد جدید برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک (TFN) تبدیل می کند. در این تحقیق ما اثرگنجاندن نانوذرات bi-MOF (Ag/Cu-BTC-ED) بر آب دوستی و خاصیت ضد باکتریایی غشاهای TFN که تأثیر زیادی بر رسوب‌زدایی غشا دارند را بررسی می کنیم.

بخش تجربی و بخش نظری

در این مطالعه از پلی اتر سولفون، پلی وینیل پیرولیدون و دی متیل فرمامید (DMF) به عنوان حلال پلیمر برای تهیه ساپورت غشا، همچنین تری مزوئیل کلراید، تری اتیل آمین (TEA)، کامفور سولفونیک اسید (CAS) و n- هگزان برای تهیه لایه پلی آمید استفاده شده است. استات مس (II) یک آبه، ۱،۳،۵- بنزوئیک اسید، نیترات نقره، اتیلن دی آمین (ED) و اتانول برای سنتز bi- MOF استفاده شده است. عملکرد آنتی فولینگ و آنتی بیو فولینگ غشاها با کمک محلول BSA (با عیار > ۹۶٪ M_w= ۶۶, KDa و حلالیت ۴۰mg/ml در آب) و باکتری اشرشیاکولی (E. coli, ATCC 25992) مورد ارزیابی قرار گرفت.

سنتز Cu-BTC : ابتدا Cu-BTC با تابش اولتراسونیک (پراپ دار) و با استفاده از H_3BTC و استات مس سنتز شد.

سنتز Ag/Cu-BTC : با استفاده از روش post-synthetic exchange و با استفاده از AgNO3 و Cu-BTC، Ag/Cu-BTC سنتز گردید[2].

سنتز Ag/Cu-BTC-ED : با استفاده از ED و ۱۲ ساعت رفلاکس Ag/Cu-BTC-ED سنتز شد.

سنتز غشاهای TFC و TFN : ابتدا ساپورت پلی اتر سولفون بر روی نانوون با استفاده از روش وارونگی فاز تهیه شد[3]. سپس غشاهای TFC از طریق فرآیند پلیمریزاسیون سطحی بر روی بسترهای پلی اتر سولفون ساخته شد. ابتدا محلول آبی حاوی ۱ درصد وزنی CAS، ۲ درصد وزنی PIP، ۲ درصد وزنیTEA در بالای ساپورت پلی اتر سولفون پخش شد و به مدت ۱۰ دقیقه باقی ماند، سپس فاز آبی تخلیه شد. فاز آلی حاوی 0.15 درصد وزنی TMC در n-هگزان جایگزین آن گردید. پس از حدود 3 دقیقه، محلول n-هگزان حاوی TMC دور ریخته شد و غشا بلافاصله به مدت ۱۵ دقیقه به حمام بخار به منظور کامل شدن فرایند پلیمریزاسیون منتقل گردید. برای تهیه غشاهای TFN ابتدا غشا ها با ۲۵ میلی لیتر اتانول که حاوی غلظت های 0.0 ,0.01 و 0.02 درصد وزنی از bi-MOF است پوشانده شدند و فرایند پلیمریزاسیون

همانطور که در بالا توضیح داده شد بر روی سطح این غشاها نیز انجام گردید و غشاهای TFN به ترتیب به عنوان غشاهای M_0، M_1 و M_2 نامگذاری شدند.

بررسی عملکرد غشاهای سنتز شده: نفوذپذیری همه غشاهای سنتز شده در فشار کاری ۰/۴ مگاپاسکال اندازه‌گیری شد. و فلاکس آب ($Lm^{-2} h^{-1}$) غشاها با استفاده از معادله (۱) محاسبه گردید:

$$J = \frac{m}{A\Delta t} \qquad (1)$$

مجدداً اندازه‌گیری شد (J_{wc}). در ادامه به منظور ارزیابی مقاومت غشا در برابر انسداد، نسبت بازیافت فلاکس از معادله زیر محاسبه گردید که در آن m مجموع جرم آبی است که در طول زمان Δt به سطح غشا A نفوذ کرده است.

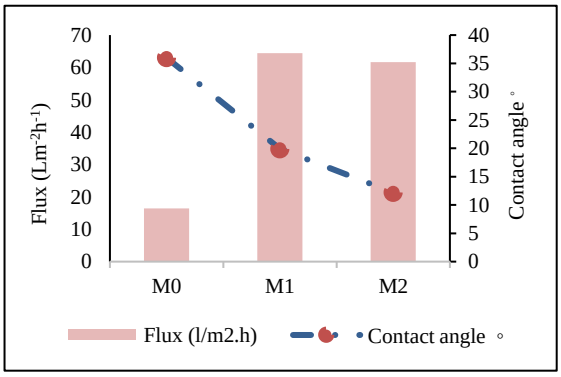
بررسی خواص آنتی فولینگ و آنتی بیو فولینگ غشاهای سنتز شده: عملکرد آنتی فولینگ غشاهای TFC و TFN به وسیله ی اندازه گیری فلاکس ریکاوری آب بعد از استفاده از محلول BSA تعیین گردید. ابتدا فلاکس (J_{wi}) عبوری از هر کدام از غشاها با استفاده از سل dead-end با آب مقطر و از طریق فرمول (1) محاسبه شد. سپس مخزن سل به‌وسیله‌ی محلول BSA جایگزین و فلاکس عبوری از غشاها اندازه‌گیری شد (J_p). بعد از ۲ ساعت فیلتراسیون، میزان فلاکس آب غشاها:

$$FRR = \left(\frac{J_{wc}}{J_{wi}}\right) \times 100 \qquad (۲).$$

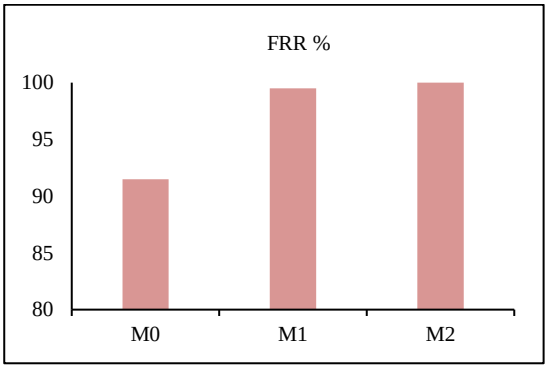
برای بررسی خواص آنتی بیوفولینگ غشاهای سنتز شده از روش CFU (Heterotrophic plate count) استفاده شد. اشرشیاکولی به عنوان یک مدل باکتری گرم منفی، مورد آزمایش قرار گرفت. غشاهای حاوی محلول باکتریایی به مدت ۱ ساعت با تکان دادن مناسب انکوبه شدند. غشاها سپس با محلول نمک بافر فسفات استریل شسته شدند و برای تعیین باکتری های زنده متصل نشده، بر روی پلیت، که حاوی محیط کشت مولر هینتون آگار بود کشت داده شد و به مدت یک شب در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه شدند. و در نهایت تعداد باکتریها بر حسب CFU شمارش گردید.

یافته ها

بررسی نفوذپذیری غشاهای سنتز شده : همانطوری که در شکل (۱) نشان داده شده است با افزایش غلظت bi-MOF فلاکس غشاهای TFN به دلیل افزایش آبدوستی نسبت به غشاهای TFC ($16.4\ Lm^{-2} h^{-1}$) افزایش یافت. از طرفی فلاکس غشای M_2 ($61.6 Lm^{-2} h^{-1}$) نسبت به غشای M_1 ($64.4 Lm^{-2} h^{-1}$) احتمالا به دلیل کاهش اندازه حفرات غشا کاهش یافت.

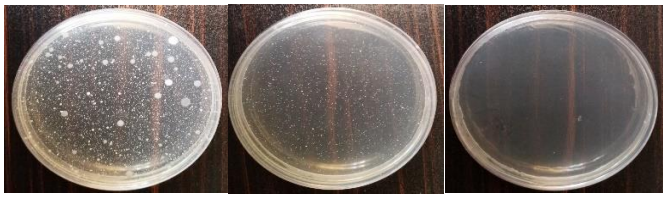


شکل ۱: فلاکس و زاویه تماس غشاهای سنتز شده



شکل ۲: نسبت بازیابی فلاکس غشاهای سنتز شده

بررسی خواص آنتی فولینگ و آنتی بیو فولینگ غشاهای سنتز شده: نسبت بازیابی فلاکس FRR برای غشاها تهیه شده در شکل (۲) نشان داده شده است. FRR بالا خواص آنتی فولینگ بهتری برای غشاها را نشان می دهد. همانطورکه در شکل (۲) مشاهده می شود FRR برای غشای M_0 (91.5%) کمتر از غشاهای M_1 (99.5%) و M_2 (100%) است و بهترین حالت مربوط به غشای M_2 است که میزان FRR برای آن حداکثراست. روند مشاهده شده برای FRR با خاصیت آب دوستی غشاها سازگاری دارد. غشای M_2 با کمترین زاویه تماس و آب دوستی بیشتر دارای بیشترین FRR و غشای M_0 با بیشترین زاویه تماس و آب دوستی کمتر دارای کمترین مقدار FRR است. تاثیر bi-MOF سنتز شده بر خواص آنتی بیوفولینگ غشاها در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود خاصیت ضد باکتری با افزایش غلظت bi-MOF افزایش یافت و سرعت ضد باکتری برای غشای M_2 به صد درصد رسید.



M0 M1 M2

شکل (۳): خاصیت آنتی بیوفولینگ غشاهای سنتز شده

نتیجه گیری

در این کار چارچوب فلز- آلی Ag/Cu-BTC-ED با موفقیت سنتز شد. bi-MOF آب دوستی سطح غشاهای اصلاح شده را افزایش داد و منجر به بهبود نفوذپذیری غشاها شد. علاوه بر این، غشاهای TFN عملکرد ضد رسوب بسیار خوبی را برای رسوب‌کننده‌های آلی و بیولوژیکی نشان دادند و نسبت بازیابی شار 99.5 و ۱۰۰ درصد را پس از رسوب‌گیری و تمیز کردن فیزیکی ساده غشا ارائه کردند که این تا حدی به خاصیت آنتی باکتریال bi-MOF سنتز شده نسبت داده می شود.

واژه های کلیدی: *آنتی فولینگ، آنتی بیو فولینگ، چارچوب های فلز- آلی، نانو*کامپوزیت لایه نازک، کامپوزیت لایه نازک

منابع

[1] Esfahani MR., Aktij SA., Dabaghian Z., Firouzjaei MD., Rahimpour A., Eke J., Escobar IC., Abolhassani M., Greenlee LF., Esfahani AR., Sadmani A. Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications, *Sep. Purif. Technol.*, *15*;213:465-99(2019).
[2] Sun Z., Li G., Zhang Y., Liu HO., Gao X. Ag–Cu–BTC prepared by postsynthetic exchange as effective catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde, *Catal. Commu.*, *10*;59:92-6(2015).
[3] Mansourpanah Y., Madaeni SS., Rahimpour A. Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance. *J. Membr. Sci.*, *1*;343(1-2):219-28(2009)

بررسی عملکرد کاتالیزگری زئولیت ZSM-5 در واکنش تولید بیودیزل از روغن جلبک

سیدرضا نبوی*[۱]، مبینا معصومی[۱]، سیده ساجده جعفریان امیری[۱]

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

مقدمه

بیش از ۸۰ درصد انرژی جهان از سوخت‌های فسیلی که منبع اصلی انرژی تجدیدناپذیر هستند، تامین می‌شود. موثرترین راه برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای مانند CO_2 و Nox و آلودگی زیست‌محیطی، جایگزینی انرژی تجدیدپذیر به جای سوخت‌های فسیلی است. زیست توده یک منبع طبیعی جهت تولید انرژی پاک محسوب می‌شود (۱). به‌طورکلی این ماده آلی از فتوسنتز گیاهان، ضایعات جانوران و میکروارگانیسم‌ها بدست می‌آید (۲). انرژی زیست توده طی تبدیلات فیزیکی شیمیایی منجر به تولید سوخت‌های زیستی از جمله بیودیزل می‌شود (۳). بیودیزل متشکل از استرهای مونوآلکیل اسیدهای چرب، به عنوان سوختی زیست تخریب‌پذیر، غیرسمی، بدون گوگرد، دارای نقطه اشتعال بالا و عاری از ترکیبات آروماتیک است که موجب برتری آن‌ها نسبت به سوخت‌های دیزلی فسیلی شده است (۴). این نوع سوخت طی روش‌های متفاوت نظیر میکروامولسیون، پیرولیز، ترانس استریفیکاسیون تولید می‌شود. روش ترانس استریفیکاسیون به عنوان رایج ترین آن‌ها، امکان تولید بیودیزل با راندمان بالا تحت شرایط واکنش متعادل‌تری مانند فشار، دماو زمان واکنش کم نسبت به سایرین فراهم می‌سازد (۵, ۶). واکنش ترانس استریفیکاسیون شامل سه مرحله متوالی و برگشت‌پذیر است که در آن یک مول تری گلیسرید با سه مول الکل با زنجیره کوتاه، در حضور یک کاتالیزگر واکنش داده و به دی گلیسیرید، مونوگلیسرید و در نهایت گلیسرول و سه مول استر تبدیل می‌شود (۷).

منابع مختلفی برای تولید بیودیزل از جمله، انواع روغن‌های گیاهی، حیوانی و جلبک‌ها وجود دارد (۸). قابلیت کشت و رشد زیاد جلبک‌ها در هر نوع محیط آبی، عدم رقابت مستقیم با منابع غذایی مصرفی و هم چنین توانایی شاخص آن‌ها در تثبیت بیولوژیکی CO_2 نشان‌دهنده یک منبع ذخیره انرژی پایدار در این زیست‌توده است (۹).

حضور اسید چرب در روغن‌های استخراج شده از جلبک، واکنش ترانس استریفیکاسیون را به سمت صابونی شدن پیش می‌برد؛ لذا به منظور محدود کردن این واکنش‌ها ترجیحا از کاتالیزگرهای اسیدی استفاده می‌شود. کاتالیزگرهای اسیدی ناهمگن در مقایسه با نوع همگن از مزایای ویژه‌ای مانند جداسازی آسان از محصولات، عدم خوردگی تجهیزات و امکان استفاده مجدد برخوردار هستند (۱۰). زئولیت‌ها به عنوان آلومینوسیلیکات‌های کریستالی میکروحفره با خصلت اسیدی قابل تنظیم به عنوان یک کاتالیزگر اسیدی ناهمگن در این واکنش استفاده شده‌اند (۱۱).

زئولیت نوع ZSM-5 دارای ساختار سه بعدی با کانال‌های ده حلقه‌ای از گروه MFI با نسبت سیلیسیوم به آلومینیوم بالا که مساحت سطح بالا، فعالیت کاتالیزگری بالا، پایداری حرارتی، آب گریزی از ویژگی‌های اصلی مرتبط با کاربرد آن است (۱۲).

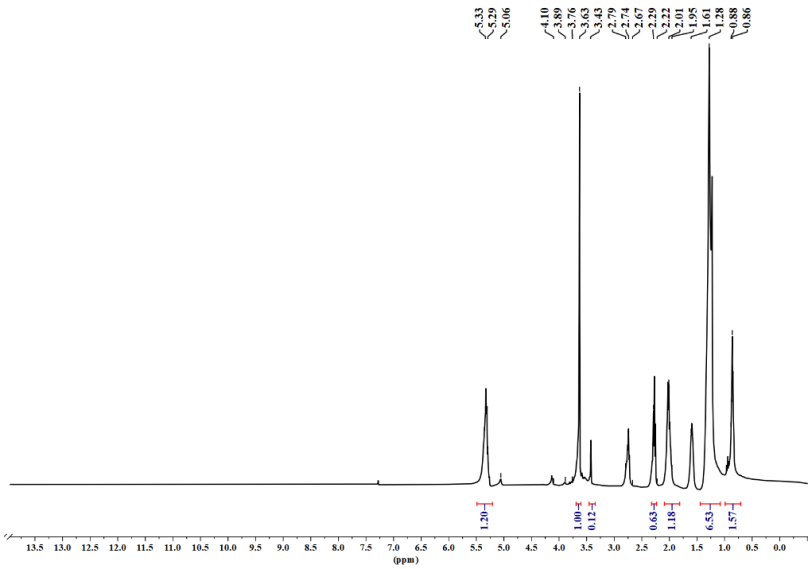
بخش تجربی

بازده واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن جلبک در حضور کاتالیزگر زئولیت ZSM-5 تهیه شده با نسبت حجمی الکل به روغن در مدت زمان ۶ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا روغن در بالن سه دهانه تا دمای ۶۰ $^{\circ}C$ پیش گرم می‌شود و مخلوط الکل وکاتالیزگر به بالن اضافه گردید. مخلوط واکنش تحت شرایط رفلاکس در حمام روغن در دمای ۶۰$^{\circ}C$ همزده شد. در نهایت مخلوط واکنش به دکانتورمنتقل و فاز آلی حاوی بیودیزل جداسازی شد.

یافته ها

برای شناسایی محصول از طیف سنجی ^{1}HNMR استفاده شد. طیف ^{1}H-NMR در شکل ۱ نشان دهنده یک پیک یکتایی در ناحیه‌ی ppm ۳/۶ برای پروتون‌های $O\text{-}CH_3$ در متیل استر و یک پیک سه تایی مربوط به پروتون متیلن در ناحیه‌ی ppm ۲/۳ می‌باشد(۱۳). بازده تولید بیودیزل با استفاده از معادله (۱) محاسبه و ۱۰۰٪ گزارش شد

$$Y = 100 \times \frac{2A_{ME}}{3A_{\alpha CH_2}} \qquad (۱)$$



شکل۱-طیف^{1}HNMR بیودیزل

نتیجه گیری

بیودیزل با روش ترانس استریفیکاسیون با استفاده از روغن جلبک در حضور کاتالیزگر زئولیت ZSM-5 تولید شد. گروه متوکسی در متیل استر در ناحیه‌ی ppm ۳/۶ با آنالیز طیف سنجی ^{1}HNMR شناسایی شد.

واژه های کلیدی: *بیودیزل، روغن جلبک، زئولیت ZSM-5 ترانس استریفیکاسیون.*

منابع

[1] Mathew M. Nuclear energy: A pathway towards mitigation of global warming. Progress in Nuclear Energy. **2022**;143:104080
[2] Datta A, Hossain A, Roy S. An overview on biofuels and their advantages and disadvantages. **2019**
[3] Tursi A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. Biofuel Research Journal. **2019**;6(2):962-79.
4] Gouveia L, Oliveira A, Congestri R, Bruno L, Soares A, Menezes R, Tzovenis I. Biodiesel from microalgae. Microalgae-based biofuels and bioproducts: Elsevier; **2017**. p. 235-58
[5] Grebemariam S, Marchetti JM. Biodiesel production technologies. **2017**.
[6] Rasouli H, Esmaeili H. Characterization of MgO nanocatalyst to produce biodiesel from goat fat using transesterification process. 3 Biotech. **2019**;9(11):429.
[7] Galvan D, Cremasco H, Mantovani ACG, Bona E, Killner M, Borsato D. Kinetic study of the transesterification reaction by artificial neural networks and parametric particle swarm optimization. Fuel. **2020**;267:117221.

.

کاربرد استخراج الکتروغشایی بر پایه غشاهای درج پلیمری جهت استخراج و اندازه‌گیری استامینوفن

محمدرضا احمدیان ، افسانه ملاحسینی*

آزمایشگاه اسپکترومتری، میکرو و نانو استخراج/ دانشکده شیمی/ دانشگاه علم و صنعت ایران/ تهران/ایران

مقدمه

در طول سه دهه گذشته، استفاده جهانی از داروها بیش از ۲/۵ برابر افزایش یافته است. اگرچه داروها برای نجات جان بسیاری از افراد ضروری تلقی می‌شوند، اما در دهه‌های اخیر به عنوان منبع بزرگی از آلاینده‌های پیچیده زیست محیطی ظاهر شده‌اند. داروها و فرآورده‌های تجزیه‌شده آن‌ها به محیط‌های آبی سرازیر می‌شوند و به تدریج آن‌ها و محیط‌های اطراف را آلوده می‌کنند [۱]. امروزه استامینوفن یکی از پرمصرف‌ترین داروها در جهان است. این دارو که به عنوان تب‌بر و ضددرد استفاده می‌شود، در پساب کارخانه‌های داروسازی به طور گسترده وجود داشته و ورود آن به محیط زیست خطرات جبران ناپذیری را در پی دارد. به‌همین‌منظور استخراج و اندازه‌گیری آن در محیط‌های طبیعی از جمله محیط‌های آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از روش‌های استخراج استامینوفن استفاده از غشا است [۲]. فرآیندهای غشایی به دلیل دارا بودن مزایایی مانند عدم نیاز به فضای زیاد، تنوع در شکل و اندازه، افت فشار کم، انتقال جرم بالا و استحکام مکانیکی از دیگر روش‌های جداسازی متمایز شده‌اند [۳]. یکی از فرایندهای غشایی، استخراج الکتروغشایی(EME)[۳۸] است که از یک میدان الکتریکی

غشاهای درج پلیمری از انواع غشاهای پلیمری همگن می‌باشند که در آن‌ها یک استخراج‌کننده در بافت پلیمری به دام افتاده است و اغلب از یک نرم‌کننده یا اصلاح‌کننده برای بهبود خواص آن استفاده می‌شود. از این غشاها اغلب برای جداسازی یون‌ها و مولکول‌های آلی کوچک بهره‌گرفته می‌شود. با توجه به محصور بودن استخراج‌کننده در بافت پلیمری، غشاهای درج پلیمری پایداری بهتری نسبت به غشاهای مایع حمایت شده(SLMs)[3] دارند و افرادی که با این نوع غشاها کار می‌کنند کمتر در معرض مواد آلی سمی قرار می‌گیرند [۶].

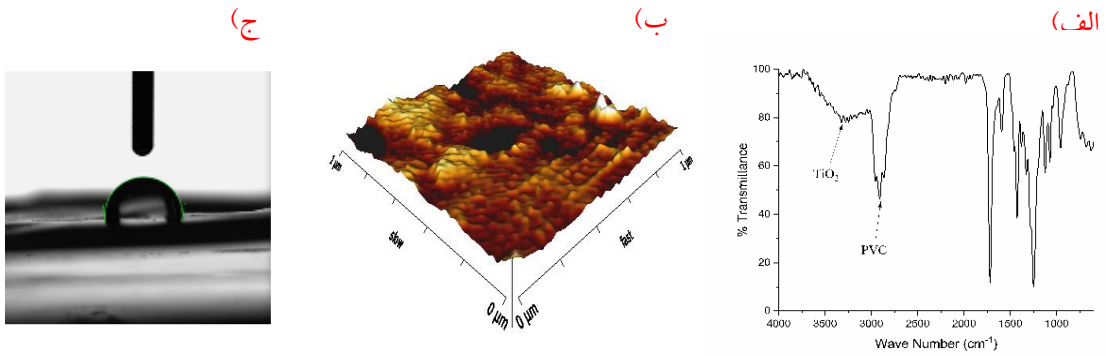
هدف از این مطالعه، استخراج و اندازه‌گیری استامینوفن با استفاده از روش استخراج الکتروغشایی همراه با غشای جدید ساخته شده به روش درج پلیمری می‌باشد

بخش تجربی

جهت ساخت غشا پلیمری، از محلول ۲٪ وزنی پلی‌وینیل کلرید و ۰/۱٪ تیتانیوم‌دی‌اکسید در حلال تتراهیدروفوران، استفاده‌شد. جهت بهبود در انتقال جرم استامینوفن ، نرم کننده غشایی دی اکتیل فتالات به کاربرده شد. به‌منظور تهیه غشا، محلول درون یک پتری ریخته و به مدت ۶ ساعت نگه داشته شد تا بافت غشایی بصورت یک فیلم نازک حاصل‌شود. پس از مشخصه یابی غشا، از غشا حاصل در استخراج الکتروغشایی استامینوفن از نمونه های آبی استفاده شد و استامینوفن استخراج شده در فاز پذیرنده به دستگاه HPLC تزریق و سطح زیر پیک به عنوان معیاری مطلوب از استخراج استامینوفن ثبت شد.

یافته ها

غشای بهینه‌شده توسط آزمون‌های FTIR، AFM و اندازه‌گیری زاویه‌تماس مورد ارزیابی قرارگرفت. آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی(AFM)، که برای بررسی پستی و بلندی سطح غشا به‌کار برده‌شد نشان داد، سطح غشایی کاملاً صاف نبوده و از میزان زبری نسبتاً بالایی برخوردار است. افزایش زبری گاهاً توانایی غشا در میزان استخراج را بالا می‌برد. از دیگر عوامل موثر در کارایی غشا، ویژگی‌های آبدوستی یا آبگریزی آن است. درکار حاضر آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس به همین منظور انجام شد. زاویه تماس ۹۸^{o} نشان دهنده آبگریزی غشا می باشد.



شکل (۱): (الف) نوار حاصل از طیف سنجی زیر قرمز، (ب) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی و (ج) زاویه تماس گرفته شده از غشای درج پلیمری

در شکل۱- الف، نوار مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۳۵۰۰-۳۰۰۰ در طیف زیر قرمز مربوط به ساختار TiO_2 و نوار مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۲۹۱۰ و cm^{-1} ۲۹۷۲ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن $-CH_2$ در ساختار PVC می‌باشد. به منظور بهینه سازی پارامترهای سیستم الکتروغشایی از جمله زمان مصرفی، ولتاژ استخراجی، pH فازهای دهنده و پذیرنده از نرم افزار طراحی آزمایش ورژن ۱۳.۰.۰ و طرح مرکب مرکزی استفاده‌شد. پس از استخراج، فاز پذیرنده حاوی استامینوفن به دستگاه HPLC تزریق شد و نتایج بدست آمده از سطح زیر پیک استامینوفن، به عنوان معیاری از کارایی فرایند استخراج الکتروغشایی نشان داد، بهترین سطح زیر پیک با ولتاژ ۷۰ ولت، زمان ۴۰ دقیقه و در pHهای فاز دهنده و پذیرنده به ترتیب ۷ و ۳ حاصل می‌شود.

نتیجه گیری

استخراج الکتروغشایی به کمک غشاهای درج پلیمری دارای مزایای قابل توجهی همچون راندمان بالا، انتخاب پذیری عالی و پاکسازی خوب نمونه می باشد. همچنین غشا درج پلیمری حاضر بخاطر عدم استفاده از غشای مایع و حلال های سمی و فرار دارای پایداری بالاتری می‌باشد و سازگاری بالاتری با محیط زیست دارد. روش ارائه شده گستره خطی وسیعی در محدوده ۴۰۰- ۰.۰۰۸میلی گرم بر لیتر برای استامینوفن از خود نشان داد. همچنین این روش حدتشخیص ۰.۰۰۲ میلی گرم بر لیتر دارد.

واژه های کلیدی: *غشا درج پلیمری، استخراج الکتروغشایی، طراحی آزمایش، استامینوفن، آلاینده زیست محیطی*

منابع

[1]. Tiwari B, Drogui P, Tyagi R. Removal of emerging micro-pollutants from pharmaceutical industry wastewater. Current developments in biotechnology and bioengineering: Elsevier; 2020. p. 457-80.

[2]. Shariati FP, Mehrnia MR, Salmasi BM, Heran M, Wisniewski C, Sarrafzadeh MH. Membrane bioreactor for treatment of pharmaceutical wastewater containing acetaminophen. Desalination. 2010;250(2):798-800.

[3]. Lai CY, Groth A, Gray S, Duke M. Investigation of the dispersion of nanoclays into PVDF for enhancement of physical membrane properties. Desalination and Water Treatment. 2011;34(1-3):251-6.

[۴]. PEDERSEN-BJERGAARD, Stig; RASMUSSEN, Knut Einar. Electrokinetic migration across artificial liquid membranes: new concept for rapid sample preparation of biological fluids. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1109.2: 183-190.

[۵]. Tabani H, Dorabadi Zare F, Alahmad W, Varanusupakul P. Determination of Cr (III) and Cr (VI) in water by dual-gel electromembrane extraction and a microfluidic paper-based device. Environmental Chemistry Letters. 2020;18(1):187-96.

[٦]. Tutkun O, Kaparova K. Selective separation of gallium from various ions by polymer inclusion membranes based on CTA/PVC blend using TOPO as carrier. Korean Journal of Chemical Engineering. 2022;39(4):1011-9.

حذف همزمان رنگ‌های کاتیونی توسط غشای درج پلیمری PVC/TiO_2

محمدرضا احمدیان ، افسانه ملاحسینی*، سعید دمیری

آزمایشگاه اسپکترومتری، میکرو و نانو استخراج/ دانشکده شیمی/ دانشگاه علم و صنعت ایران/ تهران/ایران

مقدمه

ترکیبات رنگی کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف مانند نساجی، پلاستیک، چرم، لاستیک و کاغذ دارند. رنگ‌ها به روش‌های متنوع و با توجه به معیارهای متعددی دسته بندی می‌شوند. در یکی از این دسته‌بندی‌ها که بر اساس کاربرد آن‌ها آنجام می‌گیرد، رنگ‌ها را به دو دسته، رنگ‌های اسیدی(آنیونی) و بازی(کاتیونی) تقسیم می‌کنند [۱]. رنگ‌های بازی، نمک‌های بازی آلی رنگی می‌باشند که حاوی گروه‌های آمینو و ایمینو هستند که با اسیدهای بی‌رنگ مانند هیدروکلریک اسید و یا سولفوریک‌اسید مخلوط شده‌اند. این رنگ‌ها محلول در آب هستند و در محلول، کاتیون‌های رنگی تولید می‌کنند. از این رو اغلب به آن‌ها رنگ‌های کاتیونی نیز گفته می‌شود [۲]. رودامین B[۳۹] و آبی‌متیلن[۴۰] از جمله پرکاربردترین و شناخته شده‌ترین رنگ‌های کاتیونی به شمار می‌روند که می‌توانند اثرات مخربی بر سلامت انسان و سایر جانداران برجای گذارند. به عنوان مثال رنگ آبی‌متیلن می‌تواند سبب ایجاد آسیب چشمی در انسان و حیوانات شود، تماس طولانی مدت با رنگ رودامین B نیز می‌تواند باعث تحریک غشای مخاطی پوست و در مراحل بعدی ایجاد جهش‌های ژنتیکی شود [۳, ۴]. با توجه به این که استفاده از رنگ‌های صنعتی در زندگی روزمره روند رو به رشدی دارد، لذا این ترکیبات می‌توانند وارد محیط زیست شده و موجب آلودگی منابع طبیعی شوند، از این رو حذف رنگ‌ها از محیط‌های طبیعی به یک چالش اساسی محققان تبدیل شده است.

از جمله روش‌هایی که برای حذف ترکیبات رنگی مورد استفاده قرار گرفته‌است، می‌توان به اکسیداسیون، فیلترکردن، انعقاد و جذب اشاره‌کرد. انتخاب روش مناسب به متغیرهایی همچون نوع رنگ ، ترکیب شیمیایی آن، غلظت رنگ و همچنین سرعت تولید و یا ورود آن به محیط‌زیست بستگی دارد [۵, ۶]. از بین روش‌های ذکرشده فرایند جذب به دلیل کارایی بالا، نیاز به انرژی بسیارپایین، انتخاب پذیری بالا، کاربرد آسان و توانایی جداکردن ترکیبات رنگی مختلف بسیار مورد توجه قرارگرفته است [۷]. مهم‌ترین عامل در حذف آلاینده‌های رنگی به روش جذب، انتخاب جاذب مناسب می‌باشد. غشاهای درج پلیمری از جمله ترکیباتی هستند که می‌توانند برهمکنش مناسبی به صورت انتخابی با برخی از ترکیبات داشته باشند، از این رو می‌توان این ترکیبات را به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف آلاینده‌های مختلف ازجمله ترکیبات رنگی به شمارآورد [۸]. هدف از این مطالعه، امکان‌سنجی استفاده از غشای درج پلیمری بر پایه پلی وینیل‌کلرید به عنوان جاذب برای جذب همزمان مخلوط رنگی حاوی آبی‌متیلن و رودامین B می‌باشد

بخش تجربی

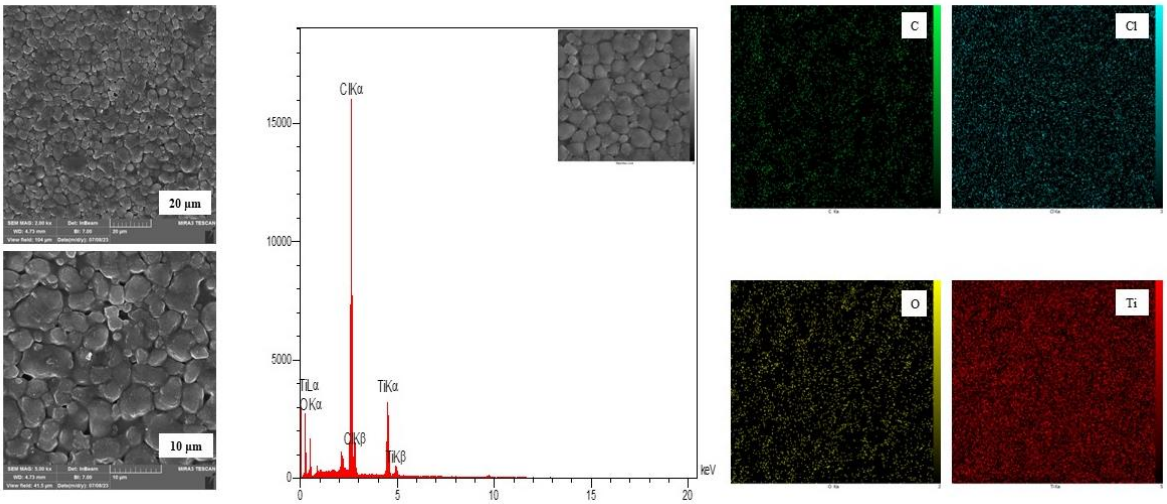
غشای PVC/TiO_2 مورد استفاده در کار حاضر به روش درج پلیمری از محلول پلی‌ونیل‌کلرید حل‌شده در تتراهیدروفوران تهیه‌شد و سپس با مقادیر مشخص TiO_2 اصلاح شد. مخلوط حاصل درون یک پتری ریخته شد تا پس از تبخیر حلال فیلم نازکی از غشا تهیه گردد. مشخصه یابی غشای PVC/TiO_2 تولید شده با استفاده از آنالیزهای SEM/EDX , FT-IR انجام‌گرفت. پس از آن از غشای PVC/TiO_2 تهیه شده

[39] Rhodamine B
[40] Methylene blue

جهت حذف همزمان رنگ‌های آبی متیلن و رودامینB استفاده شد. فرایند جذب به روش طراحی آزمایش با طرح مرکب مرکزی توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش ورژن ۱۳.۰.۰ برای چهار متغیر زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت مخلوط رنگی و pH محلول بهینه‌شد و در نهایت اثر دما نیز به صورت یک متغیر در زمان مطالعه شد. پس از آن به منظور بررسی کارایی جاذب، از محلول مخلوط رنگی قبل و بعد از فرایند جذب طیف UV-Vis گرفته‌شد.

یافته ها

شکل(۱) نشان‌دهنده تصاویر SEM/EDX غشای PVC/TiO_2 است، که تایید کننده حضور عناصر کربن، اکسیژن، تیتانیوم و کلر را در غشا می باشد. همچنین این عناصر در غشا بطور یکنواخت توزیع شده اند.



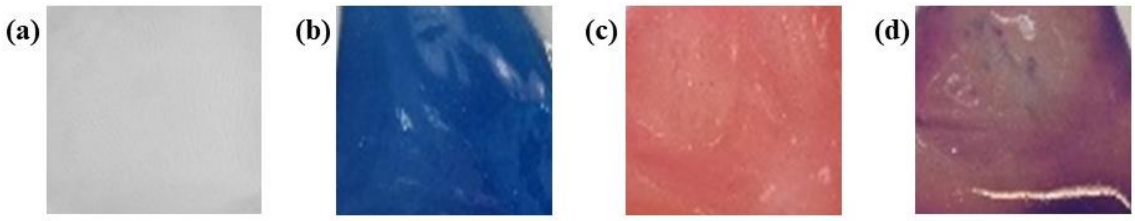
شکل(۱): تصاویر SEM/EDX و نقشه عنصری غشای PVC/TiO_2

نتایج بهینه‌سازی جذب رنگ‌های آبی‌متیلن و رودامینB با استفاده از طراحی آزمایش با طرح مرکب مرکزی برای فرایند جذب در جدول (۱) نشان داده شده است. در این شرایط راندمان جذب ۸۶٪ برای مخلوط رنگی آبی‌متیلن و رودامینB مشاهده‌شد.

جدول(۱): شرایط بهینه فرایند جذب

متغیر	pH	مقدار جاذب (میلی‌گرم)	زمان تماس (دقیقه)	غلظت (میلی‌گرم بر لیتر)	دما (سانتی‌گراد)
نقطه بهینه	۳	۹۰	۴۰	۱۰	۳۵

در شکل(۲)، می‌توان تصاویر غشای PVC/TiO_2 قبل و بعد از فرایند جذب برای رنگ آبی متیلن، رنگ رودامینB و مخلوط هر دو رنگ را مشاهده‌کرد



شکل (۲). (a) غشای PVC/TiO_2 قبل از فرایند جذب، (b) پس از جذب آبی متیلن، (c) پس از جذب رودامینB، (d) پس از جذب مخلوط هر دو رنگ

نتیجه گیری

غشای PVC/TiO_2 تولید شده امکان حذف موثر مخلوط رنگی آبی متیلن و رودامینB را فراهم می‌کند. از جمله دلایل مهم آن می‌توان به وجود برهمکنش مناسب بین گونه‌های رنگی مورد مطالعه و غشای PVC/TiO_2 تولید شده در شرایط بهینه اشاره کرد. در مطالعه حاضر غشای PVC/TiO_2 در شرایط بهینه توانست ۱درصد وزنی خود از مخلوط رنگی را جذب کند که با توجه به قیمت بسیار پایین غشای تولید شده، سهولت تولید و به کارگیری، و سرعت مناسب فرایند جذب می‌توان آن را برای فرایند جذب مخلوط رنگی آبی متیلن و رودامینB کارآمد و مقرون به صرفه دانست.

واژه های کلیدی: *آبی متیلن، رودامینB، طراحی آزمایش، جذب، غشای درج پلیمری، آلاینده زیست محیطی.*

منابع

[1]. Bamfield P, Hutchings MG. Chromic phenomena: technological applications of colour chemistry: Royal Society of Chemistry; 2010.
[2]. Sharma J, Sharma S, Soni V. Toxicity of malachite green on plants and its phytoremediation: A review. Regional studies in marine science. 2023;62:102911.
[3]. Gao Y, Wang Y, Zhang H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. Applied Catalysis B: Environmental. 2015;178:29-36.
[4]. Laysandra L, Sari MWMK, Soetaredjo FE, Foe K, Putro JN, Kurniawan A, et al. Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decoloration. Heliyon. 2017;3(12).
[5]. Ebrahimi A, Taheri E, Ehrampoush MH, Nasiri S, Jalali F, Soltani R, et al. Efficiency of constructed wetland vegetated with Cyperus alternifolius applied for municipal wastewater treatment. Journal of Environmental and Public Health. 2013;2013(1):815962.
[6]. Salahshoori I, Jorabchi MN, Ghasemi S, Mirnezami SMS, Nobre MA, Khonakdar HA. Assessing cationic dye adsorption mechanisms on MIL-53 (Al) nanostructured MOF materials using quantum chemical and molecular simulations: Toward environmentally sustainable wastewater treatment. Journal of Water Process Engineering. 2023;55:104081.
[7]. Postai DL, Demarchi CA, Zanatta F, Melo DCC, Rodrigues CA. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of Aleurites Moluccana, a low cost adsorbent. Alexandria Engineering Journal. 2016;55(2):1713-23.
[8]. Yaacob SFFS, Olasupo A, Suah FBM. Polymer inclusion membranes based Optode: Recent advances and perspectives. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2023:117498.

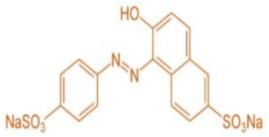
تهیه و شناسایی جاذب زئولیت طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی برای جذب آلاینده های رنگی

شیما حاجی عبدالرحیم خباز[۱]، احمد باقری*[۲]

۳-سمنان، روبروی پارک سوکان، پردیس ۱، دانشکده شیمی
۴-سمنان، روبروی پارک سوکان، پردیس ۱، دانشکده شیمی

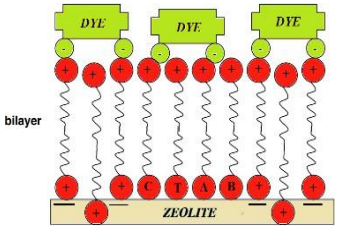
مقدمه

با توجه به محدودیت منابع آبی در کشور، اهمیت بازیافت آب، گسترش روزافزون صنایع مختلف و متعاقب آن تولید پساب های حاوی بسیاری از مواد شیمیایی آلی و طبیعی که عموماً دارای سمیت و پایداری بالایی هستند، آلودگی منابع آبی را به دنبال دارد [1]. رنگ ها یکی از مهم‌ترین محصولات شیمیایی هستند که در بسیاری از صنایع غذایی، تولید رنگ، کاغذ، نساجی، آرایشی و بهداشتی، پزشکی، صنایع الکترونیک و غیره مورد استفاده قرار می گیرند [2]. رنگهای آزو گروهی از رنگهای راکتیو هستند که تقریباً ۶۰ تا ۷۰ درصد رنگهای مورد استفاده در صنعت را تشکیل می دهند. بیش از ۷۰۰۰۰۰ تن رنگ در سراسر جهان در سال سنتز می شود که ۵۰ درصد آن آزو است[3-4]. سانست یلو (E110)، یک رنگ آزو (R-N=N-R) می‌باشد که با استفاده از هیدروکربن‌های آروماتیک نفت تولید می‌شود و با نام تجاری E110 نیز شناخته می‌شود و دارای فرمول مولکولی $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ می‌باشد(شکل ۱) [5-6].



شکل ۱- ساختار شیمیایی سانست یلو (E110)

در این راستا استفاده از جاذب های ارزان قیمت مانند آلومینوسیلیکات ها میتواند موثر باشد. [illegible] (CTAB) [illegible].



شکل ۲- شماتیک جذب آنیون های رنگ بر روی سطح جاذب SMZ-CTAB

بخش تجربی

[illegible] مش 100 [illegible]

*abagheri@semnan.ac.ir@gmail.com

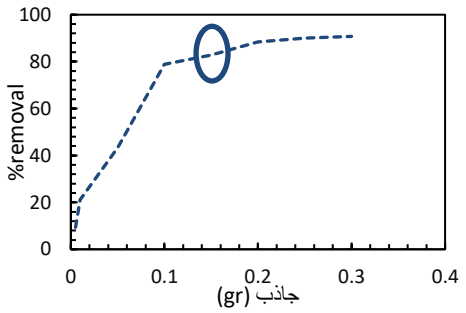
15g CTAB 45ml CMC 50 CTAB ($CMC_{CTAB}=8\times10^{-4}M$) 24h (1:3 W/V) (SMZ-CTAB) BET XRD FE-SEM FTIR SMZ-CTAB 30min 30ppm 10ml =479 nm UV-Vis λ_{max}

$$\%removal = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

C_e C_0 ℃ E110 30ppm 10ml 0.15gr

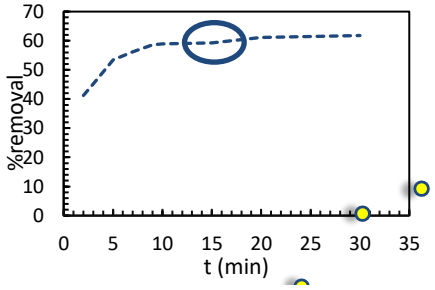
یافته ها

-تاثیردوز جاذب بر کارایی حذف رنگ E110:

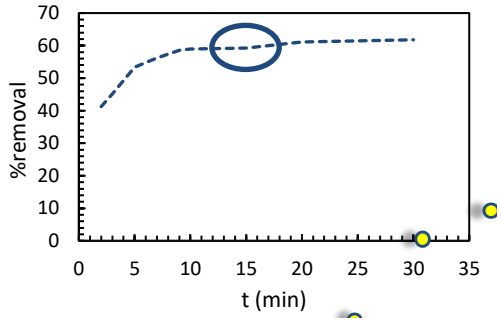


شکل۳- نمودار درصد حذف رنگ E110 بر حسب گرم جاذب SMZ-CTAB

-تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف رنگ E110



شکل ۴- نمودار درصد حذف رنگ E110 در زمان‌های مختلف



شکل ۴- نمودار درصد حذف رنگ E110 در زمان‌های مختلف

[illegible]

جدول۱: داده های حاصل از برازش خطی ایزوترمهای جذب سطحی رنگ E110 برای جاذب SMZ-CTAB

Model	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	K_f $[(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]$	K_{L-F}	n	a	R^2
Langmuir	26.596	0.036	-----	-----	-----	-----	0.97
Freundlich	-----	-----	1.833	-----	1.727	-----	0.95
L-F	24.29	-----	-----	0.045	0.903	-----	0.97
E-L	18.16	0.037	-----	-----	-----	-0.652	0.98

نتیجه گیری

از جمله جاذبهای ارزان قیمت میباشد که به دلیل دارا بودن ویژگیهایی نظیر: سطح متخلخل و همچنین به علت داشتن بارهای جزئی منفی در سطح، کاربرد فراوانی در پروژههای تحقیقاتی به عنوان جاذب برای جذب انواع آنیونها، کاتیونها،گاز ها، ترکیبات آلی و رنگها پیدا کرده است. در این پروژه با اصالح سطح زئولیت توسط سورفکتانت CTAB، جاذب مناسبی برای جذب رنگ E110 تهیه شد.مقدار بهینه جاذب 0.15gr و بهینه زمان 15min تعیین گردید. تطابق داده های تجربی با ایزوترم النگمویر توسعه یافته نسبت به سایر ایزوترم های دیگر بیشتر میباشد. بنابراین ماکزیمم ظرفیت جذب (qm)، $18.16\,mg.g^{-1}$ می باشد

واژه های کلیدی: *زئولیت طبیعی، سانست یلو، جذب سطحی، سورفکتانت، بهینه زمان، بهینه جاذب*

منابع

[1] Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. **(2007).** Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, *98*(12), 2243-2257

[2] Aranaz, I., Mengíbar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., ... & Heras, Á. **(2009).** Functional characterization of chitin and chitosan. *Current chemical biology*, *3*(2), 203-230.

[3] Atia, A. A., Donia, A. M., & Al-Amrani, W. A. **(2009).** Effect of amine type modifier on the uptake behaviour of silica towards mercury (II) in aqueous solution. *Desalination*, *246*(1-3), 257-274.

[4] Behnamfard, A., & Salarirad, M. M**. (2009).** Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, *170*(1), 127-133.

[5] F. Chami, M.R. Wilson, Molecular order in a chromonic liquid crystal: a molecular simulation study of the anionic azo dye sunset yellow, *Journal of the American Chemical Society*,132 **(2010)** 7794-7802.

[6] H. Gao, S. Zhao, X. Cheng, X. Wang, L. Zheng, Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 223 **(2013)** 84-90.

بررسی اثر افزودنی کربنی به صفحه منفی بر روی عملکرد اولتراباتری

الهه بهلول بندی*[۱]، زهرا کچوئی[۱]، محمدهادی قاسمی[۱]

۱- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی

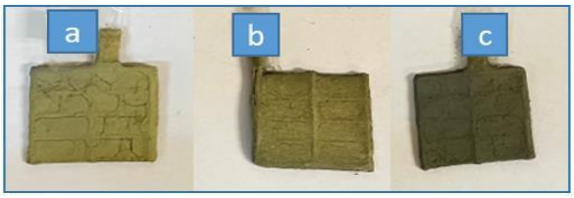
مقدمه

امروزه، انرژی الکتروشیمیایی به دلیل مستقل بودن از سوخت های فسیلی، نداشتن آلایندگی و پایداری قابل قبول، به طور ویژه ای مورد توجه است. باتری ها انرژی الکتریکی وسایل مختلف را برحسب نیازشان، با ذخیره سازی و تبدیل انرژی شیمیایی فراهم می‌آورند. ارزیابی بازار باتری نشان می دهد که باتری های سرب-اسید، بازار باتری های قابل شارژ را در اختیار دارند [۱].

سال های زیادی است که محققین برای بهبود طول عمر باتری های سرب-اسیدی تلاش کرده اند. در سال ۱۹۹۷ دانشمندان شرکت باتری ذخیره سازی ژاپن دریافتند که افزودن مقادیر بیشتری از کربن به باتری بطور قابل توجهی میزان سولفاته شدن الکترود منفی را کاهش داده که نتیجه آن بهبود عملکرد و طول عمر باتری است [۲]. در همین راستا، در سال ۲۰۰۶ مفهوم جدیدی از باتری های سرب-اسیدی توسط لام و لویی دو محقق از شرکت فناوری های انرژی CSIRO استرالیا توسعه داده شد که شامل افزودن یک الکترود منفی ابرخازن بر پایه کربن به یک الکترود منفی اسفنجی سرب بود که نتیجه آن اولتراباتری نامیده شد [۳]. ابرخازن ها که خازن های الکتروشیمیایی نیز نامیده می شوند نوعی از خازن ها با ظرفیت بسیار بالا هستند که انرژی الکتریکی را در لایه دوگانه الکتریکی تشکیل شده در مرز مشترک الکترود-الکترولیت ذخیره می کنند [۴]. هدف از این طراحی بهبود قدرت و طول عمر باتری سرب-اسیدی در نتیجه عملکردن الکترود منفی کربنی به عنوان یک بافر جریان در حین شارژ و دشارژ باتری بود. در این مطالعه به بررسی اثر افزودنی های کربنی به صفحه منفی بر روی عملکرد اولتراباتری پرداخته می شود.

بخش تجربی

اشکال مختلفی از مواد کربنی به الکترودهای سرب و pbO_2 برای کمک به تشکیل شبکه رسانا و افزایش ظرفیت ذخیره سازی اضافه می‌شود، زیرا این مواد، سولفاته شدن غیر قابل برگشت بر روی سطوح الکترود در طول چرخه های شارژو دشارژ را کاهش می دهد [۵و۶]. در این مقاله، برای فعال کردن کربن سیاه از کوره تحت خلا استفاده شد. به این منظور ۳/۲ گرم کربن بلک (تهیه شده از شرکت زغال گوهر سیاه سبلان) به همراه ۱۲/۸ گرم پتاسیم هیدروکسید مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت در کوره در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. در ادامه رسوبات باقی مانده با آب مقطر شستشو داده و داخل آون در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نمونه تهیه شده جهت آنالیز XRD ارسال گردید. در ادامه سه فرمولاسیون مختلف از خمیر صفحه منفی با درصدهای ۰، ۱ و ۲ درصد کربن فعال به روش غوطه وری تهیه گردید (نمونه (a) صفحه بدون کربن فعال، نمونه (b) صفحه با ۱٪ کربن فعال، نمونه (c) صفحه با ۲٪ کربن فعال). نمونه خمیرهای منفی تهیه شده روی سطح صفحه های سل باتری های سرب اسید پوشانده شدند. پس از پوشاندن مواد فعال روی شبکه‌ها، صفحات تحت پخت هیدروترمال قرار گرفتند. صفحات منفی ساخته شده در شکل ۱ آورده شده است.



شکل۱: a) نمونه صفحه بدون کربن فعال، b) نمونه صفحه با ۱٪ کربن فعال، c) نمونه صفحه با ۲٪ کربن فعال

*http://bohloolbandi@acecr.ac.ir

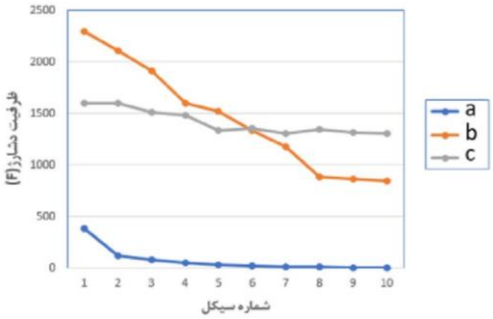
پس از پخت، صفحات منفی در الکترولیت اسید سولفوریک ۵ مولار به مدت یک ساعت غوطه ور شدند و سپس تحت فرماسیون قرار گرفته (شکل ۲) و در مرحله بعد، آنها به عنوان یک الکترود منفی در سل‌های آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند.

شکل ۲: تصویر فرماسیون نمونه‌های صفحه منفی ساخته شده

به منظور تست الکتروشیمیایی، سل‌ها در یک فرآیند شارژ/دشارژ جریان ثابت مورد بررسی قرار گرفتند. تجهیزات تست باتری NEWARE برای اندازه گیری شارژ/ دشارژ استفاده شد. هر چرخه شامل شارژ با نرخ C/5 تا رسیدن ولتاژ به ۲/۷ ولت، و به دنبال آن نرخ تخلیه C/5 تا رسیدن ولتاژ به ۱/۵ ولت است.

یافته ها

شکل ۳ ظرفیت دشارژ نمونه‌های مختلف اولتراباتری را از چرخه اول تا دهم نشان می‌دهد. با افزایش میزان کربن فعال از ۰٪ تا ۲٪، استفاده از ماده فعال بهبود یافته و ظرفیت دشارژ صفحه الکترود منفی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. کلیه نمونه های b و c ظرفیت دشارژ بالاتری نسبت به نمونه a که فاقد کربن فعال است، دارند.



نتیجه گیری

در طول چرخه‌های شارژ/دشارژ، سولفات سرب در صفحه منفی تجمع پیدا کرده و دیگر به ماده فعال تبدیل نمی شود و استفاده از مواد فعال صفحه الکترود منفی کاهش می‌یابد این امر سبب شده ظرفیت صفحه منفی کاهش یابد. کربن فعال به دلیل طبیعت متخلخل و دارا بودن حفرات بسیار زیاد، دسترسی الکترولیت به مواد فعال را افزایش داده و در نتیجه موجب افزایش ظرفیت دشارژ اولیه می گردد.

واژه های کلیدی: *اولتراباتری، کربن فعال، الکتروشیمی، ظرفیت*

منابع

[1] Whittingham, M.S.; Savinell R. F.; Zawodzinski T., Introduction: Batteries and fuel cells, *Chemical reviews*, **2004**, 104(10): 4243-4244.

[2] Wang, F.; Hu, Ch.; Zhou, M.; Wang, K.; Lian, J.; Yan, J.; Cheng, Sh.; Jiang, K., Research progresses of cathodic hydrogen evolution in advanced lead-acid batteries, *Science bulletin*, **2016**, 61(6): 451-458.

[3] Lam, L.; Louey, R., Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle application, *Journal of power sources*, **2006**, 158(2):1140-1148.

[4] Lu, M., Supercapacitors: materials, systems, and applications, John Wiley & Sons, **2013**.

[5] Swogger, S.W.; Everill, P.; Dubey, D.P .; Sugumaran, N.; Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance, *J. Power Sources*, **2014**, 261: 55-63.

[6] Tolj, I.; Lototskyy, M.V.; Davids, M.W .; Pasupathi, S.; Swart, G.; Pollet, B.G.; Fuel cellbattery hybrid powered light electric vehicle (golf cart): influence of fuel cell on the driving performance, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38 (25): 10630-1063.

تهیه فوم پلی آکریلونیتریل الکتروریسی شده به منظور جذب آلاینده های آلی

فاطمه علی پور ، افسانه ملاحسینی*

آزمایشگاه اسپکترومتری، میکرو و نانو استخراج/ دانشکده شیمی/ دانشگاه علم و صنعت ایران/ تهران/ایران

مقدمه

الکتروریسی فرآیندی مبتنی بر استفاده از میدان الکتریکی جهت تولید انواع نانوالیاف و میکروالیاف از محلول‌های مواد پلیمری، سرامیکی یا محلول‌های کامپوزیتی متشکل از پلیمر- نانوذرات و همچنین مذاب‌های مواد مذکور می‌باشد. این روش به فرآیندی رایج در میان روش‌های تولید نانوالیاف به دلیل سادگی، سرعت، کارایی بالا و آماده‌سازی ارزان آن تبدیل شده‌است. ولتاژ اعمالی به یک قطره از محلول پلیمری، شکلی مخروطی را به وجود آورده و به سمت الکترود مخالف کشیده می‌شود. در حرکت به سمت الکترود مخالف، حلال تبخیر شده و الیاف جامد با قطرهایی در محدوده میکرومتر تا نانومتر بر الکترود مخالف قرار می‌گیرد [۱]. الکتروریسی روشی ساده، موثر و مقرون به صرفه برای تهیه نانو فیبرهای پلیمری با سطح و تخلخل زیاد است که از آنها می توان در تهیه فوم های پلیمری استفاده کرد. فوم عبارت است از پراکندگی گاز، در فازی که با استفاده از عامل کف کننده ایجاد می شود. عامل کف کننده در بیشتر موارد شامل یک یا چند سورفکتانت است [۳]. یک ویژگی قابل توجه فوم ها تخلخل آنها است که می توان با استفاده از آن ویژگی های کاربردی فوم را بهبود بخشید. تخلخل، مورفولوژی و خواص مکانیکی بایستی منطبق بر نیازهای کاربرد نهایی باشد. فوم ها به دلیل خواص کاربردیشان از جمله نسبت مساحت سطح بالا، سایت های فعال، امکان کنترل اندازه و محیط حفره ها و تخلخل شان در پیشرفت تکنولوژی و برطرف کردن نیازهای روزمره انسان نقش مهمی دارند. در این پژوهش غشای پلی آکریلونیتریل به روش الکتروریسی آماده می شود و به روش فیزیکی به فوم تبدیل شده و در ادامه اصلاح شده و در فرایند حذف آلاینده های آلی مورد استفاده قرار می گیرد.

بخش تجربی

برای ساخت غشا، ابتدا محلول ۱۵٪ وزنی پلی آکریلونیتریل با استفاده از حلال DMF آماده شده و به منظور همگن سازی، به مدت ۱۲ساعت روی همزن قرار داده می شود. سپس محلول در سرنگ دستگاه الکتروریسی ریخته شد و سپس در فاصله معین از جمع کننده دوار قرار داده شد. ولتاژ اعمالی در بازه‌ی ۱۵-۲۰ کیلوولت تنظیم شد. پس از اتمام محلول درون سرنگ، غشا ریسیده شده بر روی جمع کننده توسط کاتر جدا شد. غشا حاصل با استفاده از محلول ۰/۲ مولار سدیم بورو هیدرید ($NaBH_4$) به فوم تبدیل شد. فوم به دست آمده به مدت ۳ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت درون محلول وینیل تری متوکسی سیلان قرار گرفت تا آبگریز شود. به منظور حذف آلاینده های آلی از محیط های آبی، آبگریزی فوم ضروری است، بنابراین آبگریزی فوم توسط آزمون زاویه تماس تعیین شد. از فوم حاصل در حذف روغن از آب استفاده و سپس ظرفیت جذب فوم برای روغن محاسبه شد

*
*armen.avanes@gmail.com

یافته ها

زاویه تماس به دست آمده برای فوم نهایی برابر ۱۴۰ درجه می باشد که نشان دهنده آبگریز بودن فوم می باشد. به منظور اندازه گیری ظرفیت جذب (Q_e) فوم آبگریز با ابعاد مشخص، از روش استاندارد ASTM F 726-99 استفاده شد که در این روش تفاوت وزن اولیه و نهایی فوم پس از جذب آلاینده در مدت زمان مشخص اندازه گیری شده و برای اندازه گیری پارامتر مذکور مطابق معادله ۱ عمل شد.

معادله ۱.

$$Q_e = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

در این معادله، m_0 وزن اولیه ی جاذب تهیه شده و m_1 وزن جاذب پس از جذب آلاینده آلی مورد نظر می‌باشد. ظرفیت جذب با واحد گرم بر گرم ($g.g^{-1}$) گزارش می‌شود[۴]. در کار حاضر، فوم تهیه شده قادر است حداقل ۷ برابر وزن خودش، روغن جذب کند.

نتیجه گیری

در پی تبدیل غشای پلی آکریلونیتریل به فوم با توجه به تخلخل های موجود و افزایش سطح تماس و سایت های پذیرنده میزان جذب آلاینده افزایش داردکه مقرون به صرفه تر بوده و با توجه به امکان بازیابی فوم می توان گفت که اثرمخرب کمی در محیط زیست دارد. با توجه به کمتر بودن چگالی آلاینده های روغنی غیرقابل امتزاج با آب ، و وزن بسیار پایین فوم تهیه شده می توان از آن به عنوان جاذبی موثر برای حذف لکه های روغنی در آب های سطحی بدون نیاز به انرژی اضافه نام برد.

واژه های کلیدی: *الکتروریسی، فوم پلیمری، آلاینده آلی،تصفیه پساب، پلی آکریلو نیتریل،جاذب.*

منابع

Wyrebak W, Nijmeijer K, Borneman Z, Schenning A. Membrane adsorbers for the valorization of aqueous waste streams.

[Thorat YV, Chavan SS, Mohite DD. Electro spun PAN nanofiber with optimized diameter. Journal of Algebraic Statistics. 2022;13(2):1447-54.

Georgios M. Kontogeorgis, S. K. (1 April 2016). Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry. L. John Wiley & Sons: 283-302.

Songsaeng, S., Thamyongkit, P. and Poompradub, S., 2019. Natural rubber/reduced-graphene oxide composite materials: Morphological and oil adsorption properties for treatment of oil spills. *Journal of Advanced Research*, *20*, pp.79-89.

بررسی اثر دما بر بازدارندگی عصاره گلبرگ زعفران برای خوردگی آلومینیوم

علی بلوچ[۱]، محبوبه آزادی[*۲]

۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

خوردگی فلزات و آلیاژ همواره از مشکلات عدیده در صنایع از جمله صنعت نفت و گاز می‌باشد که باعث آلودگی و اتلاف محصولات ایجادشده و تخریب سازه‌ها و در مواردی هم باعث وارد شدن صدمات اقتصادی، جانی و حتی جهان طبیعت می‌شود. مطالعات زیادی برای شناخت مکانیزم‌های خوردگی و راه‌های کاهش آن صورت گرفته است که یکی از روش‌های جلوگیری تخریب خوردگی استفاده از مواد ممانعت‌کننده یا بازدارنده است. ماده بازدارنده یک ماده شیمیایی یا ترکیبی از مواد بوده که وقتی در غلظت‌های پایین به محیط خورنده اضافه شود، بدون تغییر دادن ویژگی‌ها و یا حالات محیط به مقدار قابل توجهی سرعت یا میزان خوردگی فلز یا آلیاژ را کاهش داده و یا حتی در مواردی از وقوع آن در یک بازه زمانی مشخص پیشگیری می‌کند. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی به خوبی به عنوان یک روش بهینه و قابل اجرا برای کاهش میزان خوردگی در صنایع مختلف همانند تولید مواد شیمیایی، تصفیه آب اکتشاف و تولید نفت و گاز و مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد [۱-۳]. در استفاده از بازدارنده‌ها برای کاربردهای خاص باید احتیاط کامل صورت گیرد، زیرا که مواد بازدارنده می‌توانند حفاظت خوبی برای یک فلز یا آلیاژ در یک شرایط خاص خورنده را فراهم کنند ولی در عین حال ممکن است در همان محیط میزان شدت خوردگی را برای دیگر فلزات تشدید کنند [۴-۷]. امروزه بسیاری از مواد شیمیایی بازدارنده بطور موثر استفاده می‌شوند اما آثار جانبی آنها بر محیط زیست و سلامت افراد در طولانی‌مدت قابل توجه است [۵-۷]. در سالهای اخیر توجه زیادی برای جایگزینی آنها با مواد دوست دار طبیعت یا مواد سبز صورت گرفته است و استفاده از عصاره انواع گیاهان در قسمتهای برگ، میوه، و یا حتی ریشه یکی از زمینه اصلی تحقیقات دانشمندان و پژوهشگران در این زمینه بوده است. لذا محققان بسیاری درباره استفاده از بازدارنده‌های سبز با بهره‌گیری از عصاره گیاهان تحقیق و توسعه کردند. ازجمله این مطالعات می‌توان به بازدارنده‌هایی همچون برگ آناناس [۱]، برگ اکالیپتوس [۲]، چای سبز [۳]، حنا [۴]، شیرین بیان [۵] و موم زنبور عسل [۶]، و ... اشاره کرد. لذا این پژوهش به بررسی عصاره گلبرگ گیاه زعفران به عنوان بازدارنده خوردگی از ضایعات محصولات کشاورزی برای جلوگیری از خوردگی سطح ورق آلومینیومی در محیط سود سوزآور ۰/۱ مولار پرداخته است. برای این منظور گلبرگ گیاه زعفران توسط یک روش ساده عصاره گیری شد، آزمون‌های خوردگی کاهش وزن انجام و اثر دما بر روی میزان بازدارندگی بررسی شد.

بخش تجربی و / یا بخش نظری

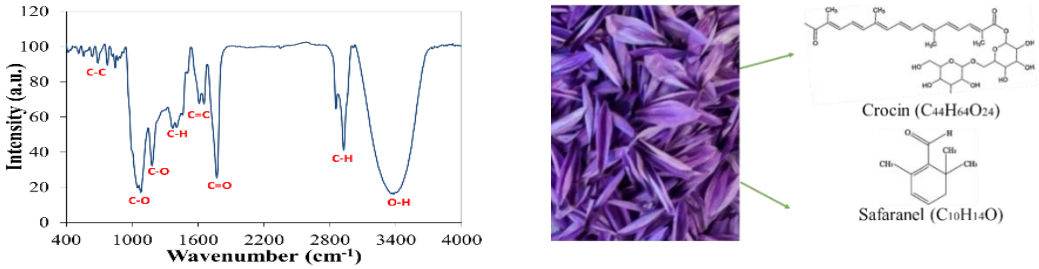
فلز مورد استفاده در این پژوهش ورق آلومینیومی بود و برای آماده سازی الکترولیت خورنده از هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار استفاده شد. گلبرگ‌های زعفران بعد از جمع‌آوری از خراسان جنوبی خشک و با استفاده از روش روتاری با استفاده از اتانول ۷۰ درصد عصاره‌گیری شدند و بعد از خشک شدن در آون به مقادر ۴۰۰، ۶۰۰ و ppm ۸۰۰ به الکترولیت اضافه گردید. به منظور آماده سازی نمونه‌ها، ابتدا ورق‌هایی آلومنیومی در ابعاد مشخص توسط سنباده از شماره ۸۰ تا ۲۵۰۰ آماده سازی شدند. آزمون کاهش وزن برای مقایسه و بیان درصد بازدارندگی (ɵ) غلظت‌های مختلف عصاره و محلول بدون بازدارنده به عنوان شاهد در مدت زمان‌های ۱، ۳ و ۴ ساعت در دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه

*armen.avanes@gmail.com

سانتیگراد صورت گرفت. همچنین برای تشخیص پیوندها در عصاره، از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه استفاده شد. محدوده عدد موج حدود ۴۰۰۰–۴۰۰ بر سانتی‌متر بود.

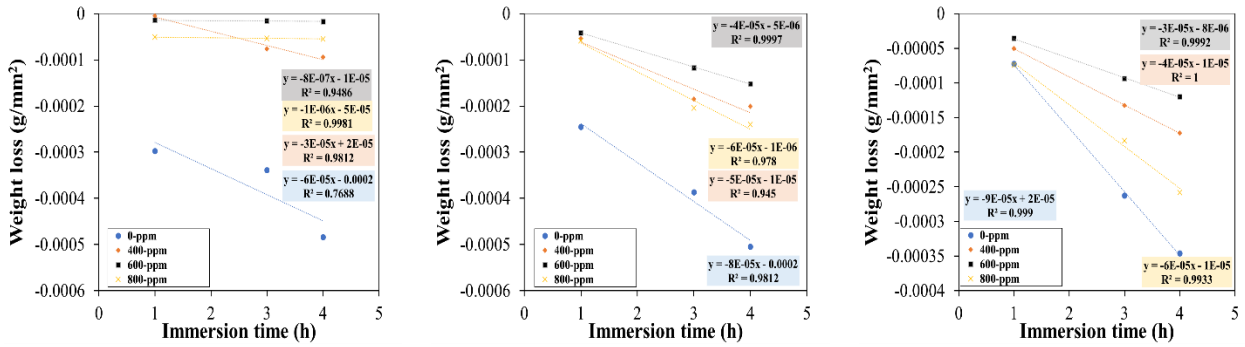
یافته ها

با توجه به شکل ۱، الگوی طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، می‌توان گفت که گروه‌های عاملی موجود در عصاره این گیاه همانند حلقه کربنی، گروه‌های فنولیک و پیوندهای دوگانه با داشتن مکان‌های پر تجمع الکترون می‌تواند بعنوان یک سر قطبی برای جذب به آلومینیوم باشد.



شکل ۱. شکل گلبرگ زعفران و ترکیب شیمیایی اصلی عصاره (سمت چپ) و الگوی طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ مربوط به عصاره گلبرگ زعفران (سمت راست)

شکل ۲ نمودار کاهش وزن بر سطح نمونه‌های آلومینیومی را در محیط سود سوزآور در سه دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد را به ترتیب از سمت راست به چپ توصیف می‌کند. شکل ۲ نشان می‌دهد که حضور بازدارنده در مقادیر مختلف میزان خوردگی فولاد را کم می‌کند که بازه این کاهش حدود در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد حدود ۳۳ تا ۶۷ درصد است. شیب نمودارهای شکل می‌تواند نشان از سرعت خوردگی باشد [۲–۴]. لذا هرچه که شیب افزایش یابد، میزان سرعت خوردگی نیز افزایش می‌یابد. بنابراین بیشترین سرعت خوردگی مربوط به نمونه بدون بازدارنده و کمترین مربوط به نمونه با بازدارنده (با غلظت ppm ۶۰۰) است. با افزایش دمای الکترولیت به ۶۰ درجه سانتی‌گراد میزان بازدارندگی حدود ۲۵ تا ۵۰ درصد می‌رسد که میزان غلظت بهینه همان غلظت معرفی‌شده در دمای کمتر است. قابل ذکر است که با افزایش دما میزان کاهش وزن برای تمامی نمونه‌ها افزایش قابل توجهی وجود داشته و سرعت خوردگی نیز افزایش یافته است.



شکل ۲. نمودار کاهش وزن بر سطح نمونه‌های آلومینیومی را در محیط سود سوزآور در سه دمای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد (ترتیب از سمت راست به چپ)

همچنین با افزایش دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش در شیب نمودارها برای نمونه‌ها با بازدارنده نسبت به نمونه بدون بازدارنده ۵۰ تا ۹۸ درصد می‌باشد. همچنین میزان سرعت خوردگی نیز در مقایسه با دو دمای دیگر کاهش می‌یابد. لذا با افزایش میزان دمای الکترولیت،میزان بازدارندگی تا حدی بیشتر شده است که این نتیجه نشان می‌دهد که جذب بازدارنده روی سطح در دمای بالا به صورت فیزیکی- شیمیایی

بوده است و با توجه به نوع پیوند با افزایش دما احتمال جذب مولکول‌ها افزایش یافته و بدین ترتیب میزان جذب بیشتر و مقدار بازدارندگی نیز افزایش یافته است. چنین نتایجی در دیگر مقالات نیز گزارش شده است [۶]. قابل ذکر است در تمامی دماها زمانی که غلظت بازدارنده از ۴۰۰ به ۶۰۰ ppm افزایش می‌یابد میزان بازدارندگی افزایش و هنگامی که به ۸۰۰ ppm می‌رسد، میزان بازدارندگی کاهش می‌یابد. این نتیجه نشان می‌دهد که در غلظت‌های بالاتر جذب مولکول‌ها در لایه دوم رخ داده و نقوص لایه اول را پر نمی‌کند چون میزان انرژی جذب مولکول بازدارنده توسط خود بازدارنده در لایه‌های بعدی صورت می‌گیرد. همچنین با توجه به میزان غلظت‌ها و میزان بازدارندگی می‌توان گفت که ایزوترم جذب در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد از مکانیزم جذب لانگمویر پیروی می‌کند، درصورتی که میزان دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد برسد، مکانیزم جذب مولکول‌های بازدارنده به سطح آلومینیوم تغییر و از قانون فرندلیچ پیروی می‌کند. همچنین با توجه به قانون آرنیوسی برای نشان دادن رابطه سرعت خوردگی و دما [۹] می‌توان محاسبه کرد که میزان انرژی فعالسازی برای انجام واکنش‌های خوردگی در محیط بدون بازدارنده نسبت به محیط حاوی بازدارنده (با غلظت ۶۰۰ ppm) از ۳۲ به $9\ kJ\ mole^{-1}$ می‌رسد. درنتیجه می‌توان گفت که میزان کاهش در انرژی فعالسازی حدود ۳/۵ برابر بوده است.

نتیجه گیری

در این مقاله از عصاره گلبرگ گیاه زعفران به عنوان یک بازدارنده سبز جدید برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ آلومینیوم در محلول سود سوزآور یک دهم مولار استفاده شد. از آزمون کاهش وزن برای بررسی رفتار خوردگی آلومینیوم در دماهای مختلف استفاده شد. علاوه بر این، از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ برای تعیین گروه‌های عاملی عصاره گلبرگ گیاه زعفران استفاده شد. با توجه به نتایج کاهش وزن، برای عصاره گلبرگ گیاه زعفران، با افزایش غلظت و رسیدن به غلظت بهینه ۶۰۰ ppm بازدارندگی ۹۸-۵۰ درصد افزایش‌یافت. همچنین هنگامی‌که دمای محیط از ۴۰ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت، درصد بازدارندگی به دلیل جذب فیزیکی-شیمیایی مولکول‌های بازدارنده بر سطح تا حدی افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج آزمایش الکتروشیمیایی، جذب عصاره گلبرگ زعفران تا دمای ۶۰ درجه سامتی‌گراد از ایزوترم جذب لانگمویر و در دمای ۸۰ درجه سامتی‌گراد از مکانیزم فرندلیچ پیروی می‌کند. همچنین میزان انرژی فعالسازی برای واکنش خوردگی آلیاژ آلومینیوم در محیط حاوی بازدارنده با غلظت بهینه حدود ۳/۵ برابر کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: *خوردگی آلومینیوم، بازدارنده سبز، اثر دما، عصاره گلبرگ گیاه زعفران*

منابع

[1] Utami S. P., Rahmi V.A., Heltina D., Fadli, Komalasari A. Pineapple leaf extract as corrosion control for ASTM A36 steel, *Mater. Today: Proc.*, *87*: 355-359(2023).
[2] Al-Akhras N., Mashaqbeh Y. Potential use of Eucalyptus Leaves as green corrosion inhibitor of steel reinforcement, *J. Build. Eng.*, *20*:101848(2020).
[3] Pradipta I., Kong D., Lee Tan J. B. Natural organic antioxidants from green tea inhibit corrosion of steel reinforcing bars embedded in mortar, *Constr. Build. Mater.*, *227*: 117058(2019).
[4] Jasim Al Hasan N. H., Alaradi H. J., Alaa Khadhim Al Mansor Z., Jabbar Al Shadood A.H. The dual effect of stem extract of Brahmi (Bacopamonnieri) and Henna as a green corrosion inhibitor for low carbon steel in 0.5 M NaOH solution, *Case Stud. Constr. Mater.*, *11*: 00300(2019).
[5] Deyab M.A. Egyptian licorice extract as a green corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, *22*: 384-389(2015).
[6] Ahmed R.K., Zhang S. Bee pollen extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure copper in hydrochloric acid, *J. Mol Liq.*, *20*: 113849(2020).

بررسی تراوایی گاز دی اکسید کربن با استفاده از غشای پلی‌سولفون اصلاح شده با ZIF-11

فاطمه نامدار[۱]، محسن مهدی پورقاضی[*۱]

۲- دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز ، دانشگاه سمنان ، سمنان، ایران

مقدمه

گاز CO_2 ، یک گاز گلخانه ای مهم است که اثرات مخرب بسیاری دارد. گرم شدن کره زمین، بیابان زایی، اسیدی شدن اقیانوس ها و تغییرات شرایط آب و هوایی نتیجه آلودگی های انسانی و انتشار CO_2 است.کاهش انتشار و جداسازی گاز CO_2 برای حفظ محیط زیست و سلامتی انسان ها در جامعه امروز یک دغدغه مهم است [۱]. جذب شیمیایی و فیزیکی، جذب سطحی و جداسازی غشایی از جمله فرایند هایی هستند که در جهت جذب CO_2 انجام می‌شود. مزایای گسترده غشاء از جمله عدم وجود مسائل زیست محیطی ناشی از مصرف مواد شیمیایی ، مصرف انرژی کمتر برای انجام جداسازی ، نصب و عملیات ساده و ... باعث شده است که جداسازی گاز مبتنی بر غشا یکی از فناوری های پر کاربرد در صنعت به شمار آید. غشاهای آلی (پلیمری) می‌توانند با استفاده از مواد کم‌هزینه تولید شوند و در دماهای پایین کار کنند و عملکرد بسیار خوبی را ارائه می‌دهند در نتیجه غشاهای پلیمری در صنعت گاز تسلط دارند[۲]. با این حال غشاهای پلیمری با چالش هایی از جمله تبادل بین نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری، پایداری کم روبه‌رو است. بنابراین، توسعه غشاهای پلیمری از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از راه های ارتقای خواص جداسازی گازی غشاهای پلیمری ادغام مواد متخلخل با ساختار نانومتری مانند چارچوب های فلزی-آلی (MOFs) در ماتریس پلیمری است. چارچوب های ایمیدازولات زئولیتی (ZIFs) زیرمجموعه ای از MOF ها هستند که به دلیل تخلخل و سطح ویژه بالا، به عنوان اصلاح کننده های مواد غشایی در نظر گرفته می‌شوند. در این پژوهش اثر افزودن ZIF-11 به غشای پلیمری پلی‌سولفون بر تراوش گاز CO_2 انجام شده است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارت است از پلی‌سولفون ، دی‌متیل‌فرمامید ، متانول ، تولوئن ، بنزیمیدازول ، روی استات دوآبه.

۱. ساخت غشای پلی‌سولفون

20 درصد پلی‌سولفون و 80 درصد حلال دی‌متیل‌فرمامید به مدت ۱۲ ساعت تحت همزدن قرار می‌گیرند و سپس به مدت ۸ ساعت جهت حباب زدایی کنار گذاشته می‌شوند. بعد از اینکه محلول شفاف و همگن و بدون حباب بدست آمد ، روی یک شیشه ی تمیز، غشا را با یک ضخامت معین فیلم کشی کرده و به مدت ۲۴ ساعت در حمام آب مقطر قرار می‌گیرد تا وارونگی فاز انجام شود.

۲. ساخت ZIF-11

0.24 گرم بنزیمیدازول را به 4.6 گرم متانول در حالی که بر روی همزن قرار دارد اضافه کرده و 4.6 گرم تولوئن و 1.3 گرم آمونیوم هیدروکسید را قطره قطره به محلول افزوده و در نهایت 0.11 گرم روی استات دوآبه اضافه می‌شود و به مدت ۳ ساعت همزده می‌شود. سپس محلول بدست آمده، از فیلترگذرانده و۳ مرتبه با متانول شسته می‌شود و به مدت ۱۲ ساعت در خشک کن با دمای 100 ^{o}C قرار می‌گیرد.

۳. ساخت غشای پلی‌سولفون اصلاح شده با ZIF-11

*
*armen.avanes@gmail.com

۳ درصد از پودر ZIF-11 ساخته شده را به 80 درصد حلال دی‌متیل‌فرمامید افزوده و در اولتراسونیک قرار داده تا کامل در حلال پخش شود و سپس 20 درصد پلی‌سولفون به محلول اضافه می‌شود. سپس فرآیند ساخت همانند مراحل ساخت غشای پلی‌سولفون صورت می گیرد.

. بررسی تراوایی گاز CO_2

تراوایی گاز CO_2 در دمای محیط و فشار 0.3 MPa و 0.2، یکبار با غشای پلی‌سولفون خام و بار دیگر با غشای پلی‌سولفون اصلاح شده، بررسی می‌شود.

5. محاسبه‌ی تراوایی گاز CO_2

تراوایی به عنوان توانایی غشا برای منتشر کردن گاز نفوذ کننده در مواد غشایی در نتیجه اختلاف فشار در سراسر غشا تعریف می‌شود و طبق معادله (1) می‌تواند بر حسب مساحت غشا، دبی جریان گاز تراوش شده و همچنین اختلاف فشاردر سراسر غشا محاسبه شود:

$$\frac{P}{L} = \frac{Q}{A \times \Delta P} \qquad (1)$$

P/L= نفوذ (تراوش) گاز در غشا بر حسب GPU[41]، $(1\ GPU = 10^{-6}\ cm^3(STP)\ cm^{-2}\ s^{-1}\ cmHg^{-1})$

Q = دبی حجمی گاز تراوش شده بر حسب cm^3/s

A = مساحت موثر غشا بر حسب cm^2

ΔP = اختلاف فشار در غشا بر حسب $cmHg$

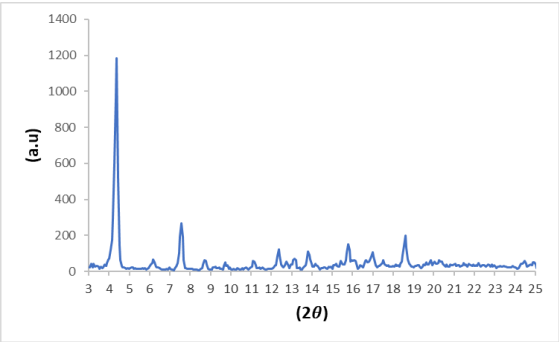
یافته ها

1. تحلیل داده ها

داده های بدست آمده نشان داد، افزایش فشار و افزودن ZIF-11 باعث افزایش تراوش گاز می‌شود. تراوش گاز CO_2 در فشار 0.2Mpa توسط غشای پلی‌سولفون خام 40.28 GPU بدست آمد که با افزودن 3 درصد از ZIF-11 به غشای پلی‌سولفون، تراوش گاز CO_2 در همین فشار 17.35 GPU افزایش یافت و به 57.63 GPU رسید، در فشار 0.3MPa افزودن 3 درصد از ZIF-11 باعث شد تراوش گاز CO_2، 28.78 GPU افزایش پیدا کند. از طرفی با افزایش فشار ورودی از 0.2 MPa به 0.3 و بدون بررسی اثر افزودن ZIF-11 ، تراوش گاز CO_2 توسط غشای پلی‌سولفون خام 11.87 GPU افزایش پیدا کرد و از 40.28 GPU به 52.15 GPU رسید.

۲. آنالیز XRD برای ZIF-11

با توجه به شکل ۱، پیک های شاخص بدست آمده از آنالیز XRD برای ZIF-11 ساخته شده در این پژوهش با نتیجه‌ی سایر مقالات مطابقت دارد که این امر بیانگر آن است که سنتز ZIF-11 موفقیت آمیز بوده است.



شکل ۱.الگوی XRD نمونه ZIF-11 ساخته شده

[41] Gas permeation unit

نتیجه گیری

از یافته های آزمایش نتیجه گرفته شد که افزودن ZIF-11 می‌تواند بیشتر از افزایش فشار ورودی، تراوش گاز را بهبود بخشد. با افزودن ZIF-11 در فشار 0.2MPa تراوش گاز CO_2 43 درصد افزایش یافت در صورتی که افزایش فشار باعث 22 درصد افزایش تراوش گاز CO_2 شد. در نتیجه غشای پلی‌سولفون اصلاح شده با ZIF-11 در تراوش و نفوذ پذیری گاز، در مقایسه با غشای پلی‌سولفون خام عملکرد بهتری داشته است. همچنین تعامل بین فاز پلیمری و فاز پر کننده(ZIF-11) به خوبی انجام شده و محدودیت تراوش غشای خام رفع شده است.

واژه های کلیدی *غشاء، پلی‌سولفون، چارچوب ایمیدازولات زئولیتی(ZIF-11)،کربن دی اکسید.*

منابع

[1] J. Song, R. Huang, L. Yang, L. Yao, W. Jiang, and Z. Dai, "Applications of zeolitic imidazolate frameworks and their derivates in electrochemical reduction of CO2," *Chemical Engineering Journal*, vol. 478, p. 147427, 2023/12/15/ 2023

[2] R. Sidhikku Kandath Valappil, N. Ghasem, and M. Al-Marzouqi, "Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 98, pp. 103-129, 2021/06/25/ 2021

فرمولاسیون و عملکرد کاری ژل فوم شده نانوکامپوزیت تقویت‌شده به عنوان یک مایع مسدودکننده موقت چاه

اهورامزدا ملایی[1] ، رضا احمدی[1]، مجید حیدرپور[2*]

۱۰- میدان نفتی آزادگان شمالی – نفت و گاز اروندان
۱۱- میدان نفتی آزادگان شمالی_ تسکو

مقدمه

هنگام کار بر روی چاه هایی با مخازن کم فشار، از دست دادن (هرز روی) مایعات کار در مخازن مشکلی بوده است که باید برطرف شود. برای حل این مشکل، بر اساس دانش نظری و ویژگی‌های کاربردی ژل‌های فوم‌دار، یک ژل فوم‌دار قوی، پایدار و نانوکامپوزیتی به‌عنوان یک پلاگ موقت ایجاد کردیم. ژل دارای ثبات بالا و چگالی کم است و در مقایسه با مایعات سنتی هرز روی پایینی را نشان می دهد. ژل فوم دار شامل ۰/۵ ٪ وزنی تا ۰/۷٪ وزنی پلی آکریل آمید نیمه هیدرولیز شده، ۱/۴ ٪ وزنی عامل کف کننده، ۰/۲۵ ٪ وزنی نانوسیلیکا، ۰/۰۳٪ وزنی تا ۰/۰۵٪ وزنی عامل اتصال عرضی یون فلزی، و ۰/۰۲ ٪ وزنی ضد اکسیدان است. آزمایش شبیه‌سازی اتصال موقت نشان می‌دهد که برای هسته با نفوذپذیری کم، کاهش فشار در هسته‌ها تحت اختلاف فشار مثبت ۱۵ مگا پاسکال کمتر از ۱/۲ مگاپاسکال در ۶۰ دقیقه بود و نرخ فیلتراسیون سیال از طریق هسته‌ها تقریباً صفر بود. نتایج نشان می‌دهد که ژل فوم نانوکامپوزیت ظرفیت خاصی برای فشرده‌سازی و نرخ فیلتراسیون پایین دارد و می‌تواند به طور موثر سنگ‌های مخزن را به طور موقت مسدود کند. بنابراین، ژل فوم آماده شده چشم انداز کاربردی خوبی در جلوگیری از هرز روی مایعات کار در مخازن کم فشار ارائه می دهد.

بخش تجربی

روش Waring-blender راحت ترین راه برای ارزیابی عملکرد فوم است. نیاز به معرف کمتر و زمان کمتری دارد، با شرایط تجربی محدود نمی شود و می تواند به عنوان یکی از روش های ارزیابی استاندارد مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین با استفاده از روش وارینگ-بلندر، قابلیت کف کردن و پایداری فوم را تعیین کردیم. ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت معینی از مایع پایه عامل کف کننده به صورت مکانیکی با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ دقیقه توسط مخلوط کن Waring به هم زده شد. فوم تولید شده بلافاصله به یک سیلندر اندازه گیری برای مشاهده حجم فوم و نیمه عمر فوم (که به عنوان زمان لازم برای رسوب نیمی از مایع از فوم تعریف می شود) منتقل شد. حجم فوم V0 توانایی کف کردن عامل کف کننده را نشان می دهد. نیمه عمر t1/2 فوم در این شرایط نشان دهنده پایداری فوم است. عملکرد عامل کف کننده عمدتاً تحت تأثیر ترکیب حجم فوم V0 و نیمه عمر t1/2 است، بنابراین ما از حاصلضرب حجم کف و نیمه عمر به عنوان ارزش عملکرد کلی عامل کف کننده استفاده کردیم، و مقدار عملکرد کلی فوم (Fc)برای غربالگری و ارزیابی عامل کف کننده و تثبیت کننده کف استفاده شد.

$$Fc=0/75V0t1/2 \qquad (۱)$$

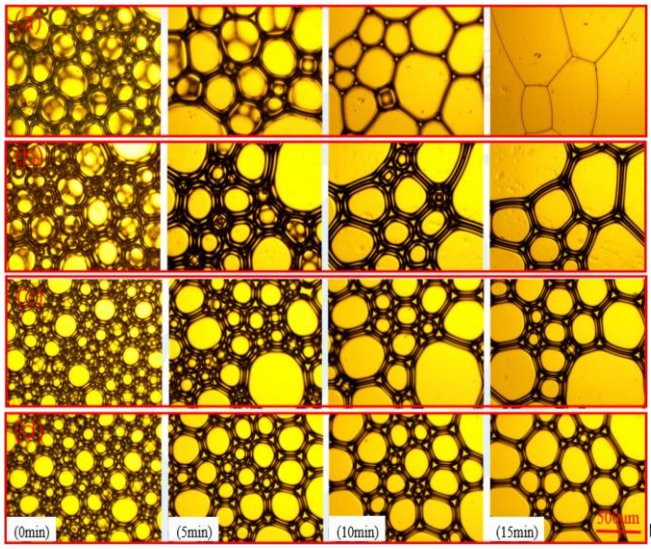
تهیه سیستم ژل فوم نانوکامپوزیتی

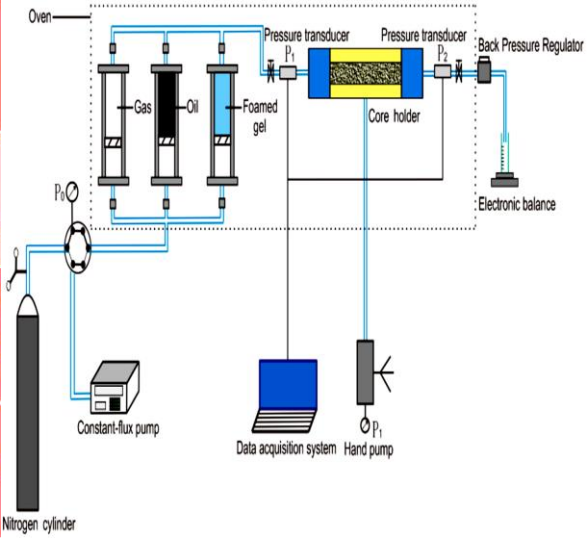
ابتدا به طور متوالی ۰/۰۲٪ اکسیژن زدا، ۰/۲۵٪ نانو سیلیس و ۰/۵٪ HPAM را به ۱۰۰ میلی لیتر آب تمیز اضافه کردیم و به مدت ۱/۵ ساعت هم زدیم تا یک مایع پایه پلیمری به دست آید. سپس یک محلول عامل کف کننده با غلظت جرمی ۱/۴ درصد از پیش فرموله شده با آب و عامل اتصال عرضی با غلظت جرمی ۰/۰۵ درصد اضافه کردیم. سپس مخلوط را در مخلوط کن Waring ریختند. مخلوط به مدت ۱ دقیقه

Majid.Heidarpour67@gmail.com

در مخلوط کن Waring با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه بهم زده شد، سپس فوم به دست آمده را در یک استوانه دربسته ریخته و در اجاق با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده تا یک ژل فوم نانوکامپوزیتی تشکیل شود.

برای بررسی عملکرد کنترل اتلاف سیال ژل فوم شده نانوکامپوزیت، ما یک آزمایش اتصال موقت انجام دادیم. شکل ۱ تنظیمات آزمایشی را نشان می دهد.





هسته با آب سازند مصنوعی (فرموله شده با ۵/۳ درصد وزنی $CaCl_2$ در خلاء اشباع شد. پس از آن، هسته اشباع شده از آب در یک نگهدارنده هسته نصب شد تا فشار محدود ۱۸ مگاپاسکال را اعمال کند. ابتدا، هسته به طور کامل با نفت خام با سرعت جریان ثابت ۰/۵ میلی لیتر در دقیقه اشباع شد. پس از آن، نفوذپذیری اولیه روغن K0 اندازه گیری شد. سپس، فشار مثبت 15 (DP) مگاپاسکال به ژل فوم شده نانوکامپوزیت بالغ اعمال شد که که مستقیماً به سطح هسته متصل می شد. تغییرات فشار و فیلتراسیون سیال کل فرآیند به صورت دوره ای ثبت شد. در پایان ارزیابی اتصال موقت، یک آزمایش برگشت جریان برای بررسی نفوذپذیری مجدد فاز نفت K1 برای ارزیابی آسیب شکل‌گیری به هسته هدف انجام شد.

یافته ها

اکثر عوامل کف کننده که معمولاً در این مرحله انتخاب می شوند سورفکتانت هستند. ما ۱۱ عامل کف کننده را انتخاب کردیم که شامل انواع آنیونی، زویتریونی zwitterionic و غیریونی برای بهینه سازی بود. بسته به نوع ساختار مولکولی سورفکتانت های مختلف، پایداری آنها و مورفولوژی ظاهری فوم، چندین عامل کف کننده ترجیحاً در دمای اتاق بودند. جدول ۴ نشان می دهد که حجم کف و نیمه عمر عامل کف ساز لزوماً متناسب نبوده و APG0810، APG0814، SDS و AES توانایی کف کردن و نیمه عمر خوبی داشتند. عملکرد فوم آنها به وضوح نسبت به سایر عوامل فوم برتر بود. با در نظر گرفتن ارزش عملکرد کلی عامل کف ساز، ما APG0814 را به عنوان عامل کف کننده سیستم ژل فوم نانوکامپوزیتی انتخاب کردیم. برای تعیین بهترین غلظت APG0814، عملکرد فوم ها را در در غلظت های مختلف بررسی کردیم. شکل ۲ نشان می دهد که حجم کف و نیمه عمر APG0814 زمانی که غلظت عامل کف کننده از ۰/۲۰ درصد وزنی به ۱/۴ درصد وزنی افزایش یافت، به طور قابل توجهی افزایش یافت. هنگامی که غلظت از ۱/۴ ٪ افزایش یافت، حجم کف و نیمه عمر کمی تغییر کرد و تمایل به پایداری داشت. نتیجه مشابه مشاهده حجم کف و نیمه عمر سورفکتانت های غیریونی گزارش شده توسط لی و همکاران می-باشد. آنها دریافتند که حجم کف اولیه و نیمه عمر در ابتدا افزایش می یابد و در پایان با افزایش غلظت سورفکتانت غیریونی تقریباً ثابت می ماند. این نتایج نشان می‌دهد که وقتی غلظت عامل کف‌ساز کم است، قدرت جذب سطحی محلول کم است و توانایی کاهش کشش سطحی ضعیف است و تولید حباب‌ها را دشوار می‌کند. با افزایش میزان جذب سطحی، کشش سطحی بیشتر کاهش یافت و کف شروع شد. سرعت

کف کردن بیشتر از سرعت پوسیدگی کف بود و توانایی کف کردن و پایداری عوامل افزایش یافت. هنگامی که جذب سطحی به حد اشباع رسید، اثر Marangoni ضعیف شده و توانایی کف کردن اساساً پایدار است. بنابراین، در آزمایش‌های بعدی غلظت APG0814 را ۱/۴ درصد انتخاب کردیم.

نتیجه گیری

یک ژل فوم نانوکامپوزیت برای عملیات کاری از طریق آزمایش‌های متعدد ساخته شد. بارزترین ویژگی آن این است که سیستم از پایداری بالایی برخوردار بوده و در مقایسه با سایر مایعات عملیاتی، اتلاف سیال کم را نشان داد. این مطالعه نشان می‌دهد که افزودن NPs ممکن است به کند کردن زهکشی لایه نازک آبی در غلظت‌های خاص کمک کند، بنابراین فوم پایدارتری تولید می‌کند. افزودن نانوذرات به حباب‌های فوم شکل‌های کروی منظم، قطر کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تر می‌دهد. با این حال، صرفاً افزایش غلظت NPs لزوماً فوم پایدارتری ایجاد نمی¬کند. علاوه بر این، افزودن ژل می تواند ویسکوزیته سیال سیستم را افزایش داده و سرعت تخلیه فیلم را کاهش دهد. نتایج یک آزمایش اتصال موقت نشان می‌دهد که کاهش فشار در هسته‌ها تحت یک اختلاف فشار مثبت ۱۵ مگاپاسکال کمتر از ۱/۲ مگاپاسکال در ۶۰ دقیقه بوده است، و نرخ فیلتراسیون سیال از طریق هسته‌ها تقریباً صفر بوده است، که نشان می‌دهد ژل فوم پیشنهادی مزایای کاهش (هرز روی) مایعات کم و وصل شدن موقت را داشت. نرخ نفوذپذیری مجدد بیشتر از ۸۰ درصد بود که ثابت کرد فوم پیشنهادی برای کنترل آسیب سازند موثر است.

واژه های کلیدی: چاه، چگالی، کامپوزیت، ژل فوم دار ، نفوذپذیری، مسدود کننده موقت.

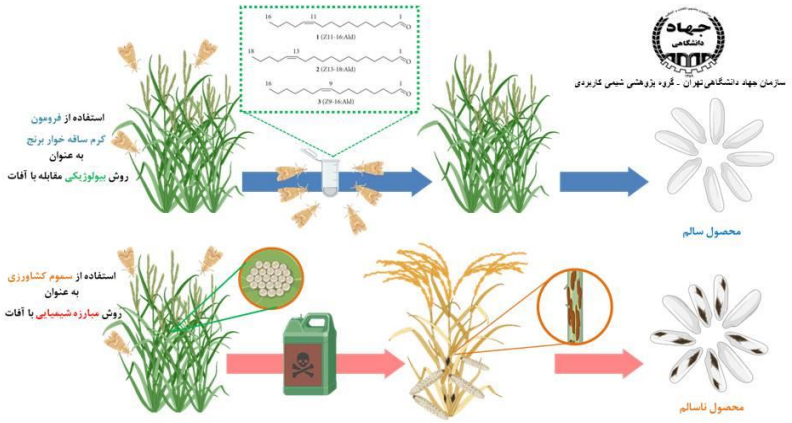
منابع

[1] Li, S.; Yang, K.; Li, Z.; et al. Properties of CO2 Foam Stabilized by Hydrophilic Nanoparticle and Nonionic Surfactant. Energy Fuels. **2019**, 33, 5043–5054.
[2] Chatterji, J.; Nguyen, P. D.; King, K.-L. Foamed Completion Fluids and Methods. U.S, Patent Application. **2006**, 124, 822-830.
[3] Wang, J.; Nguyen, A.-V.; Farrokhpay, S. A Critical Review of the Growth, Drainage and Collapse of Foams. Adv. Colloid Interface Sci. **2016**, 228, 55–70.
[4] Wang, J.; Nguyen, A.-V.; Farrokhpay, S. A Critical Review of the Growth, Drainage and Collapse of Foams. Adv. Colloid Interface Sci. **2016**, 228, 55–70
[5] Li, Z.; Sun, Q.; Li, S.; Zhang, N.; An, Z. Studies on Nanoparticles Improving the Stability of Foams. Oilfield Chem. **2013**, 30, 625–629.
[6] Li, Z.-M.; Wang, P.; Li, S.-Y.; Qian, S.; Li, Y. Advances of Researches on Improving the Stability of CO2 Foams by Nanoparticles. J. Southwest Petroleum Univ. **2014**, 36, 155–161.
[7] Pu, W-f.; Wei, P.; Sun, L.; Jin, F-y.; Wang, S. Experimental Investigation of Viscoelastic Polymers for Stabilizing Foam. J. Ind. Eng. Chem. **2017**, 47, 360–367.
[8] Qi, N.; Li, B.; Chen, G.; et al. Heat-Generating Expandable Foamed Gel Used for Water Plugging in Low-Temperature Oil Reservoirs. Energy Fuels. **2018**, 32, 1126–1131.

سنتز و فرمولاسیون فرومون پروانه کرم ساقه‌خوار برنج (Chilo suppressalis)

محمد هادی قاسمی*[۴۲]، دانیال نمکی[۱و۲]، مهدی ناصری[۱]، الهه بهلول بندی[۱]، زهرا کچویی[۱]، مهدی روزبهانی[۳]

۱۲- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی
۱۳- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، آزمایشگاه سنتز مواد دارویی و هتروسیکل
۱۴- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی



مقدمه

کرم ساقه‌خوار برنج[۴۳]، یک آفت جدی شایع و عمده محصولات برنج، ذرت و گندم در سراسر آسیا، اروپا و کشورهای اقیانوسیه است. این آفت به ساقه‌ها، برگ‌ها و خوشه‌های گیاه هدف حمله می‌کند تا در مراحل رویشی و زایشی، قلب‌های مرده و سرهای سفید تشکیل دهد. به منظور دست‌یابی به یک محیط کشاورزی سبز و پایدار و کاهش دفعات استفاده از سموم و دوز آفت‌کش‌های شیمیایی با هدف شیمی سبز و حفاظت از محیط زیست و هم‌چنین برای اطمینان از ایمنی محصول کشاورزی استراتژیک در حین کنترل جمعیت آفات، استفاده از روش‌های بیولوژیکی کنترل آفات مبتنی بر فرومون های جنسی به عنوان استراتژی‌های جایگزین عمل می‌کند.

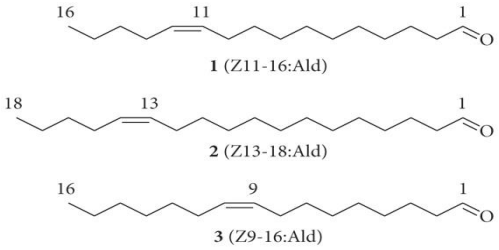
بخش تجربی

فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج، از سه ترکیب مشابه آلدئیدهای با زنجیره بلند آلیفاتیک حاوی سیس-الکنیل تشکیل شده است. فرومون جنسی این گونه به عنوان مخلوطی از دو جزء آلدئیدی Z11-16:Ald[۴۴] و Z13-18:Ald[۴۵] توسط نسبیت و همکاران [۱] و اوهتا و همکاران [۲] شناسایی شد (شکل ۱). تاتسوکی و همکاران، Z9-16:Ald[۴۶] را به عنوان سومین جزء آلدئیدی از فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج گزارش کردند [۳]. ترکیبات شیمیایی فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج از نظر شیمیایی ناپایدارند. در مواجهه با هوا و نور خورشید، اکسیداسیون آلدئیدها به مشتقات کربوکسیلیک اسید اتفاق می‌افتد. به منظور اطمینان از اثربخشی طعمه فرومونی باید یک فرمولاسیون مناسب شامل استفاده از آنتی اکسیدان‌های مناسب برای محافظت از این ترکیب آلدئیدی در برابر تجزیه اضافه شود. از طرفی، رهایش تدریجی و

---

[42] Mhghassemi@ut.ac.ir; Hadighasemi110@gmail.com
[43] Chilo Suppressalis
[44] (Z)-hexadec-11-enal (Z11-16:Ald)
[45] (Z)-octadec-13-enal (Z13-18:Ald)
[46] (Z)-hexadec-9-enal (Z9-16:Ald)

پیوسته فرمولاسیون از چالش‌های جدی در مبارزات بیولوژیکی می‌باشد [۴]. از این رو استفاده از یک بستر پلیمری نگه‌دارنده و اختلاط آن با اجزا فرومونی در بحث طول عمر و پایداری مواد موثره تله بسیار حیاتی است.



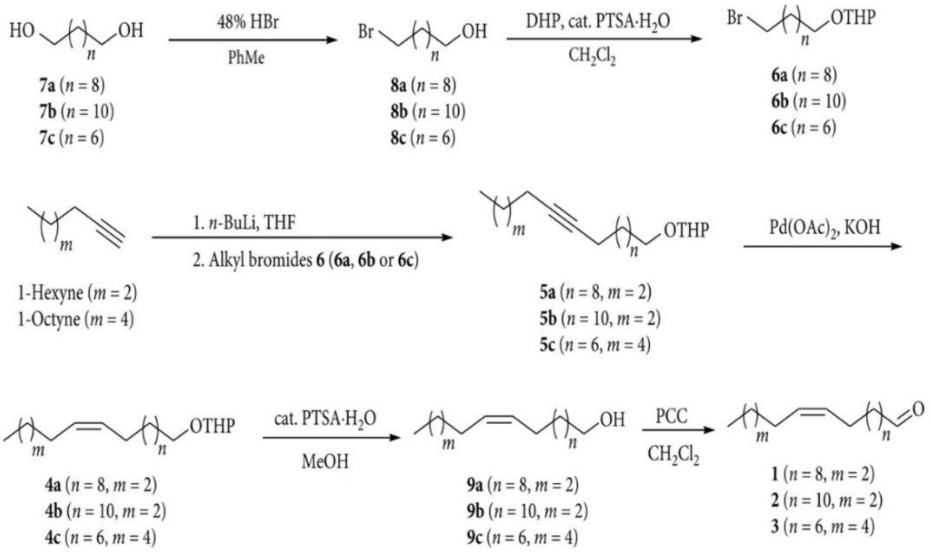
شکل ۱. اجزای فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج

یافته‌ها

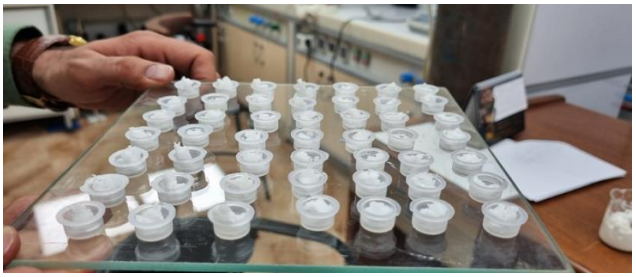
ساختارهای شیمیایی اجزای فرومون جنسی ۱، ۲، و ۳ آلدئیدهای داخلی آلیفاتیک با زنجیره بلند هستند (شکل ۱). آلکنول‌های ۴ محافظت شده با THP مربوطه، به دنبال اکسیداسیون الکل اولیه به گروه آلدهید تبدیل می‌شوند (شکل ۲). مراحل کلیدی برای سنتز آلکنول‌های ۴ محافظت شده با THP شامل آلکیلاسیون آلکین‌های انتهایی و هیدروژناسیون انتخابی سیس برای تهیه آلکن‌های داخلی خالص با آرایش سیس است. مولکول‌های لازم برای آلکیلاسیون آلکین‌های انتهایی، یعنی ۱-هگزین و ۱-اکتین، بروموالکل‌های ۶ محافظت شده با THP بودند که می‌توانند از دی‌اول‌های متقارن مربوطه ۷ به دست آیند. گروه‌های هیدروکسیل الکل‌های تک برومه ۸ با DHP در حضور مقدار کاتالیزوری PTSA محافظت شدند تا برومواستال‌های ۶ محافظت شده با THP تولید شود. آلکین‌های انتهایی مانند ۱-هگزین و ۱-اکتین در صفر درجه سانتیگراد در THF بدون آب، که منجر به تشکیل واسطه‌های استیلید مربوطه شد[۵] [۶]. پس از افزودن NaI جامد بدون آب به واسطه‌های استیلید، محلول برومواستال‌های ۶ محافظت‌شده با THP در THF تزریق شد و سپس رفلاکس شد تا آلکین‌های داخلی متناظر ۵ به دست آید. دومین مرحله شامل هیدروژناسیون سیس انتخابی خالص آلکین‌های داخلی است. از آنجایی که اولفیناسیون ویتیگ یک واکنش آلی برجسته برای ساخت پیوند داخلی سیس-دوبل بوده است [۷]، استفاده عملی از اولفیناسیون ویتیگ معمولا با مشکلاتی مواجه است. به عنوان مثال، استریوانتخاب‌پذیری واکنش ویتیگ برای به دست آوردن ایزومر سیس-آلکن با زنجیره بلند خالص عملا به راحتی قابل کنترل نیست و معمولا منجر به باقی ماندن باقیمانده حلال نامطلوب و بازده پایین جداسازی محصول می‌شود، در نتیجه استفاده از واکنش ویتیگ حذف شد[۸]. هیدروژناسیون انتخابی سیس آلکین‌های ۵ با استفاده از ۲ مول درصد $Pd(OAc)_2$ در DMF در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد در یک راکتور تحت فشار انجام شد. سپس آلکن‌های به‌دست‌آمده تحت شرایط حفاظت‌زدایی در حضور مقدار کاتالیزوری PTSA در MeOH قرار گرفتند تا انول‌های مربوطه ۹ را به دست آورند. این الکل‌ها سپس تحت اکسیداسیون ملایم با پیریدینیوم کلروکرمات قرار گرفتند و اجزای آلدئیدی مورد نظر ۱، ۲ و ۳ به دست آمد که با تقطیر و ستون کروماتوگرافی خالص‌تر شدند تا روغن‌های بی‌رنگ اجزای فرومونی حاصل شود. برای آنالیز و شناسایی مولکول‌های سنتزشده از تکنیک‌های FTIR، NMR، GC-Mass استفاده شد.

نتیجه گیری

در این طرح، اجزای فرومون جنسی پروانه کرم ساقه‌خوار برنج (۳ جزء) با موفقیت در آزمایشگاه گروه پژوهشی شیمی کاربردی جهاد دانشگاهی تهران سنتز و آنالیز شد. سپس با فرمولاسیون این اجزاء با افزودنی‌های آنتی اکسیدان و پایدارکننده، دیسپنسرهای فرومونی تهیه شد و این دیسپنسرها در شالیزارهای استان‌های گلستان، مازندران و گیلان با موفقیت تست شد.



شکل ۲. سنتز اجزای ۱ و ۲ و ۳ فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج



شکل ۳. آماده‌سازی دیسپنسرهای حاوی فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج

واژه های کلیدی: *فرومون جنسی حشرات، پروانه کرم ساقه‌خوار برنج، مبارزه بیولوژیک، سنتز ترکیبات آلی*

منابع

1. Nesbitt, B.F., et al., *Identification of the female sex pheromones of the moth, Chilo suppressalis.* Journal of Insect Physiology, 1975. **21**(12): p. 1883-1886.
2. Ohta, K., et al., *Structures of sex pheromones of rice stem borer.* Agricultural and Biological Chemistry, 1976. **40**(9): p. 1897-18993.
4. Herbert, M.B., et al., *Concise syntheses of insect pheromones using Z-selective cross metathesis.* Angewandte Chemie (International ed. in English), 2013. **52**(1): p. 310.
5. Buck, M. and J.M. Chong, *Alkylation of 1-alkynes in THF.* Tetrahedron Letters, 2001. **42**(34): p. 5825-5827.
6. Tseng, J.-C., M.-Y. Wu, and W.-L. Huang, *Improved practical synthesis of the sex pheromone of female sweet potato weevil, Cylas formicarius.* International Journal of Applied Science and Engineering, 2013. **11**(3): p. 293-300.
7. Maryanoff, B.E. and A.B. Reitz, *The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic aspects.* Chemical Reviews, 1989. **89**(4): p. 863-927.
8. Oger, C., et al., *Are alkyne reductions chemo-, regio-, and stereoselective enough to provide pure (Z)-olefins in polyfunctionalized bioactive molecules?* Chemical reviews, 2013. **113**(33): p. 1313-1350.

تثبیت / انجماد کنده های حفاری نفت

یاسمن القاصی [۱]، ابراهیم نجفی کانی [۲*]

۱- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

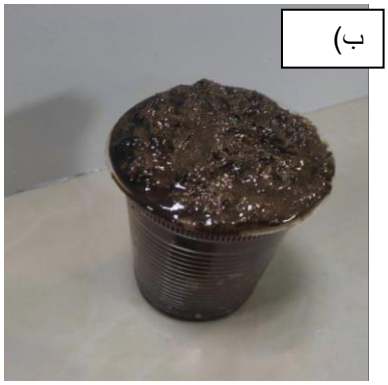
مقدمه

سیالات حفاری (یا گل حفاری) به عنوان روان کننده و خنک کننده در حین حفاری نفت خام استفاده می شود. آنها همچنین به حفظ فشار هیدرواستاتیک، تثبیت سوراخ چاه و برداشتن کنده ها از چاه های حفر شده به سطح کمک می کنند. بسته به مایع فاز پیوسته که ممکن است به ترتیب آب، گازوئیل / روغن معدنی یا آنفولانزاهای غیرآبی مانند الفین ها، استرها و پارافین خطی باشد، آنها به عنوان پایه آب، روغن یا مصنوعی طبقه بندی می شوند. مخلوط سیالات حفاری با تکه های کوچک سنگ تشکیل که در حین حفاری ایجاد می شود، به عنوان کنده ی حفاری نامیده می شود. مدیریت کنده های حفاری به دلیل مقادیر تولید شده و محتوای آن ها از آلاینده های آلی و معدنی، صنعت نفت و گاز را با مشکل مواجه می کند[1,2,3].

مدیریت برش های حفاری تحت مقررات سختگیرانه ای است، حتی برای کنده های حفاری مبتنی بر آب ، و نیاز به گزینه های مدیریت موثر برای این ضایعات وجود دارد. گزینه های مدیریت گزارش شده برای کنده های حفاری گران هستند (به عنوان مثال، تزریق مجدد دوغاب). دفع حرارتی و سوزاندن)، نیاز به استفاده شدید از انرژی (به عنوان مثال، سوزاندن و دفع حرارتی یا مایکروویو)، زمان بر (مانند روش های بیولوژیکی مانند تصفیه زیستی و میانجی گری گیاهی)، یا از نظر زیست محیطی ناپایدار (به عنوان مثال، دفع در محل های دفن زباله ؛ استفاده مجدد در ساخت و ساز بدون تصفیه قبلی). مطالعات اخیر همچنین امکان استفاده از تثبیت / انجماد (S / S) با بایندرهای هیدرولیک را به عنوان یک گزینه تصفیه احتمالی، با پتانسیل استفاده از محصول تثبیت شده / جامد (s / s) برای اهداف مفید نشان داده است. این کار این گزینه مدیریت را بررسی می کند[4,5]..

بخش تجربی و / یا بخش نظری

در این پژوهش از دو نوع کنده ی حفاری با نام های مارون۱ و مارون۲ استفاده شد



شکل ۱. الف) مارون ۱ ب) مارون ۲

*armen.avanes@gmail.com

جدول درصد مواد استفاده شده برای تثبیت کنده های حفاری:

ردیف	نوع کنده ی حفاری	درصد سیمان + سدیم سیلیکات
۱	مارون ۱	۱۰ - ۵۰
۲	مارون ۲	۱۰- ۵۰

یافته ها

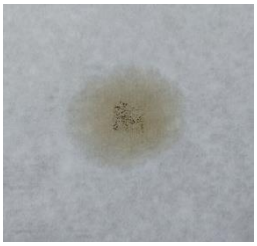
شین تست (sheen Test): این تست جهت انجام در شرایط عملیاتی طراحی شده و جهت مشخص نمودن نشت یا عدم نشت مواد نفتی از پسماندهای تثبیت شده صورت می پذیرد و بدین صورت می باشد که مقدار ۲۵ گرم از نمونه های تثبیت شده را در یک ظرف ۱ لیتری تمیز قرار داده و ۵۰۰ میلی لیتر آب به آن اضافه می کنیم و بمدت ۵ دقیقه هم می زنیم، پس از آن بطری را به مدت ۱۵ دقیقه ساکن قرار می دهیم، وجود هر گونه روغن بر روی سطح آب نشان دهنده منفی بودن آزمایش است.

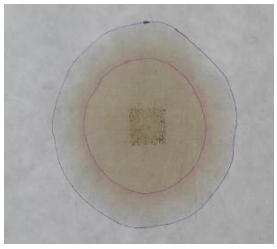
۵۰٪

۱۰٪

کن تست (Can Test): میزان واروی و یا وجود هر گونه آب یا سیال آزاد(روغن) در توده تثبیت شده را نشان می دهد و بدین صورت می باشد که یک ظرف استوانه ای شبیه لیوان برداشته و از نمونه تثبیت شده پر و آنرا فشرده میکنیم، سپس ظرف را بر روی یک سطح صاف و عاری رطوبت برگردانده، اگر شکل بدست آمده پس از ۵ دقیقه دچار وارفتگی یا تغییر شکل گردد نتیجه آزمایش منفی می باشد.

لیکیج تست (leakage Test): برای پی بردن به میزان نشتی نمونه ها به صورت کیفی از کاغذ ضافی با مش 0.6 استفاده شد. در این تست با گذشتن ۲۴ساعت و یک هفته نتایج قابل قبولی کسب شد.





۱۰٪ یک روزه – یک هفته

۵۰٪
یک روزه – به دلیل کاهش چشمگیر نشتی دراین نمونه یک هفته ای بررسی نشد.

نتیجه گیری

باتوجه به آنالیز های شین تست، کن تست و لیکیج تست درصد های نتایج این تست ها با ۱۰ ٪ از کل پیست سیمان و سدیم سیلیکات رد شد و پاسخ مناسبی را برای تثبیت و بی حرکت سازی نمونه ها ارائه نداده است. اما با ۵۰ ٪ از کل پیست سیمان و سدیم سیلیکات نتایج قابل قبولی کسب شده است ودر مارون شماره ۱، با توجهه به نوع کنده ی حفاری این تثبیت و بی حرکت سازی موثر تر بوده است.

واژه های کلیدی: کنده های حفاری، سیالات حفاری، تثبیت / انجماد، تصفیه.

منابع

[1] A.B. Doyle, F.V. Jones, S.S.R. Pappworth, D. Caudle, Drilling and production discharges in the marine environment, in: S.T. Orszulik (Ed.), Environmental Technology in the Oil Industry, Blackie Academic & Professional, London, UK, pp. 181–206

[2] OGP, Environmental Aspects of the Use and Disposal of Non-aqueous Drilling Fluids Associated with Offshore Oil and Gas Operation, International Association of Oil & Gas Producer, 2003.

[3] E. Breuer, A.G. Stevenson, J.A. Howe, J. Carroll, G.B. Shimmield, Drill cutting accumulations in the northern and central North Sea: a review of environmental interactions and chemical fate, Mar. Pollut. Bull. 48 (2004) 12–25

[4] R.L. Stephenson, S. Seaton, R. McCharen, E. Hernandez, P.R. Benson, Thermal desorption of oil from oil-based drilling fluids cuttings: processes and technologies, in: Proceeding of SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, APOGCE, 2004, pp. 323–330.

[5] BMT Cordah Limited, Use of oily drilling wastes in civil engineering applications, Report No. BMT Cordah Ltd/COR.027/2002, 2002.

اصلاح ZIF-8 توسط کراتین حاصل از پشم گوسفند به منظور اندازه‌گیری داروی ناپروکسن از نمونه‌های بیولوژیکی

عرفان طهماسبی، مریم رجبی*، علیرضا اصغری، حمیدرضا حقگو قزلجه
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

ناپروکسن جزو داروهای ضد التهاب غیراستروئیدی (غیرچرب) است. از این دارو برای درمان انواع مختلفی از التهاب و مواردی که نشانه التهاب شدید هستند مانند درد و تب استفاده می‌شود. از ناپروکسن می‌توان برای تسکین التهاب ناشی از میگرن، آرتروز، سنگ کلیه، درد قاعدگی، ورم‌مفاصل پسوریاتیک، روماتیسم ستون فقرات و درد تاندون استفاده کرد. از اثرات جانبی مصرف ناپروکسن می‌توان به سرگیجه، کوفتگی، واکنش‌های آلرژیک، سوزش سر دل و درد معده اشاره کرد. مصرف بیش از حد داروی ناپروکسن باعث بیماری‌هایی مانند: اسیدوز متابولیک (وضعیتی است که در آن تجمع بیش از حد اسیدها در مایعات بدن وجود دارد و در نتیجه pH خون و بافت‌ها کاهش می یابد)، تشنج، شوک قلبی عروقی، انعقاد خون، آسیب کلیه و خونریزی گوارشی می‌شود. اندازه‌گیری این دارو در نمونه‌های بیولوژیکی حتی در مقادیر بسیار ناچیز از اهمیت بسزایی برخوردار است. در نتیجه پژوهشگران به دنبال یافتن راه‌هایی هستند تا بتوانند این دارو را درون بافت‌های پیچیده بیولوژیکی مانند پلاسما، ادرار و ... اندازه‌گیری کنند. از اهمیت اندازه‌گیری دقیق مقادیر ناپروکسن درون بافت‌های بیولوژیکی می‌توان به کاربرد آن در تحقیقات فارماکوکینتیک، نظارت درمانی، تجزیه و تحلیل در پزشکی قانونی و سم‌شناسی اشاره نمود. علاوه براین امکان استفاده ایمن‌تر و موثرتر از این دارو را نیز می‌توان مدنظر قرار داد. اندازه‌گیری مستقیم این دارو درون نمونه‌های بیولوژیکی به دلیل بافت پیچیده‌ی آن کار دشواری است از آنجا که درون این نمونه‌ها گونه‌های مزاحم زیادی وجود داشته و دستگاه‌های مدرن اندازه‌گیری نیز به طور مستقیم قادر به اندازه‌گیری آن‌ها نیستند. از این رو، تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه معرفی شده‌اند. تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه از اهدافی چون تغلیظ‌سازی، حذف مزاحمت‌ها و سازگار نمودن با دستگاه آنالیزکننده پیروی می‌کنند [1]. روش‌های آماده‌سازی نمونه به دو دسته‌ی کلاسیک و مدرن دسته‌بندی می‌شوند. از جمله روش‌های کلاسیک می‌توان به استخراج فاز مایع و جامد اشاره کرد. روش‌های کلاسیک همچون استخراج فاز جامد از مشکلاتی چون زمان استخراج طولانی و مصرف بالای موادشیمیایی رنج می‌برند. برای رفع این مشکلات، روش استخراج فاز جامد میکروپخشی معرفی شده‌است. در این روش فاز استخراج‌کننده، درون محلول نمونه پخش می گردد; از این رو، زمان استخراج به طرز چشمگیری کاهش می‌یابد. در روش استخراج فاز جامد میکروپخشی نوع جاذب بکار رفته در آن از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این بین استفاده از جاذب‌هایی که بتوانند به طور گزینش‌پذیر ناپروکسن را از بافت پیچیده نمونه‌های بیولوژیکی جدا نمایند و در کنار آن از قیمت مناسب و زیست تخریب‌پذیری بالا نیز برخوردار باشند، مورد توجه بوده‌است. از جاذب‌هایی که این ویژگی‌ها را دارا می‌باشند، می‌توان به چارچوب‌های فلزی-آلی اشاره کرد. در میان چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توان به ZIF-8 اشاره نمود که دارای تخلخل زیادی است وکاربردهای امیدوارکننده‌ای در جداسازی نشان داده است. ظرفیت جذب بالا، سینتیک سریع، پایداری و قابلیت تنظیم و تطبیق‌پذیری ، ZIF-8 را به یک جاذب مناسب برای کاربردهای مختلف در جداسازی تبدیل کرده‌است [2]. کراتین یک ترکیب آلی و پروتئینی طبیعی است که عمدتاً در ماهیچه‌های اسکلتی، مغز و سایر بافت‌های مهره‌داران یافت می‌شود و درون محلول به صورت توتومرهای مختلف وجود دارد. این ماده عمدتاً به عنوان فسفوکراتین وجود دارد که نقش مهمی در بازسازی ATP (آدنوزین تری فسفات) در سلول‌ها دارد و در بدن انسان از اسیدهای آمینه گلایسین و آرژنین سنتز می‌شود [۳] . علاوه بر این کراتین را

.

می‌توان به طور فراوان در پشم گوسفند یافت. یکی از مشکلات ZIF-8 می‌توان به گزینش‌پذیری کم آن اشاره نمود. از راه‌های افزایش گزینش‌پذیری ZIF-8 کامپوریت نمودن آن با کراتین به عنوان یک ماده طبیعی است که موجب افزایش گزینش‌پذیری آن می‌گردد [4].

بخش تجربی

برای سنتز ZIF-8 ابتدا روی نیترات شش آبه ($Zn(NO3)2·6H2O$، ۰.۱۰ مول) در ۲ لیتر متانول حل شد. در یک ظرف جداگانه، ۲-متیل ایمیدازول (۰.۷۹ مول) در ۲ لیتر متانول حل شد. محلول حاوی پیونددهنده (۲-متیل ایمیدازول) را به محلول فلزی (روی نیترات شش آبه) اضافه کرده و به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. سپس محلول را سانتریفیوژ کرده و رسوب حاصل سه بار با متانول شسته شد. رسوب به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط خشک شد. بعد از سنتز ZIF-8، به منظور چربی زدایی سطح پشم، پشم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول اتانول/استون سوکسله شدند. پس از خشک‌کردن پشم‌ها در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد ، پشم‌ها خرد شدند. مقدار مناسبی از پشم به دست آمده با ۱ گرم ZIF-8 مخلوط شد. مخلوط حاصل به درون کوره تحت جو نیتروژن منتقل شد و تحت دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دوساعت قرار گرفت. گزینش‌پذیری جاذب سنتز شده مورد بررسی قرارگرفت و از آن جهت اندازه‌گیری داروی ناپروکسن از نمونه‌های بیولوژیکی با بافت پیچیده استفاده شد. به‌منظور اندازه‌گیری داروی ناپروکسن، به ۱۰ میلی لیتر محلول با pH خنثی حاوی این دارو با غلظت ۱۰۰ $ng\ mL^{-1}$ مقدار ۵ میلی‌گرم جاذب اضافه شد. پس از قراردادن مخلوط درون حمام آب فراصوت، پس از گذشت زمان معین، مخلوط حاوی جاذب و نمونه روی آهن‌ربا قرار گرفت و محلول دکانته شد. جاذب باقیمانده توسط ۱۰۰ میکرولیتر متانول به عنوان حلال شویشی و پس از گذشت یک مدت زمان معین درون حمام آب فراصوت قرار گرفت تا عمل واجذب آنالیت‌ها از سطح جاذب صورت گیرد. در نهایت مخلوط مجددا روی آهنربا قرارگرفت و حلال شویشی جمع‌آوری شد. به منظور اندازه‌گیری این دارو، مقدار ۲۰ میکرولیتر از حلال شویشی به دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا تزریق شد.

یافته ها

کامپوزیت سنتزشده توسط آنالیزهای مختلف از قبیل: XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDX و BET مورد بررسی قرارگرفت تا سنتز موفق جاذب ساخته‌شده مورد تایید قرارگیرد. ارقام شایستگی برای روش ذکرشده جهت اندازه‌گیری داروی ناپروکسن مورد ارزیابی قرار گرفت. روش حاصل با داشتن فاکتور غنی‌سازی ۹۸/۲، مقدار حد تشخیص ۰/۵ $ng\ mL^{-1}$ و بازدهی استخراج ۹۸/۲٪ می‌تواند به خوبی به منظور اندازه‌گیری داروی ناپروکسن در نمونه‌های بیولوژیکی به کار گرفته شود.

نتیجه گیری

طبق نتایج بدست‌آمده کامپوزیت سنتز شده ZIF-8 اصلاح شده با پشم گوسفند با داشتن ویژگی‌هایی چون ارزان قیمت بودن، گزینش‌پذیری بالا، ظرفیت جذب بالا و زیست تخریب‌پذیر بودن می‌تواند به طور موثر در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروی ناپروکسن از نمونه‌های بیولوژیکی با بافت پیچیده به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: کامپوزیت، ZIF-8 ، پشم گوسفند، کراتین، کروماتوگرافی با عملکرد بالا، ناپروکسن..

منابع

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Taheri, S., Ghanbari Adivi, S., Valipour, M. S., Hosseini Bandegharaei, A., ... & Asghari, A. Preconcentration of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Clinical Samples by Various Hollow Fiber–Liquid Phase Microextraction (HF-LPME) Configurations With High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Detection. *Analytical Letters*, 1-19 (2024

[2] Li, K., Miwornunyuie, N., Chen, L., Jingyu, H., Amaniampong, P. S., Ato Koomson, D., ... & Lu, H. Sustainable application of ZIF-8 for heavy-metal removal in aqueous solutions. *Sustainability*, *13*(2), 984, (2021).
[3] Singh, N., Qutub, S., & Khashab, N. M. Biocompatibility and biodegradability of metal organic frameworks for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, *9*(30), 5925-5934, (2021).
[4] Dasgupta, P., Kumar, V., Krishnaswamy, P. R., & Bhat, N. Biochemical assay for serum creatinine detection through a 1-methylhydantoin and cobalt complex. *RSC advances*, *10*(64), 39092-39101, (2020).

اندازه‌گیری الکتروکاتالیتیک هیدرازین بر روی الکترود خمیرکربن اصلاح شده با پلی‌اکسووانادات نیکل

آرمن آوانس*[۱]، بهرو رحیمی[۲]

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

مقدمه

پلی‌اکسووانادات‌ها نوعی از پلی‌اکسومتالات‌ها که شامل گروه بزرگی از خوشه‌های فلزی-اکسو، چند هسته‌ایی مجزا که عمدتا آنیونی‌اند هستند. این ترکیبات بعنوان مخازن الکترون شناخته می‌شود چرا که در آزاد سازی الکترون ظرفیت بالایی را دارند [۱]. وانادیوم در حالت‌های مختلف اکسیداسیون پایدار بوده و توان ساخت خوشه‌های اکسید فلزی مخلوط را دارد [۲]. پلی‌اکسووانادات‌ها در زمینه‌های بسیاری از قبیل کاتالیزوری، سنجش گازها، ژئوشیمی، شیمی سل ژل، مواد ثانویه الکترود باتری‌های لیتیوم یونی، باتری‌های وانادیومی و ... کاربرد دارند [۳]. با توجه به ویژگی‌های ذکر شده این ماده یک گونه اصلاحگر مناسب برای اصلاح حسگرهای الکتروشیمیایی تجریه‌ای بشمار می‌روند که در این پژوهش تصمیم بر مطالعه رفتارهای الکتروشیمیایی آن شده است.

هیدرازین و مشتقات آن به صورت قابل توجهی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده دارای ماهیت سمی بوده و بعنوان عامل سرطان‌زا و سم عصب‌گرا شناخته شده است. هیدرازین مایعی شفاف و بی رنگ بوده که بویی مشابه آمونیاک را نیز داراست. هیدرازین به صورت طبیعی به وسیله برخی از گیاهان در طبیعت یافت می‌شود، اما عامل اصلی وارد شدن این ماده به محیط زیست که باعث ایجاد خطرات می‌شود از طریق صنایعی است که از این ماده استفاده می‌شود است. در تحقیقات آزمایشگاهی مشاهده شده است، قرار گرفتن در معرض ۰/۰۵ تا ۱ پی‌پی‌ام از هیدرازین برای چندین ماه آسیب‌های جدیی را دربر دارد. این درحالی است که در صورت استشمام بوی این ماده غلظتی به میزان ۲ تا ۸ پی‌پی‌ام هیدرازین دارد [۴]. اندازه‌گیری غلظت هیدرازین در محیط‌های اطراف مراکزی که، این ماده را مصرف می‌کنند اهمیت پیدا می‌کند. روش‌های بسیاری برای اندازه‌گیری هیدرازین پیشنهاد شده است. در این پژوهش روشی ابداع شد که کارایی مناسب داشته و از طرفی ارزان قیمت و قابل حمل بوده که برتری‌هایی برای این روش بحساب می‌آید.

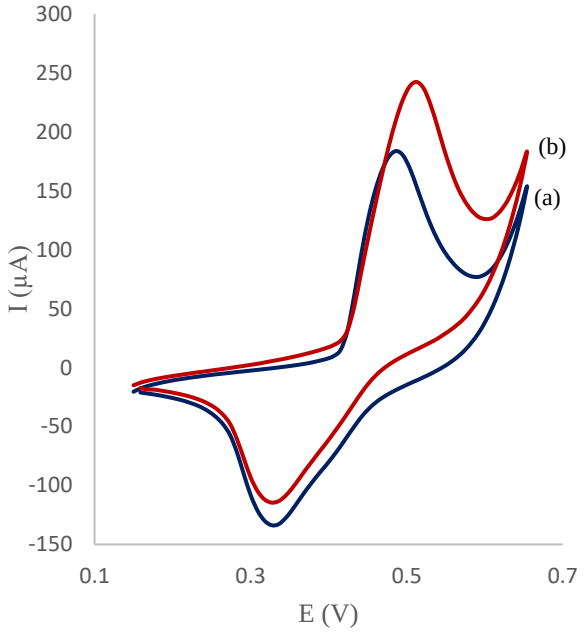
بخش تجربی و / یا بخش نظری

در این پژوهش نوع جدیدی از پلی‌اکسووانادات‌ها تهیه و سنتز شد. این ماده دارای دو بخش، آنیونی که شامل دکا پلی‌اکسووانادات و کاتیونی که شامل نیکل است را تشکیل می‌دهد. برای سنتز این ماده ۴ میلی‌مول از نیکل نیترات، به محلول حاوی ۱ میلی‌مول آمونیم وانادات که در ۲۰ میلی‌لیتر حل شده بود اضافه و تا زمانی که محلولی همگن تشکیل شود همزده شد. با استفاده از هیدروکلریک اسید pH محلول را به عدد ۴ رسانده و پس از آن یک ساعت محلول تحت همزدن قرار می‌گیرد. محلول نهایی به رنگ قهوه‌ایی در می‌آید و برای تشکیل رسوب در یک مکان ثابت قرار داده شد. روند تشکیل رسوب ممکن است چندین روز زمان ببرد. پس از ساخت و شناسایی این ماده، برای اصلاح خمیر کربن بکار گرفته شد. در این پژوهش از دستگاه الکتروشیمیایی میکرواتولب تایپ ۳ و نرم افزار GPES مورد استفاده قرار گرفت. مقدار بهینه این اصلاحگر ۳ درصد بدست آمد. یک الکترود خمیرکربن اصلاح شده با پلی‌اکسووانادات نیکل ۳ درصد با ترکیب درصدی ۷۷ پودرگرافیت، ۳ درصد پلی‌اکسووانادات نیکل و ۲۰ درصد روغن نوجول آماده شد. در مرحله بعدی سطح الکترود به روش ولتامتری چرخه‌ایی ۰/۱۵ الی ۰/۶۵ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با تکرار ۵۰ چرخه آماده شد

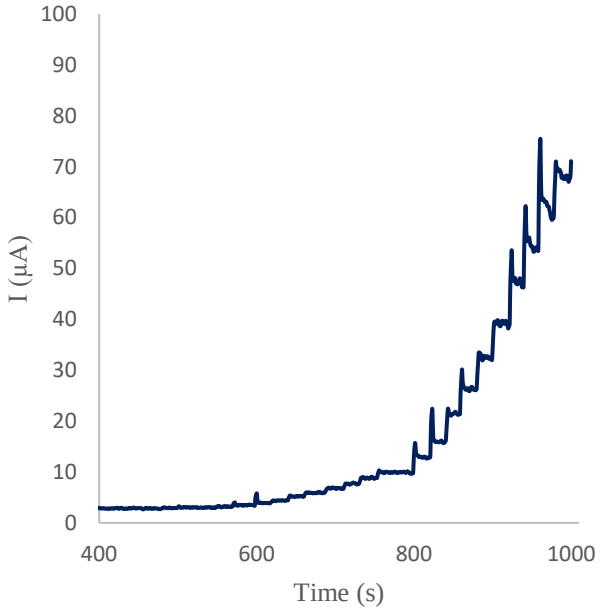
*armen.avanes@gmail.com

یافته ها

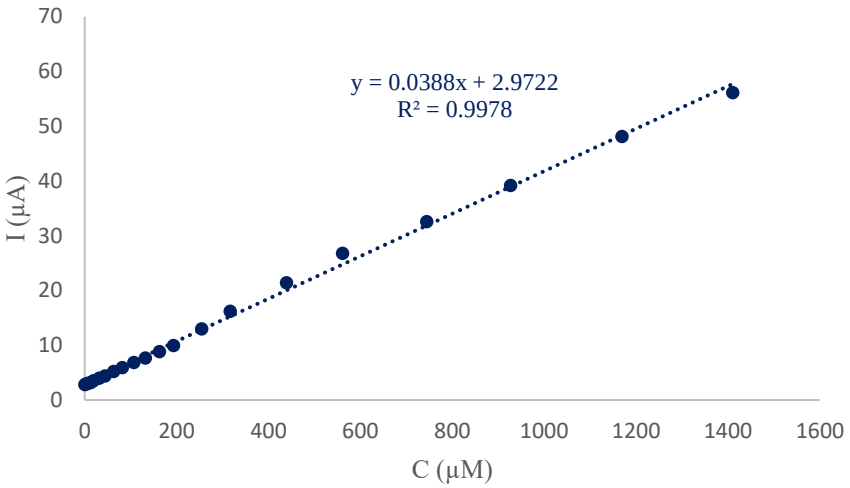
با روش ولتامتری چرخه‌ایی خط پایه الکترود بدست آمد و سپس مقدار غلظت هیدرازین را در الکترولیت به ۱ میلی مولار رسانده و چند تکرار چرخه ولتامتری گرفته شد، همانگونه که در شکل ۱ گزارش شد اثر الکتروکاتالیتیک هیدرازین بر روی این الکترود پیداست. پس از تعیین اثر الکتروکاتالیتیکی هیدرازین با استفاده از روش آمپرومتری هیدرودینامیک در پتانسیل ۰/۴۹ با تزریق غلظت‌های متفاوت از هیدرازین پله‌های آمپرومتری آن رسم شد (شکل ۲) و از روی افزایش جریان نمودار کالیبراسیون (شکل ۳) مربوط به آن رسم شد که با توجه به آن یک رابطه‌ی خطی میان جریان و غلظت بدست آمد. علاوه بر بررسی اثر الکتروکاتالیک و پله‌های آمپرومتری، اثر سرعت روبش، ضریب انتشار با استفاده از روش کرنوآمپرومتری، آزمایش طولانی مدت، زمان پاسخ‌دهی، بررسی مزاحمت‌ها و ... بررسی شد.



شکل ۱. a) ولتاموگرام حالت پایه الکترود خمیرکربن اصلاح شده با ۳ درصد پلی‌اکسووانادات نیکل b) اثر الکتروکاتالیتیک هیدرازین با غلظت ۱ میلی‌مولار بر روی الکترود



شکل ۲. پله های آمپرومتری اندازه‌گیری هیدرازین با غلظت‌های مختلف در پتنسیل ثابت ۰/۴۹ ولت



شکل ۳. نمودار کالیبراسیون اندازه‌گیری هیدرازین حاصل از آمپروگرام بالا

نتیجه گیری

بر اساس یافته‌های این تحقیق روشی کارآمد و ساده برای اندازه‌گیری هیدرازین توسعه داده شد. طبق این یافته‌ها حد تشخیص این روش (LOD) ۱/۰۶ میکرومولار است و همچنین محدوده خطی این روش از ۳/۱۸ میکرومولار الی ۱/۴۱ میلی مولار بود. همچنین در بررسی تکرار پذیری این حسگر از تکرار پذیری مناسبی برخوردار بود.

واژه های کلیدی: *ولتامتری چرخه‌ای، آمپرومتری، الکتروکاتالیتیک، حسگر الکتروشیمیایی.*

منابع

[1]. Gumerova, N.I. and A. Rompel. (2018). Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. *Nature Reviews Chemistry*, *2*(2), 0112

[2]. Sánchez-Lombardo, I., et al. (2014). Synthesis of Metforminium (2+) Decavanadates–Crystal Structures and Solid-State Characterization. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2014*(27), 4581-4588 [3].Monakhov, K.Y., W. Bensch, and P. Kögerler. (2015). Semimetal-functionalised polyoxovanadates. *Chemical Society Reviews*, *44*(23), 8443-8483

[4]. Choudhary, G., et al. (1997). Toxicological profile for hydrazines.

کاربرد کامپوزیت جلبک اسپیرولینا/کبالت اکساید/فریت در پیش تغلیظ برخی یون‌های فلزی در نمونه‌های آبی

فاطمه معماریان، مریم رجبی*، علیرضا اصغری
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

امروزه آلودگی اکوسیستم های آبی با فلزات سنگین یک نگرانی عمده برای سلامتی موجودات و انسان است. آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین به دلیل تجمع زیستی در طول زنجیره غذایی در انتها سر از بدن انسان در می آورند. فلزات سنگین حتی در غلظت‌های بسیار کم برای موجودات سمی هستند از این رو اندازه گیری فلزات سنگین در آب به دلایل کاربرد در مصارف مختلف شهری، کشاورزی و صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۱]. یکی از مراحل مهم جهت تجزیه و تحلیل نمونه‌های حاوی فلزات سنگین فرآیند آماده‌سازی نمونه است، به ویژه برای آنالیت‌های با مقادیر کم یا خیلی کم در نمونه‌های با بافت پیچیده. از اهداف آماده‌سازی نمونه می‌توان به پاک‌سازی و بهبود سیگنال نمونه‌ی مورد اندازه‌گیری و سازگاری نمونه با دستگاه اندازه‌گیری اشاره کرد. روش استخراج فاز جامد از جمله اولین تکنیک‌های پر کاربرد در این فرآیند می‌باشد که به دلیل معایبی هم چون مصرف بالای حلال آلی و جاذب و نیاز به تجهیزات خاص با گذر زمان به منظور رفع معایب ذکر شده دستخوش تغییرات گردیده و سبب توسعه روش‌هایی همچون استخراج فاز جامد میکرو پخشی شده است از جمله مزایای این روش می‌توان به کاهش مصرف مقادیر جاذب، مصرف کم حلال آلی ، سادگی و ارزان بودن تجهیزات مورد نیاز و سازگاری با محیط‌زیست اشاره کرد [۲]. جاذب‌های مورد استفاده در این تکنیک، در بازدهی فرآیند استخراج از اهمیت به‌سزایی برخوردار هستند. به همین جهت به منظور افزایش سطح تماس و برهم‌کنش جاذب با آنالیت‌های مورد نظر از جاذب‌هایی با ساختار نانو استفاده شده است. از جمله مزایای دیگر جاذب‌های نانو ساختار می‌توان عملکرد آسان ، قابلیت استفاده مجدد، ظرفیت جذب و فاکتور پیش‌تغلیظ بالا را نام برد. در این پژوهش، جلبک اسپیرولینا/کبالت اکساید/ فریت در قالب کامپوزیت سنتز شدند و به عنوان جاذب در روش مذکور مورد استفاده قرار گرفتند

بخش تجربی

جهت سنتز جاذب مورد نظر، ابتدا مقدار مشخصی از جلبک اسپیرولینا و کبالت اکسید و فریت وزن شد و طی مدت زمان مشخص بال‌میل شد. سپس درون کوره تحت جو در دمای مشخص به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. در نهایت مخلوط به دست آمده (در صورت کلوخه بودن) توسط هاون آسیاب شد و سپس با آب مقطر شست و شو داده شد. در ادامه به ۱۰ mL محلول با pH تنظیم شده بر روی ۶ ،که حاوی فلزات سرب، نیکل و کادمیوم با غلظت های $ng\ mL^{-1}$ ۶۰ ، ۶۰ ، ۳۰ بوده، مقدار ۶ mg از کامپوزیت سنتزشده اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه درون حمام آب فراصوت قرار گرفت. سپس محلول حاصل دکانته شد و جاذب باقی‌مانده به منظور شویش، توسط ۱۲۰ µL محلول اسید کلریدریک ۲ $moL\ L^{-1}$ به مدت ۲ دقیقه درون حمام آب فراصوت قرار گرفت.در نهایت به منظور اندازه‌گیری یون‌های فلزی پیش‌تغلیظ شده، حلال شویشی حاصل به دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله تزریق شد.

یافته‌ها :

ساختار جاذب سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDS و BET تایید گردید. پارامتر های بهینه شده جهت اندازه‌گیری یون‌های فلزی مورد نظرعبارت است از pH محلول نمونه، زمان جذب و مقدار جاذب در مرحله جذب و غلظت و حجم حلال شوینده و زمان واجذب در مرحله واجذب. بازدهی استخراج به‌دست‌آمده طبق شرایط بهینه، برای سرب، نیکل، کادمیم به ترتیب برابر ۹۷، ۹۶و ۹۵ به دست آمد. همچنین مقدار فاکتور پیش‌تغلیظ برای آنالیت‌های ذکرشده به ترتیب برابر با ۸۳/۸۰، ۸۰، ۷۹/۱۶ گزارش شد که حاکی از توانایی جاذب سنتزشده در حذف یون‌های فلزات سنگین سرب، نیکل و کادمیوم از نمونه‌های آبی بوده است

نتیجه گیری:

در این پروژه تحقیقاتی نانوجاذب جلبک اسپیرولینا/کبالت اکساید/فریت که دارای مزایایی همچون پایداری حرارتی، سطح تماس بالاو سطح تخلخل بالا به منظور استخراج بهتر فلزات سنگین می‌باشد، با موفقیت سنتز شد. نتایج حاصل از ارقام شایستگی روش مورد نظر حاکی از آن است که جاذب سنتز شده طی این روش میتواند به طرز قدرتمندی یون‌های فلزی ذکر شده را در نمونه‌عای با بافت پیچیده پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری کند.

واژه های کلیدی: *استخراج فاز جامد میکرو پخشی ، جلبک اسپیرولینا ، کبالت اکساید، ، فریت، فلزات سنگین.*

منابع:

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Parsa, E., Ghanbari Adivi, S., Shahi, M., Asghari, A., ... & Hosseini-Bandegharaei, A. (2024). Application of a Green Deep Eutectic Solvent for Preconcentration and Determination of Copper and Cadmium in Food, Cosmetic, and Water Samples. *Current Analytical Chemistry*, *20*(6), 418-428.

[2] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Shirmahi, A., Ghanbari-Adivi, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Asghari, A., ... & Memarian, F. (2023). One-pot/one-step synthesis of Bi2O3/ZnO/Pd nanocomposite for preconcentration and determination of some heavy metal ions in different samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-24.

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکترود خمیرکربن اصلاح شده با بایوچار و اندازه گیری آمپرومتری هیدرازین

آرمن آوانس*[۱]، بهرو رحیمی[۲]

۱۵- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران
۱۶- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

مقدمه

در اثر معدوم کردن زباله‌های کشاورزی به روش سوزاندن مقدار زیادی از گاز گلخانه‌ایی کربن دی‌اکسید را وارد محیط زیست کرده که باعث ایجاد و حاد شدن مشکلات ناشی از افزایش این گاز می‌شود. با تجزیه حرارتی زیست توده‌ها (زباله‌های کشاورزی، زباله‌های جامد آلی شهری و ...)، در عدم حضور و یا مقدار کم اکسیژن می‌توان به مواد با ارزش افزوده بالا که شامل زغال زیستی (بایوچار)، روغن زیستی و گازهای قابل احتراق دست یافت [۱]. روش‌های مختلفی برای تهیه بایوچار وجود دارد که شامل پیرولیز، هیدروترمال و تورفکشن است [۲]. بایوچار پس از تشکیل، ساختار آمورف و متخلخلی را ایجاد می‌کند، که سطح تماس بالایی را دارا می‌باشد. علاوه بر مساحت سطحی بالا، بایوچار ویژگی‌های منحصر به فردی دیگری مانند خاصیت تعویض کاتیونی، ساختار ریز تخلخل و همچنین هدایت الکتریکی خوب را داراست که گزینه مناسبی برای استفاده از آن بعنوان اصلاحگر حسگرهای الکتروشیمیایی است. بایوچار کاربردهای گسترده‌ایی در زمینه‌های گوناگون مانند اصلاح خاک، ترسیب کربن، کاتالیزور و همچنین در شیمی تجزیه یا الکتروشیمی تجزیه‌ایی نیز کاربردهای بسیار دارد مانند ساخت سنسورهای شناسایی، اصلاح‌گر در الکترودها، پیل‌های سوختی، باتری‌ها، جاذب و ... را دارد [۳].

هیدرازین، بعنوان سوخت آینده و در گذشته از آن به عنوان سوخت موشک و فضاپیما یاد می‌شد. در سال های اخیر توجه زیادی به پیل های سوختی بر پایه هیدرازین شده است، چرا که در اثر اکسیداسیون هیدرازین، بر خلاف سایر پیل‌های سوختی که گاز کربن دی اکسید نشر می کردند، گاز نیتروژن به عنوان محصول تولید می‌شود. لذا مطالعه اکسیداسیون الکتروشیمیایی هیدرازین بر روی الکترودهای اصلاح شده با اصلاح گرهای ارزان قیمت برای محققین بسیار جالب توجه و جذاب می باشد [۴]. در این پژوهش یک روش جدید آمپرومتری برای اندازه گیری هیدرازین بر روی یک الکترود خمیر کربن اصلاح شده با یک اصلاح‌گر ارزان قیمت نظیر بایوچار ابداع شد. در ضمن، این مطالعه الکتروشیمیایی هیدرازین می تواند برای محققین که در زمینه پیل‌های سوختی هیدرازین نیز کار می‌کنند جالب توجه و با اهمیت باشد. از کاربردهای هیدرازین می‌توان به، استفاده از آن به عنوان سوخت موشک و فضاپیماها، کاربردهای دارویی و یا پیش‌ساز برخی داروها، کاهش دهنده خوردگی فلزات و ... اشاره کرد. لذا اندازه‌گیری این ماده از اهمیت بسیاری برخوردار است [۵].

بخش تجربی

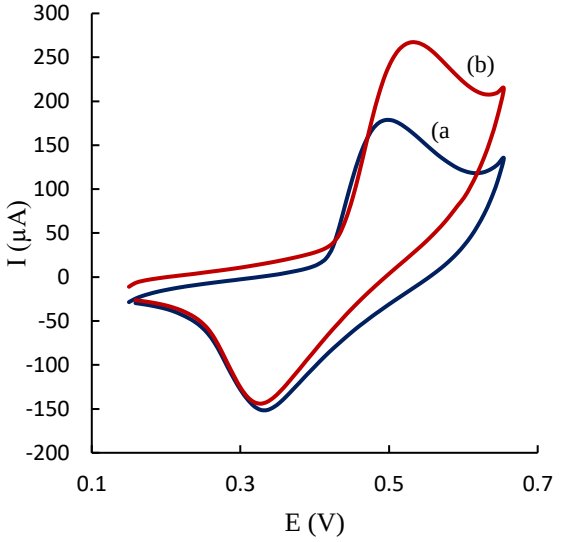
در این پژوهش از جلبک کلرلا ولگاریس بعنوان زیست توده استفاده شد. با روش پیرولیز در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در محیطی عاری از اکسیژن در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه تهیه شد. از بایوچار حاصل برای اصلاح الکترود خمیرکربن استفاده شد. آزمایش‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه میکرواتولب تایپ ۳ با روش‌های ولتامتری چرخه‌ایی و آمپرومتری انجام شد. با انجام بهینه سازی اصلاحگر بایوچار، مقدار ۱۵ درصد در خمیرکربن بدست آمد. از این رو یک الکترود خمیرکربن اصلاح شده با ترکیب درصدی، ۶۲ درصد پودر گرافیت، ۱۵ درصد بایوچار ، ۳ درصد پلی‌اکسووانادات نیکل و ۲۰ درصد روغن نوجول تهیه شد. با استفاده از روش ولتامتری‌چرخه‌ایی سطح الکترود در محدوده ۰/۱۵ الی ۰/۶۵ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با تکرار ۵۰ چرخه آماده شد، در ادامه اثر الکتروکاتالیتیکی هیدرازین بر روی این

* armen.avanes@gmail.com

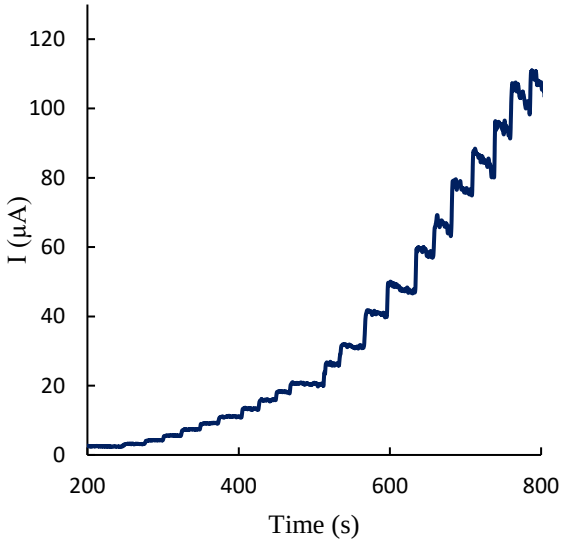
الکترود بررسی شد. در نهایت برای ثبت غلظت هیدزاین و اندازه گیری غلظت آن از روش آمپرومتری تحت همزدن استفاده شد، پتانسیل در نظر گرفته شده برای این آزمایش مقدار بیشترین جریان در پیک آندی نیکل است که برابر ۰/۴۹ ولت بود. در این آزمایش جریان در هر ۰/۱ ثانیه اندازه‌گیری شده و بر این اساس تزریق‌هایی با حجم و غلظت مشخص انجام شد. بر اساس افزایش جریان برای هر پله آمپرومتری نمودار کالیبراسیون رسم و یک رابطه خطی میان جریان و غلظت برقرار می‌شود.

یافته ها

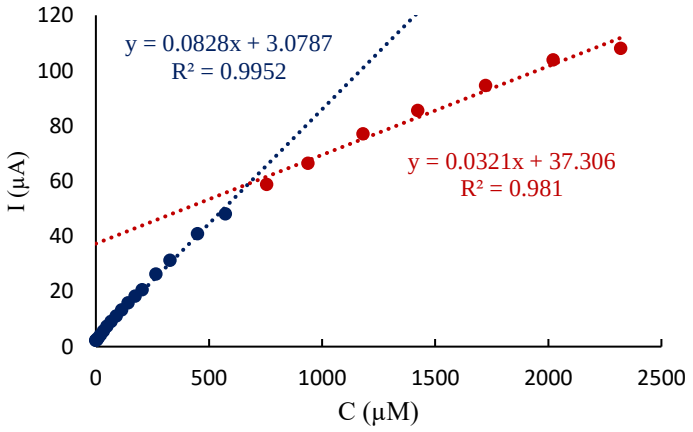
با انجام آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ایی اثر الکتروکاتالیتیک هیدرازین بر روی پیک نیکل الکترود خمیرکربن اصلاح شده با بایوچار مشاهده شد (شکل ۴). پس از آن با در نظر گرفتن پتانسیل مناسب که از ولتاموگرام بدست می‌آید روش آمپرومتری تنظیم می‌شود. در روش آمپرومتری در فواصل زمانی معین، مقادیر متفاوت از محلول هیدرازن را تزریق می‌شود (شکل ۵). پس از بدست آمدن آمپروگرام نمودار کالیبراسیون از روی آن رسم شد که نشان داد افزایش جریان در دو محدوده غلظتی به صورت خطی تغییر می کند (شکل ۶).



شکل ۴. اثر الکتروکاتالیتیکی هیدرازین بر روی الکترود خمیرکربن اصلاح شده (a. قبل از اضافه کردن هیدرازین به الکترولیت b. بعد از اضافه کردن هیدرازین).



شکل ۵. اندازه‌گیری آمپرومتری هیدرازین در پتانسیل ۰/۵۱ ولت.



شکل ۶. نمودار کالیبراسیون اندازه‌گیری هیدرازین بر روی الکترود خمیرکربن اصلاح شده با بایوچار

نتیجه گیری

در این مطالعه مشخص شد با اضافه کردن بایوچار تهیه شده از جلبک به الکترود به عنوان اصلاح گر از کارایی مناسبی برخوردار است. حد تشخیص این روش (LOD) مقدار ۰/۸ میکرومولار و محدوده خطی این روش ۲/۴ میکرومولار الی ۲/۳۲ میلی‌مولار محاسبه شد. در آزمایش-های تکرار پذیری نیز این الکترود آزمایش شده و برای سه تکرار با انحراف استاندارد نسبی ۲/۰۱۸ درصد تکرار پذیری خوبی را از خود نشان داد. با توجه به تحقیق قبلی که بر روی الکترود خمیرکربن اصلاح شده با ۳ درصد پلی‌اکسووانادات انجام شد افزودن بایوچار مزایایی همانند افزایش محدوده اندازه گیری، افزایش میزان تکرار پذیری روش، افزایش حساسیت حسگر به هیدرازین، کاهش نویزها در آمپروگرام‌ها بود که نشان دهنده بهبود زیادی در عملکرد الکترود بود.

واژه های کلیدی: *الکترود خمیرکربن، زیست توده، ولتامتری چرخه‌ایی، آمپرومتری.*

منابع

[1]Sohi, S.P., et al. (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in agronomy*, *105*, 47-82.

[2]Singh, A., et al. (2021). Engineered algal biochar for contaminant remediation and electrochemical applications. *Science of the Total Environment*, *774*, 145676.

[3] Wang, J. and S. Wang. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, *227*, 1002-1022.

[4]Serov, A. and C. Kwak. (2010). Direct hydrazine fuel cells: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *98*(1-2), 1-9.

[5]Choudhary, G., et al. (1997). Toxicological profile for hydrazines.

مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف سرب (II) از پساب صنایع باتری‌سازی به روش زیست پالایی توسط باکتری *Pseudomonas sp. Strain BEPs01*

ژاله پیرخراطی[۱]، حبیب مهری‌زاده*[۱]، نیما شیخ بیگلو[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران
۲- گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

مقدمه

آلوده شدن آب‌ها بر اثر صنایع مختلف مشکلات متعددی برای انسانها و سایر موجودات ایجاد کرده است چراکه منابع آب محدود می‌باشد و عدم مدیریت این منابع بشر را با کمبود شدید آب مواجه می‌نماید [۱]. امروزه صنایع شیمیایی به عنوان مهم‌ترین عامل آلودگی در سراسر جهان شناخته می‌شوند و مسیری برای ورود مواد شیمیایی سمی، مواد آلی، فلزات سنگین، آفت‌کش‌ها، روغن‌ها و غیره به منابع آبی هستند [۲]. فلزات از اجزای طبیعی زمین بوده و برخی از آنها مانند روی، نیکل و مس برای بقای ارگان های زنده ضروری هستند (وجود این فلزات در غلظت‌های بالا اثرات سمی دارند) و برخی دیگر مانند سرب، کادمیوم و جیوه، حتی در غلظت‌های پایین نیز برای سلول‌ها مضر و سمی هستند [۳]. فلزات سنگین از جمله آلاینده‌هایی است که در فاضلاب‌های صنعتی و معادن به وفور یافت می‌شوند. چنین آلودگی‌هایی منجر به آسیب بافت سلولی می‌شود [۴]. فلزات سنگین به طور معمول در بافت‌های مختلف جانداران تجمع می‌یابند و چون این فلزات قابل جذب یا دفع از بدن نیستند، با تجمع در بدن انسان مشکلاتی مانند بیماری‌های قلبی عروقی، کم خونی مزمن، سرطان، بیماری‌های کلیوی ، پارکینسون و سایر بیماری‌های عصبی، دیستروفی عضلانی و غیره نمایان می‌شود[۵]. سرب علاوه بر خطرات زیست محیطی، اثرات مضری بر سلامت انسان دارد که این امر تصفیه پساب‌های صنعتی را قبل از دفع در آب‌های طبیعی ضروری می‌سازد [۶]. در دهه های اخیر روش‌های تصفیه زیستی در واحدهای تصفیه فاضلاب بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷]. باکتری ها از جمله میکروارگانیسم‌های تصفیه کننده‌ای هستند که اغلب توانایی تجزیه مواد آلی را دارند و در تصفیه فاضلاب و دفع زباله‌های جامد دخیل هستند[۸]. زیست پالایی به مجموعه ای از فناوری ها اطلاق می شود که آلاینده‌های محیطی توسط زیست توده گیاهی یا میکروبی به محصولات بی ضرر تبدیل می‌گردند [۹،۱۰]. روش پاسخ سطح[۴۷] (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک‌ها آماری می‌باشد که برای مدلسازی و بهینه‌سازی فرآیندها مورد استفاده می‌باشد. این روش می‌تواند با طراحی آزمایشی مناسب، وابستگی بین پاسخ و فاکتورهای یک سیستم را تعیین کند و بهینه کردن چندین متغیر به طور همزمان را انجام دهد. روش RSM برای بهبود راندمان و محاسبه اثر متقابل متغیرهای وابسته در فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی استفاده می‌شود. طراحی و دسته بندی‌های مختلفی از RSM مانند: باکس بنکن، طراحی مرکب مرکزی[۴۸]، طراحی هیبریدی و طراحی عاملی سه سطح وجوددارد [۱۱].

در این مطالعه، باکتری‌های مقاوم به سرب از پساب صنایع باتری‌سازی جدا و با استفاده از آنالیز مولکولی شناسایی شدند. سپس شرایط موثر در زیست‌پالایی به روش پاسخ سطح (RSM) مدلسازی و بهینه‌سازی گردید.

[47] Response Surface Method
[48] Central Composite Design

h.mehrizade@urmia.ac.ir

بخش تجربی

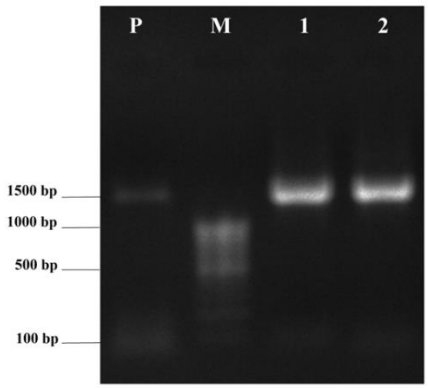
در مطالعه حاضر پساب صنایع باتری‌سازی جهت جداسازی باکتری‌های احیاکننده سرب مورد استفاده قرارگرفت. بدین منظور نمونه پساب به محیط کشت باکتریایی استریل شده (Nutrient Broth) حاوی سرب اضافه شد. پس از ۴۸ ساعت انکوباسیون و مشاهده کدورت، ۱ میلی لیتر از مخلوط فوق به محیط کشت جامد (Nutrient Agar) حاوی ۵۰ppm سرب منتقل شد. سپس باکتری‌ها به روش کشت خطی خالص-سازی شدند. با انجام آزمایش PCR روی DNA استخراج شده سویه موردنظر با استفاده از پرایمرهای یونیورسال 27F و 1492R طراحی شده برای تکثیر ژن 16SrRNA و سپس الکتروفورز فراورده‌های PCR، قطعه مورد انتظار ۱۵۰۰ جفت بازی در ژل آگارز برای سویه‌ی باکتریایی مشاهده شد، سپس آنالیز توالی‌های به دست‌آمده با استفاده از BLAST انجام شد.

بر اساس آرایه‌های پیشنهادشده توسط طراحی مرکب مرکزی(CCD) روش‌رویه پاسخ، ۳۱ آزمایش برای حذف سرب مطابق جدول(۱) انجام‌گردید و نتایج تجربی به دست‌آمده برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند حذف توسط باکتری وارد نرم‌افزار Minitab شد و با روش کمترین مربعات آنالیز گردید و مقادیر راندمان حذف، به دست آمده از ۳۱ آزمایش به عنوان متغییر پاسخ برای آزمایش‌های طراحی شده در نظر گرفته‌شد.

یافته ها

در این مطالعه، سویه باکتری جداسازی شده که توانایی احیای یون سرب را داشت با تعیین توالی محصولات PCR (شکل ۱) و سپس آنالیز توالی‌های به دست‌آمده با استفاده از ابزارBLAST، از جنس سودوموناس شناسایی و با نام *Pseudomonas* sp. strain BEPs01 در NCBI (GenBank) ثبت شدند [۱۲].

برای بهینه‌سازی همزمان عوامل موثر در فرایند حذف و تاثیر هر یک از عوامل و نیز اثر برهم‌کنش بین عوامل از روش پاسخ سطح (RSM) با طراحی مرکب مرکزی(CCD) استفاده شد. تاثیر همزمان پارامترهای عملیاتی موثر از قبیل غلظت اولیه سرب، غلظت اولیه باکتری و pH مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ‌های تجربی و پیش بینی‌های مدل نیز در جدول (۱) ارائه شده است. بر اساس نتایج ANOVA ارائه شده در جدول (۲) مدل ریاضی درجه دوم برای ارتباط بین متغیرپاسخ و متغیرهای مستقل مطلوب می‌باشد. با بررسی p-value برای تاثیر هریک ازعوامل موثر مستقل و برهمکنش‌ها در فرآیند حذف زیستی سرب مشخص می‌شود که متغیرهای دما، غلظت و pH تاثیر سیستماتیک بر روی متغییر دارند و تاثیر عوامل دیگر بصورت غیرسیستماتیک و نامعین می‌باشد. از تحلیل ANOVA برای امتحان صحت و معنی‌دار بودن مدل بدست‌آمده استفاده شد، که نتایج حاصل در جدول(۳) ارائه گردیده‌است. مقدار p-value مربوط به مدل بعد از انجام اصلاح ۰/۰۰۰ می‌باشد که بیانگر مناسب بودن مدل بدست‌آمده از روش رویه پاسخ برای پیش‌بینی راندمان حذف زیستی سرب می‌باشد. مناسب بودن مدل با استفاده از مقدار R^2 نیز بررسی شد. مقدار R^2 نشان می‌دهد که مدل چند جمله‌ای چگونه داده‌ها را پوشش می‌دهد [۱۳]. با تفسیر جداول آنالیز واریانس و مقادیر R^2 بدست آمده می‌توان دید مدل بدست‌آمده مناسب است.



شکل ۱- نتیجه حاصل از الکتروفورز فراورده های ناشی از PCR با استفاده از پرایمرهای 27F و 1492R. M: مارکر DNA، (P: کنترل مثبت، ۱ و ۲: باکتری حذف کننده سرب به دست آمده از پساب باتری‌سازی)

جدول ۱- آزمایش‌های طراحی شده با RSM به همراه سطوح عوامل موثر برای حذف زیستی سرب

شماره آزمایش	زمان (hr)	pH	غلظت سرب (ppm)	حجم باکتری (ml)	پیش بینی شده	تجربی
۱	۵	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۶
۲	۳	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۱
۳	۳	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۰/۹
۴	۳	۳	۵	۷/۵	۴۰/۰۱۴۵	۴۰/۴
۵	۳	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۰/۵
۶	۴	۴	۱۰	۱۰	۳۸/۷۳۴۳	۳۶
۷	۳	۳	۱۵	۲/۵	۴۸/۴۴۳۹	۵۳
۸	۳	۳	۱۵	۱۲/۵	۳۳/۸۶۰۵	۴۲
۹	۳	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۱/۲
۱۰	۲	۲	۱۰	۱۰	۳۸/۷۳۴۳	۳۸
۱۱	۴	۲	۲۰	۵	۵۴/۳۵۱۰	۴۸/۷
۱۲	۲	۴	۱۰	۵	۴۶/۰۲۶۰	۴۱
۱۳	۲	۴	۲۰	۱۰	۴۷/۰۵۹۳	۳۸
۱۴	۱	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۴۰/۴
۱۵	۳	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۱
۱۶	۴	۲	۲۰	۱۰	۴۷/۰۵۹۳	۴۷
۱۷	۲	۲	۱۰	۵	۴۶/۰۲۶۰	۴۵
۱۸	۴	۲	۱۰	۱۰	۳۸/۷۳۴۳	۳۶
۱۹	۴	۴	۱۰	۵	۴۶/۰۲۶۰	۴۵
۲۰	۲	۴	۱۰	۱۰	۳۸/۷۳۴۳	۳۱
۲۱	۳	۳	۲۵	۷/۵	۵۶/۶۶۴۵	۵۸/۴
۲۲	۲	۲	۲۰	۱۰	۴۷/۰۵۹۳	۴۷/۲
۲۳	۴	۲	۱۰	۵	۴۶/۰۲۶۰	۴۳
۲۴	۳	۵	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۴/۷
۲۵	۴	۴	۲۰	۵	۵۴/۳۵۱۰	۵۲
۲۶	۲	۲	۲۰	۵	۵۴/۳۵۱۰	۵۷
۲۷	۳	۱	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۶۲
۲۸	۲	۴	۲۰	۵	۵۴/۳۵۱۰	۴۸
۲۹	۳	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۰
۳۰	۳	۳	۱۵	۷/۵	۴۸/۳۳۹۵	۵۰
۳۱	۴	۴	۲۰	۱۰	۴۷/۰۵۹۳	۴۱

جدول ۲- نتایج آنالیز واریانس برای طراحی مربع مرکزی در حذف سرب (II) توسط باکتری *Pseudomonas* sp. strain BEPs01

منبع	درجه آزادی	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
مدل	۱۴	۱۲۲۴/۶۰	۸۷/۴۷۱	۳/۵۱	۰/۰۰۹
خطی	۴	۸۶۷/۵۳	۲۱۶/۸۸۱	۸/۷۰	۰/۰۰۱
حجم باکتری	۱	۳۱۹/۰۱	۳۱۹/۰۱۰	۱۲/۸۰	۰/۰۰۳
غلظت سرب	۱	۴۱۵/۸۳	۴۱۵/۸۳۴	۱۶/۶۹	۰/۰۰۱
pH	۱	۸۲/۵۱	۸۲/۵۱۰	۳/۳۱	۰/۰۸۸
زمان	۱	۵۰/۱۷	۵۰/۱۷۰	۲/۰۱	۰/۱۷۵
مربعی	۴	۲۷۷/۵۶	۶۹/۳۹۰	۲/۷۸	۰/۰۶۳
حجم× حجم	۱	۱۱۸/۸۰	۱۱۸/۷۹۹	۴/۷۷	۰/۰۴۴
غلظت× غلظت	۱	۶۹/۸۸	۶۹/۸۸۰	۲/۸۰	۰/۱۱۳
pH×pH	۱	۱۳/۰۰	۱۳/۰۰۰	۰/۵۲	۰/۴۸۱
زمان×زمان	۱	۹۹/۲۸	۹۹/۲۷۵	۳/۹۸	۰/۰۶۳
برهم کنش	۶	۷۹/۵۱	۱۳/۲۵۲	۰/۵۳	۰/۷۷۶
حجم×غلظت	۱	۰/۰۲	۰/۰۱۶	۰/۰۰	۰/۹۸۰
حجم×pH	۱	۱۳/۱۴	۱۳/۱۴۱	۰/۵۳	۰/۴۷۸
حجم × زمان	۱	۴/۱۰	۴/۱۰۱	۰/۱۶	۰/۶۹۰
غلظت×pH	۱	۸/۸۵	۸/۸۵۱	۰/۳۶	۰/۵۶۰
غلظت× زمان	۱	۲/۶۴	۲/۶۴۱	۰/۱۱	۰/۷۴۹
pH × زمان	۱	۵۰/۷۷	۵۰/۷۶۶	۲/۰۴	۰/۱۷۳
خطا	۱۶	۳۹۸/۷۲	۲۴/۹۲۰		
عدم کفایت	۱۰	۳۹۷/۲۴	۳۹/۷۲۴	۱۶۱/۳۶	۰/۰۰۰
خطای خالص	۶	۱/۴۸	۰/۲۴۶		
مجموع	۳۰	۱۶۲۳/۳۲			

در معادله زیر، Y نشان‌دهنده درصد حذف سرب توسط باکتری می‌باشد. بزرگترین ضریب مربوط به زمان بوده و همچنین بر همکنش حجم با غلظت اولیه سرب کمترین اثر پاسخ را دارد. مقدار p-value برای تعیین معنی دار بودن و اهمیت ضرایب استفاده می‌شود. با در نظر گرفتن سطح اطمینان ۰/۹۵٪، مقدار آن باید کمتر از ۰/۰۵٪ باشد تا متغیر مربوط در پاسخ موثر باشد. کوچکتر بودن مقدار p بیانگر اهمیت بیشتر آن در پاسخ است.

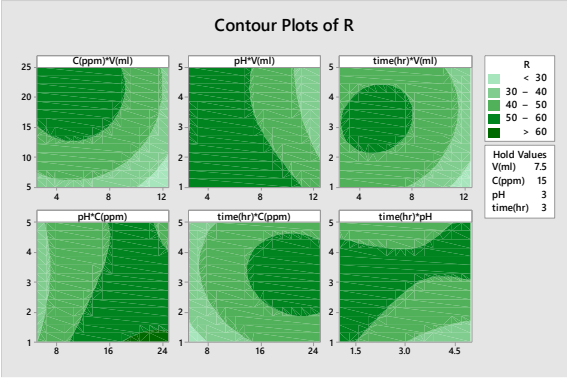
معادله (۱)

Y= 9.6 + 3.88 V(ml) + 3.38 C(ppm) - 6.29 pH + 6.98 time(hr) - 0.326 V(ml)*V(ml) - 0.0625 C(ppm)*C(ppm) + 0.674 pH*pH - 1.863 time(hr)*time(hr) + 0.0025 V(ml)*C(ppm) - 0.363 V(ml)*pH + 0.203 V(ml)*time(hr) - 0.149 C(ppm)*pH - 0.081 C(ppm)*time(hr) + 1.78 pH*time(hr)

جدول ۳-آنالیز واریانس مدل حذف بیولوژیکی سرب توسط باکتری *Pseudomonas* sp. strain BEPs01

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات(SS)	میانگین مربعات تنظیم شده(Adj.MS)	F	P
رگراسیون(مدل)	۱۴	۱۲۲۴/۶۰	۸۷/۴۷۱	۳/۵۱	۰/۰۰۹
خطاها	۱۶	۳۹۸/۷۲	۲۴/۹۲۰		
کل	۳۰	۱۶۲۳/۳۲			
R^2=٪۷۵ /۴۴		R^2(adj)=٪ ۵۳/۹۵			

بر اساس تحلیل آماری انجام گرفته و مدل درجه دوم حاصل، نمودارهای دوبعدی کانتور جهت توصیف پاسخ مناسب و برقراری رابطه مناسب بین مقادیر پاسخ و شرایط عملیاتی می‌باشند. تاثیر همزمان پارامترها بصورت نمودارهای دو بعدی(نمودارکانتور) در شکل ۲ ارائه شده‌اند. همانگونه که از بررسی نتایج آنالیز ANOVA جدول های ارائه شده مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج جدول اغلب برهمکنش ها بصورت غیرسیستماتیک و غیر معنی دار می باشد. برای باکتری مذکور اثر زمان-حجم باکتری، اثر زمان-غلظت دارای یک بهینه می‌باشد.



شکل ۲- نمودارهای دو بعدی حذف بیولوژیکی سرب توسط باکتری جداسازی شده از پساب صنایع باتری‌سازی

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی، باکتری‌های مقاوم پساب صنایع باتری‌سازی که حاوی مقادیر زیادی سرب بودند، جداسازی شدند و به کمک آنالیزهای زیستی مختلف سویه باکتری مشخص شد. جهت تعیین مدل ریاضی برای پیش‌بینی میزان راندمان حذف سرب با شرایط مختلف پارامترهای موثر و نیز تعیین شرایط برای راندمان حذف بهینه سرب از روش پاسخ سطح با طراحی مرکب مرکزی استفاده شد. داده‌های مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار Minitab بر اساس مطالعات آماری، تطابق قابل قبولی را با داده‌های تجربی نشان داد. بر اساس مدل‌سازی و بهینه‌سازی توسط روش رویه پاسخ، فرایند حذف سرب در شرایط مختلف طبق آنالیز واریانس به‌صورت معادله‌ی درجه دوم مدل‌سازی شد. بر اساس آنالیز واریانس و آزمون معناداریP معنی‌دار بودن مدل برای حذف سرب توسط باکتری‌ها تاییدشد و داده‌های تجربی با تطابق قابل قبول با داده‌های پیش‌بینی شده از مدل همخوانی داشت. برای باکتری مذکور اثر زمان-حجم باکتری، اثر زمان-غلظت دارای یک بهینه می‌باشد.

واژه های کلیدی: باکتریسودوموناس، زیست پالایی، پساب صنایع باتری‌سازی، فلزات سنگین، روش پاسخ سطح

منابع

[1] Dwivedi, A. K. Researches in water pollution: A review. *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*. **2017**, *4*(1), 118-142

[2] Mehrotra, T., Dev, S., Banerjee, A., Chatterjee, A., Singh, R., & Aggarwal, S. Use of immobilized bacteria for environmental bioremediation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2021**, *9*(5), 105920

[3] Naik, M. M., & Dubey, S. K. Lead resistant bacteria: lead resistance mechanisms, their applications in lead bioremediation and biomonitoring. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2013**, *98*, 1-7

[4] Sharma, P., Pandey, A. K., Kim, S. H., Singh, S. P., Chaturvedi, P., & Varjani, S. Critical review on microbial community during in-situ bioremediation of heavy metals from industrial wastewater. *Environmental Technology & Innovation*. **2021**, *24*, 101826

[5] Ullah, A., Heng, S., Munis, M. F. H., Fahad, S., & Yang, X. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: a review. *Environmental and Experimental Botany*. **2015**, *117*, 28-40

[6] Gidlow, D. A. Lead toxicity. *Occupational medicine*. **2015**, *65*(5), 348-356

[7] Wyatt, C. J., Fimbres, C., Romo, L., Mendez, R. O., & Grijalva, M. Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico. *Environmental research*. **1998**, *76*(2), 114-119

[8] Limcharoensuk, T., Sooksawat, N., Sumarnrote, A., Awutpet, T., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P., & Auesukaree, C. Bioaccumulation and biosorption of Cd2+ and Zn2+ by bacteria isolated from a zinc mine in Thailand. *Ecotoxicology and environmental safety*. **2015**, *122*, 322-330

[9] Chauhan, U. K., & Pathak, N. Effect of different conditions on the production of chlorophyll by Spirulina platensis. *J Algal Biomass Utln*. **2010**, *1*(4), 89-99

[10] Kumar, K. S., Dahms, H. U., Won, E. J., Lee, J. S., & Shin, K. H. Microalgae–a promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and environmental safety*. **2015**, *113*, 329-352

[11] Kuppusamy, S., Sethurajan, M., Kadarkarai, M., & Aruliah, R. Biodecolourization of textile dyes by novel, indigenous Pseudomonas stutzeri MN1 and Acinetobacter baumannii MN3. *Journal of environmental chemical engineering*. **2017**, *5*(1), 716-724

[12] https://www.ncbi.nlm.nih.gov/gene/?term=OP935911

[13] Virto, R., Manas, P., Alvarez, I., Condon, S., & Raso, J. Membrane damage and microbial inactivation by chlorine in the absence and presence of a chlorine-demanding substrate. *Applied and environmental microbiology*. **2005**,

بررسی اثر حفاظتی اشعه ایکس نانو ذرات قلع اکسید/باریوم اکسید سنتز شده به روش سبز در ورقه های پلی اتیلن با چگالی کم

مریم تیموری، خلیل پورشمسیان*

گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران

مقدمه

آنالیز اشعه ایکس به عنوان یکی از قوی‌ترین انواع آنالیز که غیر مخرب نیز می‌باشد، کاربرد وسیعی در علم آنالیز مواد دارد و به کمک آن می‌توان اطلاعات جامعی در مورد ترکیبات شیمیایی و ساختاری مواد در زمینه‌های مختلف ارائه کرد و شاید مهم‌ترین دستاورد آن در تشخیص بیماری‌ها باشد [۱] . این در حالیست که یکی از نگرانی‌های اپراتورها و بیماران وجود اشعه یونیزان است که می‌تواند به بافت‌های انسان و اندام‌های کلیدی بدن آسیب برساند و یا اثرات مخرب آن در نسل آینده ظاهر شود [۲]. به منظور کاهش آسیب ناشی از تابش اشعه ایکس به بافت انسان، فرد باید توسط یک ورقه محافظ محافظت شود یا به خارج از میدان تابش اشعه ایکس حرکت کند. لازم به ذکر است که آسیب ناشی از تشعشع به بافت های انسان بستگی به دوز تابش دریافتی و همچنین حساسیت بافت های بدن انسان دارد [۳]. در این میان به نظر می رسد کامپوزیت های پلیمری یکی از مناسب ترین و پرکاربردترین سپرها در برابر اشعه ایکس باشند. در ساده‌ترین حالت، یک کامپوزیت شامل یک پایه پلیمری و یک یا چند جزء به عنوان پرکننده است. برای دستیابی به خواص محافظتی در برابر اشعه ایکس، لازم است پرکننده هایی با عدد اتمی بالا به طور یکنواخت در ماتریس پلیمری قرار گیرند [۴]. واضح است که هر چه تعداد اتم‌ها در واحد حجم بیشتر باشد، پراکندگی اتم‌ها بیشتر خواهد بود. بر این اساس، فلزات سنگین مانند تنگستن، بیسموت و سرب به دلیل عدد اتمی بالا و چگالی جرمی قابل توجه برای استفاده به عنوان پرکننده مناسب هستند [۵]. در سپرهای کامپوزیتی استفاده از ذرات ریزتر به عنوان پرکننده و در حالت ایده آل در مقیاس نانومتری می‌تواند باعث افزایش مقاومت مکانیکی، افزایش ضریب تضعیف، افزایش مقاومت در فرآیند تابش، افزایش انعطاف پذیری و کاهش وزن و حجم شود. در توضیح این موارد افزایش درصد فاز پرکننده باعث کاهش مقاومت مکانیکی کامپوزیت می‌شود و همین موضوع باعث می‌شود درصد افزودنی یک محدودیت عملی باشد. از طرف دیگر، در شرایطی که نسبت وزن پرکننده ثابت بماند، کاهش اندازه ذرات پرکننده، استحکام مکانیکی کامپوزیت را افزایش می‌دهد [۶].

بخش تجربی

سنتز سبز نانوذرات $BaSO_4$ و SnO_2 از عصاره آبی میوه درخت چریش(Azadirachta indica)

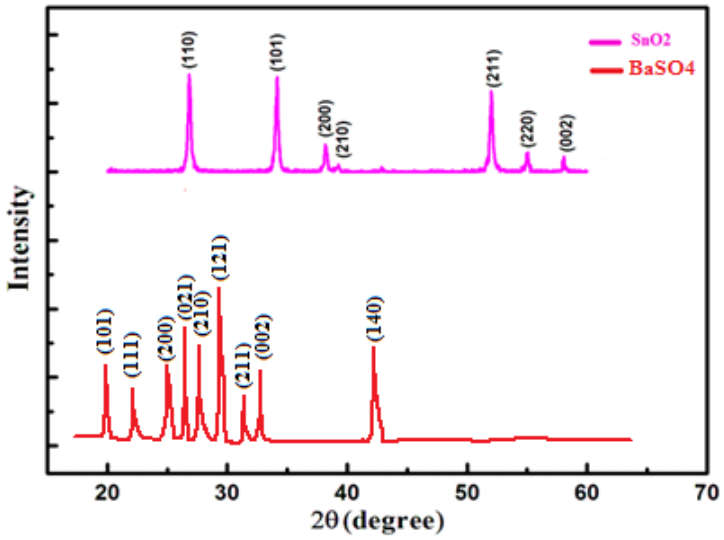
سنتز نانوذرات با استفاده از عصاره آبی میوه درخت چریش طبق مقالات قبلی با اندکی تغییرات انجام شد [۷]. ابتدا میوه‌های درخت چریش با آب مقطر به دقت شسته می‌شوند تا آلاینده‌های احتمالی از بین بروند. سپس به مدت ۷۲ ساعت در سایه خشک می‌شود. در مرحله بعد برگ‌های خشک شده توسط آسیاب برقی پودر شدند. سپس ۲۰ گرم میوه درخت چریش خشک را در ظرف ارلن ریخته و ۳۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به آن اضافه می‌شود. ظرف در شیکر با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و ۱۷۰ دور در دقیقه قرار داده شد. پس از ۳ ساعت، مخلوط صاف می‌شود. محلول در دور ۶۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و عصاره حاصل بلافاصله استفاده می‌شود.

سنتز نانو ذرات SnO_2 با استفاده از عصاره آبی میوه درخت چریش

۱۵۰ سی سی عصاره آبی درخت چریش داخل یک ارلن مایر ریخته می‌شود. محلول در دمای ۷۰ درجه با سرعت ۹۰ دور در دقیقه هم زده شد. ۵۰ سی سی محلول ۰/۱ مولار تهیه شده از $SnCl_2.2H_2O$ به مدت نیم ساعت به صورت قطره‌ای به محلول اضافه شد و محلول به مدت ۴ ساعت دیگر هم زده شد. پس از این مدت، محلول در دور ۷۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب چندین بار با آب مقطر شسته و دوباره سانتریفیوژ شد. رسوب به دست آمده در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت خشک و سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. نانوذرات SnO2 به دست آمده برای استفاده بعدی در دمای اتاق نگهداری شدند.

سنتز نانوذرات BaSO4 با استفاده از عصاره آبی میوه درخت چریش

ابتدا ۴۰ سی سی عصاره آبی درخت چریش در ارلن ریخته شد. سپس ۴۰ سی سی $BaCl_2.2H_2O$ محلول آبی با غلظت ۰/۰۵ مول در لیتر به مدت نیم ساعت قطره قطره به عصاره اضافه شد. محلول در دمای $30^{\circ}C$ با سرعت ۹۰ دور در دقیقه هم زده شد. سپس ۴۰ سی سی محلول آبی Na_2SO_4 با غلظت ۰/۰۵ مولار به صورت قطره‌ای به محلول اضافه شد. در این شرایط، محلول به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. رسوبات سفید تولید شده در محلول‌های واکنش توسط سانتریفیوژ (۴۰۰۰ دور در دقیقه) جداسازی شدند و رسوب حاصله سه بار با آب دو بار تقطیر شستشو شد. ساختار نانوذرات تهیه شده توسط SEM, EDX و XRD تایید شد.



شکل ۱– طیف XRD نانوذرات سنتز شده SnO_2 و $BaSO_4$

تهیه کامپوزیت و نانوکامپوزیت بر پایه پلی اتیلن با چگالی کم(LDPE)

در این تحقیق از LDPE به عنوان بستر مناسب در تهیه ورق های کامپوزیت و نانوکامپوزیت استفاده شد. به منظور اینکه ذرات به طور یکنواخت در بستر پلیمری توزیع شود، ابتدا ذرات، نانوذرات و گرانول‌های پلیمری با هم مخلوط شدند و سپس برای تهیه ۸ نمونه که در جدول ۱ آورده شده است از اکسترودر مخروطی دو پیچ Xplore در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد و با سرعت ۷۰ دور در دقیقه استفاده

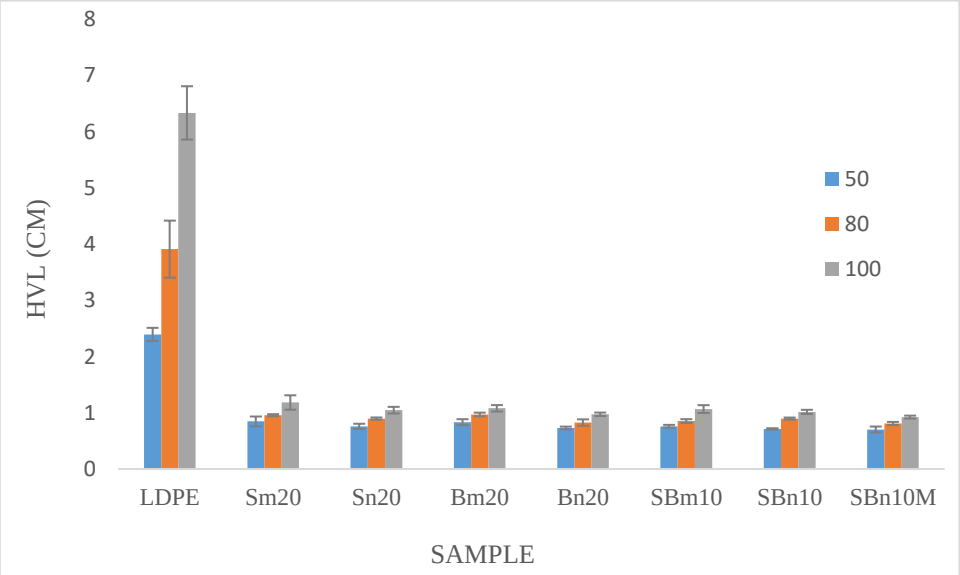
جدول ۱- نمونه‌های آماده شده با استفاده از اکسترودر و درصد ترکیبشان

ردیف	نمونه	اجزا تشکیل دهنده (درصد وزنی)
۱	LDPE	low-density polyethylene (100 %)
۲	Sm20	20 % $SnCl_2$ salt + LDPE
۳	Sn20	20 % SnO_2 salt + LDPE
۴	Bm20	20 % $BaCl_2$ salt + LDPE
۵	Bn20	20 % $BaSO_4$ salt + LDPE
۶	SBn10	10 % SnO_2 + 10 % $BaSO_4$ +LDPE
۷	SBm10	10 % $SnCl_2$ + 10 % $BaCl_2$ +LDPE
۸	SBn10 M	10 % SnO_2+10 % $BaSO_4$+3 % MWCNTs + LDPE

یافته ها

لایه نیمه جذب (HVL). در تضعیف اشعه ایکس با اصطلاح HVL مواجه می‌شویم. این عبارت به معنای ضخامت ماده جاذب است که شدت تابش را تا نصف مقدار اولیه کاهش می‌دهد (معادله (۱)) [۸]. این پارامتر به شدت به انرژی پرتو ورودی بستگی دارد. هر چه قدرت محافظ ورق در برابر تابش اشعه ایکس کارآمدتر باشد، مقادیر HVL کمتر است (شکل ۲).

$$HVL=\frac{0.693}{\mu}$$ معادله (۱)



شکل ۲- محاسبه لایه نیم جذب کامپوزیت و نانوکامپوزیت تهیه شده در سه ولتاژ ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰. نوار خطا با استفاده از تابع STDEV.p در نرم افزار اکسل محاسبه شد.

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، یک ورق پلیمری خالص با ضخامت بین ۳ تا ۵ سانتی متر می تواند نیمی از مقدار اولیه تابش ورودی را بسته به قدرت تابش اشعه ایکس جذب کند. در حالی که تمامی کامپوزیت‌های آماده شده قادرند شدت تابش را به نصف مقدار اولیه با ضخامت کمتر از ۰/۸ سانتی‌متر کاهش دهند. لازم به ذکر است که با افزایش ولتاژ تابش اشعه ایکس، مقدار HVL افزایش می‌یابد.

نتیجه گیری

در این تحقیق سعی شده است تا روشی مقرون به صرفه، آسان و موثر برای تهیه پوشش های محافظ در برابر تابش اشعه ایکس معرفی شود. کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از میکرو و نانوذرات باریم و قلع و پراکندگی آن‌ها در بستر پلیمری LDPE توانایی تضعیف اشعه ایکس خوبی از خود نشان دادند. نتایج نشان می‌دهد که تمامی ورق‌های تهیه‌شده در این تحقیق دارای ضریب میرایی خطی بالاتری نسبت به پلیمر خالص هستند و در این میان، نانوکامپوزیت تهیه‌شده از $BaSO_4$ + SnO_2 + MWCNT بیشترین اثر محافظتی را در برابر تابش اشعه ایکس از خود نشان داد. علاوه بر این، وجود نانولوله‌های کربنی چند جداره در این نانوکامپوزیت منجر به مقاومت مکانیکی بیشتر آن نسبت به سایر نمونه‌های آماده شده شد.

واژه های کلیدی: *محافظ اشعه ایکس، نانوذرات باریم، نانوذرات قلع، پلی اتیلن با دانسیته کم، کربن نانوتیوب چند دیواره.*

منابع

[1] Linet M.S., Slovis T.L., Miller D.L., Kleinerman R., Lee C., Rajaraman P., Gonzalez A.B. Cancer risks associated with external radiation from diagnostic imaging procedures, *CA, Cancer J. Clin.*, 62:75–100(2012)
[2] Finnerty M., Brennan P.C. Protective aprons in imaging departments: manufacturer stated lead equivalence values require validation, *Eur. Radiol.*, 15: 1477–1484(2005).
[3] Mahmoud I.S., Issa S.A.M., Saddeek Y.B., Tekin H.O., Kilicoglu O., Alharbi T., Sayyed M.I., Erguzel T.T., Elsaman R. Gamma, neutron shielding and mechanical parameters for lead vanadate glasses, *Ceram. Int.*, 45: 14058–14072(2019).
[4] Atashi P., Rahmani S., Ahadi B., Rahmati A. Efficient, flexible and lead-free com-posite based on room temperature vulcanizing silicone rubber/W/Bi_2O_3 for gamma ray shielding application, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 29: 12306–12322(2018)
[5] Kumar A., Gaikwad D.K., Obaid S.S., Tekin H.O., Agar O., Sayyed M.I. Experimental studies and Monte Carlo simulations on gamma ray shielding competence of (30+x)PbO-10WO_3-10Na_2O− 10MgO-(40-x)B_2O_3, *Prog. Nucl. Energy.*, 119: 103047(2020)
[6] Shik N., Gholamzadeh L. X-ray shielding performance of the EPVC composites with micro-or nanoparticles of WO_3, PbO or Bi_2O_3, *Appl. Radiat. Iso.*, 139: 61–65(2018)
[7] Ulaeto S.B., Mathew G.M., Pancrecious J.K., Nair J.B., Rajan T.P.D., Maiti K.K., Pai B.C. Biogenic Ag nanoparticles from neem extract: their structural evaluation and antimicrobial effects against Pseudomonas nitroreducens and Aspergillus unguis (NII 08123), *J. Am. Chem. Soc.*, 6: 235–245(2020)
[9] El-Khatib A.M., Abbas M.I., Elzaher M.A., Badawi M.S., Alabsy M.T., Alharshan G.A., Aloraini D.A. Gamma attenuation coefficients of nano cadmium oxide/ high density polyethylene composites, *Sci. Rep.*, 9: 1(2019).

بهینه‌سازی رهایش فرومون پروانه کرم ساقه‌خوار برنج (Chilo suppressalis) با هدف افزایش طول عمر و اثربخشی تله‌های فرومونی

محمد هادی قاسمی*[۱]، دانیال نمکی[۱و۲]، زهرا کچویی[۱]، الهه بهلول‌بندی[۱]

۱- سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی، ACECR

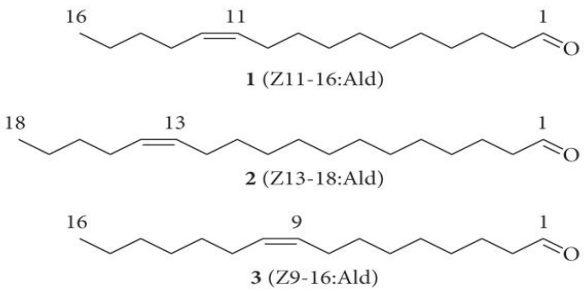
۲- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، آزمایشگاه سنتز مواد دارویی و هتروسیکل

مقدمه

اخیرا آگاهی و علاقه به کنترل بیولوژیکی آفات حشرات به عنوان جایگزین آفت‌کش‌های شیمیایی افزایش یافته است. دلایل این علاقه عبارت‌اند از مقاومت حشرات در برابر آفت‌کش‌های سنتی، نگرانی عمومی برای محیط زیست، امنیت مواد غذایی و سلامت انسان. یکی از روش‌های کنترل بیولوژیکی موفقیت‌آمیز، استفاده از فرومون‌های جنسی حشرات برای کنترل آفات است [۱]. مبارزه با حشرات به کمک فرومون‌ها، مستلزم آزادسازی و رهایش کنترل‌شده فرومون جنسی آفت هدف در زمان، مکان و غلظت مناسب است تا از مکان‌یابی و جفت‌گیری با آفات ماده بارور توسط نرها جلوگیری شود. در نتیجه جمعیت نسل‌های بعدی آفات کنترل می‌گردد. یکی از محدودیت‌های استفاده گسترده از فرومون‌ها، فقدان یک فرمول رهایش کنترل‌شده است که بتواند فرومون را در مدت زمان طولانی حداقل برای یک دوره یا فصل زراعی آزاد کند. تلاش‌های دانشمندان برای تهیه توزیع‌کننده‌های آهسته‌رهش برای فرومون‌ها منجر به ابداع و توسعه دستگاه‌های فرومون مانند نانوکپسول‌ها و میکروکپسول‌ها، و بسترهای هیدروکربنی و پلیمری شده است [۲]. این توزیع‌کننده‌ها، فرومون را با انتشار از طریق توزیع‌کننده پلیمری، یا با انتشار از طریق دیواره میکروکپسول آزاد می‌کنند. تا به امروز، فرمولاسیونی که چنین رهاسازی مداوم و ثابتی را در طول دوره‌های طولانی فصل جفت‌گیری حشرات ارائه می‌دهد، کمتر تشریح شده است. بنابراین، هدف اصلی ما استفاده از یک ماده زیست‌تخریب‌پذیر است که فرومون‌ها را در مدت زمان طولانی آزاد می‌کند.

بخش تجربی

فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج، مخلوطی از اجزای آلدئیدی Z11-16:Ald[۴۹] و Z13-18:Ald[۵۰] [۳][۴] و Z9-16:Ald[۵۱] [۵] می‌باشد (شکل ۱).



شکل ۱. اجزای فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج

[۲](Z)-hexadec-11-enal (Z11-16:Ald)
[۳]Z)-octadec-13-enal (Z13-18:Ald)
[۴](Z)-hexadec-9-enal (Z9-16:Ald)

[۱]Mhghassemi@ut.ac.ir; Hadighasemi110@gmail.com

ترکیبات آلدئیدی فرومون جنسی کرم ساقه‌خوار برنج، از نظر شیمیایی ناپایدار هستند. آلدئیدها در مواجهه با هوا زیر نور خورشید ممکن است منجر به اکسیداسیون بیشتر به مشتقات کربوکسیلیک اسید مربوطه شود. به منظور اطمینان از اثربخشی تله فرومونی باید یک فرمولاسیون مناسب شامل استفاده از بستر جامد مناسب برای محافظت از این ترکیبات در برابر تجزیه از طرفی، رهایش تدریجی و پیوسته آن پیشنهاد شود [۶]. به دلیل مسایل محیط زیستی، بسیار مهم است حامل پیشنهاد شده زیست‌تخریب‌پذیر باشد. انواع موم زنبور عسل، موم کارنائوبا، لانولین، موم بایبری و ... به عنوان مواد طبیعی و هیدروکربن‌های خطی یا زنجیره‌ای به عنوان مواد سنتزی و مصنوعی می‌تواند عملکرد مورد انتظار مطرح شده را برآورده کند [۲, ۷]. در این طرح به دلیل ویژگی‌هایی مانند مقاومت در برابر آب و حرارت و همچنین انعطاف‌پذیری از حامل هیدروکربنی خطی ۲۰ الی ۳۰ کربنی استفاده شد. هدف نهایی این طرح، ادغام ترکیبی از حامل هیدروکربنی خطی و فرومون کرم ساقه‌خوار برنج برای کنترل جفت‌گیری حشرات است. برهم زدن جفت‌گیری حشرات شامل مراحل زیر است: الف) فرمولاسیون ترکیبی از فرومون در هیدروکربنی خطی زیست‌تخریب‌پذیر، ب) استفاده از ترکیبی که از آن فرومون با سرعتی پیوسته و ثابت آزاد می‌شود، ج) اختلال در جفت‌گیری حشرات د) به دام افتادن حشره نر در تله چسبی تعبیه شده.

آماده‌سازی تله‌های فرومونی

ابتدا مقدار مناسب از فرمولاسیون سه مولکولی فرومون کرم ساقه‌خوار برنج با ترکیب درصد مشابه نمونه‌های تجاری، با ترازوی با دقت ۴ رقم اعشار وزن شده، به مقدار معین حامل هیدروکربنی حاوی آنتی اکسیدان و سورفکتانت مناسب اضافه گردید و هم خورد. این روند به دلیل اختلاط بهتر مواد فرومونی با مواد حامل می‌باشد. سپس فرومون تثبیت‌شده روی حامل زیست‌تخریب‌پذیر، به دیسپنسرهایی از جنس پلی‌اتیلن اضافه گردید (شکل ۲).

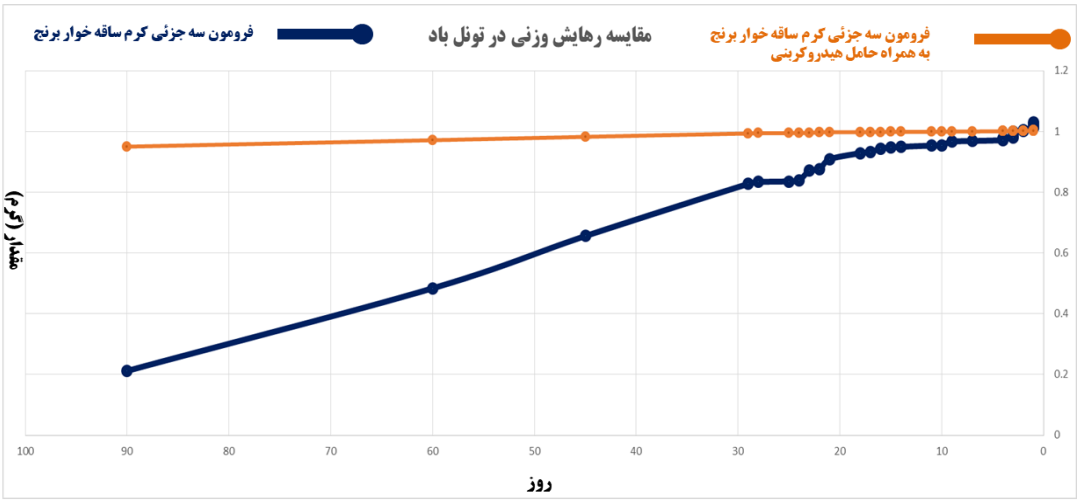
شکل ۲. فرومون تثبیت‌شده روی حامل زیست‌تخریب‌پذیر در دیسپنسرهایی از جنس پلی‌اتیلن

سپس به منظور فراهم‌سازی شرایط مزرعه به صورت مصنوعی، تست تونل باد انجام شد. دما، رطوبت و سرعت باد متوسط در منطقه شالیزار برنج مناطق شمال کشور در خرداد و تیرماه در تونل باد لحاظ گردید (شکل ۳). دیسپنسرها داخل تونل باد قرار گرفتند و کاهش وزن آنها به صورت روزانه رصد و اندازه‌گیری شد. کاهش وزن فرومون کرم ساقه‌خوار برنج با نمونه فرومون به همراه هیدروکربن خطی در قالب نمودار اکسل مقایسه شد (شکل ۴).

شکل ۳. استقرار دیسپنسر حاوی فرومون ساقه‌خوار برنج و فرومون تثبیت‌شده روی حامل زیست‌تخریب‌پذیر در تونل باد تحت شرایط شبیه‌سازی شده شالیزار

یافته‌ها

نتایج وزن‌سنجی روزانه فرومون ساقه‌خوار برنج و فرومون تثبیت‌شده روی حامل زیست‌تخریب‌پذیر به میزان سه ماه در تونل باد با سرعت ثابت، نشان داد که استفاده از حامل هیدروکربنی خطی، حدود ۷۴ درصد افت وزن ناشی از رهایش را کاهش می‌دهد (شکل ۴). با اطمینان از عملکرد مناسب حامل زیست‌تخریب‌پذیر در رهایش تدریجی مولکول‌های فرومونی، دیسپنرهای فرومونی در شالیزار برنج در استان مازندران (خرداد–مرداد ۱۴۰۲) مورد تست میدانی قرار گرفت (شکل ۵). نتایج تست شالیزار نشان داد که تله‌های فرومونی دارای دیسپنسر حاوی حامل زیست‌تخریب‌پذیر، در یک دوره ۳ ماهه با یک سرعت خطی و تدریجی، دارای شکار پروانه ساقه‌خوار برنج بودند. این در حالی بود که تله‌های فرومونی دارای دیسپنسر فاقد حامل تثبیت‌کننده (فقط اجزای فرومونی) هر ۳۰ روز باید تعویض می‌شدند، چرا که نرخ جذب و شکار پروانه در این تله‌ها پس از دو هفته کاهش می‌یافت و در هفته چهارم به صفر می‌رسید.



شکل ۴. نتایج وزن‌سنجی روزانه فرومون ساقه‌خوار برنج و فرومون تثبیت‌شده روی حامل زیست‌تخریب‌پذیر به میزان سه ماه در تونل باد

شکل ۵. نصب تله فرومونی پروانه کرم ساقه‌خوار برنج در استان مازندران

نتیجه گیری

استفاده از حامل هیدروکربنی زیست‌تخریب‌پذیر، به میزان چشمگیر طول عمر تله فرومونی نصب‌شده در مزارع برنج را از ۴ هفته به حداقل ۳ ماه افزایش می‌دهد.

واژه های کلیدی: *فرومون جنسی، کرم ساقه‌خوار برنج، رهایش تدریجی، توزیع‌کننده‌های آهسته‌رهش، تله گذاری میدانی*

منابع

1. Reddy, G.V. and A. Guerrero, *New pheromones and insect control strategies.* Vitamins & hormones, 2010. **83**: p. 493-519.
2. Hellmann, C., A. Greiner, and A. Vilcinskas, *Design of polymer carriers for optimized pheromone release in sustainable insect control strategies.* Advanced Science, 2024. **11**(9): p. 2304098.
3. Nesbitt, B.F., et al., *Identification of the female sex pheromones of the moth, Chilo suppressalis.* Journal of Insect Physiology, 1975. **21**(12): p. 1883-1886.
4. Ohta, K., et al., *Structures of sex pheromones of rice stem borer.* Agricultural and Biological Chemistry, 1976. **40**(9): p. 1897-1899.
5. Tatsuki, S., et al., *Sex pheromone of the rice stem borer, Chilo suppressalis (Walker)(Lepidoptera: Pyralidae): the third component, Z-9-hexadecenal.* Applied Entomology and Zoology, 1983. **18**(3): p. 443-446.
6. Herbert, M.B., et al., *Concise syntheses of insect pheromones using Z-selective cross metathesis.* Angewandte Chemie (International ed. in English), 2013. **52**(1): p. 310.
7. Baker, T., A. Myrick, and K. Park, *Optimizing the point-source emission rates and geometries of pheromone mating disruption mega-dispensers.* Journal of chemical ecology, 2016. **42**: p. 896-907.

ایجاد اتصال عرضی گرافن اکساید با نانوون های پلی استری برای کاهش هیدراتاسیون غشایی

فانزه قلاوند[۱]، یعقوب منصورپناه[۲*]

۱- دانشگاه لرستان، دانشکده شیمی
۲- دانشگاه لرستان، دانشکده شیمی

مقدمه

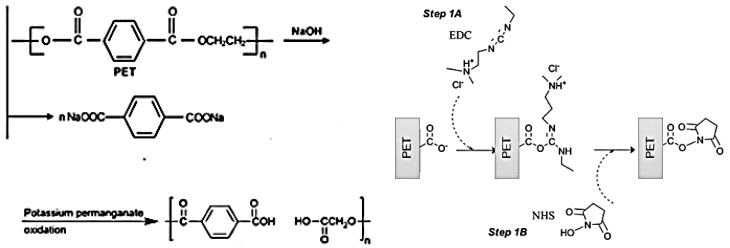
رشد سریع جمعیت کره زمین در ترکیب با افزایش مصرف آب برای نیازهای خانگی و صنعتی ، کشاورزی منجر به بحران جهانی آب می شود که در کمبود آب شیرین و افزایش آلودگی آن آشکار می شود. [۱] گرافن اکسید (GO) یک کاندیدای معتبر برای جذب و حذف آلاینده ها در آب است .اخیراً چندین مقاله نشان داده است که GO مصنوعی ظرفیت جذب بالایی نسبت به رنگها، آنتی بیوتیک ها و فلزات سنگین دارد.[۲] جیانگ و همکاران بر روی غشاهای مبتنی بر اکسیدگرافن را در کاربردهای تصفیه آب کار کردند. تورم ساختاری (هیدراتاسیون)غشاهای GO در آب چالشی برای توسعه بیشتر آنها بوده است. آنها روی یک استراتژی تنظیم دوگانه را با استفاده از یک اتصال دهنده عرضی و یک زیر لایه ی آبدوست برای رفع محدودیتهای غشاهای GO تمرکز کردند .استفاده از اتصال دهنده -۱،۴دی آمینوبوتان از تورم جلوگیری میکند و فاصله بین لایه ای را حفظ می کند. [۳]

در این پژوهش، یک غشای پلیمری به وسیله ی نشاندن ذرات گرافن اکساید-تری اتیلن تراآمین(GO-TETA) بر روی نانوون های پلی استری(PET) تهیه شده است. TETA به دلیل داشتن۴ سایت فعال گروههای(NH_2) می تواند اتصال عرضی ما بین GO و PET برقرار کند. برای فعالسازی سطح PET از NHS/EDC که گروه ترک کننده ی بهتری است استفاده شد. از دستگاه فیلتراسیون خلا برای نشاندن TETA-GO بر سطح PET استفاده شد . این اصلاحات سبب بهبود کارآیی غشا و عملکرد آن شده است. یافته های این مطالعه رویکردی ساده و کارآمد را برای توسعه غشاهای GO با کارایی بالا برای جداسازی انتخابی آب فراهم میکند. به طورکلی، این روش ها راه های مؤثری برای ایجاد پیوندهای کووالانسی بین اکسیدگرافن و پلی اتیلن ترفتالات فراهم میکنند.

بخش تجربی

مراحل تهیه ی غشا: چندین مرحله برای فعالسازی و ساخت غشاهای PET که دارای گروههای عاملی کربوکسیل و اپوکسید و هیدروکسیل هستند[۴] باید انجام داد: ۱-شکستن پیوندهای استری توسط NaOH (تشکیل کربوکسیل و هیدروکسیل)[۴]، ۲-تبدیل گروههای هیدروکسیل به کربوکسیل با پتاسیم پرمنگنات[۵]، ۳-واکنش گروههای کربوکسیل با EDC/NHS برای جایگزینی گروه کربوکسیل با آمین که گروه ترک کننده ی بهتری هستند. در نهایت اتصال عرضی GO با سطح PET توسط تری اتیلن تراآمین با استفاده از فیلتراسیون خلا انجام گرفت.[۶]و[۷]

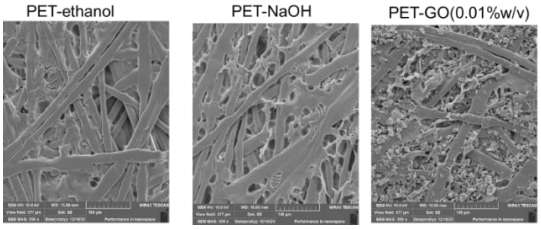
* faezehgh171996@Gmail.com*ma
nsourpanah.y@lu.ac.ir



شکل ۱۳-شماتیک فعالسازی فیلم های PET

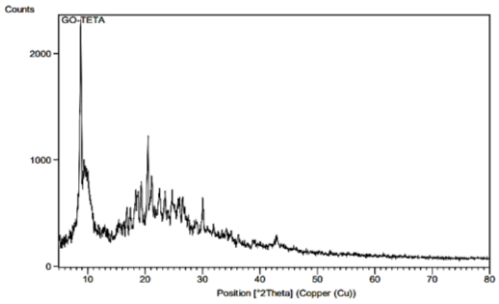
یافته ها

آنالیزSEM: تجزیه و تحلیل سطحی و زبری سطح غشاهای PET به خوبی توسعه یافته است که نشان داد اصلاح با NaOH سطح الیاف PET را تخریب نموده و منافذ بیشتری را ایجاد کرده است[۸] افزودن GO-TETA سبب پوشاندن منافذ غشا شده است.



شکل ۱۴-تصاویر SEM گرفته شده از غشاها در سه مرحله از ساخت غشا

آنالیزXRD: اتصال دهنده ی TETA از تورم ساختاری غشاهای گرافن اکساید (هیدراتاسیون غشایی) در آب جلوگیری می کند. اتصال دهنده فاصله ی بین لایه ای ۰.۴۳نانومتر را در غشای گرافن اکساید حفظ می کند که به جلوگیری از تورم کمک می کند. TETA دارای ۴ گروه آمین در ساختار خود است[۹] در مقایسه با کار دیگر که از ۱و۴-دی آمینو بوتان (حاوی ۲گروه آمین با فاصله بین صفحات ۱.۳۴نانومتر)استفاده شده است فاصله ی بین لایه ها کاهش قابل ملاحظه ای داشته است. [۳]



شکل ۱۵-تصویر XRDگرفته شده از GO-TETA سنتز شده

نتیجه گیری

گرافن اکساید بدون اتصالات عرضی سبب هیدراته شدن گروه کربوکسیل شده و متورم می‌شود و لایه‌های گرافن اکساید از هم جدا می‌شوند. هدف از انجام این پژوهش ایجاد اتصال قوی ما بین نانو صفحات دوبعدی گرافن اکساید به سطح ساختارهای غیربافتی پلی‌استری است. در این پژوهش، یک غشای پلیمری به وسیله ی نشاندن ذرات گرافن اکساید-تری اتیلن تترا‌آمین(TETA) بر روی نانوون های پلی استری (PET) تهیه شد. TETA به دلیل داشتن سایت های فعال بسیار توانست اتصال عرضی مابین GO و PET برقرار کند وهمانطور که از انالیز XRD نشان داد توانست هیدراتاسیون غشایی را کاهش دهد(با کاهش فاصله ی نانو صفحات گرافن اکساید).

واژه های کلیدی: *غشای گرافن اکساید، تری اتیلن تترا‌آمین، اتصال عرضی،کاهش هیدراتاسیون*

منابع

1. Lunegova, I.V., V.V. Tyts, and S.A. Lopatin, *Water and its importance for human life and health.* Pharmacy Formulas, 2022. **4**(3): p. 50-57.
2. Wang, H., et al., *Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution.* Applied Surface Science, 2013. **279**: p. 432-440.
3. Yang, G., et al., *Dual regulation of graphene oxide membrane by crosslinker and hydrophilic promoter for dye separation.* Microporous and Mesoporous Materials, 2023. **360**: p. 112718.
4. Peng, J., et al., *Polyamide nanofiltration membrane with high separation performance prepared by EDC/NHS mediated interfacial polymerization.* Journal of membrane science, 2013. **427**: p. 92-100.
5. Ramachandran, B., et al., *A comparative study of polyethylene terephthalate surface carboxylation techniques: Characterization, in vitro haemocompatibility and endothelialization.* Reactive and Functional Polymers, 2018. **122**: p. 22-32.
6. Tiraferri, A., C.D. Vecitis, and M. Elimelech, *Covalent binding of single-walled carbon nanotubes to polyamide membranes for antimicrobial surface properties.* ACS applied materials & interfaces, 2011. **3**(8): p. 2869-2877.
7. Marangoni, V., et al., *Template-free assembly of 2D-electrolytes into nanofibres.* Materials Today Chemistry, 2021. **21**: p. 100542.
8. Hadjizadeh, A., A. Ajji, and M.N. Bureau, *Preparation and characterization of NaOH treated micro-fibrous polyethylene terephthalate nonwovens for biomedical application.* Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2010. **3**(8): p. 574-583.
9. Hu, L., et al., *Amine-graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites: effects of different amine modifiers on physical properties.* Journal of Materials Science, 2016. **51**: p. 8296-8309.

ترکیب روش منحنی چند متغییره- حداقل مربعات متناوب و تکنیک تبدیل فوریه- مادون قرمز برای بهینه سازی فرایند بارگذاری همزمان کورکومین و کوئرستین بر روی حامل دارویی

سیده مریم سجادی*[۱]، زینب اسدالله پور[۲]

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز- مرکز آموزش عالی لامرد ، فارس، ایران
۲- اداره آب و فاضلاب استان سمنان-سمنان -ایران

مقدمه

برای مصرف همزمان چندین دارو از حامل های دارویی مناسب استفاده می شود تا بتوان دارو را به صورت انتخابی به بافت یا سلول هدف رساند و به طور کنترل شده، رهاسازی دارو در سلول هدف رخ دهد[۱]. یک مرحله مهم در سسیستم های دارورسانی بهینه سازی فرایند بارگذاری دارو است و بر اساس مطالعات ما، گزارش های کمی درباره بارگذاری همزمان داروها تا کنون انجام شده است و هیچ گزارشی درباره بهینه سازی همزمان داروها بر روی حامل که دارای همپوشانی زیاد سیگنال هستند وجود ندارد. روش های کمومتریکس چند متغییره برای آنالیز داده‌های با همپوشانی زیاد سیگنال و و استخراج اطلاعات از آنها استفاده می شوند. در مطالعه حاضر از حامل دارویی دی بلاک متیل پلی اتیلن گلیکول-پلی کاپرولاکتون کوپلیمر(m-PEG-PCL) و داروهای کورکومین (CUR) و کوئرستین (QC)به عنوان مدل برای سیستم دارورسانی همزمان دو دارو استفاده شد. شرایط بارگذاری داروها توسط تکنیک چند متغییره تبدیل فوریه-مادون قرمز (FT-IR) دنبال شد. به دلیل همپوشانی طیفی شدید و پیچیدگی داده ها، روش منحنی چند متغییره- حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS) [۲] برای آنالیز داده پیشنهاد شد. نتایج آنالیز نشان می دهد که بر اساس پروفایل های تفکیک شده اجزاء می توان شرایط بهینه بارگذاری همزمان دو دارو را تعیین کرد.

بخش تجربی

حامل m-PEG-PCL با استفاده از اندکی اصلاح روش های گزارش شده در[۳] سنتز شد. بارگذاری همزمان CUR و QC بر روی حامل با مقادیر مختلف دارو و حامل طبق جدول ۱ انجام شد.در هر آزمایش، حجم های مورد نیاز از محلول مادر داروها (۰/۱۶ گرم بر لیتر) در اتانول به مقدار معین m-PEG-PCL اضافه شد وحجم محلول با اتانول به ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. هر مخلوط به مدت پنج دقیقه در حمام اولتراسونیک گذاشته شد. سپس دمای محلول در ۵۵ درجه سانتی گراد نگه داشته شد تا حلال کامل تبخیر شد.

برای تشکیل مایسل، ۴ میلی لیتر محلول نرمال سالین به رسوب حاصل اضافه شد و یک ساعت با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده شد. مایسل حاصل با سرعت ۱۵۰۰۰g به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس کمپلکس دارو و حامل جداسازی شده و در دمای محیط خشک شد.

برای مقدار یکسان از هر کمپلکس طیف مادون قرمز در ناحیه عدد موجی $۴۰۰cm^{-1}$ تا ۴۰۰۰ ثبت شد. داده در نرم افزار متلب 2024 بر اساس برنامه MCR-ALS قابل دسترس از وبگاه تالرآنالیز شد [۴]

E-mail: sajjadi@sutech.ac.ir

جدول ۱. شرایط آزمایشگاهی برای بارگذاری همزمان داروهای CUR و QC بر روی حامل m-PEG-PCL

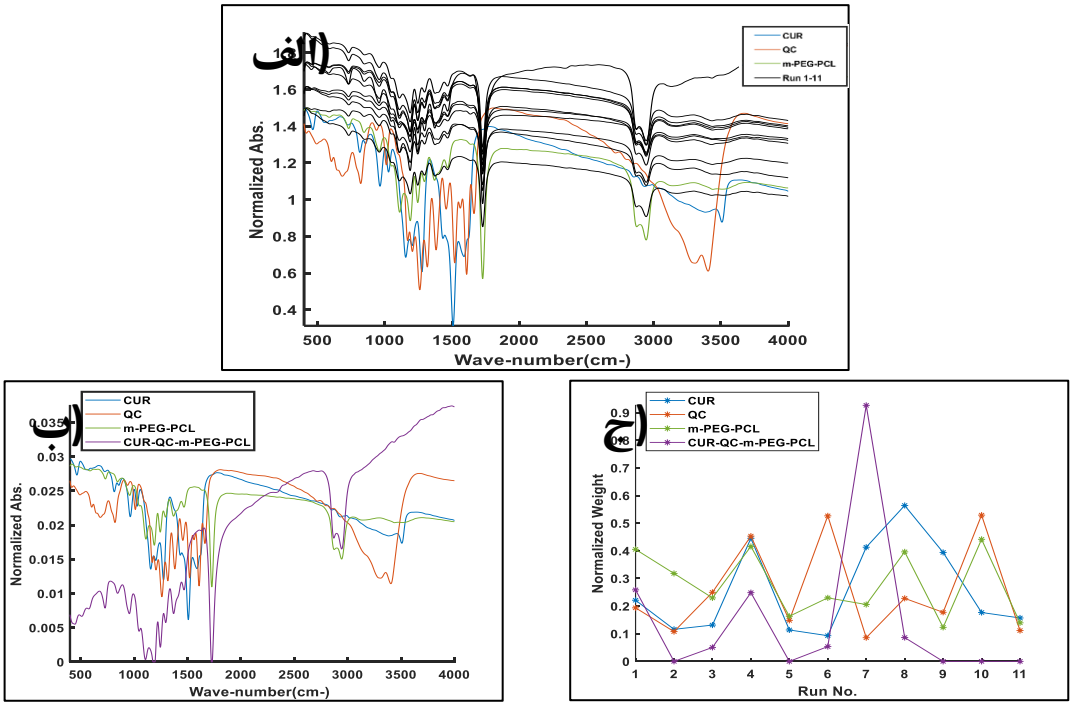
شماره اجرا / اجزاء	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱
CUR(mg)	۰/۱۴۰	۰/۱۴۰	۰/۰۵۶	۰/۰۲۸	۰/۰۵۶	۰/۲۲۴	۰/۲۲۴	۰/۰۵۶	۰/۱۴۰	۰/۲۲۴	۰/۱۴۰
QC(mg)	۰/۲۰۰	۰/۰۴۰	۰/۰۶۰	۰/۱۲۰	۰/۱۸۰	۰/۰۶۰	۰/۱۸۰	۰/۰۶۰	۰/۱۲۰	۰/۱۸۰	۰/۱۲۰
m-PEG-PCL(mg)	۳۰	۱۰	۴	۱۰	۲۰	۲۰	۳۰	۱۰	۱۰	۱۵	۱۰

.

یافته ها

در مطالعه حاضر طیف های FT-IR حاصل از شرایط مختلف بارگذاری در ماتریس **D** به ابعاد (۱۱×۱۸۶۸) مرتب شد که ۱۱ و ۱۸۹ به ترتیب نعداد اعداد موجی و شرایط آزمایشگاهی می باشد(شکل ۱ الف). آنالیز داده **D** توسط روش تفکیک مقادیر منفرد [۳]، وجود چهار جزء معنی داررا نشان داد که این تعداد را می توان به کمپکس کورکومین-کوئرستین- پلیمر (CUR-QC-m-PEG-PCL) ؛ و فرم های آزاد CUR ، QC و m-PEG-PCL نسبت داد. بر اساس روش MCR-ALS ماتریس داده **D** را به دو ماتریس پروفایل‌های غلظتی **C** و پروفایل‌های طیفی **S** تفکیک می شود و برای یافتن ماتریس های واقعی یک سری محدودیت هایی بر روی پروفایلهای طیفی و یا غلظتی اعمال می شود.

در این تحقیق، طیف های FT-IR مربوط به سه جزء CU، QC و m-PEG-PCL ثبت شد (شکل ۱-الف) و برای تخمین اولیه، درآنالیز استفاده شدند. محدودیت‌های به کار برده شده آنالیز شامل غیرمنفی بودن برای پروفایل‌های غلظتی و طیفی؛ و گزینش‌پذیری برای طیف اولیه CU، QC و m-PEG-PCL می باشد. نتایج حاصل از آنالیز روش MCR-ALS در شکل ۱ ب و ج نشان داده شده است.



شکل ۱. طیف FT-IR مربوط به شرایط مختلف بارگذاری همزمان داروهای CUR و QC بر روی حامل m-PEG-PCL و طیف خالص اجزاء CU، QC و m-PEG-PCL (الف)؛ پروفایل های نرمال شده طیفی (ب) و گرمی (ج) خالص اجزاء بدست آمده از تکنیک MCR-ALS

به منظور یافتن شرایط بهینه بارگذاری، پروفایل های نرمال شده وزنی اجزاء برای CU، QC و m-PEG-PCL از تقسیم پروفایل نرمال شده حاصل از روش MCR-ALS به مقدار اولیه متناظر در شرایط آزمایشگاهی (جدول ۱) بدست آمد. همچنین پروفایل های نرمال شده وزنی CUR-QC -m-PEG-PCL حاصل از آنالیز به مقدار اولیه متناظر m-PEG-PCL (جدول ۱) تقسیم شد. همانطور که مشخص است در اجرا شماره ۷ ، حداکثر میزان کمپلکس بدست آمده است و همچنین مقدار نسبی QC و m-PEG-PCL در این اجرا تقریبا کم است. گر چه میزان کورکومین باقیمانده نسبتا بالا است اما مقدار آن قابل مقایسه با شرایط ۴ است که منجر به میزان کم تولید کمپلکس شده است، لذا شرایط ۷ به عنوان شرایط بهینه بارگذاری دو دارو در مطالعه حاضر انتخاب می شود.

نتیجه گیری

در سیستم دارو رسانی مورد مطالعه، مرحله بارگذاری CU، QC بر روی حامل m-PEG-PCL توسط روش FT-IR، چهار گونه فعال اسپکتروسکوپی شامل داروها، حامل و کمپلکس داروها–حامل در محیط واکنش وجود دارد که همه أجزاء دارای همپوشانی سیگنال شدیدی هستند . در حالی که طیف های FT-IR جمع آوری شده بسیار پیچیده هستند، روش آنالیز پیشنهادی MCR-ALS توانست داده ها را پروفایل های غلظتی و طیفی خالص اجراء تفکیکی کند. در واقع این روش آنالیزی، طیف خالص کمپلکس را که هیچ اطلاعاتی درباره ان در دسترس نبودرا بدست أورد و نتایج نشان داد که این طیف دارای همپوشانی زیاد با سیگنال اجزاء دیگر است. بر أساس پروفایل های غلظتی أجزاء، شرایط بهینه بارگذاری در داده های مورد مطالعه، ۲۲۴ /۰، ۰/۱۸۰ و ۳۰ میلی گرم به ترتیب CU، QC و m-PEG-PCL تعیین شد.

واژه های کلیدی: دارورسانی؛ داده های چند متغییره FT-IR ؛ روش MCR-ALS؛ بهینه سازی فرایند بارگذاری داروها

منابع

[1] Kemp J. A, Shim, M. S., Heo C. Y., Kwon Y. J., “Combo” nanomedicine: co-delivery of multi-modal therapeutics for efficient, targeted, and safe cancer therapy. *Adv Drug Deliv Rev*, 98: 3-18 (2016).

[۲] چیتگران، فاطمه؛ سجادی، سیده مریم؛ نبی زاده چیانه، فریده؛ فیضی، جواد؛ مطالعه اسپکتروفوتومتری سینتیک تخریب فوتوالکتروکاتالیستی۴–نیتروفنول برمبنای الکترود MWCNT/Ti-TiO_2O با استفاده از روش تفکیک منحنی چند متغییره حداقل مربعات متناوب، مجله *شیمی کاربردی* ، (۱۸)۶۸: ۲۳۶ تا ۸۲ (۱۴۰۲).

[3] Etezadi H., Sajjadi SM, Maleki A., Crucial successes in drug delivery systems using multivariate chemometric approaches: challenges and opportunities, *NJC*, 43(13): 5077-5087 (2019).

[4] https://www.cid.csic.es/homes/rtaqam/tmp/WEB_MCR/down_alsC.html

استخراج اسید استیک از محلول آبی در سیستم‌های دو فازی آبی حاوی پلی‌اتیلن–گلیکول و نمک فسفات

محمد عاطف باوند، جواد صاین*، فرناز جعفری
گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، ۳۸۶۸۳ -۶۵۱۷۴ همدان،ایران

مقدمه

فرآیندهای جداسازی یکی از مهم‌ترین چالش‌های صنایع شیمیایی، پتروشیمی و داروسازی به شمار می‌روند به نحوی‌که در بیشتر این صنایع، درصد مهمی از سرمایه‌گذاری و هزینه‌ها به اعمال جداسازی و خالص‌سازی اختصاص می‌یابد بنابراین انتخاب روش مناسب حائز اهمیت می‌باشد. استخراج مایع–مایع یکی از پرکاربردترین روش‌های جداسازی است که در فازهای مایع امتزاج‌ناپذیر انجام می‌شود. این روش جداسازی، به‌خصوص در مواردی که استفاده از روش‌هایی مانند تقطیر امکان‌پذیر نمی‌باشد و یا محلول‌ها دارای رفتار غیرایده‌آل یا آزئوتروپی هستند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

روش‌های استخراج مایع–مایع متداول، شامل استفاده از حلال‌های آلی است که مخاطرات زیست محیطی را به دنبال دارد. این در حالی است که روش استخراج در سیستم دوفازی آبی، به عنوان روشی نوین از مزایای متعددی همچون عدم استفاده از حلال آلی و استخراج گزینشی و تک‌مرحله‌ای با توانایی جداسازی مطلوب برخوردار است. اساس جداسازی در سیستم‌های دوفازی آبی، توزیع انتخابی اجزا بین دو فاز است که در آن ویژگی الکترواستاتیکی اجزای تشکیل دهنده هر فاز منجر به تجمع حل‌شونده در یکی از فازها شده و سپس جدایش فازها انجام می‌شود [۱]. سیستمهای دو فازی آبی در محدوده وسیعی از دما وpH ها در فشار محیط، جداسازی و خالص سازی محلول ها را به خوبی انجام می دهند. در نتیجه به هنگام استفاده از این سیستم‌ها الزامی به تنظیم و ثبات دما و فشار نمی باشد و همین امر خود باعث کاهش بسیاری از هزینه های عملیاتی می باشد . همچنین این سیستم ها بازده عملیاتی بالایی داشته و مقرون به صرفه هستند.

پارامترهای مختلفی مانند غلظت پلیمر، غلظت نمک، دما و pH بر کارایی این سیستم در جداسازی حل‌شونده اثرگذار هستند. با بهینه‌سازی این پارامترها، شرایط بهینه عملیاتی که در آن بیشینه کارآیی استخراج قابل دست‌یابی است، تعیین می‌شود. نظر به عملکرد مطلوب روش استخراج سیستم دوفازی آبی پلیمر–نمک در جداسازی انواع حل‌شونده‌ها کارآیی مناسبی دارد. سیستم‌های دوفازی آبی به چهار دسته پلیمر–پلیمر، پلیمر–نمک، سیستم‌های حاوی مواد فعالی سطحی و مایعات یونی طبقه‌بندی می‌شوند [۲]. در بین انواع سیستم‌های دوفازی آبی، سیستم پلیمر و نمک به دلیل صرفه اقتصادی بیشتر، گرانروی پایین‌تر، جدایی سریع و گزینش‌پذیری بالا، کارآیی مطلوب‌تری در فرآیندهای جداسازی دارد. این سیستم دو فازی بر اساس رقابت بین پلیمر و نمک برای آب‌پوشی، تشکیل شده و قدرت بالای نمک در آب‌پوشی منتهی به افزایش آب زدائی از پلیمر شده و جدایی بین دو فاز رخ می‌دهد. سیستم‌های دوفازی با ترکیب پلیمر–نمک بر خلاف سیستم‌هایی دوفازی آبی پلیمر-پلیمر ویسکوزیته سیستم را افزایش نمی دهند، بلکه به دلیل اختلاف دانسیته بین فازها موجب جداسازی بهتر فازها در مدت زمان کمتری می شود.

در بین انواع نمک‌ها، نمکهای فسفات با قدرت یونی مطلوب به منظور جداسازی حل‌شونده در این سیستم‌ها اولویت دارند. همچنین این نمک‌ها در محدوده ی وسیعی از pH پایدار است میزان تاثیر نمک در این سیستم‌ها به نوع و غلظت آن بستگی دارد، بدین معنی که با افزایش نمک مقدار نسبی فازها تغییر می‌نماید و فاز نمکی (فاز سنگین) دارای مقدار بیشتری نسبت به فاز پلیمری (فاز سبک) خواهد بود. در واقع، تفاوت انرژی آب‌پوشی نمک و پلیمر به جدایش فازها کمک می کند.

*m.atefbavand@gmail.com

بخش تجربی

در این پژوهش، سیستم دو فازی آبی پلیمر-نمک متشکل از دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات + پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ + آب جهت محاسبه کارایی استخراج تحت تاثیر پارامترهای غلظت پلیمر، نمک و دما مورد مطالعه قرار گرفته است. در این سیستم ابتدا برای ساخت محلول دوفازی آبی مورد نظر، نمونه هایی با درصد وزنی مشخص از پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ و نمک دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات تهیه می‌شوند. در این نمونه ها غلظت دی پتاسیم هیدروژن فسفات و پلی اتیلن گلیگول ۴۰۰۰ در محدوده ۳۰ تا ۴۰ درصد می باشد. پس از آن به همه ی نمونه‌های تهیه شده مقدار معینی از استیک‌اسید افزوده می‌شود. پس از این مرحله، محلول با سرعت کافی به خوبی هم‌زده می‌شود تا از توزیع حل‌شونده بین فازها اطمینان حاصل شود. پس از جداسازی فازها به طور کامل، از فازهای بالا و پایین نمونه‌برداری می‌شود و غلظت استیک-اسید در هریک از فازها از طریق تیتراسیون با سود ۰/۱ مولار تعیین می‌شود. درصد کارایی استخراج ($\%E$) بر مبنای ضریب توزیع استیک‌اسید (K) و حجم کاهیده ($V_{reduced}$) از طریق روابط زیر قابل محاسبه است:

$$K = \frac{C_T}{C_B} \quad (۱)$$

$$V_{reduced} = \frac{V_T}{V_B} \quad (۲)$$

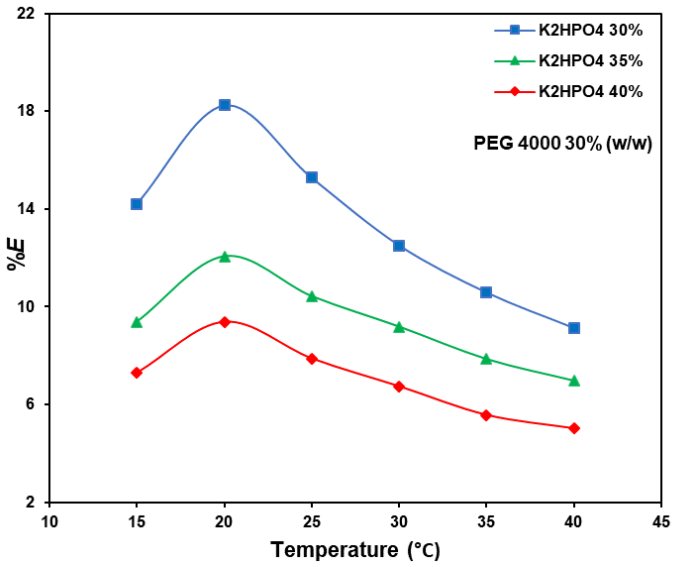
$$\%E = \frac{K \times V}{1 + (K \times V)} \times 100 \quad (۳)$$

که در آن C_T و C_B به ترتیب غلظت استیک‌اسید در فاز بالا و پایین و V_T و V_B به ترتیب حجم فازهای بالا و پایین می‌باشد.

یافته ها

برای بررسی اثر دماهای گوناگون، نمودارهای کارایی استخراج استیک‌اسید در سیستم دوفازی آبی نمک دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات + پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ در دماهای بین ۱۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۱) ارائه شده است. بر اساس نمودار ارائه شده هرچه دما کمتر باشد درصد استخراج استیک‌اسید در سامانه دوفازی آبی افزایش می‌یابد که علت این امر، افزایش تأثیر آبپوشی نمک دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات است [۳]. در این مطالعه، صرف نظر از غلظت نمک و پلیمر، در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد بالاترین کارایی استخراج قابل دست‌یابی است.

در شرایطی که ضریب توزیع‌پذیری بیشینه باشد یعنی توازن خوبی بین آبگریزی پلیمر و خاصیت نمک‌زدایی وجود دارد. از آنجا که یونهای نمک با گروه‌های با بار مخالف اسید برهمکنش دارند و با تشکیل لایه‌های دوتایی از گروه‌های یونی موجب دهیدراته شدن (حذف مولکول آب) اسید می‌شود. این ویژگی آبپوشی یونهای نمک و دهیدراته کردن اسید باعث گسترش ناحیه های آبگریزی اسید می‌شود. افزایش غلظت نمک تا حدی می‌تواند موجب کاهش حجم آزاد در فاز نمکی شده و باعث حرکت اسید به فاز پلیمری شود. ولی در غلظت‌های بالای نمک خاصیت نمک‌زدایی آن موجب ترسیب اسید در فصل مشترک دو فاز و موجب کاهش ضریب توزیع‌پذیری و درنتیجه آن کاهش درصد استخراج استیک‌اسید شود. در این مطالعه دیده شد غلظت نمک ۳۰ درصد جرمی در حالت بهینه است[۴].



شکل ۱: تغییرات درصد استخراج استیک‌اسید در غلظت‌های مختلف نمک نمک دی‌پتاسیم‌هیدروژن‌فسفات و پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول با غلظت ثابت ۳۰درصد جرمی

نتیجه گیری

یکی از روشهای نوین جداسازی، استفاده از سامانه‌های دو فازی آبی است. این سامانه‌ها از مزایایی چون انتخاب‌پذیری در جداسازی، پایداری در محدوده وسیعی ازشرایط عملیاتی، غیرسمی بودن، عدم اشتعال‌پذیری، بازده بالا و انرژی فرایندی کم، برخوردار هستند. در این پژوهش، سیستم دو فازی آبی پلیمر–نمک متشکل از دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات + پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ + آب جهت محاسبه کارایی استخراج تحت تاثیر پارامترهای غلظت پلیمر، نمک و دما مورد مطالعه قرار گرفته است. بر مبنای نتایج، با کاهش دما و غلظت نمک در سیستم درصد استخراج استیک‌اسید افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: *فتوالکتروشیمیایی، مولیبدن – بیسموت وانادات ($Mo\text{-}BiVO_4$) ، لایه نازک ، فتوالکترود، حسگر، گلوکز* .

منابع

[1] L. M. Meller da silva, and A. J. Meirelles, **2001**. "PEG + potassium phosphate + urea aqueous two-phase systems: phase equilibrium and protein partitioning," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 46, pp. 251–255.

[2] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie and Y. Zhu, **2016**. "Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications" *Biol. Proced.*, Online, Vol. 18, pp. 1–18.

[3] M. Azadian, H. Ghanadzadeh Gilani, H. Rajabi-Kuyakhi, and A. Yeganiyan, **2022**. "Extraction of formic acid from aqueous solution using polyethylene glycol/phosphate salt aqueous two-phase system.", *Indian Chem. Eng.*, Vol. 64, pp. 80–91.

[4] C. Roberta, B. Aparecida, R. Leandro, M. Ricardo, and D. Guilherme, **2020**. "Application of aqueous two-phase system for selective extraction and clean-up of emerging contaminants from aqueous matrices." *Talanta*, Vol. 223, pp. 121697

سنتز گلوکونات سدیم با استفاده از تزریق اوزون در محیط قلیایی

زهرا کچوئی*، محمدهادی قاسمی، الهه بهلول بندی

سازمان جهاد دانشگاهی تهران، گروه پژوهشی شیمی کاربردی

مقدمه

گلوکونات سدیم که نمک سدیم اسید گلوکونیک نیز نامیده می‌شود، از اکسیداسیون دکستروز تولید می‌شود [۱]. ظاهر گلوکونات سدیم پودری دانه ریز تا کریستالی سفید تا خرمایی رنگ، و بسیار محلول در آب است. دارای ویژگی‌های غیرسمی، غیر خورنده و زیست‌تخریب‌پذیر است [۲]. گلوکونات سدیم به طور گسترده‌ای در رنگرزی، صنعت چاپ و تصفیه آب کاربرد دارد. علاوه بر این، گلوکونات سدیم به‌عنوان یک ماده افزودنی شیمیایی مهم می‌تواند به طور گسترده در زمینه‌های مختلف مانند حفاری نفت، لوازم آرایشی و بهداشتی (شامپوها و خمیردندان‌ها)، شوینده‌های خانگی (شوینده‌های ظرفشویی)، آبکاری، کودهای شیمیایی، عکاسی، نساجی، پلاستیک‌ها، پلیمرها، سیمان سازی (مکمل بتن)، صنایع غذایی، و برای محافظت از فلزات مانند فولاد ضدزنگ استفاده می‌شود.

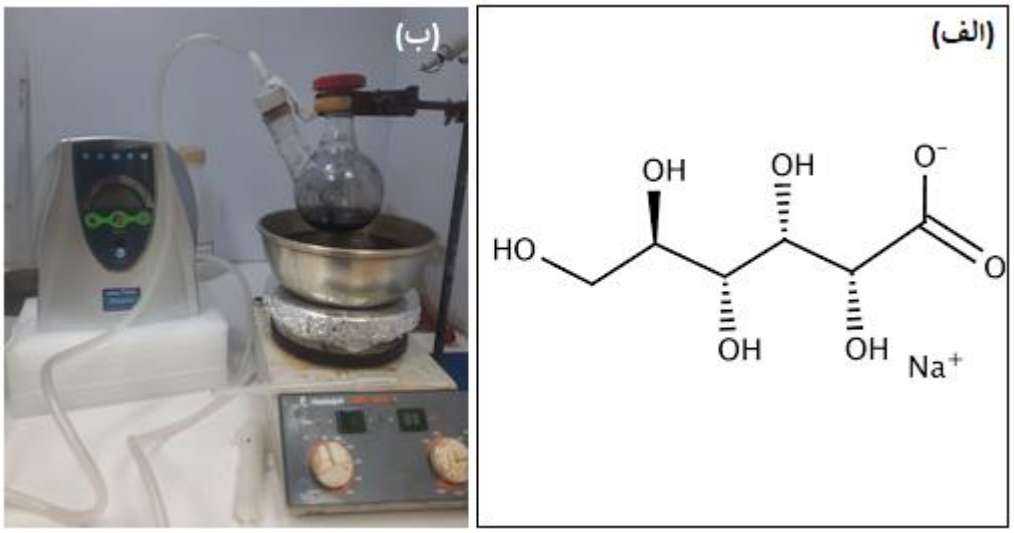
محلول‌های آبی گلوکونات سدیم مقاومت دمایی قوی در برابر اکسیداسیون و کاهش از خود نشان می‌دهند [۳].گلوکونات سدیم به عنوان یک تنظیم کننده خوب روان کنندگی بتن عمل می‌کند. این ماده به سرعت تجزیه می‌شود (۹۸٪ پس از ۴۸ ساعت)، زیرا حاوی ساختارهای لاکتون خاصی است. محلول گلوکونیک اسید غلیظ دارای خواص ضد باکتریایی (استر حلقوی خنثی) است. گلوکونات سدیم دارای ظرفیت جذب قوی است. توانایی کیلیت کردن آن نسبت به EDTA، نیتریلوتری استیک اسید و سایر کیلیتورها در PH قلیایی برتر است. علاوه بر این، گلوکونات سدیم تلخی غذا را کاهش می‌دهد [۴].

از قدیم گلوکونات سدیم با روش تخمیر در حضور قارچ آسپارژیلوس نایجردر صنعت سنتز می‌شود که این روش با مسائل و مشکلات زیست محیطی همراه است. با توجه به کاربردهای وسیع و مصرف بالای گلوکونات سدیم بررسی روش‌های سنتزی آسان گلوکونات سدیم حائز اهمیت است. در این تحقیق روش سنتز سدیم گلوکونات از طریق اکسیداسیون اوزون مورد بررسی قرار گرفته است. گلوکز در معرض مستقیم اوزون می‌تواند به صورت رادیکالی و یا یونی شکسته شود و وارد واکنش شود. در محیط بازی، شکست یونی رخ داده و واکنش به سمت تشکیل یون گلوکونات پیش می‌رود.

بخش تجربی

در ابتدا ۲۰ گرم گلوکز در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و سپس ۲/۵ گرم سدیم هیدروکسید و ۰/۵ گرم کربن اکتیو افزوده شود. گاز اوزون توسط دستگاه تولید کننده اوزون (اوزونایزر) به صورت مستقیم و به مدت ۱۵ ثانیه و طی سه مرحله مجزا در ظرف واکنش تزریق می‌گردد (شکل ۱). پس از ۲ ساعت واکنش اختتام می‌یابد. در ادامه خنثی سازی گلوکونیک اسید موجود در محلول با محلول سود انجام می‌گردد.

Email: kachouei@ut.ac.ir, zahrakachoei@gmail.com



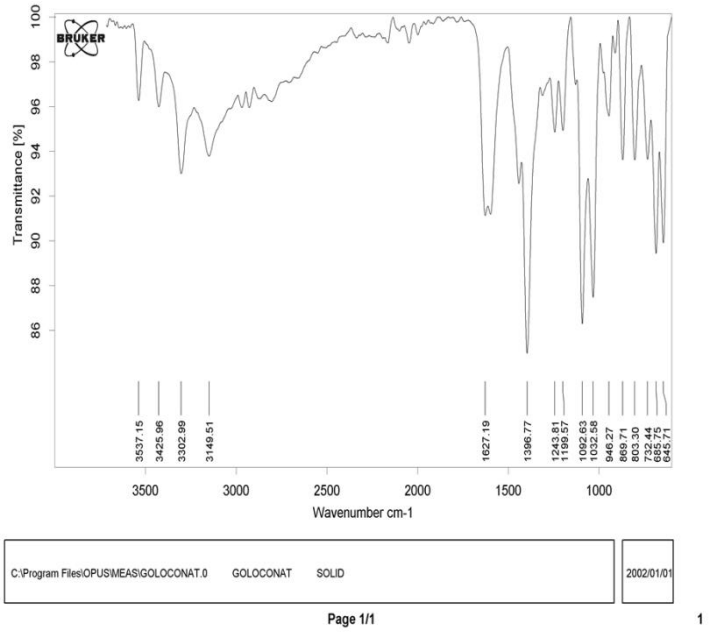
شکل ۱- ساختار شیمیایی گلوکونات سدیم (الف)، واکنش اوزوناسیون با استفاده از دستگاه تولید کننده اوزون (ب)

از گلوکونات سدیم به دست آمده پس از خنثی کردن ماده گلوکونیک اسید حاصل شده از روش اوزوناسیون، طیف IR گرفته شد.

یافته ها

دکستروز در معرض اوزون می‌تواند بصورت رادیکالی و یا یونی شکسته شود و وارد واکنش شود. اگر محیط بازی باشد، شکست یونی رخ داده و واکنش به سمت تشکیل یون گلوکونات و گلوکونیک اسید پیش می‌رود. در اثر مقادیر بیشتر اوزون، واکنش بیشتر پیش رفته و گلوکاریک اسید، ۲-کتوگلوکونیک اسید، آرابینونیک اسید و تارتاریک اسید را حاصل می‌کند. شکل ۲ طیف FT-IR گلوکونات سدیم سنتزی را نشان می‌دهد.

از طیف FT-IR گلوکونات سدیم می‌توان دید که ساختار گلوکونات سدیم دارای چندین نوع گروه هیدروکسیل اولیه و ثانویه است. باند ارتعاشات گروه هیدروکسیل اولیه در $۳۵۳۷\ cm^{-1}$ ظاهر می‌شود و نوار ارتعاش والانس گروه‌های OH ثانویه در $۳۴۲۵\ cm^{-1}$ نمایان می‌شود. ارتعاشات درون صفحه OH، به صورت نوارجذبی در محدوده عدد موجی $۱۴۰۰\ cm^{-1}$ ظاهر می‌شود. ارتعاشات تغییر شکل گروه OH، در $۶۵۵\ cm^{-1}$ نشان داده می‌شود. نوار ارتعاش (C-O) گروه الکل نوع اول در $۱۰۳۲\ cm^{-1}$ ظاهر شده است، و نوار ارتعاش والانس (C-O) گروه الکل نوع دوم نیز در طیف گلوکونات سدیم وجود دارد و در $۱۰۹۵\ cm^{-1}$ ظاهر می‌شود. نوارهای جذبی بسیار قوی در $۱۶۲۷\ cm^{-1}$ و ۱۳۹۸ در طیف گلوکونات سدیم، حاصل ارتعاشات نامتقارن (C=O) و ارتعاشات متقارن (C=O) کربونیل گروه کربوکسیلاتی است که دقیقا موید وجود گلوکونات سدیم است. با استفاده از بررسی طیف جذبی ماورابنفش گلوکونات سدیم در nm ۲۱۰، راندمان واکنش ۷۵٪ به دست آمده است.



شکل ۲- طیف FT-IR گلوکونات سدیم سنتزی

نتیجه گیری

در این پژوهش، از ماده اولیه دکستروز با تزریق گاز اوزون در حضور مواد قلیایی مانند سدیم هیدروکسید ماده گلوکونات سدیم با موفقیت در آزمایشگاه گروه پژوهشی شیمی کاربردی جهاد دانشگاهی تهران سنتز و آنالیز شد. بررسی طیف FTIR گلوکونات سدیم، حضور پیکهای مشخصه گروه کربوکسیلاتی گلوکونات سدیم را نشان می‌دهد. راندمان واکنش اکسیداسیون ۷۵٪ به دست آمده است.

واژه های کلیدی: *سدیم گلوکونات، دکستروز، اکسیداسیون ، اوزون، گلوکونیک اسید.*

منابع

[1] Ramachandran S, Fontanille P, Pandey A, and Larroche C (2006) Gluconic acid: Properties, applications and microbial production. Food Technology and Biotechnology 44: 185–195.

2] Lee SY, Park BS, Kim JH, Kim BG, Kim D (1999) Sodium gluconate production by Aspergillus niger with intermittent broth replacement. Biotechnol Bioprocess Eng 4:101–105

[3] Costa A., Catarina L, Luis CB, Isabel M (2013) Alternative methods for preparation of gluconate salts using heterogeneous non-metal catalysts. J Mater Sci Eng 3(6):386–392

[3] Peng B., Zhang Z., Tang L., Ouyang X., Zhu X., Chen L., Fan X., Zhou Z., Wang J. Self-Powered Photoelectrochemical Aptasensor for Oxytetracycline Cathodic Detection Based on a Dual Z-Scheme WO_3/g-C_3N_4/MnO_2 Photoanode, *Anal. Chem*., 93 (26): 9129-9138(2021).

[4] Mattey M (1992) The production of organic acids. Critical Reviews in Biotechnology 12: 87–132.

غشای نانوفیلتراسیون پلی آمیدی لایه نازک حاوی نانو کامپوزیت گرافن اکساید با بهبود خواص ضد رسوب برای نمک زدایی

نگارعزیزپور[۱]، یعقوب منصورپناه[*۲]

۱- دانشگاه لرستان، دانشکده شیمی
۲- دانشگاه لرستان، دانشکده شیمی

مقدمه

فناوری غشایی روشی وقابل اعتمادبرای تولید آب شیرین فراتر از چرخه هیرولوژیکی از طریق نمک زدایی وبرای استفاده مجددا از آب مورد توجه قرار گرفته است [۱]. غشای کامپوزیت لایه نازک(TFC) به دلیل پایداری مکانیکی ، هزینه کم و ساخت ساده گزینه خوبی برای فرایندهای نانو فیلتراسیون هستند [۲]. اما بدون محدودیت نیستند نا همگونی لایه پلی آمید ورسوب غشایی بر عملکرد و طول عمر غشاها(TFC) تاثیر منفی می گذاردوگزینش پذیری و نفوذپذیری غشا را کاهش می دهد [۳].

اخیرا به منظور تهیه و اصلاح غشاهای(TFC) بیشترین توجه به سنتز مونومرهای جدید و مواد افزودنی مناسب برای تغییر مورفولوژی و بهبود عملکرد غشاهای (TFC) استفاده می شود [۴]. اکسید گرافن (GO) ، نقره (Ag) و پلی اتیلن ایمین به طور جداگانه در افزایش به طور جداگانه در افزایش خواص غشاهای نانو کامپوزیت موثر است در این پژوهش ما از از نانو کامپوزیت سه تایی GO/PEI/Ag با سه درصد وزنی (۰۵/۰، ۰۱/۰، ۰۰۵/۰) برای اصلاح غشاهای لایه نازک استفاده کردیم که باعث افزایش نفوذپذیری همچنین افزایش پس دهی نمک و رنگ وخواص آنتی باکتریال و خواص ضد رسوبی می شود.

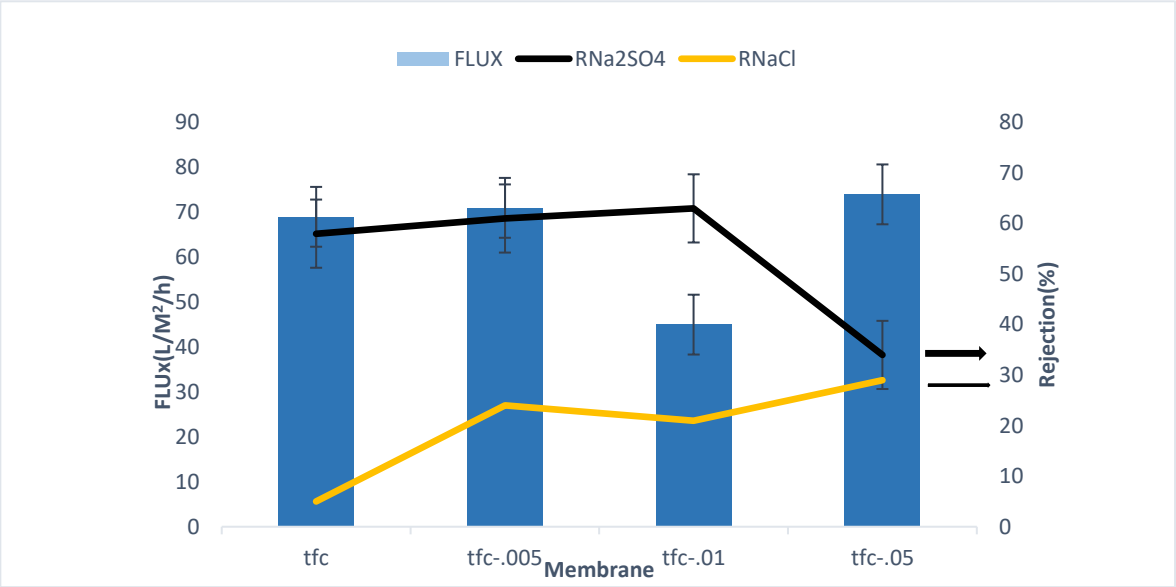
بخش تجربی

غشای پلی اتر سولفون به عنوان لایه پشتیبان استفاده شد که از ۱۴٪(PES) و(DMF) , پلی وینیل پیرولیدون PVP تریتون100 -x ساخته شد. سپس محلول به روی پارچه نانوون به وسیله فیلم کش به طور یکنواخت کشیده شد و غشای نگه دارنده ایجادشد برای ایجاد لایه بعدی غشایPES محکم در یک حوضچه ثابت می شود برای تشکیل لایه نازک از دوفاز آبی و آلی استفاده شد ابتدا فاز آبی که شامل PIP، TEA وسورفکتانت های SDS, CAS افزودنی که در این کار استفاده شده گرافن اکساید اصلاح شده با نانوکامپوزیت پلی اتیلن ایمین –نقره می باشد را در آب به حجم می رسانیم و فاز آلی که شامل TMCرا با ان هگزان به حجم می رسانیم ابتدا فاز آبی را بر روی غشا ساپورت ریخته و۱ دقیقه صبر کنید و محلول خارج کنید و سپس صبر کنیدتا خشک شود سپس فاز آلی اضافه شود و ۳۰ ثانیه صبر شود و فاز آلی راخارج کنید ودر آون در دمای ۷۰درجه سانتی گراد قرار می دهیم تا خشک شود.

negarazizpourrr@gmail.com*
mansourpanah.y@lu.ac.ir *

یافته ها

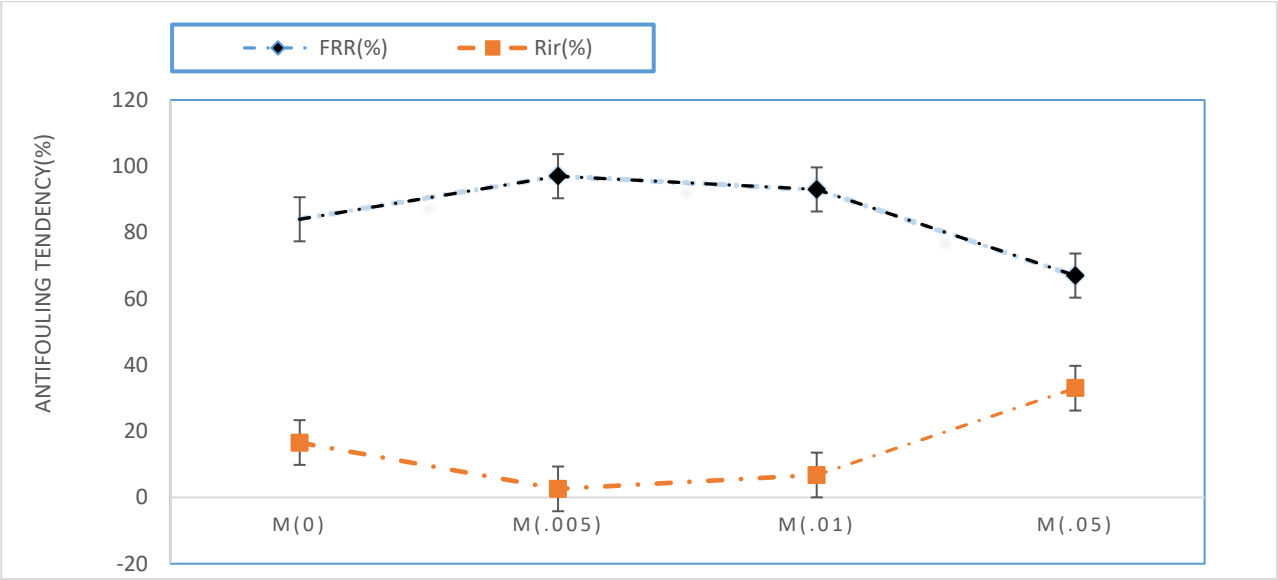
شکل ۱ نمودار شار و و پس دهی نمک NaCl، Na_2SO_4 را نشان می دهد غشای نانو کامپوزیت به دلیل سطح بالای آن و پایداری شیمیایی قوی تر و همچنین آبدوستی بالاتر ویژگی های ضد رسوب عالی را نشان می دهند[۵]. پلی آمید اصلاح شده باGO@PEI@Ag در مقایسه با غشاهای پلی آمید اصلاح نشده شار آب و دفع نمک بالاتری را نشان می دهند. در غشای 01/. درصد وزنی گرافن اکساید اصلاح شده با نانو کامپوزیت پلی اتیلن ایمین –نقره شار کاهش یافته که احتمالا به دلیل کاهش تخلخل ، متراکم شدن غشا و کوچک شدن منافذ است .



شکل. ۱. مقایسه میزان نفوذ آب و میزان دفع نمک غشاها.

به منظور بررسی تأثیر GO-PEI –Ag روی میزان گرفتگی، تمایل گرفتگی غشاها در طول فیلتراسیون با محلول BSA اندازه گیری شد. .با توجه به شکل (۲) غشای پلی آمید اصلاح نشده به دلیل خاصیت آبگریزی، درصد بازیابی شار پایینی دارد و مولکولهایBSA به آسانی داخل حفره های غشا رسوب کرده و منافذ سطح را مسدود می کنند.

غشاهای اصلاح شده خواص ضدگرفتگی قابل توجهی را دارا هستند علت این امر را میتوان به دلیل حضور گروههای آبدوست NH2 وهمچنین گروه های عاملی اکسیژن دار گرافن اکساید نسبت داد که منجر به افزایش در خواص آبدوستی میشوند.در غلظت (05/) درصد وزنی احتمالا گرافن اکساید عامل دار شده در این غلظت سبب ایجاد مزاحمت شدید در پلیمریزاسیون سطحی و کاهش سطح تماس فیزیکی لایه پلی آمیدی با سطح و حفرات غشای ساپورت می شود و در نتیجه باعث سست شدن این لایه می شود.



شکل.۲. مقایسه عملکرد ضد رسوب غشاها.

نتیجه گیری

برا ساس این کار پژوهشي، غشاهای لایه نازک پلي آمیدی به روش پلیمریزا سیون بین سطحي تهیه شدند. غشاهای لایه نازک پلي آمیدی به و سیله ی غلظتهای متفاوت GO@PEI@Ag ا صلاح شدند وتأثیر این ا صلاحات، روی عملکرد ومورفولوژی غشاهای نانو کامپوزیت برر سي شدو در این روش توانستیم فاکتورهای شار عبوری ،میزان پس دهی و خواص ضد انسداد را افزایش دهیم.

واژه های کلیدی: غشای نانو فیلتراسیون ، گرافن اکساید اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین/نقره ، لایه نازک، اصلاح سطح

منابع

[1] S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga, Sustainable technologies forwater purification from heavy metals: review and analysis, Chem. Soc. Rev. 48 (2019) 463–487.

[2] A.A. Tashvigh, T.-S. Chung, Facile fabrication of solvent resistant thin film composite membranes by interfacial crosslinking reaction between polyethylenimine and dibromo-pxylene on polybenzimidazole substrates, J Memb Sci. 560 (2018) 115–124.

[3] Y. Mansourpanah, A. Ghanbari, H. Yazdani, A.G. Mohammadi, A. Rahimpour, Silverpolyamidoamine/graphene oxide thin film nanofiltrationmembrane with improved antifouling and antibacterial properties for water purification and desalination, Desalination. 511 (2021) 115109

[4] L. Shao, X. Chang, Y. Zhang, Y. Huang, Y. Yao, Z. Guo, Grapheneoxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane, Appl. Surf. Sci. 280(2013) 989 -992

5) Yin, J., G. Zhu, and B. Deng, Graphene oxide (GO) enhanced polyamide(PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification.Desalination.379(2016).93-10

حذف رنگ قرمز کنگو از پساب نساجی با استفاده از پودر جاذب کنجاله مورینگا

مروارید رمضانی[۱]، کیانا پیوندی*[۱]، فیروزه نعمتی[۱]

1-دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

مقدمه

رنگهای موجود در پساب نساجی از آلاینده ترین آلاینده ها محسوب می شوند. زیرا حجم بالای فاضلابی که توسط صنایع نساجی تولید می شود باعث آلودگی آب می شود. امروزه استفاده از رنگ ها در بسیاری از صنایع از جمله صنایع کاغذسازی، پلاستیک، مواد غذایی، چرم، آرایشی و بهداشتی، داروسازی، مواد رنگزا و نساجی گسترش یافته است [۲-۱]. بیشتر رنگ‌های آلی (متیل تیونیوم کلرید، رودامین B، قرمز کنگو، متیل نارنجی، ائوزین Y، ائوزین B، متیلن بلو و غیره) برای آبزیان مضر هستند و با کاهش تنوع آبزیان و فعالیت فتوسنتزی، تعادل طبیعی را مختل می‌کنند. هنگامی که رنگ ها در سیستم آبی رها می شوند، با آب و سایر مواد شیمیایی مخلوط می شوند و در نتیجه فرآیند رنگ زدایی آنها دشوارتر می شود [۳]. گزارش شده است که رنگ ها به دلیل ماهیت جهش زا یا سرطان زا، یک آلاینده سمی برای سلامت انسان هستند [۵-۴]. در میان گونه های مختلف رنگ، قرمز کنگو (CR) یک رنگ دیازو بسیار محلول در آب است و عمدتاً در پساب نساجی، کاغذ، چاپ و صنایع وجود دارد [۶]. این رنگ به صورت کریستال قرمز مایل به قهوه ای وجود دارد و در هوا پایدار است [۷]. این یک رنگ اسید آنیونی است که به عنوان کمک آزمایشگاهی در آزمایش اسید هیدروکلریک آزاد در محتویات معده، در تشخیص آمیلوئیدوز، به عنوان شاخص pH و همچنین به عنوان یک رنگ بافت شناسی برای آمیلوئید استفاده می شود [۸]. قرمز کنگو تمایل زیادی به الیاف سلولزی دارد و از این رو در صنایع نساجی استفاده می شود. حذف این رنگ به دلیل پایداری حرارتی، فیزیکی-شیمیایی و نوری به دلیل ساختار معطر آن بسیار دشوار است [۹]. رایج ترین روش های مورد استفاده در صنعت نساجی، روش های شیمیایی هستند که از عوامل اکسید کننده مانند پراکسید هیدروژن، ازن و خالص سازی با فرآیند فیزیکوشیمیایی انعقاد- لخته سازی استفاده می کنند. که از ترکیبات شیمیایی استفاده می شود. رنگ زدایی با بارش شیمیایی، تبادل یونی، الکترودیالیز، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، ازن زنی کاتالیزوری، جداسازی غشایی فیلتراسیون، تجزیه زیستی هوازی/بی هوازی، اسمز معکوس، انعقاد/لخته سازی و اکسیداسیون الکتروشیمیایی روش های مرسوم هستند که به طور گسترده برای حذف رنگ ها از آب استفاه میشوند. [۱۱-۱۰]. با این حال، به دلیل چندین اشکال (قیمت بالای و دشواری در بازسازی)، مرتبط با روش‌های مرسوم، فرآیند جذب توسط بسیاری از محققان مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲]. جذب سطحی یک روش جداسازی شناخته شده است و به دلیل کارایی، عملیات آسان، غیر سمی بودن، سادگی و شرایط واکنش خفیف، نسبت به سایر تکنیک‌های تصفیه آب برتری دارد. جذب معمولاً برای رنگ‌زدایی، جداسازی، سم‌زدایی، بوی‌زدایی، خالص‌سازی و پیش تغلیظ برای حذف و بازیابی محصولات سمی از مخلوط‌های مایع و گاز استفاده می‌شود. درخت مورینگا متعلق به خانواده Moringaceae است که درختچه‌هایی است که در سراسر کمربند گرمسیری از جمله اتیوپی کشت می‌شوند و برای اهداف مختلفی مانند غذا، دارویی و غیره استفاده می‌شوند. دانه مورینگا به دلیل محتوای بالای پروتئین کاتیونی محلول در آب که می تواند کدورت را کاهش دهد، به عنوان عامل منعقد کننده/لخته کننده نیز استفاده می شود. روغن استخراج شده از مورینگا را می توان برای تصفیه آب آشامیدنی و تصفیه فاضلاب نساجی استفاده کرد.

bkhoshandam@gmail.com

بخش تجربی

کنجاله مورینگا ب صورت چوب تهیه شد. در ابتدا کنجاله ها با استفاده از دستگاه آسیاب قوی، آسیاب شدند و با استفاده از الک به صورت دستی، الک شدند. برای حذف ناخالصی هایی چون خاک،گردوغبار و رطوبت موجود به مدت ۳ ساعت در داخل آون قرار داده شد. در این مطالعه برای سنتز پودر کنجاله مورینگا به عنوان جاذب، پودر کنجاله مورینگا با استفاده از اتانول به مدت ۳ روز روی استریر روغن کشی شد. سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد. در نهایت جامد باقی مانده با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و پودر خشک به دست آمده به عنوان جاذب استفاده شد.

روش آنالیز

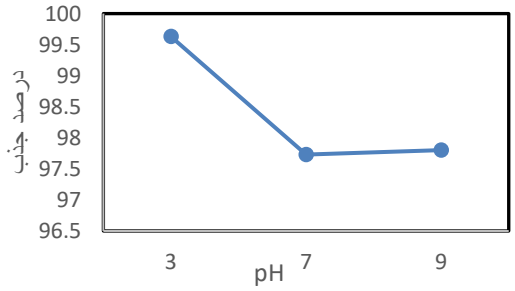
برای اندازه گیری غلظت رنگ قرمز کنگو از دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۴۷۵ نانومتر انجام شد. برای درصد حذف رنگ از رابطه زیر استفاده شد:

$$R\% = \frac{c_{ob} - c_{ib}}{C_{ob}} \times 100 \qquad (1)$$

در این فرمول c_{ib} و c_{ob} به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت ثانویه رنگ بر حسب میلی گرم در لیتر است.

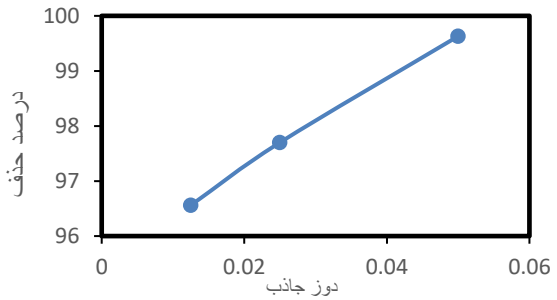
یافته ها

تاثیر pH: تاثیر pH در رنگبری رنگ قرمز کنگو در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است، با افزایش pH به مقدار ۳ به بعد، کاهش در میزان جذب رخ می دهد. به طوری که در pH برابر ۳ بیشترین مقدار حذف رنگ رخ داد و حدود ۹۹/۶۳ درصد حذف رنگ را نشان می دهد.



شکل ۱- اثر pH بر رنگبری رنگ قرمز کنگو

تاثیر دوز جاذب: برای بررسی تاثیر دوز جاذب بر روی رنگبری رنگ قرمز کنگو مقدار ۰/۰۵، ۰/۰۲۵، ۰/۰۱۲۵ گرم از جاذب به مدت ۲ ساعت در pH برابر ۳ و غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر جاذب در تماس قرار گرفت. نتایج مطابق شکل ۲ نشان داد با افزایش دوز جاذب بازده حذف رنگزا افزایش می یابد. به طوری که در بازده ۰/۰۵ گرم دوز جاذب، میزان جذب به ۹۹/۶۳ درصد رسید.



شکل ۲- اثر دز جاذب بر رنگبری قرمز کنگو

نتیجه گیری

آزمایش های انجام شده، نتایج مناسبی از حذف رنگزای قرمز کنگو توسط جاذب پودر کنجاله مورینگا را نشان می دهند. میزان حذف رنگزا با کاهش pH و افزایش دوز جاذب افزایش می یابد. در نهایت، از آنجاکه پودر کنجاله مورینگا جذب قابل قبولی از خود نشان داد و با توجه به ارزان بودن جاذب های طبیعی و در دسترس بودن آنها میتوان از این مواد به عنوان جاذب های گران قیمت و مرسوم استفاده کرد.

واژه های کلیدی: *جذب سطحی، مورینگا، نساجی، قرمز کنگو*

منابع

[1] S.M. Anisuzzaman, C.G. Joseph, D. Krishnaiah, A. Bono, L.C. Ooi, Parametric and adsorption kinetic studies of Methylene blue removal from simulated textile water using durian (Durio zibethinus Murray) skin, Water Sci. Technol., 72: 896–907 (2015).
[2] M. Peydayesh, A. Rahbar-Kelishami, Adsorption of methylene blue onto Platanus orientalis leaf powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, J. Ind. Eng. Chem., 21:1014–1019(2015).
[3] J. Sharma, B. Janveja, A study on removal of Congo red dye from the effluents of textile industry using rice husk carbon activated by steam, Rasayan J. Chem. 1: 936–942(2008).
S. Kamala-Kannan, Synthesis, characterization and [4] V. Janaki, K. Vijayaraghavan, B.T. Oh, A.K. Ramasamy, simulated textile effluent, Cellulose) 20:1153- application of cellulose/polyaniline nanocomposite for the treatment of .1166(2013)
H. Mittal, A. Maity, S.S. Ray, Effective removal of cationic dyes biodegradable
[5] from aqueous solution using gum ghatti-based hydrogel, Int. J. Biol. Macromol., 79: 8–20 (2015).
J.X. Shu, Z.H. Wang, Y.J. Huang, N. Huang, C.G. Ren,
solution by polyhedral Cu_2O nanoparticles: kinetics, [6] W. Zhang, Adsorption removal of Congo red from aqueous thermodynamics and mechanism analysis, J. Alloys 633:338–346(2015). isotherms, Compd.,
aqueous solution by raw pine and acid-treated pine [7] S. Dawood, T.K. Sen, Removal of anionic dye Congo red from mechanism and process design, Water Res., 46:1933– powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics cone .1946(2012)
[8] of hazardous anionic dye “Congo red” from A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V.K. Gupta, Adsorptive removal Sci., waste materials and recovery by desorption, J. Colloid Interface wastewater using 340:16–26 (2009).
[9] R.P. Han, D. Ding, Y.F. Xu, W.H. Zou, Y.F. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for the adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode, Bioresour. Technol., 99:2938–2946(2008).
[10] Y. Tao, F. Wang, L.J. Meng, Y. Guo, M.S. Han, J. Li, C. Sun, S.M. Wang, Biological decolorization and degradation of malachite green by Pseudomonas spp. YB2: process optimization and biodegradation pathway, Curr. Microbiol., 74:1210–1215(2017).
[11] W.C. Wanyonyi, J.M. Onyari, P.M. Shiundu, F.J. Mulaa, Effective biotransformation of reactive black dye using crude protease from Bacillus cereus strain KM, Energy Procedia, 157: 815–824(2019).
[12] S. Wong, H.H. Tumari, N. Ngadi, N.B. Mohamed, O. Hassan, R. Mat, N.A. Saidina Amin, Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL), J. Cleaner Prod., 206: 394–406(2019).

بررسی سنتز المنت حرارتی میکرو از جنس نیکل–کرومیوم به روش چاپی

امیرسعید اسدزاده برزی[۱]، بهنام خوش اندام*[2]

۱- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲- دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

از روش های نوین ساخت المنت های حرارتی می توان به روش چاپ صفحه ای (Screen Printing) اشاره کرد که شامل انتقال یک طرح شابلون شده بر روی یک سطح صاف بوسیله جوهر یا خمیر، صفحه توری و اسکاچ است. امکان چاپ روی فلز، پلاستیک، شیشه، سرامیک و ... وجود دارد. المنت های ساخته شده با این روش دارای ابعادی در حدود چند سانتی متر مربع می باشند. از جمله مزایای این روش میتوان به یکنواختی حرارتی، پاسخ سریع دمایی، چگالی توان بالا، مقرون به صرفه بودن چه به لحاظ ساخت و مصرف انرژی ، سادگی در طراحی و تولید و اشکال متنوع با ویژگی دلخواه بر حسب نیاز اشاره کرد[1]. این المنت ها کاربرد های بسیاری در صنایع مختلف از جمله نساجی، نظامی، فلزی و شیمیایی، تجهیزات پزشکی، سنسورها و... دارند[2]. کاربرد ویژه این المنت ها در مهندسی شیمی شامل انتقال حرارت در میکرو کانال‌ها، میکرو راکتورها، میکرو هیترها می باشد . این هیترها از ذرات فلزی مختلفی نظیر مس، نقره، آلومینیوم، نیکل، ... و آلیاژ های آن ها ساخته میشوند[3]. در این پژوهش از نیکل به عنوان فلز اصلی که مقاومت بالا و ضریب دمایی پایینی دارد و همچنین کرومیوم به عنوان ماده افزودنی که ترکیب آن با نیکل خود آلیاژی مرسومی است، استفاده گردیده است. هدف از این پژوهش بررسی سنتز المنت های چاپی با فلزات نام برده وکارکرد این المنت ها در تولید حرارت به منظور استفاده در میکروهیتر ها می‌باشد.

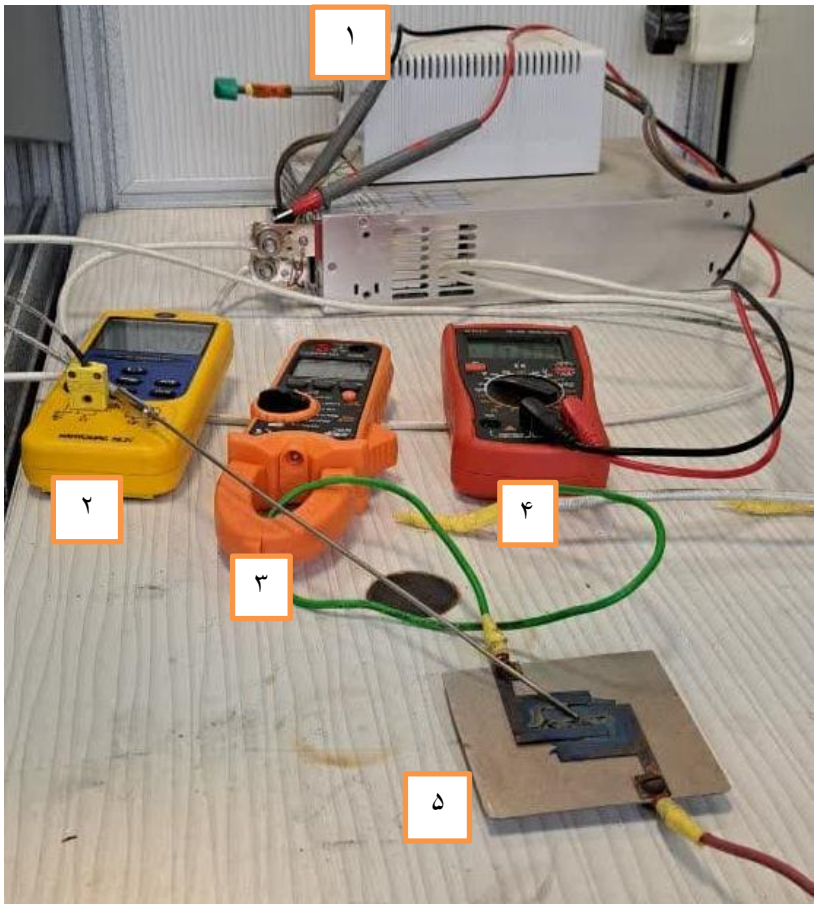
بخش تجربی

مواد

پودر نیکل، پودرکرومیوم، اتیل سلولز و ترپینئول با خلوص ۹۹ درصد به ترتیب به عنوان فاز رسانا، بایندر و حلال از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. سایز ذرات درحدود ۳ تا ۶ میکرومتر تعیین شد. از صفحه میکا با ضخامت ۲ میلی متر و الکترود مس به ترتیب عنوان بستر و اتصال دهنده جریان الکریستیه استفاده گردید. از منبع تغذیه برای ایجاد اختلاف پتانسیل مستقیم با بازه ۰ تا ۲۷ ولت استفاده میشود.

روش

همانگونه که در جدول ۱ ارائه شده است، برای ایجاد مقایسه و تولید خمیری از نیکل و کرومیوم ۴ نمونه با درصد وزنی های متفاوت تهیه گردید. به منظور ایجاد خمیر با ویسکوزیته مناسب چاپ میکرو ذرات نیکل، کرومیوم و اتیل سلولز با نسبت سه به یک اضافه نموده و خمیر حاصل شده به وسیله شابلون بروی صفحه میکا توسط فشار اعمال شده از اسکاچ چاپ گردید. پس از چاپ خمیر به منظور خشک شدن به مدت یک ساعت در آون با دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.



شکل ۱: سیستم تعبیه شده شامل ۱: منبع تغذیه، ۲: ترمو متر، ۳: آمپرسنج، ۴: ولت متر، ۵: المنت چاپی

نمونه	ماده	درصد وزنی	مقاومت بر حسب اهم
۱	نیکل-کرومیوم	۹۰-۱۰	۱.۷
۲	نیکل-کرومیوم	۸۰-۲۰	۲.۹
۳	نیکل-کرومیوم	۷۰-۳۰	۴.۱
۴	نیکل-کرومیوم	۶۰-۴۰	۵.۹

جدول۱: درصد های وزنی تشکیل دهنده خمیرها

پس از فرایند تف جوشی و اتصال الکترود ها به خمیر، مقاومت المنت چاپ شده توسط مولتی متر مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس المنت های چاپ شده به منبع تغذیه وصل گردید و با اعمال ولتاژ متفاوت یعنی بین ۲ تا ۵ ولت نتایج مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت

یافته ها

مطابق جدول ۲ و شکل ۱ با اعمال اختلاف پتانسیل بین ۲ تا ۵ ولت برای هریک از خمیرها مشاهده گردید که با افزایش درصد وزنی کرومیوم در خمیر، مقاومت المنت افزایش یافته و در نتیجه حرارتی بیشتری را تولید میکنند، بطوریکه که با افزایش اختلاف پتانسیل از ۲ تا ۵ ولت دما سیر صعودی داشته و بین ۴۰ تا ۱۳۵ درجه سلسیوس افزایش یافت. مطابق جدول ۲ بیشترین میزان عبور دهی جریان الکترسینه مربوط به نمونه

۱ یعنی نیکل-کرومیوم با درصد ۹۰-۱۰ است که مطلوب تولید گرما و حرارت نیست. از طرفی با افزایش درصد وزنی کرومیوم تا ۴۰ درصد وزنی(نمونه۴) مقاومت افزایش چشمگیری داشته و با اختلاف پتانسیل پایین یعنی بین ۲ تا ۵ ولت عملکرد مناسبی را از خود نشان نداد و شبیه عایق عملکرده و جریان الکتریسته را از به خوبی از خود عبور نداد. بنابراین حالت ایده برای ساخت المنت با کارکرد در اختلاف پتانسیل بین ۲ تا ۵ ولت نمونه ۴ به عنوان حالت مطلوب در نظر گرفته شد.

نمونه /اختلاف پتانسیل (برحسب ولت	۱ دما برحسب سانتی گراد	۲ دما برحسب سانتی گراد	۳ دما برحسب سانتی گراد	۴ دما برحسب سانتی گراد
۲	۴۰	۶۹	۱۰۸	–
۳	۴۸	۷۸	۱۱۶	–
۴	۵۷	۸۹	۱۲۵	۹۱
۵	۶۶	۹۹	۱۳۵	۱۰۱

جدول ۲: دمای حاصل و اختلاف پتانسیل اعمالی برای هر نمونه

نتیجه گیری

پس از انجام آزمایشات و تحقیقات بر خمیر چاپ شده نتایج زیر بدست آمد:

۱. با افزایش درصد وزنی کرومیوم در آلیاژ خمیری بدست آمده، مقاومت افزایش می باید لذا میزان کرومیوم باید تا جایی افزایش یابد که مقاومت خیلی بالا نرود تا مجبور به ایجاد اختلاف پتانسیل بالا نباشد. مطابق جدول ۲ برای نمونه ۴ با اختلاف پتانسیل پایین جریان به خوبی عبور نکرده و شبیه عایق عمل کرده است.

۲. تغییرات ولتاژ سبب تغییرات محسوس در دمای خروجی از المنت شده که این پاسخ دمایی نسبت به تغییر اختلاف پتانسیل بسیار سریع است به همین خاطر راندمان این المنت هارا بالا میبرد.

۳. به دلیل چگالی توان بالا (نسبت توان به سطح) این روش، روشی ایده آل برای تولید هیتر و مزیت استفاده از آن در تجهیزات با اندازه کوچک است.

واژه های کلیدی: *چاپ صفحه ای، فیلم ضخیم، المنت های چاپی، المنت های حرارتی*

منابع

[۱] تنگکی، نرگس؛ خوش اندام، بهنام؛ بررسی ساخت گرم کننده چاپی با استفاده از نانوگرافیت و نانو مس، نشریه مهندسی شیمی ایران، شماره ۱۰۸، فروردین و اردیبهشت ۱۳۹۹، صفحه ۴۱-۴۸

[2] Tiwari K., Bhat B., Design and fabrication of screen printed microheater, J. Microsystem Technologies 24:3273–3281 (2018).

[3] Hlina J., Reboun J., Study of New Nitrogen-Fireable Copper-Nickel Thick Film Paste Formulation Compatible with Thick Printed Copper,J MDPI Materials 15, 1372 20

استفاده از پلی اتیلن گلیکول به عنوان بایندر مواد فعال صفحه منفی باتری سرب اسید

زهرا کچوئی[1*]، الهه بهلول بندی[1]، محمدهادی قاسمی[1]، حسن یدائی سیاه پوش[2]

۱- گروه پژوهشی شیمی کاربردی، سازمان جهاد دانشگاهی تهران، تهران، ایران

۲- آزمایشگاه مرکزی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

مقدمه

منابع انرژی شیمیایی در زندگی روزمره و بخش‌های مختلف صنعتی نقش بسزایی دارند. امروزه پیدا کردن دستگاهی که نیازی به برق یا پشتیبانی از منبع انرژی الکتریکی نداشته باشد، بسیار دشوار است. این مساله، نیازمندی به پیشرفت‌های تکنولوژیکی در ساخت سلول‌ها و باتری‌های با کیفیت بالاتر را بیشتر مشخص می‌کند . باتری‌های سرب اسیدی بیشتر در صنعت خودروسازی به صورت انواع باتری‌های راه اندازی، روشنایی و احتراق (SLI) مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. سیستم‌های ذخیره انرژی سرب-اسید به دلیل هزینه‌های کم مواد خام، مصرف انرژی پایین در طول تولید، راندمان بازیافت بالا و نیز عملکرد سیستم قابل اعتماد، همچنان در بازار باتری غالب هستند. با توسعه سریع فعلی اینگونه باتری‌ها و رقابت اینگونه باتری‌ها با باتری‌های لیتیوم یون برای حفظ جایگاه‌شان، به دستگاه‌های با انرژی بالا و دوام چرخه‌ای بالا نیاز است [۲-۴].

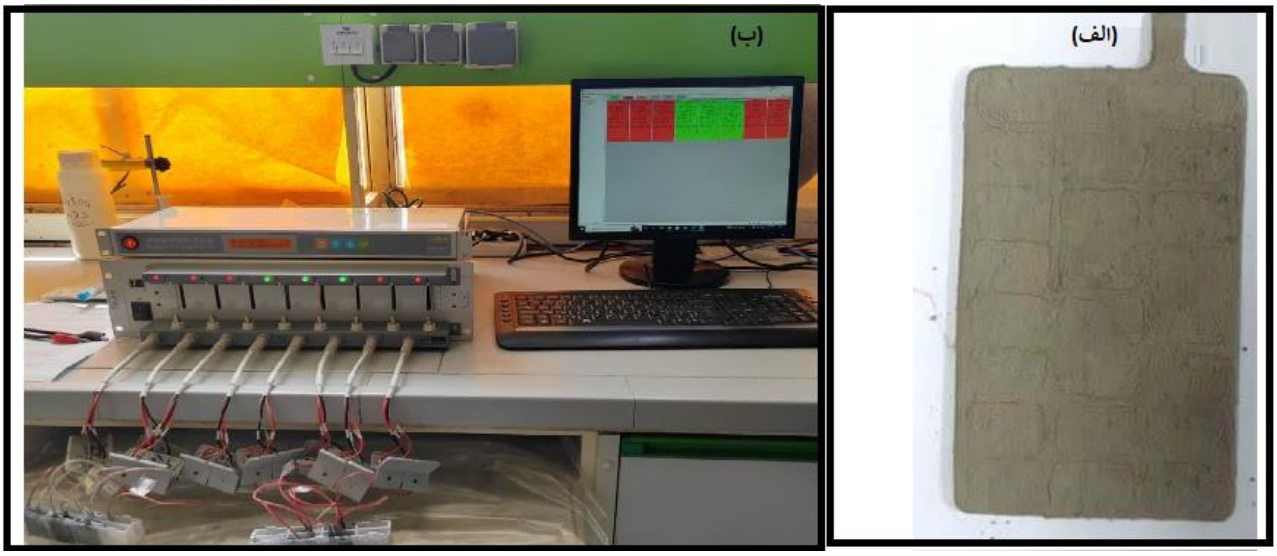
برخی از محققان در مقالات و پتنتهای اخیر بین المللی گزارش کرده‌اند که خواص صفحه منفی باتری سرب اسید را با ترکیب کردن مواد فعال منفی با نوعی بایندر برای بهبود میل ترکیبی بین افزودنی‌ها اصلاح می‌کنند، که متداول‌ترین بایندر مورد استفاده از دسته پلیمرها گزارش شده است [۵]. در این پژوهش پیشنهاد می‌شود که افزودن گرافن اکسید همراه با بایندر پلیمری دارای خاصیت thickening مناسب می‌تواند روشی موثر در بهبود عملکرد باتری باشد. در این فعالیت، تاثیر افزودن بایندر پلیمری پلی اتیلن گلیکول به فرمولاسیون مواد خمیر صفحه منفی بررسی شده است.

بخش تجربی

نمونه خمیر مواد فعال صفحه منفی سل باتری سرب اسید با استفاده از ۲۰ گرم اکسید سرب، ۰/۳۳ گرم باریم سولفات ، ۰/۰۳ گرم وانیسپرز، ۰/۱ گرم کربن بلک، ۰/۰۲گرم گرافن اکسید ساخته می‌شود. ترکیب درصد مواد پودری داده شده، همراه با ۲ گرم سولفوریک اسید با دانسیته ۱/۴ و ۱/۸ گرم آب دیونیزه و ۰/۰۲ گرم فایبر تهیه می‌شود. در این بخش از فعالیت، از گرافن اکسید سنتزی سازمان جهاد دانشگاهی تهران استفاده شد. نمونه خمیر K-blank بدون حضور بایندر است و در نمونه خمیر K-PEG از ۰/۰۲ گرم بایندر پلی اتیلن گلیکولی نیز در فرمولاسیون خمیر استفاده می‌شود. نمونه خمیرهای منفی تهیه شده روی سطح گریدهای سل باتری های سرب اسید پوشانده شدند. تصویر نمونه صفحات منفی ساخته شده در شکل ۱ (الف) آورده شده است. پس از پوشاندن مواد فعال روی شبکه‌ها، صفحات تحت پخت هیدروترمال قرار گرفتند. پخت هیدروترمال در رطوبت حدود ۹۵ درصد در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به مدت حدود ۲۴ ساعت انجام می‌شود. پس از پخت، صفحات منفی در الکترولیت اسید سولفوریک ۵ مولار به مدت یک ساعت غوطه ور شدند

Email: kachouei@ut.ac.ir, zahrakachoei@gmail.com

و سپس تحت فرماسیون قرار گرفته و در مرحله بعد، آنها به عنوان یک الکترود منفی در سل‌های آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۱ ب).



شکل ۱- تصویر نمونه صفحات منفی ساخته شده با بایندر پلی اتیلن گلیکول (الف)، تصویر عملیات شارژ- دشارژ نمونه های سل باتری (ب)

سپس سل‌ها در یک فرآیند شارژ/دشارژ جریان ثابت مورد بررسی قرار گرفتند. تجهیزات تست باتری NEWARE برای اندازه گیری شارژ/ دشارژ استفاده شد. هر چرخه شامل شارژ با نرخ C/2 تا رسیدن ولتاژ به ۲/۷ ولت، و به دنبال آن نرخ تخلیه C/5 تا رسیدن ولتاژ به ۱/۵ ولت است. شرایط کارکرد ولتاژ در نرخ C/2 در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد.

در طول دشارژ، ظرفیت هر سل اندازه گیری شد.

یافته ها

از بایندر به منظور تلفیق بهتر ماده کربنی آلی با بستر اکسید سرب معدنی استفاده می‌گردد تا خمیر حاصل یکنواختی مناسبتر و یکدست‌تر بوده و از تخلخل بهتری برخوردار باشد. نمونه ساخته شده با بایندر پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰۰، چسبندگی مناسبی با مواد خمیر داشتند و خمیر حاصل شده حالت یکنواخت و یکدست نشان می‌داد.

نام نمونه	نوع بایندر	ظرفیت ویژه دشارژ اولیه (mAh/gr)	میزان ظرفیت ویژه دشارژ در سیکل دهم (mAh/gr)
K-PEG	پلی اتیلن گلیکول-۶۰۰۰	۱۰۶/۳۴	۷۶/۱۰
K-blank	-	۱۰۶/۱۰	۳۸/۳۶

ظرفیت ویژه دشارژ اولیه و ظرفیت ویژه در سیکل دهم نمونه دارای بایندر پلی اتیلن گلیکول (K-PEG) و نمونه بدون بایندر (K- blank) برای ارزیابی اثر بایندر بر روی صفحه منفی در جدول ۱ آورده شده است. برای سلول K-PEG، ظرفیت ویژه دشارژ سیکل دهم به طور واضح بالاتر از ظرفیت ویژه دشارژ سیکل دهم نمونه K- blank است.

بایندر پلی اتیلن گلیکول ، یک ماده پلیمری دارای گروههای هیدروفیل فراوان است که بر مورفولوژی کریستال سولفات سرب حین شارژ- دشارژ می‌توانند اثر گذارند و میزان نگهداری ظرفیت باتری را افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

با افزودن گرافن اکسید به خمیر فعال صفحه منفی، کاهش یکنواختی خمیر ناشی از دیسپرشن نامناسب گرافن اکسید در خمیر آند و افت ظرفیت سل باتری طی ۱۰ سیکل اول را به طور واضح می‌توان کاهش داد. با استفاده از افزودن بایندر پلیمری پلی اتیلن گلیکول به خمیر فعال صفحه منفی، به دلیل حضور گروههای عاملی هیدروکسیل فراوان و پیوستگی بین مواد معدنی و مواد آلی خمیر، افت ظرفیت در سیکلهای شارژ- دشارژ نسبت به عدم حضور آن، به شدت کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: *گرافن اکسید، سل باتری، شارژ- دشارژ ،پلی اتیلن گلیکول، بایندر پلیمری.*

منابع

[1] Garche J., Advanced battery systems—the end of the lead–acid battery?, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2001**, 3: 356-367.

[2] Cooper A., Lam L. T., Moseley P. T., Rand D. A. J., Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, Elsevier BV, **2004**.

[3] Ruetschi P., Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries, *J. Power Sources*, **2004,** 127: 33-44.

[4] Guo Y., Tang S., Meng G., Yang S., Failure modes of valve-regulated lead-acid batteries for electric bicycle applications in deep discharge, *J. Power Sources*, **2009**, 191: 127-133.

[5] Nikolov P., Petkova G., Matrakova M., Pavlov D., study of the effect of PVP polymer on the performance of lead acid battery negative plates by electrochemical and physical investigation technique, Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing", Bulgaria, **2004**.

طراحی کیت تشخیص الکتروکرومیکی جهت سنجش چشمی کاربامازپین

ملیحه ارحامی[۱]، فائزه شه دوست فرد*[۲]، علیرضا اصغری[۳]، مریم رجبی[۴]

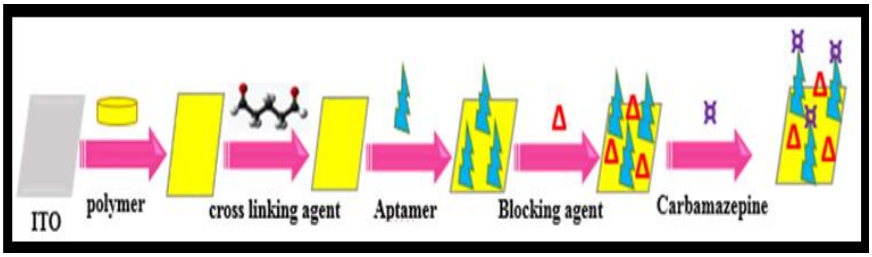
۱-گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۵۵۹-۱۴۶۶۵، تهران، ایران
۲-دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۳- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

کاربامازپین در درمان اختلالات تشنجی، افسردگی، اختلال دوقطبی و سایر موارد مشابه مصرف می‌شود. مصرف بیش از حد این داروی آرم‌بخش که تاکنون خودکشی‌های متعددی از آن گزارش شده است منجر به اختلال هوشیاری، حساسیت شدید و کاهش گلبول‌های سفید خون و در نهایت کما می‌گردد [۲-۱]. اغلب روش‌های سنجش پیشین کاربامازپین بر اساس روش‌های کروماتوگرافی و الکتروشیمیایی(بر اساس واکنش ردوکس کاربامازپین) می‌باشند که علی رغم دقت و کارایی برخی از آنها، هزینه گران، استفاده از مواد و حلال های سمی، عدم پاسخ صحیح در نمونه‌های زیستی به دلیل تداخل با سایر زیست‌مولکول‌ها استفاده از آنها را محدود می‌کند [۵-۳]. از اینرو سنجش کمی و کیفی آن با یک روش اندازه گیری کارآمد که توانایی اندازه گیری حساس و انتخابی در نمونه مایعات زیستی انسانی را داشته باشد ضروری است. روش‌های الکتروکرومیکی به دلیل تلفیق ویژگی‌های هر دو روش‌های الکتروشیمیایی و نوری با ارائه سادگی، حساسیت بالا، حد تشخیص کم، محدوده‌ی خطی وسیع، مدت زمان آنالیز کوتاه و همچنین امکان سنجش چشمی یک روش جایگزین کارآمد محسوب می‌شود.

بخش تجربی

در این مطالعه یک آپتاحسگر الکتروکرومیکی به عنوان کیت تشخیصی جهت اندازه گیری دقیق و حساس کاربامازپین طراحی و ساخته شده است. در ابتدا پلیمر روی الکترود شفاف و رسانای صفحه ای اکسید قلع ایندیم (ITO) الکترودپوزیت شده و سپس آپتامر به عنوان گیرنده زیستی بسیار گزینش‌پذیر به کاربامازپین روی سطح الکترود اصلاح شده تثبیت می‌گردد (شکل ۱). با افزدن غلظت های مختلف دارو، تغییرات سیگنال الکتروشیمیایی با دستگاه اتولب از طریق روش‌های ولتامتری و همچنین با روش نوری به کمک دستگاه اسپکتروسکوپی جذب نور مرئی-فرابنفش ارزیابی می‌گردد. علاوه بر این تغییرات رنگ به صورت چشمی و بدون استفاده از ابزار نیز قابل ردیابی می باشد.

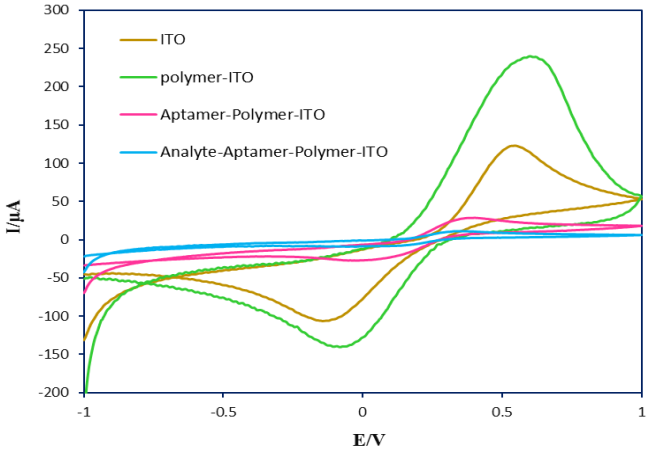


شکل ۱- شماتیک مراحل ساخت آپتاحسگر الکتروکرومیکی کابامازپین

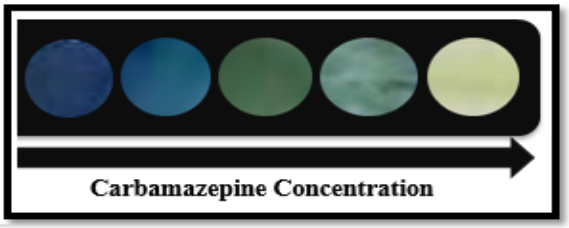
*shahdost@cfu.ac.ir

یافته ها

به منظور اطمینان از اتصال درست لایه های مختلف الکترود در فرآیند ساخت آپتاحسگر الکتروکرومیکی، بعد از تثبیت هر لایه ولتاموگرام چرخه ای مربوط به هر لایه ثبت شد و بدین ترتیب تثبیت لایه به لایه موفقیت آمیز آپتاحسگر با تکنیک ولتامتری چرخه ای تایید شد (شکل ۲). از آنجایی که اعمال یک پتانسیل ثابت به ITO اصلاح شده با پلیمر باعث تغییر در حالت اکسیداسیون این ماده الکتروکروم می‌شود تغییر رنگ در سطح الکترود را ایجاد می‌کند. افزودن دارو بر روی سطح الکترود مقاومت در مدار را افزایش می‌دهد و با تاثیر بر حالت های اکسیداسیون پلیمر پاسخ الکتروکرومیک متفاوتی ایجاد می‌شود (شکل ۳). بنابراین با اعمال پتانسیل ثابت به مدت ۵۰ ثانیه و بسته به میزان ممانعت فضایی سطح، رنگ های متفاوت با تونالیته ها مختلف آبی، سبز و زرد در غلظت های کم، متوسط و بالای دارو روی سطح تشکیل می‌شود و در نهایت با افزایش غلظت آنالیت مقاومت فیلم پلیمری افزایش یافته و دامنه تغییر رنگ محدود می‌شود.



شکل ۲- بررسی ولتاموگرام‌های مربوط به تثبیت لایه به لایه آپتاحسگر



شکل۳- تغییرات چشمی رنگ آپتاحسگر در مقابل غلظت های مختلف کاربامازپین شامل فمتومولار، پیکومولار و نانومولار

نتیجه گیری

آپتاحسگر الکتروکرومیک مطابق با اصول شیمی سبز برای تشخیص بسیار حساس و انتخابی کاربامازپین در سرم انسانی بر اساس یک لایه پلیمری از ITO و آپتامر به عنوان گیرنده اختصاصی دارو طراحی شد. این آپتاحسگر به عنوان یک کیت تشخیصی ساده و قابل حمل، سنجش چشمی و آنالیز مستقیم و انتخابی کاربامازپین در نمونه‌های کلنیکی مایعات زیستی انسانی به ویژه سرم خون و بزاق را نوید می‌دهد.

واژه های کلیدی: *کاربامازپین، آپتاحسگر، الکتروکرومیک، سنجش چشمی، پلیمر*

منابع

[1] Carbamazepine Toxicity - StatPearls - NCBI Bookshelf (nih.gov)

[2] Atkins, S., et al., Electrochemical Behaviour of Carbamazepine in Acetonitrile and Dimethylformamide Using Glassy Carbon Electrodes and Microelectrodes, Electroanalysis. **2010**, 22, 2961-2966.

[3] Alper Cetin, et al., Development of a potentiometric sensore for the determination of carbamazepine and its application in pharmaceutical formulation, WILEY. **2022**, 98:4

[4] Woźniakiewicz, A. and Wietecha-Posłuszny, R., Determination of carbamazepine and its main metabolite in human hair by capillary electrophoresis and liquid chromatography techniques, both coupled with mass spectrometry, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open. **2023**, Volume 1: 100009

[5] Dongxiao, M.; Zhengchao, Ji.; Haiwei, Cao.; Jing, Huang .; Lei Zeng and Lei, Yin., LC–MS3 Strategy for Quantification of Carbamazepine in Human Plasma and Its Application in Therapeutic Drug Monitoring, Molecules, **2022**, 27(4), 1224

مایعات یونی ترکیباتی قدرتمند در فرآیند سبک سازی نفت های خام فوق سنگین

علی اصغر پاسبان[۱]، علیرضا اصغری*[۲]، علی اکبر میران بیگی[۳]، مریم رجبی[۲]

۱- دانشجویی دکتری شیمی کاربردی دانشگاه سمنان و عضو هیئت علمی پژوهشگاه صنعت نفت
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان
۳- تهران، بلوار ضلع غربی ورزشگاه آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت

مقدمه

مایعات یونی (IL) مایعاتی هستند که به سادگی از ترکیب آنیون‌ها و کاتیونها در دمای اتاق ساخته می‌شوند. به دلیل مایع بودن آنها در دماهای نزدیک دمای معمولی «نمک‌های مذاب در دمای اتاق» نیز نامیده می‌شوند. در دهه‌های گذشته، IL ها به عنوان کاتالیزور در واکنشهای کراکینگ هیدروترمال استفاده شده‌اند. IL ها به دلیل خواص منحصر به فردی که دارند، توجهات قابل توجهی را به خود جلب کرده بودند این خواص شامل عدم فراریت، پتانسیل الکتروشیمیایی گسترده، غیر قابل احتراق، پایداری حرارتی بالا و هدایت یونی بالا می‌باشند[۴-۱]. فن و همکاران (۲۰۰۹) آلکیل ایمیدازول IL، [BMIM][AlCl4] را سنتز کردند، و اثرات آن را در ارتقاء نفت سنگین و کاهش ویسکوزیته و محتوای گوگرد نفت سنگین را، تحت تأثیر آب، دما و استفاده از نمک‌های فلزات واسطه بررسی نمودند. نتایج نشان داد که به منظور ارتقاء نفت سنگین و کاهش ویسکوزیته آن نفت سنگین باید دارای مقدار مشخصی گوگرد باشد. همچنین در هنگام استفاده از IL بعنوان کاتالیزور مقدار آب نفت سنگین نیز می بایست کمتر از ۱۰ درصد باشد.[۵]. در این پژوهش، با استفاده از IL و IL @ZIF-8 برروی نفت خام فوق سنگین سروش ایران عملیات سبک سازی در فشار اتمسفر در شرایط بهینه انجام شد. نتایج تبدیل در کراکینگ حرارتی نفت سروش با استفاده از IL@ZIF-8 نشان داد که درجه ای پی آی این نفت خام ۵۷ درصد نسبت به حالت اول سبک تر شده است و از ۱۹ به ۳۰ افزایش یافته است.

بخش تجربی

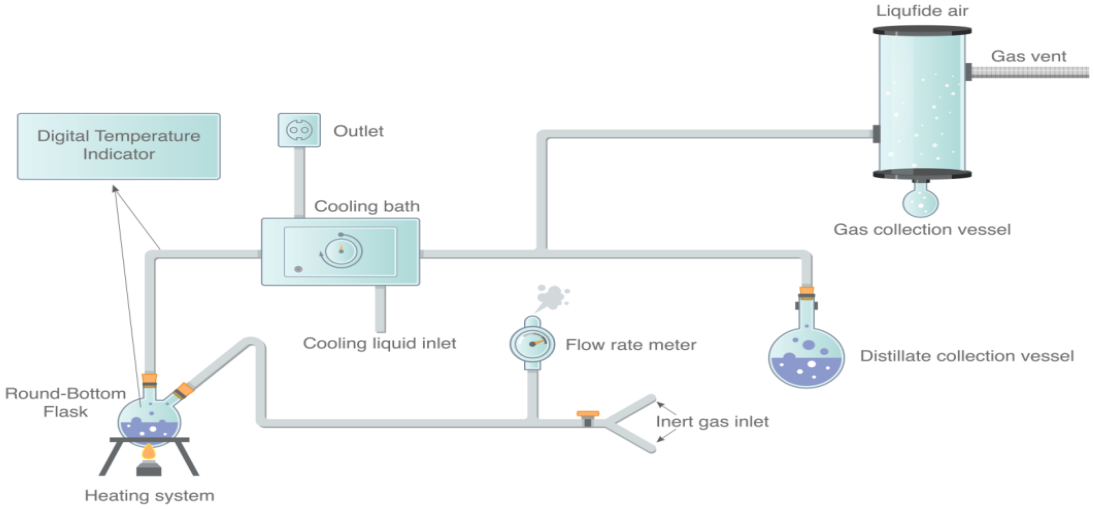
سنتز مایع یونی و ZIF-8 و IL@ZIF-8 با استفاده از مواد تجاری خریداری شده از شرکت Merck انجام شد. برای سنتز نیترات روی شش آبه $Zn(NO_3)_2$، ۹۹.۹٪(، ۱ و ۲-متیل ایمیدازول، آب یونیزه (DI) بدون خالص سازی بیشتر استفاده شد. ۱-کلرواکتان، لیتیوم بیس (تری فلورومتان سولفونیل)، دی اتیل اتر برای سنتز ۱-اکتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم بیس(تری فلورومتان سولفونیل) ایمید به عنوان یک مایع یونی چربی دوست استفاده شده است. نفت خام سروش از شرکت فلات قاره ایران تهیه گردید. برای سبک سازی، کراکینگ حرارتی در یک مرحله انجام شد. در حدود ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ پی پی ام از IL@ZIF-8 به ۱۰۰ گرم از نمونه نفت خام به تدریج در راکتور اضافه شده و با همزن مخلوط گردید. محتوی در شرایط حرارتی ملایم در دمای ۳۵۰ الی ۳۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲۰ دقیقه در سیستم تقطیر در فشار اتمسفر حرارت داده شده است. شکل ۱ سیستم کراکینگ حرارتی جهت سبک سازی نفت خام فوق سنگین سروش را نشان میدهد که در آن کراکینگ شیمیایی - حرارتی با استفاده از IL@ZIF-8 در یک راکتور ناپیوسته دارای همزن در فشار اتمسفر و دمای ۳۷۰ درجه سانتی گراد انجام شده است.

یافته ها

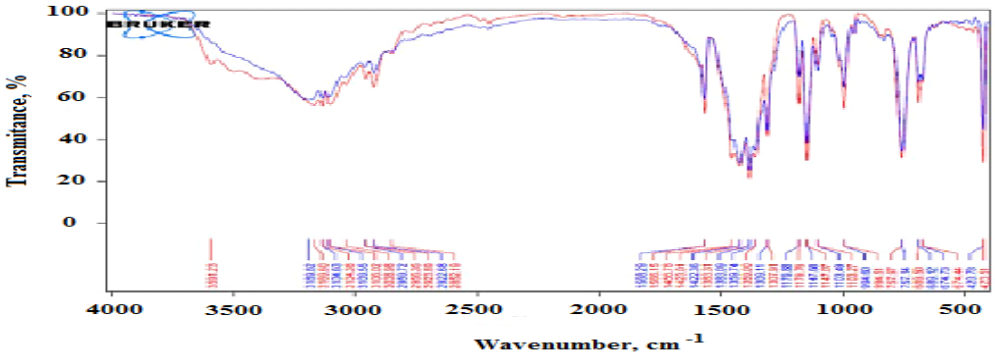
از تکنیک FT-IR برای تایید گروه‌های عاملی در سطح جاذب استفاده شد. طیف FT-IR کامپوزیت های سنتز شده قبل و بعد از سنتز به عنوان جاذب با استفاده از حمام بروماید پتاسیم اندازه گیری شد. طیف های به دست آمده به صورت مقایسه ای در شکلهای ۲ و ۳ نشان داده

* f.rahimi666@gmail.com

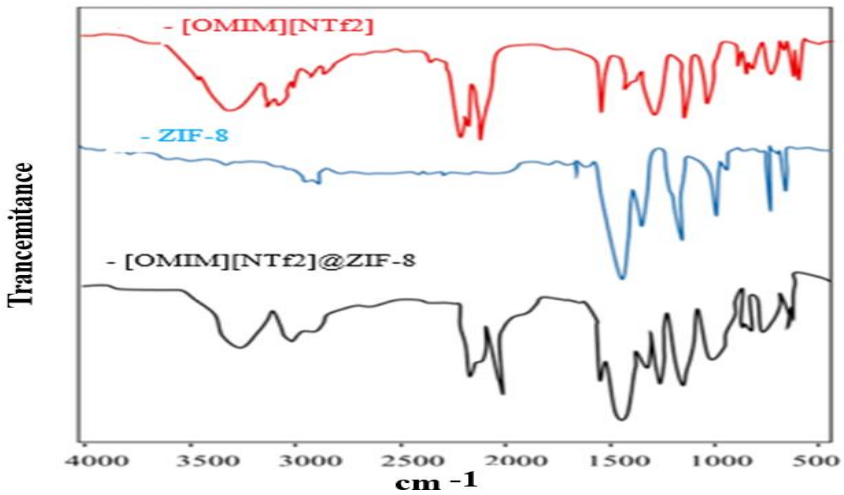
شده است. پهنای باند مشترک مشاهده شده در $۳۴۳۸cm^{-1}$ مربوط به حالت کششی O-H و پیک جذب در cm-1 ۲۹۳۰ مربوط به کشش C-H بود. پیک مشاهده شده در طیف نشان میدهد که کامپوزیت به خوبی سنتز شده است.



شکل ۱: شماي دستگاه آزمایش کراکینگ آزمایشگاهی[۲]



شکل ۲: طیف FT-IR از چارچوب فلزی-آلي سنتز شده (الف) طیف آبی (ZIF-8) و (ب) طیف قرمز (کامپوزیت ($OmimNTf_2$@ZIF-8)) [۲]



شکل ۳: مقایسه FT-IR مربوط ZIF-8 ، [OMIM][NTf2] و [OMIM][NTf2]@ZIF-8

همچنین تأثیر کراکینگ حرارتی با استفاده از IL@ZIF-8 بروی پارامترهای مختلف نفت خام سروش با نفت خام سنتزی در جدول ۱ نشان داده شده است. مشخصات نفت خام سنتزی حاصل از کراکینگ و سلف بلندینگ به نام نفت خام سنتزی ۱ در جدول آمده است که چکیده حاصل از کراکینگ این نفت خام با نسبت ۶۰ درصد حجمی با نفت خام فوق سنگین مخلوط سازی شده است.

مشخصات	واحد	نفت خام سروش	نفت خام سنتزي	روش استاندارد
Specific Gravity @ 15.56 /15.56 °C	---	۰/۹۴۰۲	۰/۸۷۳۹	ASTM D5002
API Gravity	°API	۱۹/۰	۳۰/۴	ASTM D5002
Sulfur Content	wt.%	۴/۰۳	۲/۷۵	ASTM D4294
Kinematic Viscosity @ 20 °C	mm2 /s	۹۰/۰۷	۳۲/۲۲	ASTM D445
Asphaltene Content	wt.%	۱۰/۳	۵/۳۵	IP 143

نتیجه گیری

همانطوریکه در جدول ۱ آمده است سبک سازی نفت خام فوق سنگین با استفاده از مخلوط مایعات یونی و ZIF-8 علاوه بر کاهش مقدار آسفالتین و واکس باعث بهبود بسیاری از خواص آن می‌گردد که اهم آنها عبارتند از درجه API که این پارامتر نسبت به نفت خام خوراک حدود ۱۱ درجه افزایش یافته است . بعلت ناچیز بودن مقدار آسفالتین در هیدروکربن سبک، وقتی که از آنها در مخلوط سازی با نفت خام سروش استفاده شد مقدار آسفالتین و واکس حداقل ۵۰ درصد کاهش یافته است . همچنین مقدار ویسکوزیته نیز حدود سه برابر کاهش دارد. کاهش ویسکوزیته در اقتصاد پمپاژ نفت‌های خام فوق سنگین نقش اساسی ایفا می نماید و سبک سازی این نفت خام حداقل ۳۰۰ درصد این خاصیت را بهبود داده است.

واژه های کلیدی: *سبک سازی، نفت خام سروش، مایعات یونی، کراکینگ حرارتی*

منابع

[1] Pasban A.A., Asghari A., Miran Beigi A.A., Rajabi M. Experimental Study on Viscosity Reduction of Iranian Heavy Export Crude Oil by Using Imidazolium based Ionic Liquids Supported on ZIF-8 Organic Framework, *JPST*, 39:2-8(2023).

[2] Pasban A.A., Asghari A., Miran Beigi A.A., Rajabi M. Synthesis and characterization of Ionic liquid supported on Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) as a highly effective additive for visbreaking of petroleum vacuum bottom, *Afinidad*, 602: 159-168 (2024).

[3] Ahmadi A. N., Masoumi F., Mehdizadeh A., Shekarriz M., Ghammami S. Enhancement of efficiency of water removal from bangestan crude oil by silica nanoparticles using imidazolium-based ionic liquids, , *JPST*, 34:51-58 (2022).

[4] Chen G., Zhou Z., Shi X., Zhang X., Dong S., Zhang J. Synthesis of alkylbenzenesulfonate and its behavior as flow improver in crude oil, *Fuel*, 288: 119644 (2021).

[5] Zhao F., Liu Y., Lu N., Xu T., Zhu G., Wang k. A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking, *Energy Reports*, *7*: 4249-4272 (2021).

بررسی عملکرد سلول خورشیدی پروسکایتی دو پشته ای مبتنی بر لایه جاذب$RbGeI_3$_$CsSn_{0.5}Ge_{0.5}I_3$ با گاف نواری متفاوت

ملیحه لسان[۱]، علیرضا محقق حضرتی[۲]،جواد بهشتیان*[۱]

۱-گروه شیمی ، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، لویزان، تهران

۲-گروه فیزیک ، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، لویزان، تهران

مقدمه

با رشد جمعیت جهان در قرن بیست و یکم و توسعه سریع صنایع، ما انسان‌ها با بحران شدید کمبود انرژی و تغییرات آب‌وهوایی که ناشی از وابستگی زیاد ما به سوخت‌های فسیلی است، مواجه هستیم. براساس گزارش آژانس بین المللی انرژی (IEA) در سال ۲۰۲۳ بیشترین تولید کربن دی اکسید را داشته‌ایم. که این به دلیل کم آبی اخیر وجایگزین شدن سوخت فسیلی به جای سوخت برق آبی بوده است و با وجود اینکه از سال ۲۰۱۵، به دلیل مشکلات حاصل از سوزاندن سوخت‌های فسیلی و انرژی تجدیدناپذیر آژانس بین المللی تاکید بر حفظ کره زمین از طریق استفاده از انرژی تجدیدپذیر کرده است. و از بین آنها انرژی خورشیدی ارزان‌ترین و کارآمدترین انرژی است به دلیل اینکه مستقیماً انرژی خورشیدی را به انرژی الکتریسته تبدیل می کند،در حال حاضر ماده قالب صنایع فوتوولتائی سلول‌های سیلیکونی با بازدهی ٪۲۶.۷ است. فناوری امیدوارکننده که در سال‌های اخیر پیشرفت شگرفی در بازده اولیه نشان داده است « سلول‌های خورشیدی پروسکایت» نام دارد. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در سال ۲۰۰۶، با بازده۲.۲٪ گزارش شدندو به مرور به بازدهی ۶.۵٪ در سال ۲۰۱۱ رسیدند و از آن زمان تا کنون این روند بازدهی به سرعت افزایش یافته و تا امروز به رکورد ۳۳.۹٪ بازدهی محاسباتی در سلول‌های چندپشته‌ای رسیده‌اند.[۱]

بخش تجربی

ساختار سلول خورشیدی دوپشته‌ای

در یک سلول خورشیدی پروسکایتی وقتی نور(فوتون) به یک نیم رسانا برخورد می‌کند الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شود و بدین صورت در نوار ظرفیت یک فضای خالی ایجاد می‌شود که اصطلاحاً به آن حفره گفته می‌شود. در صورتی که این حامل‌های بار (الکترون –حفره)به یک مدار خارجی متصل شود یک جریان الکتریکی ایجاد می‌شود، یک سلول خورشیدی پروسکایتی از لایه نشانی چندین لایه بر بستر شیشه‌ای(FTOیا ITO) به وجود می‌آید که در مرسوم‌ترین ساختار که ساختار متخلل n-i-p است سلول خورشیدی از انتقال دهنده الکترون(ETL)، لایه جاذب پروسکایتی و لایه انتقال دهنده حفره(HTL) و فلز اتصال بیرونی تشکیل شده است. ما درتلاش هستیم ساختار پروسکایتی دوپشته‌ای دو ترمینالی را معرفی کنیم، که جاذب پروسکایتی اول داری کاف نوار انرژی بیشتر(WBG) جهت دریافت انرژی فوتون ورودی با طیف استاندارد AM=1.5G و در لایه جاذب پروسکایتی زیرین از جاذب با کاف نوار انرژی کمتر(NBG) که طیف فیلتر شده مرحله قبل را دریافت می کند،استفاده‌کنیم تا بتوانیم از تمام انرژی نور فرودی خورشید استفاده کنیم و بازده سلول را افزایش‌دهیم. در این مقاله سعی شده‌است با تغییرات مناسب در ضخامت جاذب پروسکایتی و کاف نوار انرژی بتواند جایگزین مناسب و مقرون به صرفه برای سلول های خورشیدی نسل حاضر داشته باشیم و از نظر محاسباتی به کمک SCAPC بتوانیم سلول دوپشته‌ای دوترمینالی را طراحی‌کنیم که بیشترین کارایی را داشته باشد. [۲]

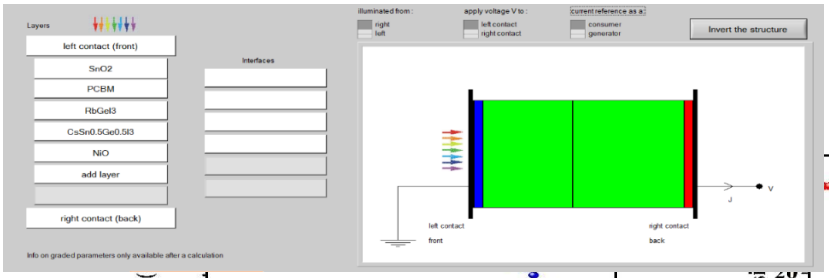
* f.rahimi666@gmail.com

ساختار جاذب‌ها

در این مقاله برای شبیه‌سازی لایه‌های سلول خورشیدی پروسکایتی از نرم افزار SCAPC-1D استفاده شده است، که با استفاده از حل معادلات پیوستگی و پواسون برای الکترون و حفره مدل‌سازی می‌شود. ابتدا هر سلول جداگانه شبیه‌سازی می‌شوند و منحنی جریان برحسب ولتاژکه مهمترین مشخصات فوتوولتائی را در اختیار ما قرار می دهد ترسیم می‌شود. ما یک اتصال تونلی و بدون تلفات بین سلول بالایی و پایینی فرض کرده‌ایم، سلول خورشیدی با کاف نوار انرژی بیشترطیف استاندارد AM=1.5 را دریافت می کند، و سلول پایینی طیف فیلتر شده مرحله قبل را دریافت خواهدکرد. ما از جاذب‌های مختلف پروسکایتی با کاف نواری متفاوت در هر سلول استفاده می کنیم تا بهترین جاذب که بتواند حداکثر انرژی فوتون ورودی را دریافت کند و فاصله کاف نواری و ضخامت مناسب را داشته باشد شناسایی کنیم در جاذب پایینی به دلیل اینکه کاف نواری کم است امکان دریافت انرژی و تولید حامل های بار به خوبی اتفاق می افتد اما ضخامت در این مرحله بر روی جریان اتصال کوتاه تاثیرگذاشته و یک عامل محدودکننده محسوب می شود در انتخاب جاذب این سلول پایداری و سمیت و ضخامت و همچنین نقص داخلی و خارجی را در نظر گرفته شده است، در سلول بالایی کاف نوار انرژی متفاوت را امتحان کرده ایم در این مرحله بدون سرب بودن و داشتن کاف نواری مناسب برای تولید حامل های بار مورد توجه است وقتی کاف نواری را زیاد افزایش می دهیم امکان تولید حامل های بار به دلیل فاصله زیاد ترازهای ظرفیت و رسانش کم می شود و این عامل باعث افت در ولتاژ مدارباز و جریان اتصال کوتاه ما می شود به همین دلیل انتخاب کاف نواری مناسب در طراحی لایه بالایی مورد تاکید است و ما در این مقاله از ماده جاذب سزیم قلع ژرمانیوم یدید $CsSn_{0.5}Ge_{0.5}I_3$ با کاف انرژی1.5ev به عنوان جاذب(WBG) که بهترین بازدهی و پرشدگی را نشان داد استفاده می کنیم و تغییر در ضخامت لایه جاذب را نیز بررسی می کنیم.در طراحی لایه پایینی از ماده جاذب روبیدیم ژرمانیوم یدید $RbGeI_3$ با کاف انرژی 1.3ev به عنوان جاذب(NBG) استفاده می کنیم این کاف نواری به دلیل فاصله مناسب ترازهای انرژی ،انرژی اکثر فوتون ورودی را دریافت می کند و به دلیل استفاده از کاتیون دو ظرفیتی ژرمانیوم در این ترکیب هم سمیت سرب و هم ناپایداری ترکیبات قلع دار را از بین برده‌اند. برای خروج حامل های بار ما از اتصال دوترمینالی استفاده کرده ایم یعنی بین سلول بالا و پایین الکترودی تعریف نمی کنیم فقط ولتاژ مورد نظر در یک جهت از مدار خارج می شود برای الکترود کاتدی از نقره و الکترود آندی از مولیبدن استفاده می کنیم. [۳]

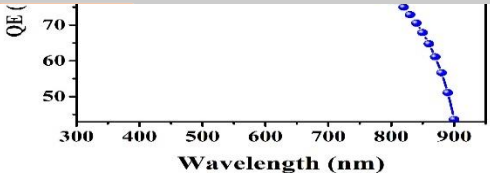
یافته ها

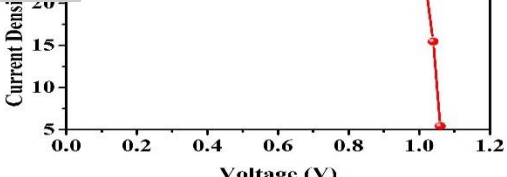
در دستگاه دو پشته ای دو ترمینالی سلول خورشیدی مانند دو دیود عمل می کنند. بنابراین جریان کلی دستگاه پشت سرهم توسط سلول خورشیدی که جریان کمتری را تولید می کند محدود می شود، و ولتاژ برابر با مجموع ولتاژ سلول بالایی و سلول پایینی است. افزایش ضخامت لایه جاذب منجر به کاهش انتقال نوری می شود که تابش توان نور در سلول پایینی را محدود می کند کاف نوار انرژی در محدود (۱.۳ تا ۱.۷) و ضخامت لایه جاذب در محدود (۱۰۰nmتا ۸۰۰) بررسی شد. افزایش ضخامت لایه جاذب بالایی باعث افزایش J_{SC} ، اما انتقال نوری لایه بالایی باعث کاهش J_{SC} در لایه پایینی می شود پس بعد از عبور از ضخامت بهینه J_{SC} سلول پایینی به عنوان یک عامل محدود کننده عمل می کند. نمودار J-V (الف)برای سلول پروسکایتی دوپشته ای دوترمینالی وهمچنین برای نمایش جذب در طول موج‌های مختلف نمودار بازده کوانتومی در شکل ۲(ب) نشان داده شده است.



شکل۱: شماتیک ساختار سلول دوپشته ای در نرم افزار SCAPS

الف





* il.com

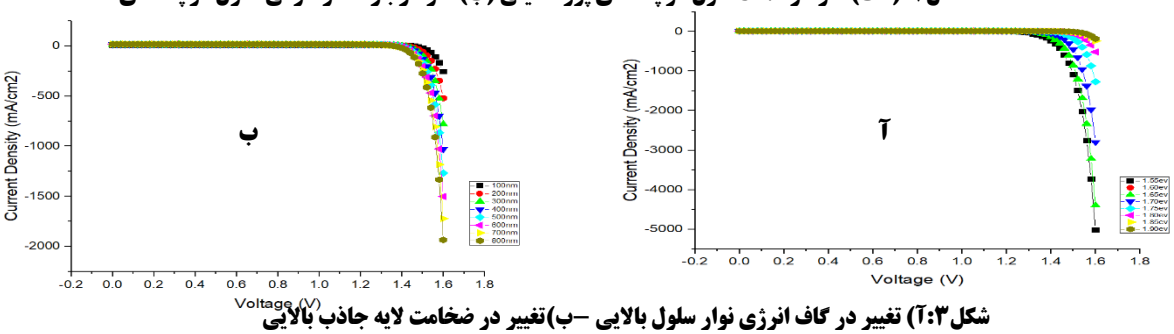
V_{oc}=1.0677v

J_{sc}=30.3533mA/cm^2

FF=85.23%

PCE=27.62%

شکل۲: (الف) نمودار J-V سلول دو پشته ای پروسکایتی (ب) نمودار بازده کوانتومی سلول دو پشته ای



شکل۳:آ) تغییر در گاف انرژی نوار سلول بالایی –ب)تغییر در ضخامت لایه جاذب بالایی

نتیجه گیری

سلول های خورشیدی دوپشته ای دو ترمینالی از نظر قابلیت و عملکرد هنوز در حال توسعه هستند. اما در حال حاضر، تمرکز تحقیقات بر روی سلول پروسکایتی بدون سرب است، زیرا تخریب یک نگرانی عمده در دستگاه های سلول خورشیدی پروسکایتی است و قرار دادن مواد مبتنی بر سرب در معرض محیط زیست مضر است. در این مقاله سلول بالایی با بازدهی ۱۵.۶٪ در ضخامت اولیه خود داشته است و در ضخامت ۵۰۰نانومتر بازدهی بهتری را نشان داده است و بازدهی به ۱۸.۴۶٪ رسید، و در سلول پایینی بازده در ضخامت اولیه ۱۷.۷۴٪ بوده است، ما با تغییر ضخامت در ضخامت ۴۰۰ نانومتر توانستیم بازدهی را به ۲۱.۵۲٪ برسانیم که نسبت به سلول بالایی بیشتر است، به دلیل اینکه کاف نواری سلول پایینی کمتر بوده است این سلول بهتر می تواند از قسمت های مختلف طیف خورشیدی تغذیه کند با وجود اینکه طیف سلول پایینی طیف خروجی سلول بالایی در حالت دوپشته ای بوده است اما بهبود در هر یک از سلول باعث می شود دستگاه عملکرد بهتری در حالت دوپشته ای داشته باشد ما از ضخامت بهینه شده در دستگاه دو پشته ای دو ترمینالی استفاده کردیم و پارامترهای فوتوولتائی به صورت زیر است: V_{OC}=1.0677v؛ J_{SC}=30.35mA/cm^2 ؛ FF=85.23%؛PCE=27.62%؛ حاصل شده است این پارامترها برای سازه ای بدون سرب قابل توجه است.

واژه های کلیدی: سلول خورشیدی، دو پشته ای، شبیه سازی، دوترمینالی،پروسکایت،SCAPC-1D

منابع

[1] I. E. A. (IEA), "Key World Energy Statistics 2016," ed, 2016.

[2] Jäger, K.-D., et al. (2016). Solar energy: fundamentals, technology and systems, UIT Cambridge.

[3] Forgacs, D., Gil Escrig, L., perez Del Rey, D., Momblona, C., Werner, J., Niesen, B., …& Bolink, H.J. (2017). Efficient monolithic perovskite/peroskite tandem solar cells. Advanced Energy Materials, 7(8), 1602121

مطالعات کیوسار سه بعدی آگونیست‌های گزینش‌پذیر SST_5 برای درمان هیپرانسولینیسم مادرزادی

بهمن صادقی، اسلام پوربشیر*[1] ، علی پورعلی

دانشگاه محقق اردبیلی،اردبیل، ایران

مقدمه

غلظت انسولین توسط مکانیسم‌های مختلفی در بدن تنظیم می‌شود [1] . هیپرانسولینیسم مادرزادی(CHI) یک بیماری نادر است که با ترشح غیرقابل تنظیم انسولین توسط سلول های بتای جزایر لانگرهانس پانکراس ایجاد می شود و منجر به هیپوگلیسمی (افت قند خون) می شود. این شایع ترین علت هیپوگلیسمی مداوم و شدید در دوران نوزادی و اوایل کودکی است. [2] تعیین علت زمینه‌ای هیپرانسولینیسم برای درمان این وضعیت، به ویژه در کودکان مبتلا و بدون پاسخ به دیازوکسید، حیاتی است. این بیماری یکی از شایع‌ترین علت هیپوگلیسمی شدید و پایدار در نوزادان تازه متولد شده است[3,4] .این بیماری در اکثر کشورها به طور میانگین به ازای $\frac{1}{25000}$ تا $\frac{1}{50000}$ تولد رخ می‌دهد[5]. سوماتواستاتین یک هورمون پپتیدی۱۴ آمینواسیدی با طیف وسیعی از اعمال بیولوژیکی است. که از طریق ۵ زیرگروه گیرنده شامل(SST_1-SST_5) تنظیم می‌شود. نقش فیزیولوزی رایج سوماتواستاتین‌ها کاهش ترشح هورمون‌ها در بافت‌های مختلف بدن است. علاوه بر این فعالسازی SST_5 اثرکمتری بر ترشح گلوکاگون دارد[6]. روابط کمی ساختار-فعالیت (QSAR) برای چندین دهه در توسعه روابط بین خواص فیزیکوشیمیایی مواد شیمیایی و فعالیت‌های بیولوژیکی آنها برای به دست آوردن یک مدل آماری قابل اعتماد برای پیش بینی فعالیت ترکیبات شیمیایی جدید استفاده می‌شود.در مطالعات کلاسیک QSAR میل لیگندها به جایگاه‌های اتصال،ثابت‌های بازدارنده،ثابت‌های سرعت و سایر نقاط پایانی بیولوژیکی با ویژگی‌های اتمی، گروهی یا ملکولی مانند چربی دوستی،قطبش‌پذیری،خواص الکترونیکی و فضایی(تحلیل هانش) یا با ویژگی‌های خاص ساختاری(تحلیل فری-ویلسون) همبسته شده است.کیوسار سه بعدی (3D-QSAR) به عنوان یک توسعه طبیعی برای رویکردهای کلاسیک هانش و فری-ویلسون ظاهر شده است که از خواص سه بعدی لیگندها و ملکول ها برای پیش بینی فعالیت بیولوژیکی آنها با استفاده از تکنیک‌های قوی شیمی سنجی مانند ANN,G/PLS, PLS و غیره استفاده می‌کنند. و این به عنوان یک ابزار پیش‌بینی با ارزش در طراحی داروها و مواد شیمیایی و کشاورزی عمل کرده است. در این مطالعه برای اولین بار روش 3D-QSAR بر روی آگونیست‌های گزینش‌پذیرSST_5 انجام می شود و استفاده از این روش نقاط کلیدی مهمی در طراحی ترکیبات جدید را آشکار می کند. همچنین باعث کاهش هزینه و افزایش سرعت در سنتز ترکیبات دارویی جدید می شود و فرایند طراحی دارو را با تغییرات هدفمند در ساختارهای ملکولی ساده تر میکند.

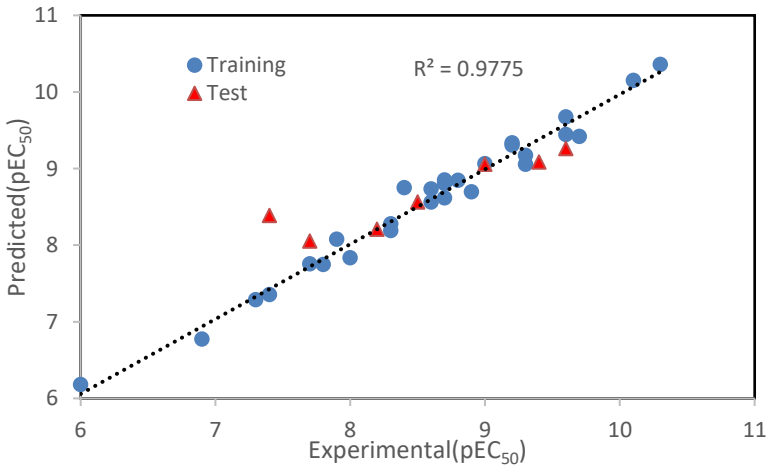
بخش تجربی

در این تحقیق ما در ابتدا مجموعه داده های مورد نیاز را که شامل ۱۹ ترکیب ازمشتقات ۴-آزیتیدینیل-پیریدین با استخلاف‌های ۳و۵ جانشین شده و ۱۴ ترکیب از مشتقات ۴-(۳-آمینوپیرولیدینیل)-۳آریل-۵-(بنزیمیدازول-۲-آریل)پیریدین و ۹ ترکیب از مشتقات با پایه ۳-آمینوپیرولیدین جمع آوری کردیم. برای آنالیز کیوسار ۳ بعدی این ترکیبات، ابتدا ساختارهای مولکولی این ترکیبات را با استفاده از نرم افزار SYBYL-Xرسم کرده و بهینه سازی کردیم. و فعالیت هر کدام را به مقیاس لگاریتمی تبدیل کردیم . برای اعمال روش کیوسار ۳ بعدی(3D-QSAR)مجموعه داده ها را به صورت تصادفی به ۲ دسته داده های آموزشی و داده های آزمون دسته بندی کردیم. داده های

آموزشی با در نظر گرفتن توزیع داده های بیولوژیکی و تنوع ساختاری انتخاب می شوند .در گام بعدی که میخواهیم روشهای کومفا(CoMFA)و کومسیا(CoMSIA) روی داده ها اعمال کنیم، ابتدا یک دیتابیس از مجموعه داده ها تشکیل می دهیم. سپس برای مشاهده و مقایسه هم ترازی مولکول ها ، یکی از ساختار ها که دارای بیشترین اکتیویته هست را به عنوان ساختار الگو انتخاب کرده و قسمت هایی از آن که در تمام ساختارها مشترک است به عنوان مبنا انتخاب کردیم . سپس همه مولکول ها از قسمت ساختاری مشترک روی هم سوار می شوند . و در نهایت با استفاده از کانتورمپ های کومفا و کومسیا و روش های حداقل مربعات جزیی (PLS) اثرات درمانی ساختارها پیش بینی می شود. و سپس ترکیبات جدید از روی اطلاعات بدست آمده پیش بینی و یا طراحی شدند.

یافته ها

برای انتخاب بهترین مدل و طراحی و پیش بینی ساختارهای با اکتیویته بالاتر،از روشهای کومفا،کومفا-تمرکزمیدانی و کومسیا استفاده کردیم.همچنین برای اعتبارسنجی مدل‌های ساخته شده از روش Leave-One-Out استفاده شد.با بررسی و محاسبات توصیف‌گرها مشخص شد که تکنیک های محاسباتی کومفا،کومفا-تمرکزمیدانی وکومسیا عوامل موثر بر مهارکنندگی هیپرانسولینیسم مادرزادی دارند.مدل‌های کومفا و کومفا-تمرکزمیدانی فقط میدانهای استاتیک و الکترواستاتیک را محاسبه می‌کند ولی مدل کومسیا علاوه بر این‌ها میدانهای آبگریزی و دهنده‌ها و گیرنده‌های پیوند هیدروژنی را هم محاسبه می‌کند.با استفاده از این مدل‌ها مقدار q^2 برای کومفا،کومفا-تمرکزمیدانی و کومسیا به ترتیب ۰.۱۷۳، ۰.۴۲۷ و ۰.۲۹بدست آمد. از بین این مدل‌ها،مدل کومفا-تمرکزمیدانی با تعداد ۵ کامپوننت قدرت پیش بینی خوبی را نشان داد.مقدار r^2_{pred} هم برابر ۰.۹۷۸ بدست آمد که توانایی قابل قبولی برای مدل پیش بینی است که نمودار پیش بینی آن در شکل۱ آورده شده است.

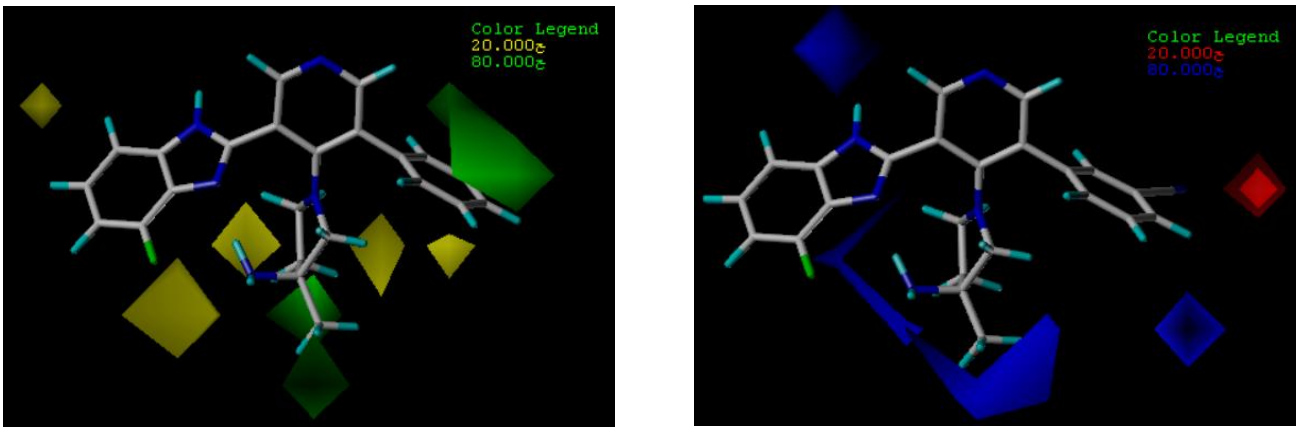


شکل۱- نمودارمقادیر پیش بینی pEC50 از روی مدل کومفا-تمرکزمیدانی

نتیجه گیری

در این مطالعه بررسی های کیوسار سه بعدی بر روی ترکیبات یاد شده به عنوان آگونیست‌های گزینش پذیر در درمان هیپرانسولینیسم مادرزادی بودند،انجام شد. آنالیزهای کومفا،کومفا-تمرکزمیدانی و کومسیا از روش‌های کمومتریکس،ویژگی های ساختاری کلیدی موثر بر فعالیت این ترکیبات را نشان میدهند. طبق نتایج آنالیزکومفا-تمرکزمیدانی نسبت به مدل‌های دیگر قویتر و قدرت پیش بینی بالاتری برخوردار بود که این مسأله اهمیت میدان های فضایی و الکترواستاتیکی را در فعالیت این ترکیبات نشان می‌دهد.از روی اطلاعات کانتورمپ‌ها نیز خواص گروه‌هایی که باعث ایجاد پاسخ پیش بینی بهتر می‌شدند مشخص و برای طراحی ترکیبات جدید می‌توان از آن کمک گرفت. (شکل۲)در این شکل نواحی سبز و زرد معرف

میدانهای فضایی و نواحی قرمز و آبی معرف میـدان هـای الکترواستاتیکی میباشند. اما در مورد میدانهای الکترواستاتیکی نواحی قرمز و آبی را مشاهده میکنیم. نواحی قرمز حـوالی استخلافهایی قرار گرفته‌اند که افزایش الکترونگاتیویته در آنها افـزایش فعالیـت را بـه دنبـال دارد و نواحی آبی معرف نواحی مساعد برای گروههای الکتروپوزتیو هستند. بنابرین گروههای عاملی الکتروپوزتیو و همچنین گروههای عاملی با اتم های الکترونگاتیویته بالا، نقش مهمی در بالا بردن فعالیت آگونیست‌های گزینش پذیر بازی می کنند و در طراحی ترکیبات جدید در درمان هیپرانسولینیسم مادرزادی بایستی توجه ویژه ای به نقش این گروههای ساختاری معطوف کرد.



شکل۲-کانتورمپ های کومفا-تمرکزمیدانی فضایی(سمت چپ)،الکترواستاتیکی(سمت راست)

واژه های کلیدی: *کمومتریکس،کومفا،کومسیا،طراحی دارو،کیوسار سه بعدی،هیپرانسولینیسم مادرزادی*

منابع

[1] Giri, D., K. Hawton, and S. Senniappan, Congenital hyperinsulinism: recent updates on molecular mechanisms, diagnosis and management. Journal of Pediatric Endocrinology and Metabolism, 2022. 35(3): p. 279-296.

[2] Woodmansee, W.W., et al., Mutational analysis of the mouse somatostatin receptor type 5 gene promoter. Endocrinology, 2002. 143(6): p. 2268-2276.

[3] Pasquini, T.L., et al., Global registries in congenital hyperinsulinism. Frontiers in Endocrinology, 2022. 13: p. 876903.

[4] Banerjee, I., et al., Therapies and outcomes of congenital hyperinsulinism-induced hypoglycaemia. Diabetic Medicine, 2019. 36(1): p. 9-21.

[5] Arnoux, J.-B., et al., Congenital hyperinsulinism: current trends in diagnosis and therapy. Orphanet journal of rare diseases, 2011. 6: p. 1-14.

[6] Rico, E., et al., Selective somatostatin 5 (SST5) and somatostatin 2 (SST2) nonpeptide agonists potently suppress glucose-and tolbutamide-stimulated dynamic insulin secretion from isolated human islets. Journal of the Endocrine Society, 2021. 5(Supplement_1): p. A325-A325.

بررسی تجربی دینامیک تغییرات ترشوندگی سطح کوارتز نفت دوست در حضور آب نمک دریا

آرمین رضائی[۱]، سید مبین فاطمی[*۲]، ابراهیم بی نیاز دلیجانی[۱]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه مهندسی نفت، تهران، ایران.
۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، تهران، ایران.

مقدمه

در فرآیند ازدیاد برداشت پایه آبی، توصیف دقیق فعل و انفعالات سنگ/سیال برای پیش بینی و درک میزان بازیافت نفت از مخازن زیر زمینی ضروری است [۱]. یکی از نتایج مهم مکانیزم های سنگ/سیال، تغییرات ترشوندگی سطوح است. وانگ و همکاران [۲] مشاهده کردند که با تغییر ترشوندگی سطح سنگ آهک از حالت شدیدا نفت دوست به سمت آب دوست، بازیافت نفت به طور قابل توجهی افزایش می یابد. طیف وسیعی از تکنیک های تجربی برای تعیین میزان تغییرات ترشوندگی یک سیستم سنگ/سیال موجود است [۳]. یکی از تکنیک های تجربی اندازه گیری تغییرات ترشوندگی، روش اندازه گیری زاویه تماس به روش قطره چسبان است. در اکثر تحقیقات، اندازه گیری زاویه تماس برای یک قطره خاص روی سطوح صاف انجام شده است و تغییرات زاویه تماس آن با زمان به عنوان میزان تغییر ترشوندگی گزارش شده است. با این وجود امکان تغییر نتایج گزارش شده بر اساس مکان قرار گیری قطره (بالا یا پایین سطح) و همچنین مکانیسم حاکم بر نحوه ی تاثیر آب بر سطح (نفوذ یا همرفت) چندان مورد توجه قرار نگرفته است. در این پژوهش با استفاده از بلور کوارتز نفت دوست، سه سیال آبی با غلظت های متفاوت نمک (آب دریا، آب دریای ده بار رقیق شده و آب دریای دو بار غلیظ شده) و نفت خام، تغییرات زاویه تماس به روش قطره چسبان اندازه گیری شده است. با تزریق چهار قطره (روش قطره ی چسبان اصلاح شده) در مکان ها (تزریق از بالا و پایین بر روی سطح سنگ) و زمان های مختلف (ازابتدا و یا پس از سه روز تماس مستقیم سیال آبی با سنگ) تاثیر پارامترهای ذکر شده بر میزان تغییرات ترشوندگی مورد مطالعه قرار گرفت.

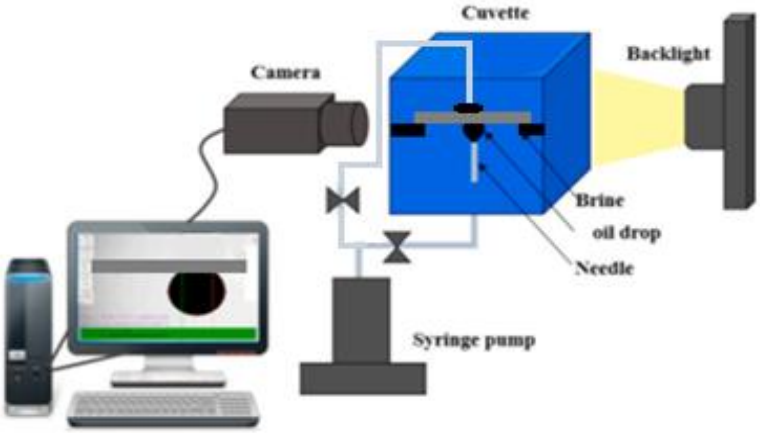
بخش تجربی

در این پژوهش از سه سیال آب نمک (آب دریا، آب دریای ده بار رقیق شده و آب دریای دوبار غلیظ شده) و نفت خام مخزن بنگستان از میدان نفتی کوپال که خواص آن ها در جدول ۱ آمده است استفاده شده است. همینطور از بلور کوارتز در ابعاد ۵ × ۳ × ۰/۱ سانتی متر به عنوان معرف مخازن ماسه سنگی استفاده شده است. ست آپ اندازه گیری زاویه تماس به روش قطره چسبان در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مشخصات سیالات آبی و نفت خام استفاده شده

آب دریا	نمک	NaCl	$CaCl_2.2H_2O$	$MgCl_2.6H_2O$	KCl	Na_2SO_4	$NaHCO_3$	TDS
	Gr/lit	۲۸/۴۰	۱/۸۳	۱۳/۷۳	۰/۸۰	۴/۷۹	۰/۱	۴۱/۶۰
نفت	ویسکوزیته (mpa.s)	دانسیته (gr/cm^3)	API (°)	عدد اسیدی (mg KOH/g oil)	آنالیز SARA (درصد وزنی)			
					آسفالتین	رزین	آروماتیک	برش اشباع
	۱۷	۰/۸۷۳	۴۵	۰/۱۴	۱/۶۵	۹/۰۶	۲۵/۳۳	۶۳/۹۶

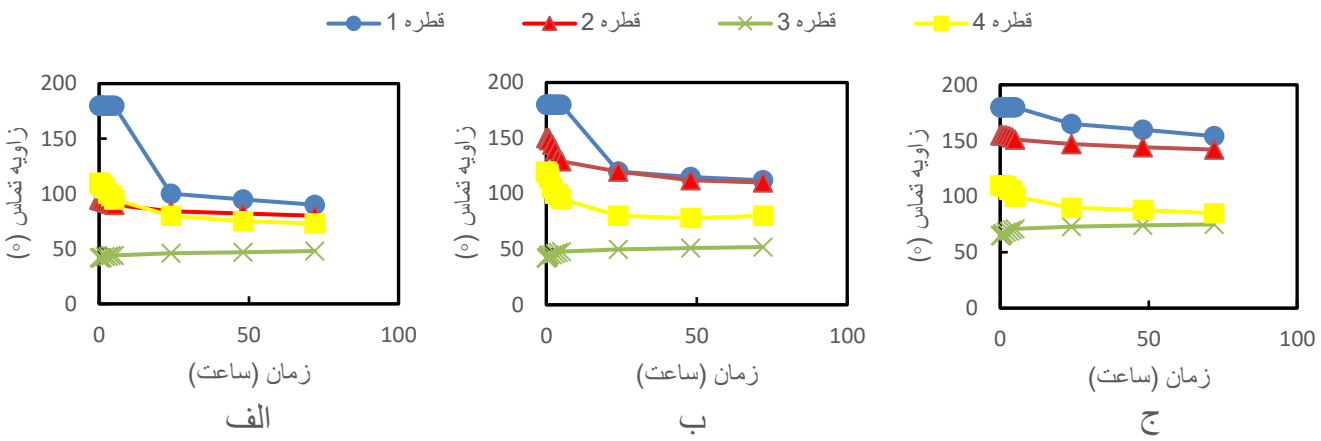
*Fatemi@sharif.edu



شکل ۱: ست آپ اندازه گیری زاویه تماس به روش قطره چسبان

یافته ها

شکل ۲، نتایج اندازه گیری زاویه تماس بر روی سطوح بلور کوارتز نفت دوست در حضور آب دریای ده بار رقیق شده (شکل الف)، آب دریا (شکل ب) و آب دریای دو بار غلیظ شده (شکل ج) نسبت به زمان برای قطره های نفت که از بالا و پایین تزریق شده اند را نشان می دهد. قطره های نفت شماره ۱ و۲ که معرف ترشوندگی اولیه سطح در حضور سیال هستند به ترتیب از بالا و پایین تزریق شدند. بررسی زاویه تماس های معرف برای این دو قطره در زمان های بعدی نشان دهنده ی میزان تغییرات ترشوندگی به واسطه ی مکانیسم نفوذ است (با توجه به اینکه سیال آبی به صورت مستقیم با سطح کوارتز در تماس نیست). قطره های نفت شماره ۳ و ۴ که بیانگر تغییرات ترشوندگی اولیه سطح به واسطه ی مکانیسم همرفتی هستند (به علت قرار گرفتن قطره نفت پس از سه روز تماس مستقیم سیال آبی با سنگ) به ترتیب از پایین و بالا تزریق شدند. نتایج نشان می دهد که برای هر سیال، زاویه تماس تعادلی برای قطره های شماره ۱ و۲ (به ترتیب تزریق از بالا و پایین) نزدیک بهم است. به عنوان مثال برای سیال آب دریا، این مقدار برای قطره های شماره ۱ و ۲ به ترتیب برابر با $^{\circ}$۱۱۲ و $^{\circ}$۱۱۰ است. میزان تغییرات زاویه تماس با زمان برای آب دریای ده بار رقیق شده از همه بیشتر و برای آب دریای دوبار غلیظ شده از همه کمتر است. برای قطره شماره ۳ که تزریق از پایین بعد از به تعادل رسیدن قطرات شماره ۱ و ۲ (۷۲ ساعت بعد) انجام شد، نتایج نشان می دهد که برای هر سه سیال ترشوندگی اولیه سطح به میزان قابل توجهی به سمت آب دوستی میل کرده است. برای مثال، زاویه تماس قطره شماره ۳ برای آب دریا برابر با $^{\circ}$۵۲ است که نسبت به قطرات شماره ۱ و ۲ کاهش زیادی داشته است. نتایج قطره های نفت شماره ۴ که تزریق آن از بالا بعد از ۷۲ ساعت بعد از تزریق قطره شماره ۳ انجام شده است، نشان می دهد که در این مرحله نیز ترشوندگی اولیه سطح به سمت آب دوستی برای هر سه سیال تغییر کرده است. برای مثال، زاویه تماس تعادلی قطره نفت شماره ۴ برای آب دریا برابر با $^{\circ}$۸۰ است. مقایسه قطره های نفت شماره ۳ و ۴ نشان می دهد که تغییرات ترشوندگی به سمت آب دوستی برای قطره نفت شماره ۳ بیشتر از قطره نفت شماره ۴ است. این می تواند به این علت باشد که در مورد قطره نفت شماره ۳ (با توجه به روش انجام تست) یک لایه نازک آب بین قطره نفت و سنگ تشکیل می شود که باعث بهبود مکانیسم تغییر ترشوندگی بر اساس مکانیسم نفوذ مولکولی می شود. اما در مورد قطره نفت شماره ۴ این لایه نازک آب وجود ندارد. مقایسه روند تغییرات برای هر سه سیال نشان می دهد که با کاهش غلظت نمک سیال، مقدار تغییرات ترشوندگی به سمت آب دوستی بیشتر می شود.



شکل ۲: زاویه تماس در مقابل زمان؛ الف) آب دریای ده بار رقیق شده؛ ب)آب دریا؛ ج)آب دریای دو بار غلیظ شده.

نتیجه گیری

تغییرات ترشوندگی اولیه تابع میزان غلظت شوری سیال است، به طوری که با کاهش غلظت نمک سیال آبی، تغییرات ترشوندگی به سمت آب دوستی افزایش می یابد. نتایج نشان داد که مقدار زاویه تماس در حالتی که آب نمک به طور مستقیم با سطح کوارتز نفت دوست در تماس نیست یعنی قطره های نفت شماره ۱ و ۲ (تزریق از بالا و پایین) تقریبا نزدیک بهم هستند و با گذر زمان، در میان ۴ قطره مطالعه شده کمترین میزان تغییرات نسبت به حالت اولیه سطح (زاویه اندازه گیری شده در لحظه صفر برای این دوقطره) را نشان می دهند. علاوه بر این، در اثر تماس مستقیم سنگ با سیال (قطره های ۳ و ۴ که معرف مکانیسم اختلاط به صورت همرفتی هستند)، در مقایسه با ترشوندگی اولیه سنگ (زاویه اندازه گیری شده در لحظه صفر برای قطره های شماره ۱و ۲) زاویه تماس به طور قابل ملاحظه ای از نفت دوست به آب دوست تغییر می کند. این تغییرات برای قطره های نفت شماره ۳ به دلیل تشکیل لایه نازک آب است در مقایسه با قطره های نفت شماره ۴ محسوس تر بود.

واژه های کلیدی: *ترشوندگی، زاویه تماس، قطره چسبان، سطح کوارتز*

منابع

[1] Bakhshian, S., Rabbani, H. S., Hosseini, S. A. & Shokri, N. New Insights Into Complex Interactions Between Heterogeneity and Wettability Influencing Two-Phase Flow in Porous Media. *Geophys. Res. Lett.* **47**, (2020).

[2] Isah, A., Arif, M., Hassan, A., Mahmoud, M. & Iglauer, S. Fluid–rock interactions and its implications on EOR: Critical analysis, experimental techniques and knowledge gaps. *Energy Reports* **8**, 6355–6395 (2022).

[3] Arif, M., Abu-Khamsin, S. A. & Iglauer, S. Wettability of rock/CO 2 /brine and rock/oil/CO 2 -enriched-brine systems:Critical parametric analysis and future outlook. *Adv. Colloid Interface Sci.* **268**, 91–113 (2019).

مسدود کردن موقت چاه با استفاده از هیدروژل پلی آکریل آمید جهت استفاده در دمای بالا و مقاوم در برابر شوری

اهورامزدا ملایی[1]، رضا احمدی[1]، امید شریفی[2] ، مجید حیدرپور[2*]، حسین صابری[2]

۱۸- میدان نفتی آزادگان شمالی – نفت و گاز اروندان
۱۹- میدان نفتی آزادگان شمالی- تسکو

مقدمه

علاوه بر رویکرد مرسوم برای اطمینان از کاربرد موفقیت‌آمیز هیدروژل‌های پلیمری در نگهداری موقت چاه، تجزیه و تحلیل دقیق ساختار ژل و خواص استحکام ژل در حفره چاه ضروری است. در این کار، از بطری‌ها و آزمایش‌های رئولوژی برای بررسی زمان ژل شدن هیدروژل پلیمری و سینتیک کراسلینک سیستم‌های سل-ژل که از پلی آکریل آمید و هیدروکسید استات کروم به عنوان کراسلینک تشکیل شده‌اند، استفاده می‌شود. اثرات دمای ۹۰ درجه سانتی گراد و فشار ۳۰۰۰psi (شرایط معمول چاه نفت ایران) در رابطه با زمان ژل شدن، استحکام و خواص مکانیکی هیدروژل مورد بررسی قرار گرفت. میانگین وزن مولکولی زنجیره های پلیمری بین کراسلینک با استفاده از سیستم آزمایشگاهی چاه نفت و تست مقاومت فشاری ارزیابی شد. تجزیه و تحلیل کالریمتر روبشی افتراقی (DSC) ژل خشک شده و تأثیر دما بر سینتیک تورم ژل در محلول های مختلف مانند آب مقطر، آب لوله کشی، آب سازند و نفت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تعداد نقاط پیوند بین هر درهم تنیدگی، تحت فشار، کاهش چندانی نداشته است. بنابراین هیدروژل تهیه شده می تواند ساختار شیمیایی خود را تحت فشار چاه نفت ایران حفظ کرده و به مطالعات میدانی پیشنهاد شود. درجه واکنش سل-ژل هیدروژل سنتز شده و انرژی فعال سازی بر اساس معادله آرنیوس به ترتیب ۱/۵ و ۲۷۴ کیلوژول بر مول محاسبه شد.

بخش تجربی

ابتدا محلول پلیمری ۳ درصد وزنی با مخلوط کردن پودر پلیمر و آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تهیه شد تا محلولی همگن به دست آید. سپس محلول با آب مقطر به غلظت مورد نیاز رقیق شد. هیدروکسید استات کروم با آب مقطر در دمای اتاق مخلوط شد و به محلول پلیمری رقیق اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شد تا با استفاده از یک همزن مکانیکی یک محلول ژل به دست آید. در نهایت، این محلول آماده شده در یک بطری شیشه ای قرار داده شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد برای واکنش کراسلینک در آون نگهداری شد. غلظت کراسلینک پلیمر و کروم در هیدروژل تهیه شده به ترتیب از ۱ تا ۳.۵ درصد وزنی و ۰.۱ تا ۰.۸ درصد وزنی متغیر بود.

تست بطری یکی از ساده ترین و مقرون به صرفه ترین تکنیک ها برای تعیین ارزش زمان ژل شدن و استحکام ژل نمونه ها است. کد Sydansk برای اندازه گیری زمان ژل شدن و قدرت ژل استفاده می شود. روش کد قدرت ژل بر اساس سازگاری سیال و کد الفبا است. بر اساس این روش، A، B، C، D و E برای ژل روان، F، G و H برای ژل سخت یا بدون جریان که تغییر شکل سطح را نشان می دهند، استفاده می شود و I، و J ژل های لاستیکی سفت و سختی هستند که در هنگام وارونگی تغییر شکل سطحی نشان نمی دهند. برای این منظور هر نمونه را در یک بطری شیشه ای درب دار قرار داده و سپس بطری را در کوره ۹۰ درجه سانتی گراد قرار دادند. استحکام ژل نمونه ها به صورت دوره ای با معکوس کردن بطری کنترل شد و یک کد ژل بر اساس کد سیدانسک اختصاص داده شد. هدف از آزمایش بطری رسیدن به کد H است و دقت آزمایشات بطری کمتر از ۶۰ دقیقه است.

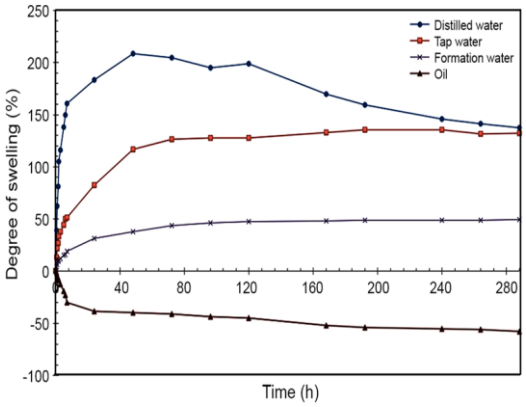
Majid.Heidarpour67@gmail.com

مطالعه جذب آب در محلول های مختلف مانند آب مقطر، آب سازند، آب لوله کشی و نفت در دماهای مختلف انجام شد. یک قطعه هیدروژل وزن شده و سپس در ۵۰ میلی لیتر محلول غوطه ور شد. اندازه گیری جرم نمونه ها در بازه های زمانی مختلف تا رسیدن به تعادل جرم ادامه یافت. در طی هر اندازه گیری، سطوح نمونه ها با استفاده از کاغذ نرم خشک می شد. نتایج در دمای اتاق ۲۵ و ۹۰ درجه سانتی گراد بررسی می شود. نسبت وزنی تعادل ژل (*EWSR*)، به صورت زیر ارائه می شود: که در آن *Wg* وزن نمونه قبل از تورم است و *Ws (t)* نشان دهنده وزن متورم همان نمونه در زمان (*t*) است.

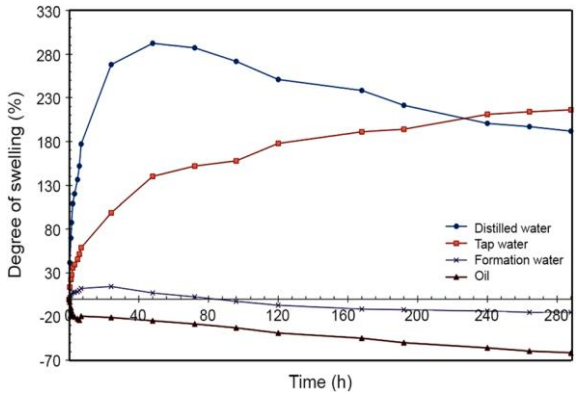
$$\mathrm{EWSR} = \frac{W_s(t) - W_g}{W_g} \qquad (10)$$

یافته ها

در این کار، نمونه ژلانت با غلظت‌های مختلف پلیمر و کراسلینک کروم تهیه و در آون با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد تا در مدت زمان کوتاهی، کمتر از ۵ ساعت، کد مقاومت ژل H را به دست آورد. قابل ذکر است که هیچ غلظتی از پلیمر توانایی تشکیل ژل های محکم شبکه سه بعدی را ندارد (کدG-H). حداقل غلظت پلیمری که نیاز به تشکیل ژل جامد دارد، در این تحقیق حدود ۲ درصد وزنی به دست آمده است. غلظت پلیمر بیشترین تأثیر را بر زمان ژل شدن دارد. با توجه به کاهش غلظت پلیمر، مکان‌های موجود در زنجیره‌های پلیمری و تمایل آنها به تعامل با یون‌های کروم کاهش یافت. با افزایش غلظت کراسلینک کروم در غلظت ثابت پلیمر، تغییرات قابل توجهی در زمان ژل شدن مشاهده نشد. نتایج نشان داد که هیدروژل‌هایی با غلظت کراسلینک پلیمر و کروم کمتر از ۱.۸ و ۰.۲ درصد وزنی، استحکام نسبتاً پایین و زمان ژل شدن طولانی با کد H (بیش از ۲۴ ساعت) داشتند. در غلظت پلیمر بالاتر از ۱.۸ درصد وزنی، ژلانت به یک سیستم ژل پلیمری با استحکام بالا تبدیل شد. کد H را می توان به دلیل افزایش غلظت عامل کراسلینک تعیین کرد. افزایش محتوای کراسلینکر کروم در ژلانت تا ۰.۸ درصد وزنی بسیار زیاد است و باعث دفع آب از ژل و انقباض ژل می شود. این ترکیب ژل برای اکثر کاربردهای ژل نامطلوب است. ژل تشکیل شده با ترکیبی از ۲.۳ درصد وزنی پلیمر و ۰.۴ درصد وزنی کراسلینک کروم در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد برای مطالعه مراحل فرآیند ژل شدن انتخاب شد. برای توصیف واکنش هیدروژل نسبت به تغییرات ابعادی در شرایط مختلف، هیدروژل‌ها در محلول‌های مختلف در دماهای مختلف (۲۵ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفتند و تورم ژل در بازه‌های زمانی مشخص بررسی شد. تأثیر شرایط بر رفتار تورم هیدروژل ۱۲ به عنوان نسبت وزنی تعادل ژل (EWSR) نشان داده شده است که با معادله ۱۰ محاسبه شده است.



درجه تورم در مقابل زمان غوطه وری برای نمونه در محلول های مختلف در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد



درجه تورم در مقابل زمان غوطه وری برای نمونه در محلول های مختلف در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد

مشاهده می‌شود که در هنگام تورم، یک هیدروژل به سرعت در ابتدای آزمایش در آب مقطر بالا می رود. پس از ۵۰ ساعت، میزان تورم کاهش یافت و پس از ۲۸۰ ساعت به تعادل رسید. همچنین مشاهده شد که نرخ تورم هیدروژل آبدوست با افزایش دما به دلیل فشار اسمز و پدیده انتشار که در دمای بالا تسریع می‌شد، افزایش یافت. در حالی که تغییر کمی در محلول روغن وجود داشت زیرا گروه های آبدوست در هیدروژل وجود دارد. در آب مقطر ابتدا تورم هیدروژل افزایش و با گذشت زمان کاهش یافت. در نتیجه برخی پیوندهای ضعیف که در طول کراسلینک هیدروژل ایجاد شد، این پیوندها در طی تماس طولانی مدت با محلول و همچنین برخی مولکول های کوچک از ساختار هیدروژل شکسته شدند. بنابراین، پس از ۱۲۰ ساعت، به دلیل کاهش جرم و تورم بیش از حد که به وضوح در آب مقطر نشان داده شد، درجه تورم کاهش یافت. نسبت تورم اندک برای هیدروژل در برخی مقالات گزارش شده است. در آب سازند، پیوند یونی ممکن است بین یون‌های موجود در محلول و زنجیره‌های پلیمری اتفاق بیفتد و این امر تورم هیدروژل را کاهش می‌دهد. هنگامی که اثرات یون‌ها در محلول مقایسه شد، مشخص شد که یون‌های کلر به دلیل اندازه و غلظت بالای آن در تورم هیدروژل تأثیر بیشتری دارند. نتایج را می‌توان با غلظت بالای یون های کلر توضیح داد که باعث سهولت انتشار در هیدروژل شد و فشار اسمز را کمتر کاهش داد. بنابراین، نسبت تورم در محلول کاهش می یابد و حتی منفی می شود. در نتیجه، پایداری و نسبت تورم اندک در آب سازند و نفت که محلول اصلی چاه های نفت است، این هیدروژل را در بسته شدن چاه نفت توصیه می کند.

نتیجه گیری

در این مطالعه، هدف از هیدروژل تهیه شده دستیابی به مسدود شدن موقت چاه برای حفظ و رسیدگی به مشکلات داخلی چاه بود. آزمایش‌هایی بر اساس آزمایش‌های رئولوژی برای مطالعه زمان ژل شدن و قدرت هیدروژل انجام شد که توسط HPAM و کراسلینک کروم تهیه شده بود. در این کار حداقل غلظت پلیمر برای تشکیل ژل با استحکام کافی (کد H) ۲ درصد وزنی بود. افزایش پلیمر یا عامل کراسلینک زمان ژل شدن را کاهش داد. در این حالت، ترتیب واکنش ژل پلیمری ۱/۵ و انرژی فعال سازی بر اساس معادله آرنیوس ۲۷۴ کیلوژول بر مول محاسبه شد. علاوه بر این، ویژگی‌های تورم و پارامترهای شبکه مانند Mc، vs، ξ با استفاده از تست فشرده‌سازی و تورم ژل به‌دست آمد. نتایج نشان داد که ژل قابلیت تشکیل در شرایط مختلف را دارد، زیرا با کمی تورم در محلول نفت و محلول آب سازند که محلول اصلی چاه نفت پس از ۲۸۸ ساعت بود، پایدار بود. آزمون DSC با بدست آوردن تبدیل ژل در دماهای مختلف، زمان ژل شدن را به خوبی با دمای پروفیل (profile) پیش بینی کرد. علاوه بر این، ناحیه ویسکوالاستیک ژل با آزمون کرنش سوئیپ (strain sweep test) بررسی شد. بر این اساس، هیدروژل به دلیل پایداری آن در شرایط سخت (دمای بالا و محلول نمکی) پیشنهاد اولیه برای استفاده در مسدود کردن موقت چاه است.

واژه های کلیدی: چاه، هیدروژل‌های پلیمری، کراسلینک، استحکام، شوری.

منابع

1 -Ribeiro GM, Laporte G, Mauri GR (2012) A comparison of three metaheuristics for the workover rig routing problem. Eur J Oper Res 220:28–36.

2-Zhang X, Zhang S, Li L, Wu R, Liu D, Wu J, Wu W (2015) High-temperature-resistant polymer gel system with metal-organic mixed cross-linking agents. J. Appl. Polym. Sci., 132, 42261-42269.

3-Peppas N, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H (2000) Hydrogels in pharmaceutical formulations. Eur J Pharm Biopharm 50:27–46.

سنتز الکتروکاتالیست‌های پایه کربنی همراه هترواتم بر پایه چارچوب‌های فلز–آلی

زهرا رضایی[*۱]، علیرضا محجوب[۱]، نیما دلیر[۳]

۲۰- گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس
۲۱- گروه مهندسی انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشکده علوم و فناوری بین رشته‌ای، *دانشگاه تربیت مدرس*

مقدمه

در دهه‌های گذشته، پیشرفت سریع اقتصادی و استفاده بیش از حد از سوخت‌های فسیلی آسیب‌های زیست محیطی و کمبود انرژی را به همراه داشته است. بنابراین، توسعه فناوری‌های پیشرفته ذخیره و تبدیل انرژی ضروری است. تاکنون تحقیقات مرتبط زیادی در مورد این مشکلات انجام شده است. در میان آن‌ها، برای اکثر سیستم‌های تبدیل انرژی، راندمان و دوام بالای کاتالیزورها بسیار مهم است. چارچوب‌های فلزی–آلی(MOFs)، که با اتصال گره‌های فلزی و لیگاندهای آلی ساخته شده‌اند، در دو دهه گذشته به دلیل ویژگی‌های ذاتی‌شان از توجه زیادی برخوردار بوده‌اند. در مقایسه با مواد متخلخل سنتی، MOFها دارای خواص شگفت انگیزی مانند سطح ویژه و تخلخل فوق‌العاده بالا، ترکیب شیمیایی قابل تنظیم و انعطاف‌پذیری عالی پیکربندی هستند که چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای را در زمینه‌های مختلف نشان می‌دهد. با این حال، پایداری ضعیف، به ویژه حساسیت به رطوبت و هدایت الکتریکی ضعیف، مانع از کاربردهای عملی بسیاری از MOFها می‌شود. خوشبختانه به‌طور گسترده به عنوان پیش‌سازهای امیدوارکننده برای آماده‌سازی مشتقات کاربردی برای اهداف مختلف ظاهر شده‌اند. می‌توانند به مشتقات پایدارتر و رسانا (مانند مواد کربنی، اکسیدهای فلزی و کامپوزیت های فلز/کربن) تبدیل شوند که ویژگی های MOFهای اصلی را به ارث می‌برند. به ویژه، در میان این مشتقات، کامپوزیت‌های فلز/کربن مشتق شده از MOF با ترکیب ویژگی‌های فلزی و کربنی به دلیل ساختار سلسله مراتبی و محتویات فلزی، اثرات هم‌افزایی نشان می‌دهند. {1}

بخش تجربی

چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی(ZIFs) یکی از زیرخانواده رایج در میان MOFهای مختلف است. منبع فلزی ZIFها یون‌های فلزات واسطه مانند Co^{+2} و Zn^{+2} هستند و پیوند دهنده آلی آن‌ها، ایمیدازول یا مشتقات ایمیدازول است.{2}

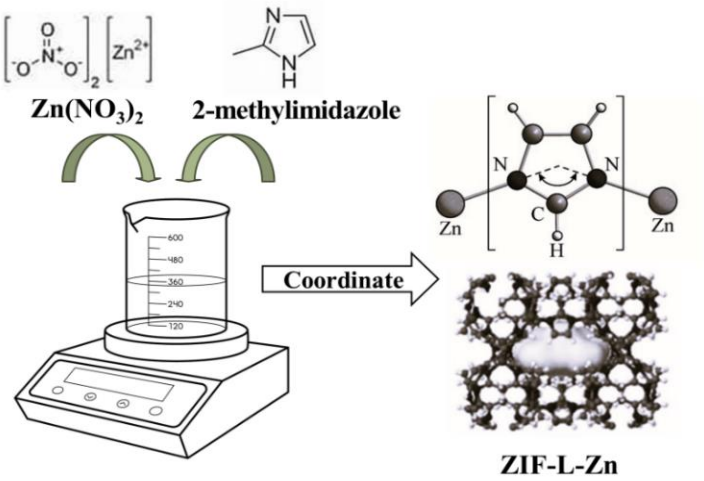
ZIFها توسط یک مرکز فلزی و یک پیونددهنده آلی تشکیل می‌شوند و دارای ریخت‌شناسی منظم منافذ دائمی هستند، که این امکان را فراهم می‌کند که هم به عنوان پیش‌ساز و هم به عنوان الگوی فداکارانه برای آماده‌سازی نانومواد در تبدیل حالت جامد ناشی از حرارت عمل کنند. از یک طرف، گونه‌های فلزی موجود در ZIFها منبع فلزی برای تشکیل مشتقات ZIF مانند اکسیدهای فلزی و سولفیدها فراهم می‌کنند. از طرف دیگر، جزء آلی می‌تواند به عنوان منبع کربن برای به دست آوردن مواد کربنی متخلخل مختلف استفاده شود. مشتقات مختلف می‌تواند ظرفیت ویژه و رسانایی بالا را با تنظیم فرایند (مانند انتخاب دمای عملیات حرارتی و جو پیرولیز) به دست آورد.{3}

ZIF-L/Zn با استفاده از مخلوطی از $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (۰/۵۹۵ میلی گرم، ۲ میلی مول) به عنوان منبع فلزی و 2-methylimidazole (۶/۱۳۱ میلی گرم، ۱۶ میلی مول) به عنوان پیونددهنده آلی در ۸۰ میلی لیتر آب دیونیزه به مدت ۶ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس یک ماده جامد سفید رنگ رسوب کرد که جامد بدست آمده توسط سانتریفیوژ جدا شد و با DMF و متانول شسته شده و سپس در ۷۰ درجه سانتیگراد در آون خلاء خشک شد. مقدار مشخصی از محصول نهایی را در داخل کوره (محیط بی‌اثر گاز آرگون) با میزان سرعت ۲درجه بر دقیقه به دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس رسانده و سپس به دمای محیط رساندیم. یعنی طی مدت زمان ۶ ساعت به دمای ۶۰۰درجه سلسیوس رسیده و به

rezaeizahra7769@gmail.com

مدت زمان ۲ ساعت در این دما باقی‌مانده و سپس به دمای محیط می‌رسد. پودر سیاه‌رنگی بدست می‌آید. از محصول مورد نظر پیش از فرآیند پیرولیز و پس از آن، جهت بررسی ساختار، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) گرفته شد.

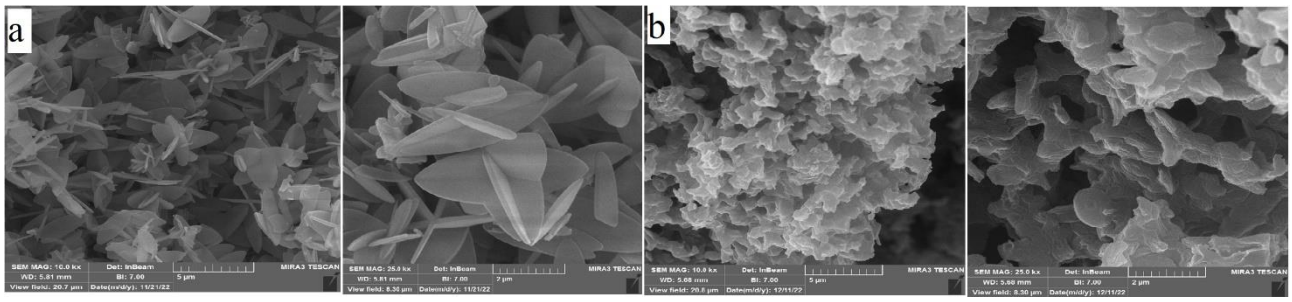
سپس جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی MOF مورد نظر پیش از پیرولیز و پس از آن، از آن‌ها الکترود تهیه کردیم. مقدار مشخصی از ماده موردنظر را به همراه چسب و کربن‌سیاه مخلوط کرده و برروی الکترود شانه‌ای طلا کدگذاری کردیم، پس از خشک شدن الکترود، آن را در محیط $Fe(CN)_6^{-3}$ قرار داده و خواص الکتروشیمیایی ۲ الکترود مورد نظر را بررسی کردیم.



شکل۱. روش سنتز ZIF-L/Zn

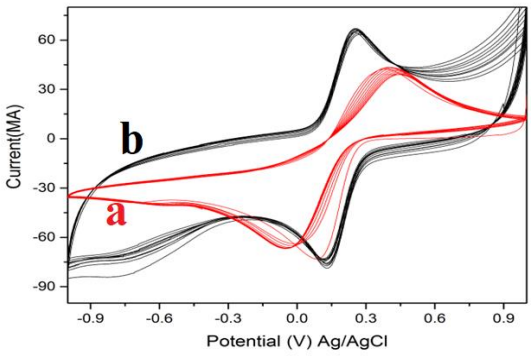
یافته ها

ریخت‌شناسی ZIF-L/Znخالص و ZIF-L/Zn پس از پیرولیز با استفاده ازSEM مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل۲ (a) مشاهده می‌شود ساختار ZIF-L/Zn پیش از پیرولیز دارای ساختار لایه‌ای دوبعدی به صورت برگ‌مانند با توزیع ذرات به صورت یکنواخت است. شکل(b) ساختار ZIF-L/Zn پس از پیرولیز مشاهده می‌شود که ریخت‌شناسی تغییر کرده‌است و به صورت ساختار گرافن‌مانند با مورفولوژی خاص درمی‌آید. می تواند به نوبه خود منجر به افزایش سطح ویژه و در نتیجه بهبود خصلت الکتروشیمیایی گردد. با توزیع خوب نانوذرات می‌تواند سایت‌های فعال‌تری را فراهم کند که برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی مفید است.



شکل۲. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (a) ZIF-L/Zn (b) ZIF-L/Zn pyrolyzed

به منظور بررسی تفاوت رفتار الکتروکاتالیزوری ZIF-L/Znخالص و ZIF-L/Zn پس از پیرولیز، تست ولتامتری چرخه ای انجام گردید. همانطور که در شکل۳ مشاهده می‌شود شدت جریان پس از پیرولیز نسبت به پیش از پیرولیز افزایش پیدا کرده‌است و هم‌چنین محل پیک‌ها به سمت پتانسیل‌های کمتر میل کرده‌است که نشان می‌دهد واکنش‌های اکسایش و کاهش پس از پیرولیز بهتر انجام می‌شود. به طور مثال پیش از پیرولیز، در چرخه آندی پیک در پتانسیل ۰/۳V با نسبت Ag/AgCl و در حالی که پس از پیرولیز پتانسیل به حدود ۰/۱۵Vبانسبت Ag/AgCl کاهش پیدا کرده است. همینطور در چرخه کاتدی این پدیده دیده می‌شود.



شکل۳. ولتامتری چرخه‌ای ZIF-L/Zn pyrolyzed (b) ZIF-L/Zn (a) (VC)
GCE in the solution of 3 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ and 0.1 M KCl

نتیجه گیری

بررسی SEM پیش از پیرولیز و پس از پیرولیز MOF مورد نظر نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی ZIF-L/Zn پس از پیرولیز تغییر کرده و سطح آن به بستر گرافن‌مانند با مورفولوژی خاص تبدیل می‌شود. هم‌چنین بررسی فعالیت الکتروشیمیایی ZIF-L/Zn پیش از پیرولیز و پس از آن، نشان می‌دهد که فرآیند گرافیتی‌کردن به طور موثری توانسته‌است خواص الکتروشیمیایی و هدایت الکتریکی MOF را بهبود ببخشد که از آن می‌توان به عنوان یک الکتروکاتالیست برای کاربردهایی مانند شکافت آب و تبدیل CO_2 استفاده کرد.

واژه های کلیدی: *چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی (ZIFs)، الکتروکاتالیست، نانومواد مبتنی بر کربن*

منابع

[1] Xiao, Wenjun, Min Cheng, Yang Liu, Jun Wang, Gaoxia Zhang, Zhen Wei, Ling Li, *et al.* "Functional Metal/Carbon Composites Derived from Metal–Organic Frameworks: Insight into Structures, Properties, Performances, and Mechanisms." *ACS Catalysis* 13, no. 3 (2023): 1759-90.
[2] Yu, Tianhao, Qiong Cai, Guoping Lian, Yinge Bai, Xiaochun Zhang, Xiangping Zhang, Lei Liu, and Suojiang Zhang. "Mechanisms Behind High Co2/Ch4 Selectivity Using Zif-8 Metal Organic Frameworks with Encapsulated Ionic Liquids: A Computational Study." *Chemical Engineering Journal* 419 (2021): 129638.
[3] Feng, Yi, Huanting Wang, and Jianfeng Yao. "Synthesis of 2d Nanoporous Zeolitic Imidazolate Framework Nanosheets for Diverse Applications." *Coordination Chemistry Reviews* 431 (202): 213677.

بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد فتوراکتورچرخان در حذف استامینوفن از آب با استفاده از فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید– کلسیم کربنات

سحر مرادزاده[۱]، محمدحسین رسولی فرد*[۱]، رحمت الله پور عطا[۱]، سیده نرگس سعیدی[۱]

۱- آزمایشگاه تحقیقات شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

مقدمه

پاکسازی منابع آب، جهت اطمینان از فراهم بودن آب پاک و سالم برای مصرف انسان و حفظ محیطزیست، امری بسیار حیاتی است[۱]. محصولات دارویی و مراقبت شخصی در دهه‌های گذشته به طور چشمگیری در سراسر جهان تولید و مصرف شده‌اند[۲]. استامینوفن (ACT) یکی از داروهای بدون نسخه پرمصرف است که به طور گسترده در سراسر جهان استفاده می‌شود. به دلیل استفاده فراوان و پایداری بالا در طولانی مدت، غلظت قابل توجه استامینوفن (ACT) می‌تواند در آبهای زیرزمینی، آبهای سطحی، فاضلاب‌های شهری و صنعتی، و شیرابه‌های دفن زباله تجمع یابد[۳]. فرایندهای اکسایش پیشرفته به عنوان روش‌های موثر برای تخریب آلاینده‌های آلی پایدار شناخته می‌شوند. در این فرایندها، گونه‌های فعال اکسیژنی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول با استفاده از روش‌های مختلف تولید می‌شوند[۴].در این مطالعه با هدف بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی مختلف بر عملکرد یک فوتوراکتور چرخان در حذف آلاینده های دارویی از آب با استفاده از فوتوکاتالیست (TiO2-CaCO3) کمک به پیشرفت فن آوری های تصفیه آب پایدار است

بخش تجربی

یک فوتوراکتور چرخان برای این پروژه طراحی و ساخته شد.

فوتوراکتور چرخشی از یک ظرف استوانه ای تشکیل شده است.سطح داخلی ظرف با کامپوزیت TiO2-CaCO3 پوشیده خواهد شد.لوله با سرعت کنترل شده ای چرخانده می شود تا از قرار گرفتن یکنواخت آب در معرض سطح TiO2-CaCO3 و نور UV اطمینان حاصل شود.منبع نور در داخل لوله قرار می گیرد و سطح TiO2-CaCO3 و جریان آب را روشن می کند.

یافته ها

شکل ۱(لف) نشان می دهد که فتولیز و جذب سطحی دارو توسط کاتالیزور در تاریکی در مقایسه با تخریب فوتوکاتالیستی دارو بسیار ناچیز است. همانطور که نمودار ها نشان می دهند حداکثر حذف مربوط به فعالیت فوتوکاتالیست در حضور نور UV است.

تاثیر پارامتر های عملیاتی بر تخریب فوتوکاتالیستی فوتوراکتور چرخان:

تاثیر نسبت TiO2 وCaCO3 در کامپوزیت TiO2-CaCO3:

عملکرد فوتوکاتالیستی کاتالیزور های کامپوزیتی TiO2-CaCO3 با درصد وزنی متفاوت TiO2 و CaCO3 برای حذف داروی استامینوفن تحت نور UV در دمای اتاق بررسی شد و در شکل ۱(ب) نشان داده شده است.کامپوزیت با مقدار نسبت 3TiO2-1CaCO3 به عنوان بهینه انتخاب شد.

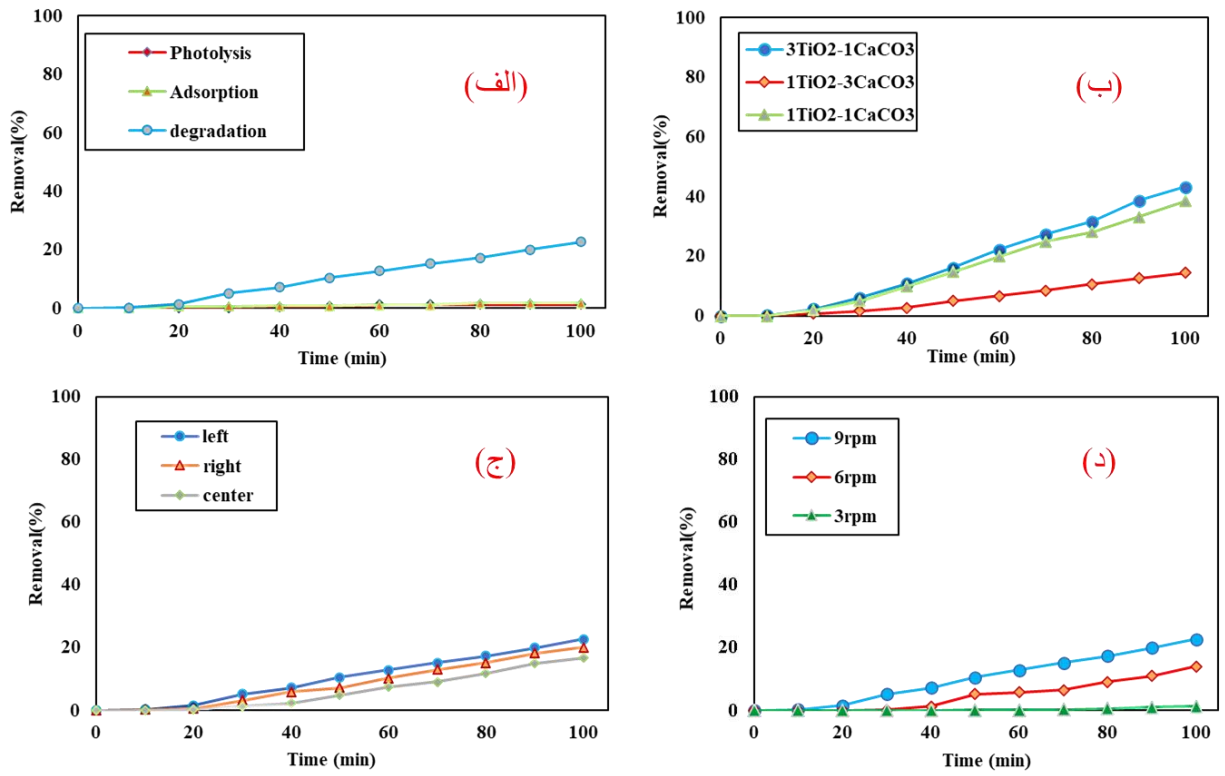
* saharmoradzadeh@znu.ac.ir

تاثیر محل قرارگیری منبع نور فرابنفش بر حذف آلاینده در فوتوراکتور چرخان:

به منظور بررسی تاثیر فاصله از منبع نور (جای لامپ) بر کارایی تخریب فوتوکاتالیستی در شرایط بهینه آزمایش هایی در قسمت های مختلف راکتور چرخان انجام شد. نتایج مربوطه در شکل ۱(ج) نشان داده شده است. قرار گرفتن منبع نور در سمت چپ فوتوراکتور به عنوان بهینه انتخاب شد.

تاثیر دور موتور بر حذف آلاینده ها در فوتوراکتور چرخان:

به منظور بررسی تاثیر دور موتور بر تخریب آلاینده ها، آزمایشات در شرایط کاملا یکسان ولی با دور موتور متفاوت انجام گرفت. نتایج حاصل در شکل ۱(د) نشان داده شده است. دور موتور ۹ به عنوان بهینه انتخاب شد.



نمودار۱-(الف): فوتولیز و جذب سطحی دارو(دورموتور۹، غلظت دارو ppm ۲۰)، (ب): تاثیر نسبت TiO2 وCaCO3 در کامپوزیت TiO2-CaCO3 (دور موتور۶ و غلظت آلاینده ppm ۲۰) ، (ج): تاثیر محل قرارگیری منبع نور فرابنفش بر حذف آلاینده در فوتوراکتور چرخان (دور موتور۹ و غلظت آلاینده ppm ۲۰)، (د): تاثیر دور موتور بر حذف آلاینده ها در فوتوراکتور چرخان(غلظت آلاینده ppm ۲۰)

نتیجه گیری

این مطالعه اثر پارامترهای مختلف مانند تاثیر نسبت TiO2 و CaCO3 در کامپوزیت TiO2-CaCO3، تاثیر محل قرار گیری منبع نور فرابنفش و تاثیر دور موتور بر حذف آلاینده دارویی در یک فوتوراکتور چرخان بررسی کرد.

با توجه به نتایج بدست آمده در آزمایش ها افزایش نسبت TiO2به CaCO3 منجر به افزایش حذف دارو می شود.همچنین افزایش دور موتور نیز منجر به افزایش راندمان حذف دارو شد. قرارگیری منبع نور فرابنفش در قسمت سمت چپ راکتور نیز باعث افزایش راندمان حذف دارو می شو. بهتر است شرایط فرایند از جمله تعادل بین نسبت TiO2 و CaCO3، دورموتور و محل قرارگیری منبع نور فرابنفش بهینه شود. بررسی اثر PH، شدت نور UV و تخریب همزمان و رقابتی مواد شیمیایی در آینده می تواند به بهبود فرایند حذف دارو کمک کند.

واژه های کلیدی: اکسایش پیشرفته، فوتوراکتور چرخان، فوتوکاتالیست، استامینوفن

منابع

1. Zhang, Y., et al., *Photocatalytic oxidation for volatile organic compounds elimination: from fundamental research to practical applications.* Environmental Science & Technology, 2022. **56**(23): p. 16582-16601.
2. Kim, D.-G. and S.-O. Ko, *Advanced oxidative degradation of acetaminophen by carbon catalysts: Radical vs non-radical pathways.* Environmental Research, 2020. **188**: p. 109767.
3. Ghanbari, F., et al., *Acetaminophen degradation by a synergistic peracetic acid/UVC-LED/Fe (II) advanced oxidation process: Kinetic assessment, process feasibility and mechanistic considerations.* Chemosphere, 2021. **263**: p. 128119.
4. Qutob, M., et al., *A review on the degradation of acetaminophen by advanced oxidation process: pathway, by-products, biotoxicity, and density functional theory calculation.* RSC advances, 2022. **12**(29): p. 18373-18396.

مطالعه الکتروپلیمریزاسیون پیرول و کاربرد آن به عنوان شناساگر زیستی

مبینا حسینی*[۱]، حسین نیکوفرد[۲]، داوود عاجلو[۳]

۱- دانشگاه دامغان، دانشکده شیمی
۲- دانشگاه صنعتی شاهرود،دانشکده شیمی
۳- دانشگاه دامغان،دانشکده شیمی

مقدمه

سیستم های الکتروشیمیایی اخیرا به دلیل پتانسیل بالای خود به عنوان شناساگر الکتروشیمیایی مورد توجه قرار گرفته اند. برای این اهداف، تجهیزات الکترونیکی انعطاف پذیر به ترکیبی از ویژگی های منحصر به فرد مانند وزن سبک، انعطاف پذیری بالا و سازگاری مکانیکی نیاز دارند. الکترودهای فلزی و سایر بسترهای سخت جهت استفاده در برخی کاربردهای خاص، مانند حسگرهای قابل کشش یا کاشت دارای محدودیت اساسی هستند. [۱،۲]. در این زمینه، یک جایگزین بسیار خوب برای این دسته از الکترودها، استفاده از الکترود های مبتنی برپایه ی پلیمرهای رسانا برای تجهیزات بیوالکترونیک و حسگرهای زیستی است [۳]. بدین منظور طراحی و ساخت سیستم های سنجش الکتروشیمیایی برای بررسی چندگانه اجزای گوناگون موجود در نمونه‌های مختلف یک مسئله کلیدی می باشد. بنابراین طراحی و تنظیم سیستم های الکتروشیمیایی معمولا شامل یک الکترود کار، یک الکترود مرجع و یک الکترود کمکی است که همگی درون سل شامل محلول مونومر و الکترولیت قرار گرفته که با شروع فرآیند الکتروپلیمریزاسیون، پلیمر در سطح الکترود کار رسوب کرده و سطح الکترود مورد نظر اصلاح می گردد.

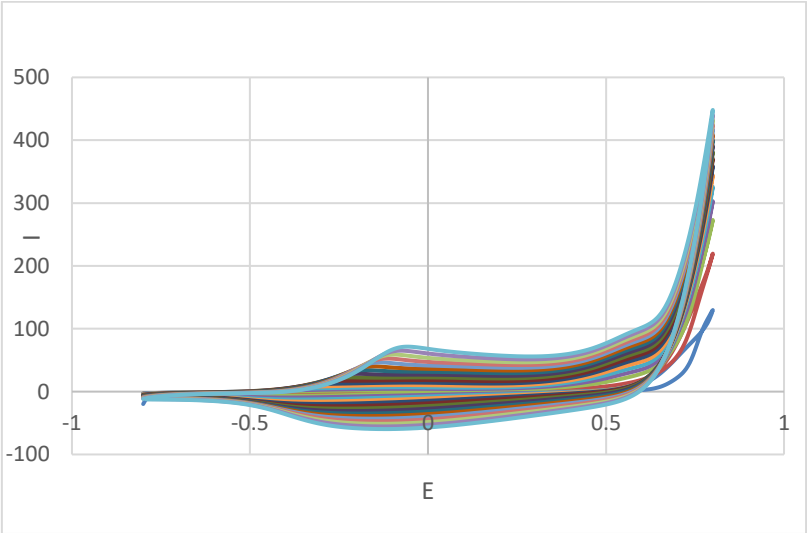
بخش تجربی

در بخش تجربی ابتدا پیرول مورد استفاده جهت خالص سازی در دمای ۱۲۸ درجه سانتی گراد تقطیر گردید تا کاملا شفاف و بیرنگ شود سپس از آن برای تهیه محلول ها استفاده شد. حلال مورد استفاده در این پروژه آب دوبار تقطیر بوده که از آن برای تهیه محلول های مادر و به حجم رساندن محلول های مورد آزمایش استفاده شد. برای حذف اکسیژن موجود در محلول از گاز نیتروژن استفاده شد بدین منظور قبل از انجام هر آزمایش درون محلول به مدت ۱۰ دقیقه گاز نیتروژن دمیده شد.

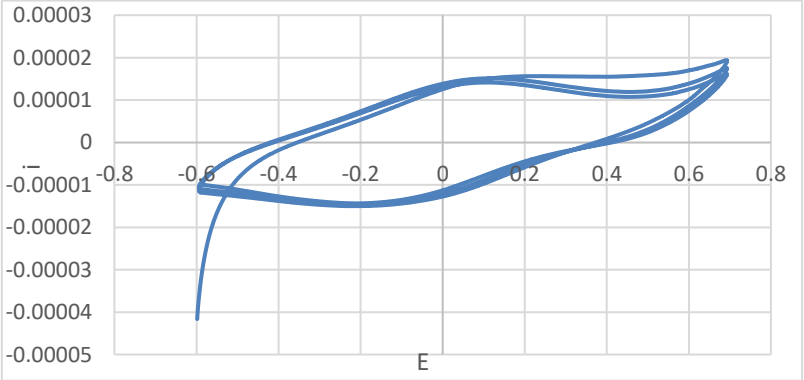
سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول:

به منظور سنتز پیرول، محلول ۰.۰۶ مولار پیرول و پتاسیم نیترات ۰.۸ مولارآماده و به روش ولتامتری چرخه ای در گستره پتانسیل -۰.۸-۰.۸ ولت با سرعت پویش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه وبا ۱۷ چرخه متوالی بر سطح الکترود GC سنتز شد که در شکل .(۱) نشان داده شده است. سپس ولتاموگرام سنتز پلی پیرول در محلول شاهد با همان گستره پتانسیل و با همان سرعت روبش رسم شد که در شکل(۲) نشان داده شده است. همچنین بعد از سنتز پیرول به روش الکتروشیمیایی بر روی الکترود GC ، از الکترود اصلاح شده به عنوان ح.سگر شناسایی اوریک اسید و دوپامین مورد استفاده قرار گرفت که هردو آنالیت به درستی مورد شناسایی قرار گرفت، که در شکل (۳) نشان داده شده است.

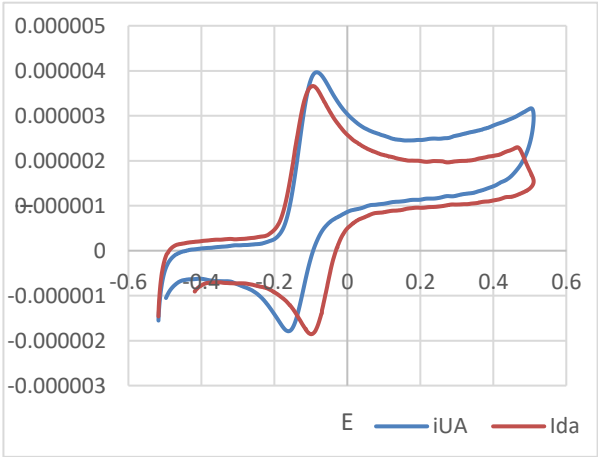
* mobina.hosseini143@gmail.com



شکل ۱-ولتاموگرام سنتز پلی پیرول به روش ولتامتری چرخه ای در محلول پیرول ۰.۰۶ مولار، پتاسیم نیرات ۰.۸ مولار با سرعت ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.



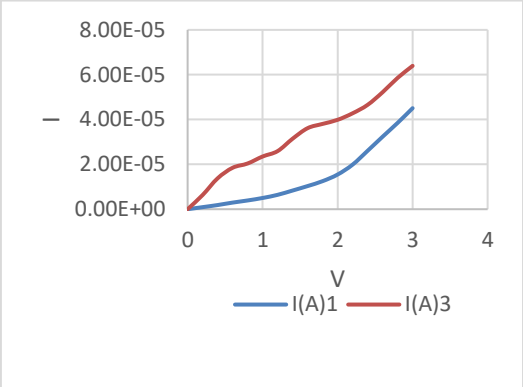
شکل ۲- ولتاموگرام چرخه ای از فیلم پلی پیرول در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۳- ولتاموگرام چرخه ای از الکترود پیرول در محلول حاوی دوپامین(DA) و اوریک اسید(UA) با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

بخش نظری

مرحله ی محاسبات پروژه، خود دارای دو بخش اصلی است. در بخش اول، با روش مکانیک کوانتومی مبتنی بر نظریه ی تابعی چگالی ساختار مونومر و الیگومرهای پیرول بهینه می شود و خواص ساختاری و الکترونی آنها مورد ارزیابی قرار می گیرد. برای این منظور از نرم افزارهای گوس ویو و گوسین استفاده می گردد. در بخش دوم از محاسبات، ترابرد رسانایی الکتریکی مشتقات مورد مطالعه با استفاده از نرم افزار شبیه سازی ATK مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت، که نمودار جریان ولتاژ آن در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل۴- نمودار جریان-ولتاژ مونومر و تریمر پیرول .

یافته ها

در الکتروپلیمریزاسیون با ولتامتری چرخه ای دامنه پتانسیل بین -۰.۸ تا ۰.۸ ولت به عنوان گستره پتانسیلی و جریان ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه با تعداد سسیکل ۱۷ به عنوان شرایط بهینه تشخیص داده شد.

نتیجه گیری

بررسی های داده ها و نمودار های حاصل نشان می دهد که الکتروسنتز پیرول بر روی سطح الکترود به درستی انجام گردیده است و الکترود اصلاح شده پیرول قادر به شناسایی آنالیت های اوریک اسید و دوپامین در محلول را به صورت کاملا مجزا را هم دارا می باشد. همچنین از لحاظ تئوری اثر طول زنجیره الیگومر پیرول بر افزایش جریان مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاکی از آن است که با افزایش طول زنجیره تریمر نسبت به مونومر جریان بیشتری مشاهده شده است.

واژه های کلیدی: *حسگر الکتروشیمیایی،الکترود اصلاح شده پیرول،دوپامین،اوریک اسید.*

منابع

[1] Zeglio E, Rutz AL, Winkler TE, Malliaras GG, Herland A. Conjugated polymers for assessing and controlling biological functions. *Advanced Materials*. 2019 May;31(22):1806712.

[2] Ha J, Chung S, Pei M, Cho K, Yang H, Hong Y. One-step interface engineering for all-inkjet-printed, all-organic components in transparent, flexible transistors and inverters: polymer binding. *ACS applied materials & interfaces*. 2017 Mar 15;9(10):8819-29.

[3] Daprà J, Lauridsen LH, Nielsen AT, Rozlosnik N. Comparative study on aptamers as recognition elements for antibiotics in a label-free all-polymer biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*. 2013 May 15;43:315-20.

الکترود پیرول برای تشخیص آسکوربیک اسید در حضور سدیم دودسیل سولفات

مبینا حسینی*[۱]، داوود عاجلو[۲]، حسین نیکوفرد[۳]

۱- دانشگاه دامغان، دانشکده شیمی
۲- دانشگاه دامغان، دانشکده شیمی
۳- دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی

مقدمه

در دهه ها ی اخیر پلیمرهای هادی در میان پوشش و رنگها، بیشتر موردتوجه قرارگرفته اند که این پلیمرها در صنایع مختلف ازجمله صنایع نوری، الکترونیکی و در سا لهای اخیر در صنعت خوردگی کاربرد زیادی یافته اند ، در عرصه ی پوشش های پلیمری هادی، پلی آنیلین و پلی پیرول از مهمترین پلیمرها هستند که به رو شهای شیمیایی ، الکتروشیمیایی ، فتوشیمیایی و پلاسما قابلت پلیمریزاسیون دارند. سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول بر سطح فلز میتواند به سه روش مختلف اعمال جریان ثابت، اعمال پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه ای صورت پذیرد و به عنوان یک مانع فیزیکی در مقابل نفوذ عامل خورنده به سطح فلز بکار میرود [۱،۲]. همچنین خواص مختلفی ازجمله رسانندگی بالای الکتریکی، قدرت ذخیر ه سازی بالای الکتریسیته، انرژی یونش کم، انرژی کم انتقال نور و چگالی کم را داراست که موجب شده است پلی پیرول پرکاربردترین پلیمر رسانا باشد و در صنایع تولید خازن ، بیو سنسور ، سنسورهای pH متر، غشاهای تراوا ، پوشش خوردگی و ... مورداستفاده قرارگیرد. الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول نسبت به رو شهای دیگر پلیمریزاسیون در تولید فیلم یکنواخت بر روی سطح فلز از تأثیر بیشتری برخوردار است [۳]. همچنین می توان الکترود تولید شده را اصلاح نمود، درواقع اصلاح شیمیایی الکترودها، شیوه نسبتا جدیدی در ساخت سیستم‌های الکترودی دلخواه بوده و مقالات زیادی در زمینه تهیه، توصیف و مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده[۵۲] در دسترس می‌باشد. به طورکلی الکترود اصلاح‌شده الکترودی است که ساختار مولکولی سطح آن بتواند به گونه‌ای عمل نماید که هم از نظر فیزیکی و هم از نظر شیمیایی باعث بهبود پاسخ‌های ولتامتری، پتانسیومتری و آمپرومتری شود. این الکترودها کاربردهای متنوع بی‌شماری در زمینه‌های مختلف از قبیل سلول‌های خورشیدی، حسگرها و زیست‌حسگرها، الکتروسنتز و بررسی‌های الکتروتجزیه‌ای پیدا کرده‌اند [۴]. بدین جهت الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور سورفکتانت SDS جهت افزایش خواص پلیمر پیرول در این کار انجام شده است و مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

در این بخش ابتدا پیرول مورد استفاده جهت خالص سازی در دمای ۱۲۸ درجه سانتی گراد تقطیر گردید تا کاملا شفاف و بیرنگ شود سپس از آن برای تهیه محلول ها استفاده شد. حلال مورد استفاده در این پروژه آب دوبار تقطیر بوده که از آن برای تهیه محلول های مادر و به حجم رساندن محلول های مورد آزمایش استفاده شد. برای حذف اکسیژن موجود در محلول از گاز نیتروژن استفاده شد بدین منظور قبل از انجام هر آزمایش درون محلول به مدت ۱۰ دقیقه گاز نیتروژن دمیده شد.

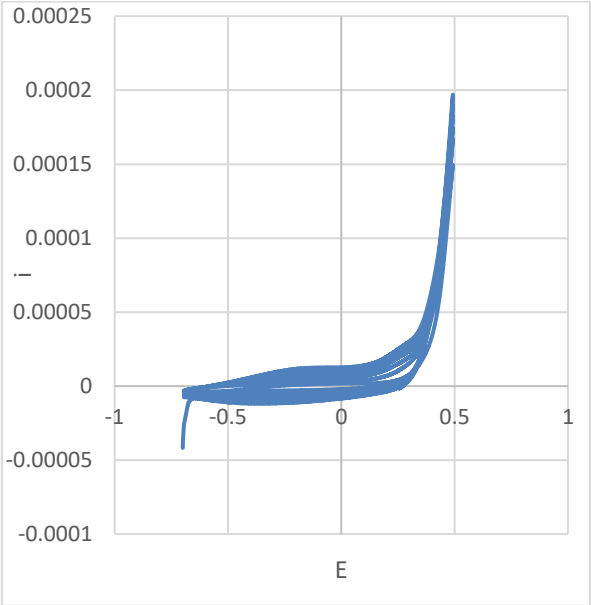
سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول در حضور SDS (سدیم دودسیل سولفات):

---

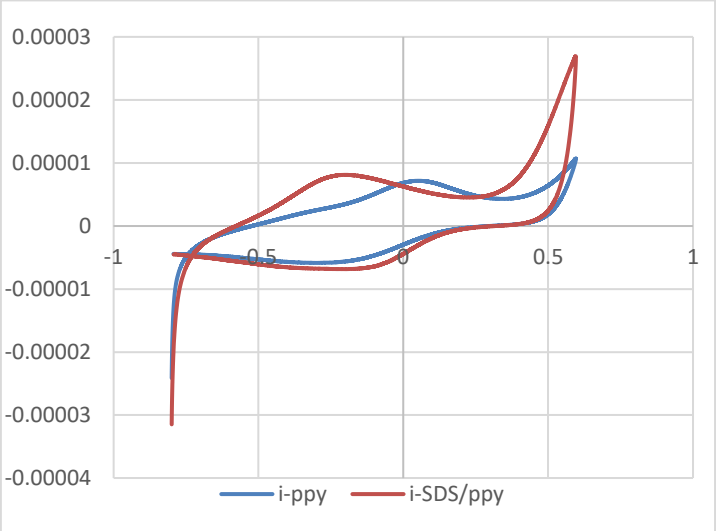
[۵۲] Modified electrodes

* mobina.hosseini143@gmail.com

به منظور سنتز پیرول در حضور SDS محلول۰.۱ مولار پیرول و پتاسیم نیترات ۰.۳ مولار و ۰.۰۰۰۱ مولار SDS آماده و به روش ولتامتری چرخه ای در گستره پتانسیل -۰.۸-۰.۶ ولت با سرعت پویش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه وبا ۷ چرخه متوالی بر سطح الکترود GC سنتز شد که در شکل .(۱) نشان داده شده است. همچنین بعد از سنتز پیرول به روش الکتروشیمیایی بر روی الکترود GC ، از الکترود اصلاح شده در حضور و غیاب SDS به عنوان حسگر شناسایی اوریک اسید مورد استفاده قرار گرفت که هردو نمودار در شکل (۲) نشان داده شده است



شکل ۱-ولتاموگرام سنتز پلی پیرول به روش ولتامتری چرخه ای در محلول پیرول ۰.۰۶ مولار، پتاسیم نیرات ۰.۸ مولار، ۰.۰۰۰۱ مولار SDS با سرعت ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۲- ولتاموگرام چرخه ای از فیلم پلی پیرول در محلول حاوی آسکوربیک اسید (AA) با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در حضور و غیاب SDS.

یافته ها

در الکتروپلیمریزاسیون با ولتامتری چرخه ای در حضور SDS دامنه پتانسیل بین -۰.۸ تا ۰.۶ ولت به عنوان گستره پتانسیلی و جریان ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه با تعداد سسیکل ۷ به عنوان شرایط بهینه تشخیص داده شد.

نتیجه گیری

بررسی های داده ها و نمودار های حاصل نشان می دهد که الکتروسنتز پیرول بر روی سطح الکترود در حضور SDS به درستی انجام گردیده است و الکترود اصلاح شده در حضور SDS نسبت به الکترود پیرول در تشخیص آسکوربیک اسید قوی تر عمل کرده است و جریان بیشتری را از خود نشان می دهد که بیانگر آن میباشد که اصلاح الکترود پیرول با سورفکتانت SDS باعث بهبود پاسخ های ولتامتری گردیده است که حاکی از آن است که استفاده از الکترود اصلاح شده پیرول به عنوان شناسگر زیستی عملکرد بهتری را از خود نشان می دهد.

واژه های کلیدی: *حسگر الکتروشیمیایی،الکترود اصلاح شده پیرول،آسکوربیک اسید،سدیم دودسیل سولفات*

منابع

[1] O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, C. C. Buron, A. Et Taouil, and J. Y. Hihn, “Effects of high frequency ultrasound irradiation on incorporation of SiO_2 particles within polypyrrole films,” *Ultrason. Sonochem.*, 2015 22, pp. 220–226..

[2] Rudge A, Davey J, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferraris JP. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. *Journal of power sources*. 1994 Jan 1;47(1-2):89-107.

[3] Hosseini MG, Bagheri R, Najjar R. Electropolymerization of polypyrrole and polypyrrole-ZnO nanocomposites on mild steel and its corrosion protection performance. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011 Sep 15;121(6):3159-66.

[4] Zen, J.-M., Senthil Kumar, A., Tsai, D.-M.. Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry." *Electroanalysis,* . 2003 15, pp. 1073-1

واکنش جفت شدن کربن– نیتروژنآریل هالیدها با آمین های آروماتیک با استفاده از نانوکاتالیزور Fe_3O_4-ßCD-Ni-Co

مهری سلیمی[1*]،الهه فرامرزی[1]، آرزو محمدی نژاد[2]

۱-گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲-گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

مقدمه

در بین نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، مگنتیت (Fe_3O_4) به‌دلیل خواص بی‌شمار مانند مساحت سطح بالا، سمیت کم، رفتار سوپر پارامغناطیس، درجه بالایی از پایداری شیمیایی در حلال‌های مختلف، سنتز و اصلاح آسان، مقرون به صرفه بودن و زیست سازگاری بیشترین کاربرد را دارد. فراوانی طبیعی و جداسازی آسان این ماده با استفاده از یک آهنربای خارجی که منجر به کاهش هدر رفت مواد در مقایسه با روش‌های دشوار جداسازی مانند فیلتراسیون و سانتریفیوژ می‌شود دلایل اهمیت این ماده برشمرد[1]. با این وجود، مشکلاتی از قبیل تمایل بسیار زیاد این ترکیبات به برهم‌کنش با یکدیگر و ایجاد تجمعات بزرگتر (فرآیند لخته شدن) و همچنین احتمال اکسید شدن آن‌ها، منجر به ناپایداری این ترکیبات شده و کار کردن با آن‌ها را با مشکل روبرو می‌کند. برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از پوشش‌های مختلف از جمله، چارچوب‌های فلزی-آلی [2]، سیکلودکسترین [3]، هیدروتالسیت [4] و ... می‌تواند باعث افزایش پایداری فیزیکی و شیمیایی این نانوذرات شود.

سیکلودکسترین‌ها که از واحدهای گلوکز متصل شده توسط پیوندهای آلفا-۴,۱ گلیکوزیدی تشکیل شده اند، از ترکیبات الیگوساکاریدهای حلقوی هستند. این ترکیبات کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی، دارویی، صنایع شیمیایی، کشاورزی و محیط زیست دارند و به‌منظور پایدار کردن نانوذرات مغناطیسی آهن سنتز شده، استفاده شده است[3]

واکنش‌های جفت شدن کربن (آریل)-کربن و کربن (آریل)-هترواتم نقش بسیار مهم و تعیین کننده‌ای در شکل‌دهی سنتزهای شیمیایی داشته و یک کشف مهم برای شیمیدانان محسوب می‌شوند. جفت شدن دو مولکول آلی در حضور کاتالیزورهای فلزات واسطه نظیر Cu، Ni، Fe و Co انجام گرفته است [5]. جفت شدن کربن-نیتروژن (واکنش هارتویگ- بوخوالد) از جمله رایج‌ترین واکنش‌های جفت شدن می باشد.

بخش تجربی

در این روش،آهن(III)کلرید۶ آبه آمونیوم استات در اتیلن گلیکول با یکدیگر مخلوط شدند.و پس از هم زدن شدید مخلوط زرد رنگ به دست آمده در یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری به مدت۱۲ساعت در دمای ۲۰۰درجه سانتی گراد ، حرارت داده شد. اتوکلاو تا دمای محیط

* msalimi@birjand.ac.ir, m_salimi4816@yahoo.com

سرد شد.در نهایت رسوب سیاه رنگ Fe_3O_4 به دست آمده به وسیله آهنربای خارجی جدا شده،توسط آب دیونیزه و اتانول شسته شد.سپس در دمای ۶۰درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت خشک گردید.

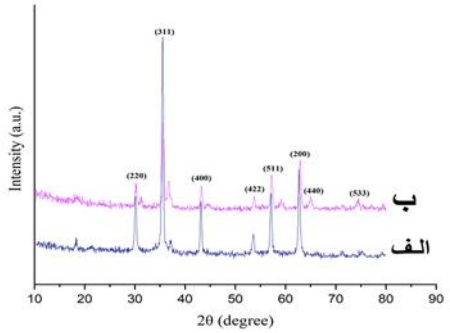
Fe_3O_4 در مقداری دی متیل فرمامید(DMF) به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده شد.سپس بتا سیکلو دکسترین به سوسپانسیون اضافه شد.مخلوط رفلاکس شد.پس از آن Fe_3O_4-βCD با یک آهنربای خارجی جدا شد و با اتانولو آب دیونیزه شسته شد و در دمای ۵۰درجه سانتی گراد به مدت ۶ساعت خشک شد.

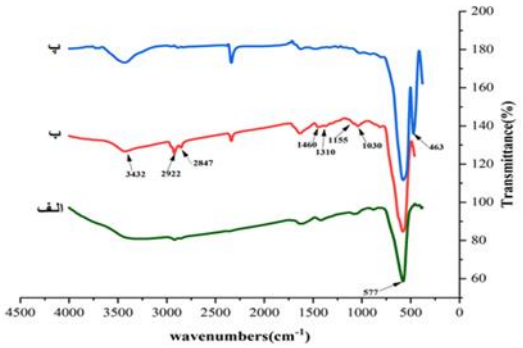
در یک بالن ته گرد ($CoCl_2.6H_2O$) و($NiCl_2.6H_2O$) اضافه شد و در مخلوطی ازاتانول آب حل شد. اوره در محلول فلزی با هم زدن شدید حل شد. (Fe_3O_4-βCD) به محلول فوق اضافه شد. مخلوط حاصل در دمای ۶۰درجه سانتی گراد هم زده شد. محصول به دست آمده صاف شده و با اتانول و آب شسته شد و در دمای ۶۰درجه سانتی گراد به مدت۴ساعت خشک شد.محصول نهایی اکسید فلز پس از کلسینه کردن در دمای ۵۰۰درجه سانتی گراد بدست آمد.

به مخلوطی از آنیلین ، یدو بنزن و سدیم هیدروکسید،Fe_3O_4 -NiO-Co_3O_4 (۱/۱۸: ۲/۶۸ :Co: Ni مول درصد) اضافه شد. واکنش تحت شرایط بهینه انجام شد.پس از کامل شدن واکنش (۴ساعت)که توسط کروماتوگرافی لایه نازک کنترل شد، اتیل استات به مخلوط واکنش اضافه و سپس کاتالیزور با استفاده از یک آهنربای خارجی جدا و توسط اتانول و آب شسته شد. کاتالیزور خشک شد. محصول خام با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک به منظور به دست آوردن دی فنیل آمین خالص شد.

یافته ها

Co به عنوان یک نانوکاتالیزور ناهمگن جدید،کارآمد و قابل بازیاب ساخته شد و با روشهای مختلف از جمله FT-IR ,EDX,VSM, ,XRD,FE-SEM ,EDX-mapping و TGA شناسایی شد.





شکل ۲ :طیف XRD(الف) Fe_3O_4 (ب) Fe_3O_4-Nio-Co_3O_4

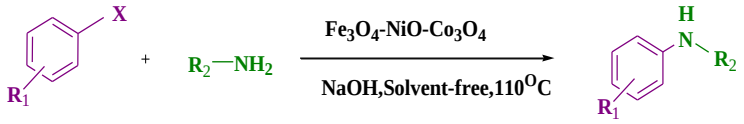
شکل ۱ :طیف FT-IR(الف)Fe_3O_4(ب)Fe_3O_4-βCD-Ni-CO **(پ)** Fe_3O_4-NiO-Co_3O_4

با توجه به ICP-OES ۳/۸۴ میلی مول کبالت و۱.۶۹۱میلی مول نیکل در یک گرم کاتالیزور وجود دارد.

پس از تهیه ی موفق و شناسایی کامل نانو کاتالیزور Fe_3O_4-NiO-Co_3O_4 فعالیت این نانو کاتالیزور در واکنش جفت شدن کربن–نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تأثیر عوامل مختلف بر سرعت واکنش ، واکنش بین یدوبنزن و آنیلین به‌عنوان واکنش مبنا انتخاب شد. همچنین واکنش در حضور نانو ذرات آهن ، Fe_3O_4-βCD ، Fe_3O_4-Co_3O_4 NPs وFe_3O_4-NiO NPs انجام شد و از راندمان خوبی

برخوردار نبود.

جدول(۱): واکنش جفت شدن کربن-نیتروژن آریل هالیدها با آمین‌های مختلف در حضور نانوکاتالیزور



ردیف	R1	R2	X	زمان (ساعت)	بازده٪
۱	H	C6H5	I	4	97
۲	H	4-NCC6H4	I	4	93
۳	H	C6H5	Br	5	96
۴	H	C6H5	Cl	9	65
۵	H	4-CH3C6H4	I	9	70
۶	4-NO2	C6H5	I	7.5	55

شرایط بهینه: نسبت مولی ۱:۴ از یدو بنزن به باز و مقدار ۰/۰۰۷ گرم از کاتالیزور

نتیجه گیری

Fe_3O_4-NiO-Co_3O_4به‌عنوان به‌عنوان یک نانوکاتالیزور مغناطیسی جدید سنتز شد. نتایج شناسایی های حاصل ازتکنیک های مختلف ماهیت فرومغناطیسی Fe_3O_4-NiO-Co_3O_4و شکل کروی آن را نشان داد. با استفاده از این نانوکاتالیزور، واکنش‌های جفت شدن کربن-نیتروژن آریل هالیدهای متنوع (حاوی گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده) با طیف وسیعی از آمین‌های آروماتیک(حاوی گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده) محصولات مورد نظر را تحت شرایط بهینه‌ی واکنش‌ها تشکیل دادند. نانوکاتالیزور مغناطیسی ذکر شده را می‌توان به سادگی از مخلوط واکنش جدا کرد. بازده‌ی خوب تا عالی برای محصولات به‌دست آمد

اژه های کلیدی: *نانو ذرات مغناطیسی،نانوکاتالیست، واکنش جفت شدن کربن-نیتروژن، سیکلودکسترین .*

منابع

[1] Walker M. M., Diebel C. E., Haugh C. V., Pankhurst P. M., Montgomery J. C., Green C. R., *Nature*, *390*, 371 (1997)

[2] Mohammadinezhad A., Akhlaghinia B., New J. Chem., 43, 15525 (2019).

[3] uddoza A. Z. M., Shawon Z. B. Z., Tay W. J. D., Hidajat K., Uddin M.S., Carbohydr. Polym., 91(1), 322 (2013)

[4] Salimi M., Zamanpour A., Inorg. Chem. Commun., 119, 108081 (2020)

[5] Iyer, S. and V.V. Thakur, The novel use of Ni, Co, Cu and Mn heterogeneous catalysts for the Heck reaction. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 157(1-2): 275-278 (2000

سنتز و بررسی خواص و کاربردهای نانوصفحه‌های اکسیدمس دوبعدی

محمدرضا جباری[۱]، محمدحسین رسولی فرد*[۱]، سیده فاطمه حسینی[۱]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

مقدمه

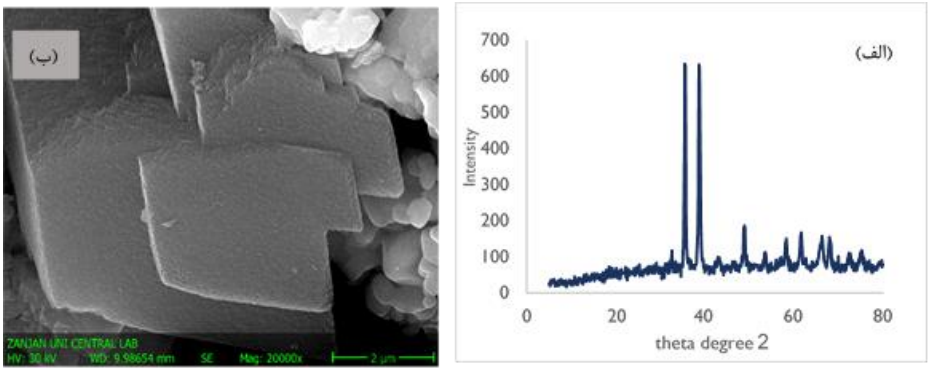
پیدایش مواد دو بعدی که با کشف گرافن همراه بود، در دنیای مدرن امروز تحولی شگرف در عرصه علم و فناوری ایجاد کرده است. در همین راستا، اگر ذرات اکسیدمس نیز به صورت تک لایه یا حتی صفحه ای با چندلایه با ضخامت کم سنتز شود، پتانسیل بالاتری جهت بهبود خواصی مانند فتوکاتالیستی که وابسته به نسبت سطح به حجم بالا است، خواهد داشت. در میان اکسیدهای فلزات واسطه، اکسیدمس خاصیت نیمه رسانایی ویژه ای داراست [۱]. اکسیدمس (II) به عنوان یک ماده معدنی به نام تنوریت نیز معروف است و معمولاً به رنگ مشکی یا خاکستری وجود دارد. آرایش اتم ها در ساختار کریستالی اکسیدمس (II) متعلق به سیستم کریستالی مونوکلینیک است و در گروه کریستالوگرافی C2/c قرار دارد. به این صورت که اتم مس توسط ۴ اتم اکسیژن در یک پیکربندی مسطح تقریباً مکعب مربعی قرار دارد. بارزترین ویژگی اکسیدمس (II) نیمه هادی بودن آن است که دارای شکاف انرژی باریکی (۱/۲ الکترون ولت در حالت توده ای) می باشد به همین دلیل مورد توجه محققان واقع شده است. این یک نیمه هادی معروف از نوع p است که تمایل به دریافت بار منفی دارد. با تغییر ریزساختار در اکسیدمس امکان افزایش و تنظیم دقیق خواص نهایی فراهم شده است. امروزه اکسیدمس در مقیاس نانو با اشکال و ابعاد مختلف وجود دارد که عبارتنداز: نانوذرات صفربعدی، یک بعدی و دوبعدی. نانوساختار اکسیدمس به شکل نانوسیم‌ها ، نانورینگ‌ها ، نانومیله‌ها ، نانولوله‌ها و نانوپلیت‌ها و نانوصفحات (دوبعدی) وجود دارد. از میان مورفولوژی های گوناگون، نانوصفحات در جایگاه ویژه ای قرار دارند به این دلیل که نسبت سطح به حجم بالاتری در مقایسه با اشکال دیگر در مقیاس نانو دارند. به عبارت دیگر، قرارگیری اتم های اکسیدمس فقط در دوبعد یا در یک صفحه از اهمیت ویژه ای برخوردار است به این دلیل که سطح بیشتری از صفحات متراکم کریستالوگرافی یا به عبارتی تعداد بیشتری از اتم ها در معرض محیط واکنش قرارمی گیرند [۲]. هدف اصلی این پروژه، سنتز نانوصفحات اکسیدمس و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن می باشد. در این راستا ابتدا نانوصفحات اکسیدمس به روش پایین به بالا سنتز گردید و فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات سنتز شده با غلظت ۶۰۰ ppm برای حذف رنگزای راکتیوسیاه ۵ با غلظت ۲۰ ppm درمدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

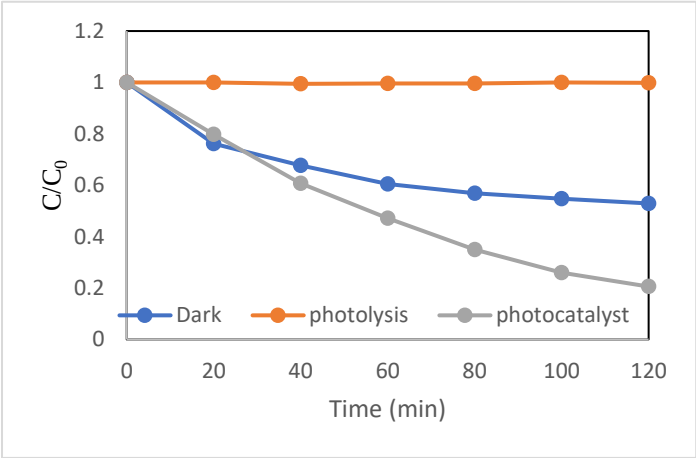
در ابتدا نانوصفحات اکسیدمس به روش پایین به بالا سنتز گردید و فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات سنتز شده با غلظت ۶۰۰ppm برای حذف رنگزای راکتیوسیاه ۵ با غلظت ۲۰ppm درمدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. ساختار کریستالی، مورفولوژی و اندازه ذرات نانوصفحات سنتز شده به ترتیب توسط آنالیزهای XRD، FE-SEM و TEM مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. در مرحله دوم فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات سنتزشده با نانوذرات اکسیدمس مقایسه گردید. آنالیز های مساحت سطح(BET)، فتوالکتروشیمیایی شامل جریان نوری، امپدانس و فتولومینسانس برای تایید بهبود انتقال بار های الکترونی در حذف فرآیند فتوکاتالیستی مورد استفاده قرارگرفت. علاوه بر این، سینتیک فرآیند و مکانیسم عملکردی نانوصفحات اکسیدمس در حذف فتوکاتالیستی ماده رنگزا بررسی گردید.

یافته ها

در مرحله اول با استفاده از روش هیدروترمال اکسید مس دوبعدی سنتز و از نمونه سنتز شده الگو XRD (شکل ۱- الف) تهیه شد که با کارت JCPDS با شماره ۰۳۹۷-۴۵ مطابقت داشته و در مرحله دوم برای اطمینان بیشتر از مورفولوژی نانوصفحات نمونه سنتز شده تصاویر SEM (شکل ۱- ب) گرفته شد. در ادامه در ۱۵ آزمایش طراحی شده تاثیر غلظت آلاینده (reactive black 5) و غلظت فتوکاتالیست و نور و pH بررسی شد و شرایط بهینه (شکل ۲) تعیین گردید، از سوی دیگر، فعالیت فتوکاتالیستی این نانوصفحات با نانوذرات کروی اکسیدمس مقایسه شد. نتایج نشان داد که نانوصفحات اکسیدمس دارای میزان حذف بالاتری (۷۹/۴۲) نسبت به نانوذات اکسیدمس (۳۲/۲۳) می باشند.

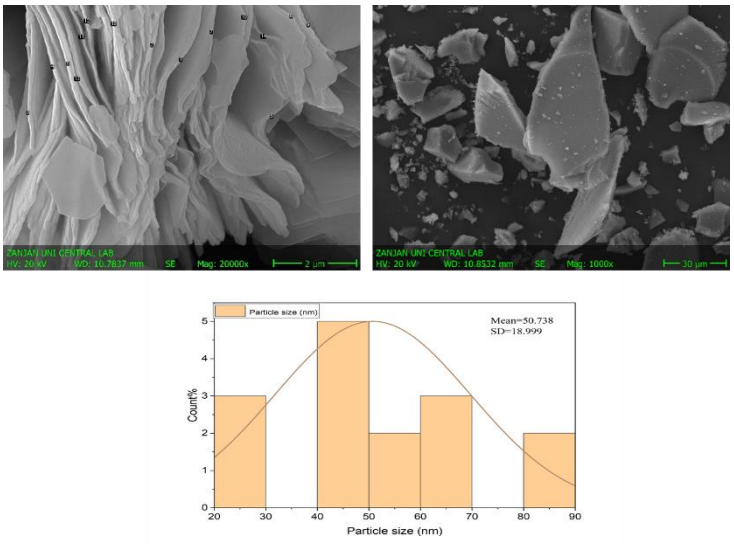


شکل ۱. (الف) الگو XRD ، (ب) تصویر SEM نانوصفحات اکسید مس دوبعدی



شکل ۲. تغییرات غلظت آلاینده در شرایط بهینه : غلظت آلاینده ۲۰ppm، غلظت فتوکاتالیست ۶۰۰ppm، نورمرئی ، pH خنثی

تصاویر SEM (شکل ۳) نشان می‌دهد که نانو صفحات دو بعدی اکسید مس به خوبی تهیه شده اند، همچنین با استفاده از نرم افزار Image J و Origin، میانگین اندازه ضخامت نانو صفحات تعیین گردید که تقریبا حدود ۵۰/۷۳ نانومتر است.



شکل ۳. تصاویر SEM نانو صفحات دو بعدی اکسید مس

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، نانوصفحات اکسیدمس به روش پایین به بالا (هیدروترمال) سنتز گردید. ساختار کریستالی، مورفولوژی و اندازه ذرات نانوصفحات سنتز شده به ترتیب توسط آنالیزهای XRD، FE-SEM و TEM تایید شد. همچنین فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هیدروترمال با غلظت ppm 600 برای حذف رنگزای راکتیوسیاه ۵ با غلظت ppm 20 درمدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. زمانی که محلول رنگزا بدون حضور فتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی (فرآیند فتولیز) قرار گرفت، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان حذف برابر با ۰/۱۷ شد. همچنین میزان جذب در زمان عدم حضور نور مرئی به ۴۷/۰۷ درصد رسید. علاوه بر این فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات با نانوذرات اکسیدمس در شرایط مشابه مقایسه گردید. افزایش چگالی جریان نوری و کاهش مقدار مقاومت امپدانس الکتروشیمیایی، کاهش میزان سرعت ترکیب مجدد جفت الکترون– حفره تولید شده توسط نور را در نانوصفحات نسبت به نانوذرات اکسیدمس پشتیبانی می‌کند. علاوه بر این افزایش مساحت سطح نانوصفحات در مقایسه با نانوذرات اکسیدمس منجر به ایجاد سایت های فعال برای تولید رادیکال های هیدروکسیل توسط حفره های ایجاد شده در نوار ظرفیت شد تا کارایی فتوکاتالیستی را افزایش دهد. نانوصفحات با مقدار ۷۹/۴۲ درصد، میزان حذف فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نانوذرات اکسیدمس با مقدار ۳۲/۲۳ دارد. نتایج چرخه پایداری در فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات اکسیدمس، پایداری بالاو قابلیت بازیافت نمونه فتوکاتالیستی سنتز شده را بعد از سه چرخه تایید کرد. آنالیزهای بازدارنده و مات–شاتکی نشان داد که گونه های حفره در نانوصفحات، گونه های فعال در حذف فرآیند فتوکاتالیستی می باشند.

واژه های کلیدی: *مواد دوبعدی، نانوصفحه، اکسیدمس، فتوکاتالیست، راکتیوسیاه ۵*

منابع

[1] Kalantar-Zadeh, K., et al., Two dimensional and layered transition metal oxides. Applied Materials Today, 2016. 5: p. 73-89.

[2] Zhang, X., et al., Different CuO nanostructures: synthesis, characterization, and applications for glucose sensors. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. 112(4

تهیه سیکلوهگزانون های پر استخلاف با استفاده از کاتالیزور بازی پیرولیدین

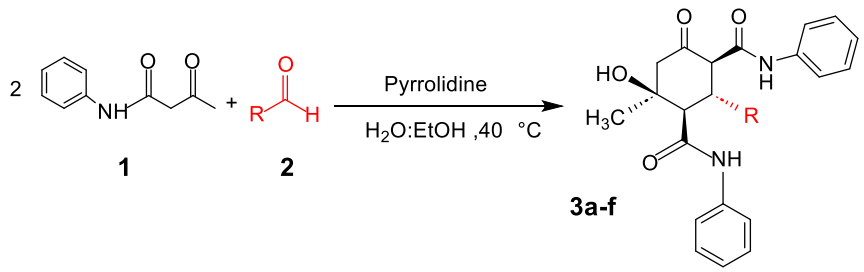
سهیلا شهرکی[۱]، سیدمحمدرضا حسینی طباطبائی[۲*]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد زاهدان، زاهدان، ایران

۲- استادیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد زاهدان، زاهدان، ایران

مقدمه

در سال های قبل استفاده از کاتالیزورهای آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کاتالیزور آلی به معنی استفاده از مولکول های آلی با وزن مولکولی کم به عنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنش های آلی استفاده می شود. ظهور کاتالیزورهای آلی به عنوان مکمل های کاتالیزوری با پتانسیل هایی نظیر صرفه جویی در هزینه، زمان و انرژی، استفاده آسان آزمایشگاهی و تولید ضایعات کمتر چشم انداز مهمی در حوزه گسترش فعالیت کاتالیزورها است. به همین دلیل از نظر استفاده صنعتی بسیار مورد توجه است و کاربردهای گسترده ای در شیمی دارویی دارد. سیکلوهگزانون به عنوان عنصر سازنده بسیاری از ترکیبات آلی، کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف از جمله در داروسازی، مواد غذایی، تولید پلاستیک، علف کش ها و... دارد. بنا به این دلایل محققان علاقه مند به توسعه و گسترش روش های ساده، ارزان و سازگار با محیط زیست برای سنتز سیکلوهگزانون ها هستند [۱-۳]. در این پژوهش، سنتز مشتقات سیکلوهگزانون های پر استخلاف موردنظر می باشد. بر همین اساس واکنش شبه سه جزئی بین آلدهیدهای آروماتیک و استواستانیلید در حضور کاتالیزور بازی مورد بررسی قرار می گیرد.



شکل ۳: سنتز مشتقات سیکلوهگزانون های پر استخلاف در حضور کاتالیزور پیرولیدین و شرایط حلال آب و اتانول.

بخش تجربی

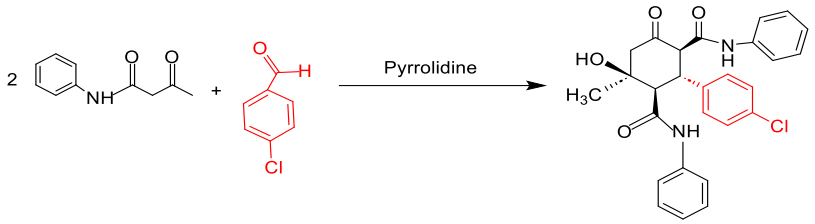
برای سنتز سیکلوهگزانون های پر استخلاف، واکنشی شامل مخلوطی از آلدئیدها (۲) (۱ میلی مول)، استواستانیلید (۱) (۲ میلی مول) و پیرولیدین (۲۰ مول درصد) در دمای ۴۰ درجه سلسیوس انجام شد. پس از پایان واکنش، برای به دست آوردن محصول، ابتدا مخلوط واکنش با اتانول سرد شسته و در پایان برای خالص سازی بیشتر، محصول در اتانول داغ حل و دوباره متبلور شد. محصول های خالص شده با استفاده از کاغذ صافی جمع آوری شد.

یافته ها

برای بهینه سازی سنتز سیکلوهگزانون های پر استخلاف، تحقیقات خود را با استفاده از واکنش مدل بین استواستانیلید و ۴-کلروبنزالدهید

در ۱ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال و دمای ۵۰ درجه سلسیوس با استفاده از کاتالیزور پیرولیدین آغاز کردیم. در ابتدا با توجه به داده های جدول ۱ ، برای بررسی اثر حلال، واکنش در حلال های آب، اتانول، نسبت های مختلف آب و اتانول و شرایط بدون حلال انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده شرایط آب:اتانول(۱:۱) به عنوان حلال مناسب این واکنش انتخاب شد. سپس دماهای مختلف برای واکنش (۷۰، ۶۰، ۵۰، ۴۰ درجه سانتی‌گراد) ارزیابی شد و مشخص شد که ۴۰ درجه سانتی‌گراد بهینه‌ترین دما نسبت به سایر دماهای آزمایش‌شده است. در مرحله بعد نسبت های مولی مختلف کاتالیزور پیرولیدین (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ مول درصد) برای بهینه سازی مقدار کاتالیزور مورد آزمایش قرار گرفت. در طی این فرآیند، حداکثر راندمان واکنش در حضور ۲۰ مول درصد کاتالیزور به دست آمد.

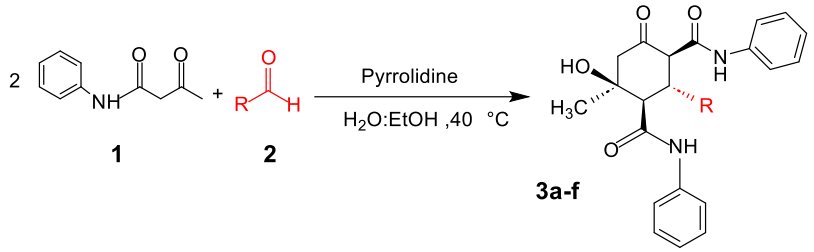
جدول ۱. بهینه سازی سنتز سیکلوهگزانون های پر استخلاف



ردیف	حلال	دما(°C)	کاتالیست(مول درصد)	زمان(دقیقه)	بازده(درصد)
1	Solvent- free	50	40	20	56
2	EtOH:H_2O (1:1)	50	40	5	62
3	EtOH:H_2O (2:1)	50	40	30	36
4	EtOH:H_2O (1:2)	50	40	20	31
5	H_2O	50	40	240	35
6	EtOH	50	40	60	50
7	EtOH:H_2O (1:1)	40	40	5	53
8	EtOH:H_2O (1:1)	60	40	10	48
9	EtOH:H_2O (1:1)	70	40	10	35
10	EtOH:H_2O (1:1)	60	40	25	75
11	EtOH:H_2O (1:1)	70	40	30	64
12	EtOH:H_2O (1:1)	40	10	60	50
13	**EtOH:H_2O (1:1)**	**40**	**20**	**5**	**83**
14	EtOH:H_2O (1:1)	40	30	5	76
15	EtOH:H_2O (1:1)	40	50	5	52
16	EtOH:H_2O (1:1)	40	60	5	30

با استفاده از نتایج به دست آمده از بهینه سازی واکنش، مشتقات سیکلوهگزانون های پر استخلاف با آلدئیدهای مختلف سنتز شد. نتایج حاصل شده در جدول ۲ مرتب شده است. همان طور که مشاهده می شود، محصولات و مشتقات سیکلوهگزانون های پر استخلاف با عملکرد خوب در زمان مناسب و با کارایی بالا به دست آمدند.

جدول۲ . سنتز مشتقات سیکلوهگزانون های پر استخلاف **3a-f**.



ردیف	R	محصول	زمان (دقیقه)	بازده(درصد)	نقطه ذوب	نقطه ذوب مرجع (۱)
1	4-NO_2 C_6H_4	3a	20	73	227-228	234-235
2	4-Cl C_6H_4	3b	5	83	250-252	246-247
3	4-OMe C_6H_4	3c	20	89	220-223	227-228
4	4-Me C_6H_4	3d	15	88	230-232	230-231
5	pyridin-4-yl	3e	120	81	180-182	180-182
6	4-Br C_6H_4	3f	20	88	231-233	236-237

نتیجه گیری

در خاتمه، با توجه به اهمیت فراوان سیکلوهگزانون ها، در این تحقیق تلاش شد تا روش های سبز، ساده و کارآمد برای سنتز سیکلوهگزانون های پر استخلاف توسط پیرولیدین انجام شود. از ویژگی های قابل توجه این روش می توان به زمان نسبتا کوتاه واکنش، افزایش بازده محصول، انجام واکنش ها در شرایط بدون حلال، جداسازی ساده و آسان و خالص سازی محصولات در سنتز این گروه از سیکلوهگزانون های پر استخلاف اشاره کرد.

واژه های کلیدی: *سیکلوهگزنون های پر استخلاف، کاتالیزور آلی، واکنش شبه سه جزئی.*

منابع

[1] Fatahpour M., Hazeri N., Adrom B., Maghsoodlou M. T., Lashkari M. Et_3 N catalyzed the diastereoselective synthesis of functionalized cyclohexanones by condensation of acetoacetanilide and various aldehydes in mild conditions, *Rev. Chem. Intermed*., 44: 2111-2122 (2018)

[2] Hazeri N., Lashkari M., Fatahpour M., Sheikhveisi, M. DABCO-Catalyzed the Synthesis of Densely Functionalized Cyclohexanones in a Benign Manner., *Bull. Korean Chem. Soc.*, *41*(8): 786-792 (2020).

[3] Sheikhveisi M., Hazeri N., Lashkari M., FaroughiNiya H., Fatahpour M. Application of 4-(dimethylamino) pyridine as a base catalyst in the diastromerselective synthesis of high functionalized cyclohexanones in a pseudo three-component, *reaction3 rd Iranian Catalyst Conference, Iran* (2022).

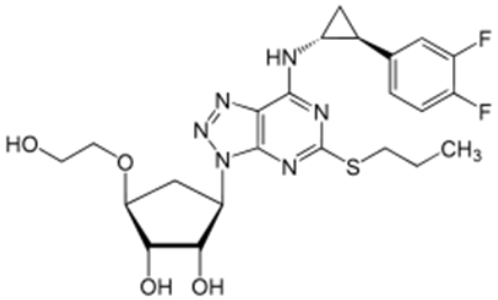
اعتبارسنجی روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا جهت تعیین مقدار تیکاگرلور

عباس ملکی*[۱]، فائزه رحیمی [۲]، حمید سعیدیان [۳]

۱- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص. پ. ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷، تهران، ایران
۲- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص. پ. ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷، تهران، ایران
۳- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص. پ. ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷، تهران، ایران

مقدمه

تیکاگرلور یک آنالوگ نوکلئوزیدی است، حلقه سیکلوپنتان آن شبیه ریبوز قند است و سیستم حلقه آروماتیک غنی از نیتروژن شبیه پورین نوکلئوباز دارد که به مولکول شباهت کلی به آدنوزین می‌دهد(شکل ۱). این ماده دارای انحلال پذیری کم و نفوذپذیری کم تحت سیستم طبقه بندی بیوداروها است [۱]. اگرچه ساختار آدنوزین تری فسفات به عنوان پایه‌ای برای طراحی تیکاگرلور استفاده شد، اما حاوی گروه آدنوزین نیست و بنابراین از آنالوگ‌های واقعی آدنوزین تری فسفات مانند کانگرلور متمایز است. تیکاگرلور متعلق به گروه داروهای ضد انعقاد خون است و با کاهش احتمال تشکیل لخته‌های خون از خطر ابتلا به سکته‌های مغزی و قلبی در کسانی که مبتلا به بیماری‌های کرونری هستند و یا سابقه سکته مغزی داشته‌اند، کم می‌کند.



شکل ۱-ساختار شیمیایی تیکاگرلور

با توجه به رواج اخیر تجویز و تولید داروی تیکاگرلور در کشور، تعیین مقدار ماده تیکاگرلور در دارو و اعتبارسنجی روش آنالیز حائز اهمیت فراوانی می‌باشد. با توجه به این که تاکنون هیچ روش معتبر و مدونی برای تعیین مقدار ماده تیکاگرلور در قرص ۹۰ میلی گرمی بریلینتا در فارماکوپه‌های اروپا و آمریکا گزارش نشده است، در این تحقیق به منظور آنالیز و تعیین مقدار تیکاگرلور موجود در قرص بریلینتا ۹۰ میلی گرمی، یک روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) طراحی و ارائه شده است و اعتبار سنجی و توسعه روش مورد بررسی قرار گرفت[۲].

بخش تجربی

در آزمایش اول HPLC برند Waters Alliance e2695 مجهز به پمپ حلال چهارتایی، آشکارساز TUV 2489 و نرم افزار Empower ver. 3 و ستون SUPELC OSIL LC-DP ، اندازه ذرات ۵ میکرومتر ، L × I.D. 25 cm × 4.6 mm استفاده شد. در آزمایش دوم، HPLC

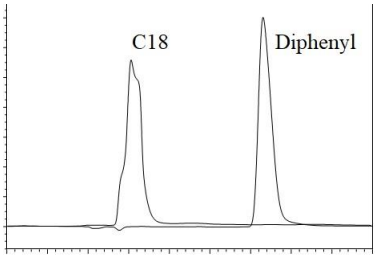
* f.rahimi666@gmail.com

با سیستم Younglin Yl-9100 و نرم افزار Clarity ver. 8.6 با ستون Techsphere "HPLC technologies" اندازه ذرات ۵ میکرومتر، L × I.D. 25 cm × 4.6 mm مورد استفاده قرار گرفت.

جهت تهیه مخلوط حلال ، آب خالص و استونیتریل را به نسبت حجمی ۶۵ آب و ۳۵ استونیتریل مخلوط گردید. محلول استاندارد از انحلال ۹ میلی گرم ماده استاندارد تیکاگرلور در ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط حلال تهیه شد. جهت تهیه محلول تست ، یک عدد قرص بریلینتا ۹۰ میلی گرمی را در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر انداخته و ۷۰ میلی لیتر مخلوط حلال اضافه کرده و بمدت ۱۰ دقیقه شیک گردید. سپس به مدت ۵ دقیقه سونیکیت شد و سپس به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. به از ۱۵ دقیقه سانترفیوژ از محلول شفاف رویی به نسبت ۵ به ۵۰ با مخلوط حلال رقیق گردید. جهت تهیه فاز متحرک مخلوط حجمی از بافر فسفات pH 3 و استونیتریل به نسبت ۵۰ به ۵۰ تهیه نموده و صاف گردید.

یافته ها

با بررسی نتایج حاصل از پیک بدست آمده از تزریق تیکاگرلور در سطح غلظتی ۱۰۰ با ستون‌های C_{18} و Diphenyl مطابق شکل ۲ نشان می‌دهد پیک حاصل از ستون Diphenyl کاملا مطلوب و شارپ می‌باشد و در مقابل ستون C_{18} دارای بازداری کمتری نسبت به Diphenyl در خروج تیکاگرلور دارد.



شکل ۲-مقایسه نتایج حاصل از تزریق تیکاگرلور در سطح غلظتی ۱۰۰ با ستون‌های C_{18} و Diphenyl

نمودار کالیبراسیون برای این ماده در محدود ۶۳-۱۱۷ $\mu g/ml$ با معادله خط برابر Y=11648.136x+16608.320 و با r^2 برابر با ۰/۹۹۷۷ رسم گردید. همچنین این روش آنالیز بر اساس دستورالعمل USP و ICH از نظر صحت و دقت، حد تشخیص، حد کمی سازی و اختصاصی بودن اعتبارسنجی شد[۳]. در بررسی دقت درون روزی روش، RSD در محدوه ۹۵/۷ تا ۹۷/۵ ٪ و دقت بین روزی روش، RSD در محدوده ۹۶ – ۹۶/۹ ٪ بدست آمد. در مطالعه صحت روش، مقدار بازیابی غلظت‌ها در محدوده ۸۰ – ۱۲۰ درصد می‌باشد. حد تشخیص و حد کمی سازی روش به ترتیب ۰/۰۷۲ $\mu g/ml$ و ۰/۲۷۲ $\mu g/ml$ است. در بررسی اثر اکسپیان‌ها هیچ پیکی مربوط به مواد جانبی موجود در فرمولاسیون در زمان بازداری پیک تیکاگرلور وجود نداشت. در نهایت پس از تایید روش و در بررسی نتایج پایداری نمونه قرص ساخته شده، میزان ماده تیکاگرلور در فرمولاسیون تجاری قرص بریلینتا ۹۰ میلی گرم مورد استفاده قرار گرفت که نشان می‌دهد اعتبارسنجی روش آنالیز به درستی انجام شده است[۴].

نتیجه گیری

روش توسعه یافته و تایید شده RP-HPLC ساده، دقیق و حساس به نظر می‌رسد. تخمین تیکاگرلور در فرمولاسیون دارویی و اعتبارسنجی براساس گایدلاین اعتبارسنجی USP 46 معتبر می‌باشد. روش HPLC پیشنهادی در این مطالعه، روشی ساده و Indicating Stability برای تعیین مقدار ماده تیکاگرلور در فرمولاسیون قرص بریلینتا ۹۰ میلی گرم در کنار باقی اجزای فرمولاسیون بصورت همزمان است. این روش اختصاصی، صحیح، دقیق و قابل تکرار بوده است و در محدوده وسیعی از غلظت‌های تیکاگرلور، قابل استفاده است. از این رو HPLC سریع‌تر از روش‌های قبلی اندازه‌گیری تیکاگرلور بوده و همچنین از حداقل مقدار حلال آلی در فاز متحرک، در مقایسه با روش‌های که قبلا گزارش شده است، استفاده می‌کند. بدین ترتیب، این روش اقتصادی بوده و همچنین باعث کاهش نگرانی‌های ایمنی و زیست محیطی می‌شود. در نهایت با استفاده از این روش، بدون تداخل با محصولات تخریب و یا مواد جانبی موجود در فرمولاسیون، می‌توان مقدار ماده تیکاگرلور را در فرمولاسیون‌های قرص بریلینتا تعیین کرد.

واژه های کلیدی: *اعتبار سنجی، تیکاگرلور، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، اندازه‌گیری*

منابع

[1] Narware H,et al. UV spectrophotometric methods for estimation of Ticagrelor in Pharmaceutical formulations. *Asian J. Pharm.* Sci.. 2018;7:94-106.

[2] Souri E, et al.Jalali Spectrophotometric methods for determination of Ticagrelor in dosage forms. *Asian J Pharm Pharmacol*. 2017;3:172-76.

[3] United States Pharmacopoeial Convention, <1225> Validation of Compendial procedure, in: *USP 40*, *NF 35* (2017).

[4] ICH, Harmonised Tripartite Guideline, ICH Q2 (R1): Validation of analytical procedures: *text and methodology*, (2005).

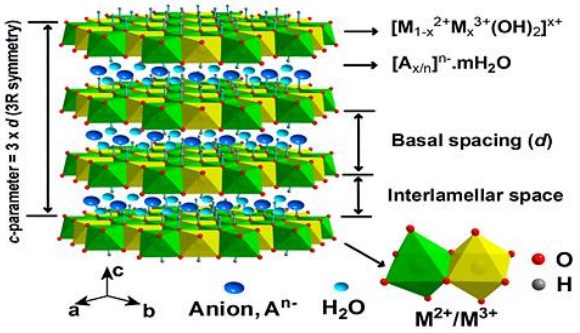
سنتز و کاربرد هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز–کروم به عنوان کاتالیزور در فرآیند شبه فنتون برای تخریب رنگ رودامین ب

اسماء احضاری، جلال بصیری پارسا*، فرناز جعفری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

مقدمه

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) نوعی خاک رس مصنوعی هستند که گروهی از نانو کاتالیزورهای نوین در فرآیند شبه‌فنتون به شمار می‌روند. شکل ۱ ساختار LDHs را نشان می دهد که ساختار دوبعدی و متخلخل آن‌ها دارای ذرات آنیونی قابل تنظیم و کاتیون دو ظرفیتی و سه ظرفیتی فلزات با فضاهای بین لایه‌ای می‌باشند [۱ و ۲]. از ویژگی‌های منحصربه‌فرد این ترکیبات می‌توان به خاصیت تبادل آنیون بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی، امکان مهندسی و طراحی ساختار کاتالیزور، مساحت سطح زیاد و سنتز آسان و اقتصادی اشاره نمود. برای نمونه، استفاده از هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز–کروم به عنوان کاتالیزور در فرآیند شبه‌فنتون تخریب کامل و سریع آلاینده را امکان‌پذیر می‌سازد، زیرا یون‌های منگنز با دارا بودن اعداد اکسیداسیون متفاوت می‌تواند نقش کاتالیزوری موثری در تولید گونه‌های فعال ایفا کند. کروم سه ظرفیتی نیز بالاترین قابلیت واکنش‌پذیری را در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را از طریق تجزیه پراکسید هیدروژن در pH خنثی داراست [۳]. در این پژوهش تاثیر عواملی از قبیل غلظت کاتالیزور، غلظت هیدروژن‌پراکسید، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده بر کارایی تخریب آلاینده‌ی رودامین ب مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۱. نمایش شماتیک ساختار LDH های کلاسیک.

بخش تجربی

در این پژوهش رنگ رودامین ب به عنوان آلاینده از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد. مواد شیمیایی مورد نیاز شبه‌فنتون شامل منگنز (II) نیترات چهارآبه، کروم (III) نیترات نه‌آبه، سدیم هیدروکسید و هیدروژن‌پراکسید (٪۳۱ حجمی) از شرکت مرک تهیه گردید. برای تهیه محلول‌ها از آب دیونیزه استفاده شد.

تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش شامل همزن مغناطیسی، ترازو، آون، pH مترو طیف سنج فرابنفش-مرئی بودند و پردازش داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد. سنتز کاتالیزور هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز-کروم به روش هم‌رسوبی توسط گزارش آنامالیا و همکاران در یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر و همزدن با دور ۲۰۰ دور در دقیقه با مگنت مغناطیسی انجام شد [۴].

به منظور ترسیم نمودارهای لازم در این پروژه از درصد تخریب (DE%) استفاده شده است و رابطه‌ی آن به صورت زیر است:

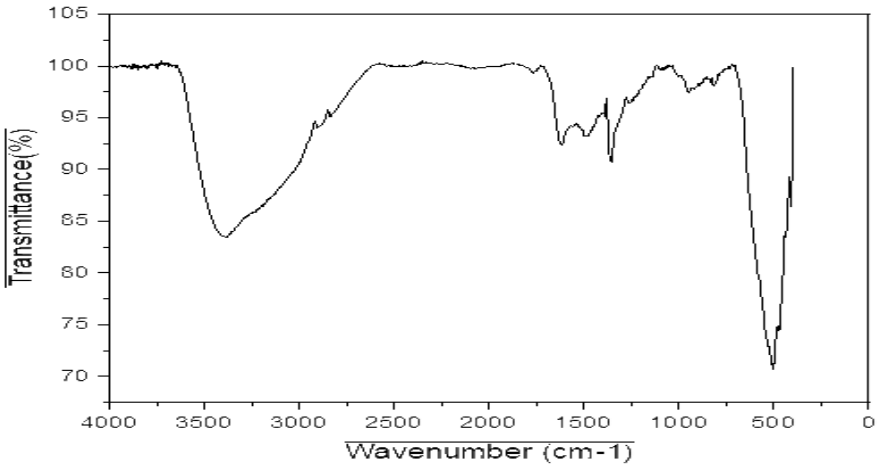
$$DE\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

که در این رابطه C_0 نشان دهنده غلظت اولیه آلاینده و C غلظت آلاینده پس از انجام فرآیند تصفیه می‌باشد [۵].

یافته ها

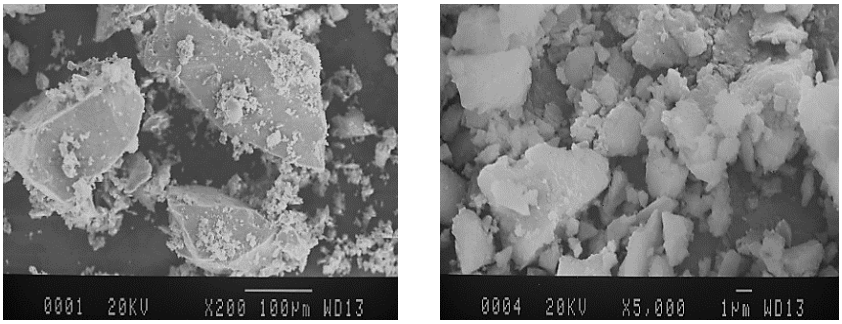
بررسی مشخصات کاتالیزور هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز-کروم

طیف مادون قرمز هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز-کروم (شکل۲) ارتعاش مشخصه یون نیترات در ۱۴۸۲ cm^{-1} را نشان می‌دهد. هرچند از آنجایی که باند مربوط به یون کربنات بسیار نزدیک به نیترات به نظر می‌رسد، ممکن است سهمی از آلودگی احتمالی کربنات نیز در این سیگنال وجود داشته باشد. باند ۵۰۵ cm^{-1} را می‌توان به اتصال اکسیژن فلزی (M-O) نسبت داد و نوار پهن در ۳۳۸۷ cm^{-1} متعلق به کشش O-H است و اوج جذب در ۱۶۱۸ cm^{-1}به ارتعاش خمشی آب و فاصله بین لایه‌ای هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نسبت داده می‌شود [۶ و ۷].



شکل ۲. طیف IR فاز خالص هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز-کروم.

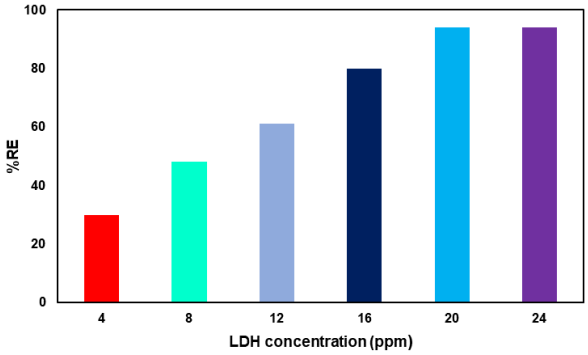
مورفولوژی، شکل، میکرو ساختار و اندازه ذرات کاتالیزور سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی-نشر میدان مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر SEM ذرات نامنظم را با حضور خوشه‌ها نشان دادند که به وضوح قابل مشاهده بودند. وجود جهت‌گیری نامنظم در سنتز به روش هم‌رسوبی احتمالاً ناشی از تجمع ذرات متراکم می‌باشد[۴].



شکل ۳. تصاویر SEM برای هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز-کروم.

بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر کارایی تخریب آلاینده

غلظت هیدروژن پراکسید نقش اساسی در راندمان تخریب و تصفیه آلاینده دارد. در این خصوص در ابتدا درصد تخریب با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید افزایش می‌یابد. اما افزایش بیشتر این اکسنده پس از طی نقطه بهینه، منجر به ربایندگی رادیکال‌های فعال تولید شده می‌شود و کارایی تخریب آلاینده را کاهش می‌دهد. نمودار تغییرات درصد کارایی تخریب آلاینده رودامین ب بر حسب غلظت هیدروژن‌پراکسید در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴. تغییرات درصد کارایی تخریب آلاینده رودامین ب در غلظت‌های مختلف از کاتالیزور هیدروکسید دو گانه لایه‌ای.

عامل مهم دیگر در تعیین کارایی تخریب آلاینده رودامین ب با استفاده از روش شبه‌فنتون، غلظت کاتالیزور هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منگنز-کروم است. به طور کلی واکنش فلزات واسطه کروم و منگنز دوظرفیتی با هیدروژن‌پراکسید در فرآیند شبه‌فنتون، منجر به تولید رادیکال‌های فعال از طریق واکنش‌های زیر می‌شود:

$$Mn^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{3+} + OH^- + OH^{\bullet}$$

$$Cr^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Cr^{4+} + OH^- + OH^{\bullet}$$

بنابراین در ابتدا با افزایش غلظت کاتالیزور، کارایی فرآیند به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. اما پس از این نقطه، افزایش بیشتر غلظت تاثیر قابل توجهی بر کارایی تخریب آلاینده نخواهد داشت که به دلیل عدم توانایی بیشتر کاتالیزور در تولید گونه‌های فعال رادیکالی می‌باشد.

نتیجه گیری

در جستجوی یک هیدروکسید دوگانه لایه‌ای که دارای فعالیت کاتالیستی ناهمگن قابل‌توجهی است، ابتدا سنتز هیدروکسید دوگانه لایه‌ای برای تشکیل فاز خالص LDH Mn-Cr از محلول‌های حاوی منگنز (II) و کروم (III) به روش هم‌رسوبی انجام شد. این ماده ثابت کرد که در فرآیند شبه‌فنتون به تنهایی در شرایط بهینه، در pH= ۵، مقدار کاتالیزور ۲۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت هیدروژن‌پراکسید۷ میلی‌لیتر و در مدت زمان ۶۰ دقیقه منجر به تخریب ۹۹ درصد رنگ رودامین ب از محلول آبی شده است.

واژه های کلیدی: *هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، کاتالیزور ناهمگن، کاتالیزور جدید شبه‌فنتون، تخریب رودامین ب*

منابع

[1] Kameliya, J., Verma, A., Dutta, P., Arora, C., Vyas, S., and Varma, R. S. Layered double hydroxide materials: A review on their preparation, characterization, and applications, *Inorganics*, *11*(3): 121(2023).

[2] Li, T., Miras, H. N., & Song, Y. F. Polyoxometalate (POM)-layered double hydroxides (LDH) composite materials: design and catalytic applications, *Catalysts*, *7*(9): 260(2017).

[3] Shokri, A., and Fard, M. S. A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment, *Environ. Chall.*, *7*: 100534(2022).

[4] da Silva, A. F., da Silva Duarte, J. L., and Meili, L. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern, *Sep. Purif. Technol*., *264*: 118353(2021).

[5] Dias, F. F., Oliveira, A. A., Arcanjo, A. P., Moura, F. C., and Pacheco, J. G. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton, *Applied Catalysis B: Environ.*, *186*: 136-142(2016).

[6] Timár, Z., Varga, G., Muráth, S., Kónya, Z., Kukovecz, Á., Havasi, V., ... and Sipos, P. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of crystalline Mn (II) Cr (III)-layered double hydroxide, *Catal. Today.*, *284*: 195-201(2017).

[7] Eltaweil, A. S., Bakr, S. S., Abd El-Monaem, E. M., and El-Subruiti, G. M. Magnetic hierarchical flower-like Fe3O4@ ZIF-67/CuNiMn-LDH catalyst with enhanced redox cycle for Fenton-like degradation of Congo red: optimization and mechanism, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, *30*(30): 75332-75348(2023).

کاربرد روش های تصمیم گیری چند معیاره در انتخاب زیست توده های لیگنوسلولزی برای فرآیند مایع سازی هیدروترمال در تولید سوخت زیستی

الهه راستگو[۱]، سید رضا نبوی[۱*]، ساجده جعفریان امیری[۱]

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

مقدمه

دسترسی به انرژی نقش تعیین کننده ای در توسعه اقتصادی و اجتماعی همه جوامع دارد [۱] با توجه به تولید بالای گازهای گلخانه‌ای توسط سوخت‌های فسیلی و همچنین محدود شدن آنها، محققان بدنبال سوخت‌های جایگزین برای سوخت‌های فسیلی هستند. استفاده از زیست توده به عنوان یک منبع تجدید پذیر برای تولید سوخت زیستی یکی از راهکارهای امیدبخش است. فرایند مایع سازی هیدروترمال به دلیل عدم نیاز به زیست توده خشک و بازده مناسب در تولید روغن یا نفت خام زیستی (Biocrude) بسیار مورد توجه است. فرایند تولید سوخت به روش مایع سازی هیدروترمال متاثر از فاکتورهای متعدد عملیاتی، اقتصادی و شیمیایی است. فاکتورهای عملیاتی شامل دما و زمان واکنش، بازده سوخت خام تولیدی، فاکتور اقتصادی شامل هزینه تولید و فاکتور شیمیایی شامل ترکیب درصد عناصر تشکیل دهنده زیست توده است. هر زیست توده مورد استفاده در فرایند مایع سازی هیدروترمال مقادیر فاکتورهای مذکور متفاوتی خواهد داشت. لذا انتخاب زیست توده مناسب (بهینه) برای تولید سوخت در فرایند مایع سازی هیدروترمال دارای چالش خواهد بود. وجود تضاد یا تعارض در معیارهای مختلف فرایند انتخاب زیست توده مناسب را با چالش روبرو می کند. استفاده از روشهای تصمیم‌گیری چند معیاره در این خصوص می تواند راه گشا باشد. در این پژوهش از روشهای مذکور برای انتخاب یک زیست توده لیگنوسلولزی بهینه استفاده خواهد شد.

بخش تجربی

در روشهای تصمیم‌گیری چند معیاره ابتدا ماتریس تصمیم‌گیری ساخته می شود. ماتریس تصمیم‌گیری شامل ردیف (گزینه های انتخاب) و ستون ها (معیارهای تصمیم‌گیری) است. معیارهای تصمیم‌گیری باتوجه به دو دسته معیارهای سودمند و غیر سودمند تقسیم می شوند. سودمندی یا غیر سودمندی هر معیار با توجه به اثر آن در فرایند تعریف می شود. برای مثال در فرایند تولید سوخت به روش مایع سازی هیدروترمال هزینه تولید غیر سودمند است و هرچه پایین تر بهتر. در مقابل بازده نفت/روغن خام زیستی سودمند است و هرچه بالاتر بهتر خواهد بود. روند انجام تصمیم‌گیری چند معیار ابتدا محاسبه وزنها (اختصاص وزنها) توسط روشهای وزن دهی نظیر آنتروپی، CRITIC و انحراف استاندارد یا ترجیح معیارها توسط تصمیم گیرنده(کاربر) است. پس از این مرحله با انتخاب روش تصمیم‌گیری محاسبات مربوط انجام شده بهترین گزینه توسط روش پیشنهاد می گردد. جزئیات در مراجع [۳-۲] آورده شده است.

یافته ها

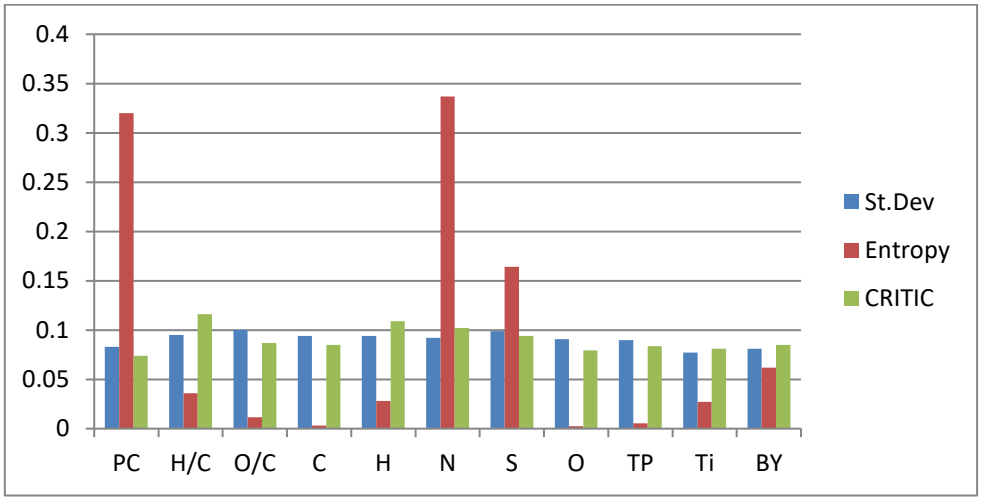
مرحله اول شامل جمع آوری گزینه و معیارهای مطرح برای هر زیست توده در فرایند مایع سازی هیدروترمال برای تولید سوخت زیستی است. زیست توده های مورد نظر، باگاس نیشکر، کاه گندم، پوسته نخل، علف لیمو، کاه برنج، چوب سخت و پوسته نارگیل بودند. معیارها هزینه تولید، نسبت هیدروژن به کربن، نسبت اکسیژن به کربن، کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و شرایط عملیاتی می باشد. این ماتریس شامل ۸ زیست توده و ۱۱ معیار تصمیم‌گیری بود. پس از نرمالیزاسیون ماتریس تصمیم‌گیری زیر حاصل شد

* mnlotfollahi@yahoo.com

جدول۱- ماتریس نرمال شده گزینه ها برحسب معیارها

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
Alternative	Production cost	H/C	O/C	C	H	N	S	C	Temperature	time	Bio Oil yield
sunflower shell	0.626	0.036	0.0232	0.0053	0.028	0.4758	0.3109	0.005	0.0111	0.0466	0.0971
sugarcane bagasse	0.6008	0.0676	0.0198	0.0048	0.0567	0.6692	0.3063	0.0040	0.0105	0.0466	0.0971
Wheat straw	0.5983	0.0712	0.0142	0.0035	0.0542	0.6567	0.1646	0.0030	0.0070	0.055	0.0971
palm shell	0.609	0.0602	0.0228	0.0058	0.0532	0.674	0.2606	0.0047	0.0055	0.0279	0.0971
lemon grass	0.320	0.072	0.015	0.0037	0.056	0.6240	0.329	0.0033	0.0075	0.0341	0.0971
Rice straw	0.598	0.071	0.0116	0.003	0.0525	0.6553	0.2149	0.0026	0.0089	0.0466	0.0971
hard wood	0.640	0.0643	0.0223	0.0055	0.0563	0.6706	0.3246	0.0046	0.0089	0.0434	0.0971
coconut husk	0.630	0.0437	0.023	0.0062	0.0369	0.3370	0.1920	0.0047	0.0107	0.0466	0.0971

در گام دوم وزن‌های هر یک از معیارها توسط روشهای وزن‌دهی رایج نظیر آنتروپی، CRITIC و انحراف استاندارد محاسبه شد. مقادیر وزن‌های محاسبه شده برای هرمعیارمطابق شکل ۱ می باشد



شکل۱- وزن‌های محاسبه شده برای معیار ها به روش St.Dev,Entropy,CRITIC

با توجه به شکل وزن‌های محاسبه شده برای معیار مختلف توسط روش های انحراف استانداردو CRITIC نزدیک به هم می باشند در حالی که مقادیر محاشبه شده توسط روش آنتروپی تفاوت دارد. از روشهای تصمیم‌گیری چندمعیاره نظیر TOPSIS،VIKOR، SAW، MOORA، MABAC، CODAS، COPRAS و GRA برای انتخاب یک یا چند زیست توده بهینه استفاده شده است. گزینه انتخابی بهینه توسط تمامی روش های تصمیم‌گیری گزینه چوب سخت بود.

نتیجه گیری

در این پژوهش از روش‌های تصمیم‌گیری چند معیاره برای انتخاب زیست توده لیگنوسلولزی مناسب برای فرایند مایع‌سازی هیدروترمال منظور تولید سوخت زیستی استفاده شد. استفاده از روش‌های وزن‌دهی مختلف نشان داد که وزن‌های محاسبه شده توسط روش‌های انحراف استاندارد و CRITIC شباهت بیشتری به هم دارند. ماتریس تصمیم‌گیری با ۸ روش مورد بررسی قرار گرفت و زیست توده چوب سخت به‌عنوان بهترین گزینه انتخاب شد

واژه های کلیدی: *زیست توده ،سوخت زیستی، مایع سازی هیدروترمال، روش های تصمیم گیری چند معیاره، ماتریس تصمیم گیری، روش های وزن‌دهی.*

منابع

[1] Firouzi S, Allahyari MS, Isazadeh M, Nikkhah A, Van Haute S. Hybrid multi-criteria decision-making approach to select appropriate biomass resources for biofuel production. Science of the Total Environment. 2021 May 20;770:144449

[2] Nabavi, S. R., Wang, Z., & Rangaiah, G. P. (2023). Sensitivity analysis of multi-criteria decision-making methods for engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *62*(17), 6707-6722.

[3] Wang, Z., Nabavi, S. R., & Rangaiah, G. P. (2023). Selected multi-criteria decision-making methods and their applications to product and system design. In Optimization Methods for Product and System Design (pp. 107-138). Singapore: Springer Nature Singapore.

ساخت غشای سرامیکی از مواد ارزان قیمت کائولن و کلسیم کربنات برای جداسازی امولسیون نفت سفید از آب

مبینا موحد خلیل آباد[۱]، نرگس حائری نیا[۲]، محمد نادر لطف اللهی[۳]*

۱و۲و۳- دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

مقدمه

درچند دهه اخیر، کاربرد غشای سرامیکی به دلیل پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی و راندمان جداسازی مناسب افزایش یافته است. غشاهای سرامیکی متخلخل معمولاً از چندین لایه تشکیل شده اند. به طور معمول، پایه متخلخل با روش های معمولی شکل دهی به دست می آید و تنها عملکرد آن پشتیبانی و دادن استحکام مکانیکی به کل غشا است[۱]. برای اصلاح پایه سرامیکی معمولا ازیک یا چند لایه اضافی استفاده می شود که می توانند با روش رسوبی بر روی پایه ایجاد شوندکه وظیفه آنها افزایش انتخاب پذیری غشا در فرآیند جداسازی است. در این غشاها به حداقل رساندن زبری سطح و عیوب ذاتی در پایه و ایجاد سطحی صاف و بی عیب به جداسازی انتخابی کمک می کند. متداول ترین روش های رسوب گذاری لایه ها، پوشش غوطه وری و ریخته گری است[۲].

تحقیقات اخیر در ساخت غشاهای سرامیکی به سمت استفاده از مواد خام ارزان تر متمرکز شده است. از میان این پیش سازهای معدنی، به نظر می رسد کائولن یک ماده خام ارزان قیمت مهم است که می تواند برای ساخت غشاهای سرامیکی با محدوده میکرو فیلتراسیون پایدار با هزینه کمتر مورد مطالعه قرار گیرد. پوتدار و همکاران و نیلاکندان وهمکاران فرمولاسیون معدنی بهینه را با استفاده از کائولن (۱۲.۷ درصد وزنی)، خاک رس (۱۶.۱ درصد وزنی)، کوارتز (۲۳.۶ درصد وزنی)، فلدسپات(۵.۱ درصد وزنی)، کلسیم کربنات (۲۸.۱ درصد وزنی) و پیروفیلیت (۱۴.۳ درصد وزنی) برای ساخت غشاهای سرامیکی محدوده میکرو فیلتراسیون ارائه کرده اند. از میان این پیش سازها، کوارتز، فلدسپات و پیروفیلیت می توانند در مقایسه با کائولن، خاک رس و کربنات کلسیم به عنوان مواد گران قیمت تر در نظر گرفته شوند [۳و۴]. در رویکردی مشابه، بلواتک و همکاران. فرمولاسیون معدنی بهینه را با استفاده از خاک رس (۲۱ درصد وزنی)، کائولن(35 درصد وزنی)، فلدسپات (۲۰ درصد وزنی) و شن (۲۴ درصدوزنی) برای ساخت پایه های معدنی با قابلیت تصفیه فاضلاب ها گزارش کرده اند [۵].

در این تحقیق غشای سرامیکی با استفاده از مواد معدنی مانند کوارتز،کربنات سدیم، کربنات کلسیم، اسید بوریک و متاسیلیکات سدیم وکائولن ساخته شده و برای جداسازی آلاینده نفت سفید از آب استفاده شده است.

بخش تجربی

فرآیند ساخت غشا با اختلاط کامل مواد خام معدنی خشک و آب مقطر آغاز می شود. در جدول ۱ ترکیب اجزا برای ساخت غشا ارائه شده است. خمیر تشکیل شده به شکل یک دیسک فشرده دایره ای با قطر ۲۱ میلی متر و ضخامت ۵ میلی متر ساخته می شود. پس از آن، خمیر به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک می شود و سپس دردمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت در آون با هوای گرم و بلافاصله در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک می شود. مرحله دوم عملیات حرارتی شامل حرارت دادن غشاء از ۲۰۰ درجه سانتیگراد تا دمای پخت مطلوب با سرعت گرمایش ۲ درجه سانتیگراد در دقیقه است. سپس غشا به مدت ۵ ساعت برای تف جوشی نگه داشته می شود. پس از پخت، غشاها دارای بافتی سخت و متخلخل می شوند. در نهایت، غشای ساخته شده با کاغذ ساینده کاربید سیلیکون (C-200) صیقل داده می شود تا یک غشای میکرو فیلتراسیون صاف به قطر ۲۰ میلی متر و ضخامت ۴.۵ میلی متر به دست آید.

جدول ۱. ترکیب مواد خام مورد استفاده برای ساخت غشا

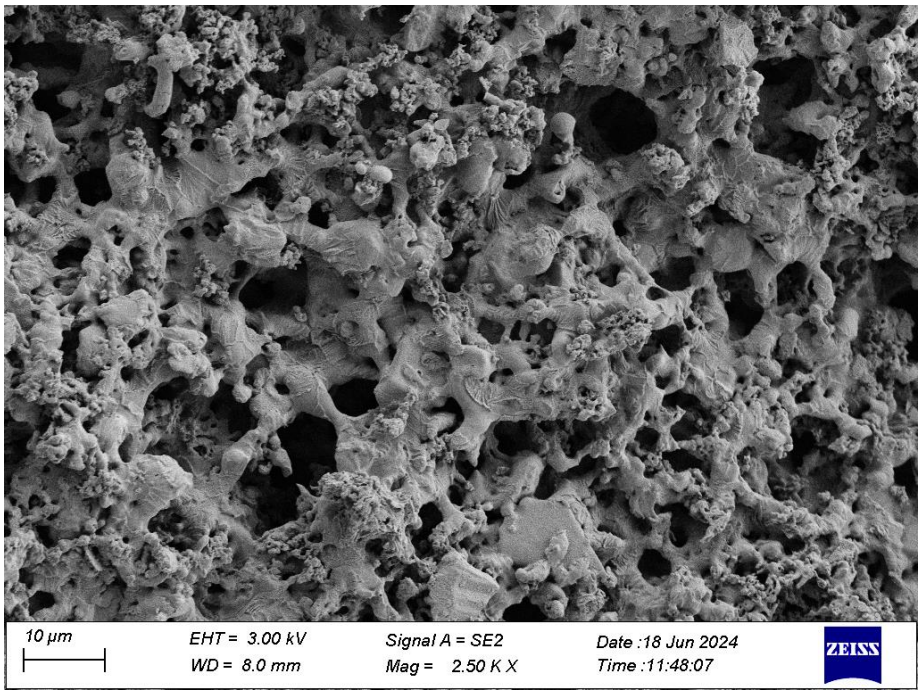
مواد	ترکیب درصد جرمی
کائولن	۴۳
کوارتز	۱۲
کلسیم کربنات	۲۵
سدیم کربنات	۱۰
بوریک اسید	۵
سدیم متاسیلیکات	۵

یافته ها

در شکل ۱ تصویر SEM از سطح غشای سرامیکی ساخته شده مشاهده می شود. قطر متوسط حفرات حدود ۵ میکرومتر است. محلول آلاینده با غلظت ۴۰۰ پی پی ام آماده شد. یکبار آزمایش های ساخت محلول در حضور ماده فعال سطحی و یکبار نیز بدون حضور آن انجام شد. غشای سرامیکی ساخته شده برای جداسازی آلاینده نفت سفید مورد استفاده قرار گرفته است. درصد جداسازی از فرمول با استفاده از رابطه ۱ تعیین شد.

$$R(\%) = \frac{C_{in}-C_{out}}{C_{in}} \times 100$$ رابطه (۱)

طبق رابطه (۱) درصد جداسازی امولسیون نفت سفید از آب در حضور ماده فعال سطحی حدود ۵۳٪ و بدون حضور ماده فعال سطحی حدود ۷۸٪ می باشد.



شکل ۱. تصویر SEM ازسطح غشای سرامیکی ساخته شده

نتیجه گیری

این مطالعه نشان می دهد که یک غشای سرامیکی را می توان بامحتوای کائولن بالا و محتویات کمتری از پیش سازهای گران قیمت مانند کوارتز ساخت. متوسط اندازه حفرات این غشا ۵ میکرومتر است. این نتایج فرصت های قابل توجهی را برای توسعه غشاهای میکروفیلتراسیون سرامیکی با اندازه منافذ انعطاف پذیر برای جداسازی آلاینده نفت سفید از آب فراهم می کند.

واژه های کلیدی: : *غشای سرامیکی، میکروفیلتراسیون، متخلخل، نفت سفید.*

منابع

[1] S. Mestre, A. Gozalbo, M.M. Lorente-Ayza, E. Sánchez., 2019. Low-cost ceramic membranes: A research opportunity for industrial application. Journal of the European Ceramic Society 39 (2019) 3392–3407.

[2] Siti Khadijah, H. ,Mohd Riduan, J. ,Mohd Hafiz, D. ,Yuji I., 2022. Recent progress on low-cost ceramic membrane for water and wastewater treatment.

[3] Potdar, A., Sukla, A., Kumar, A., 2002. Effect of gas phase modification of analcime zeolite composite membrane on separation of surfactant by ultrafiltration. J. Membrane. Sci. 210, 209–225.

[4] Neelakandan, C., Pugazhenthi, G., Kumar, A., 2003. Preparation of NOx modified PMMA–EGDM composite membrane for the recovery of chromium (VI). Eur. Poly. J. 39, 2383–2391.

[5] Belouatek, A., Benderdouche, N., Addou, A., Ouagued, A., Bettahar, N., 2005. Preparation of inorganic supports for liquid waste treatment. Microporous Mesoporous Mater. 85, 163–168.

به‌کارگیری کامپوزیت جلبک کلرلا/ZnO/فریت در حذف یون‌های فلزات Pb(II) و Cd(II) از نمونه‌های آبی

سارا ذوالفقاری[۱]، مریم رجبی*[۱]، علیرضا اصغری[۱]، امیرسجاد سلیمانی کیا[۲]
۱- سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی
۲- کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده شیمی

مقدمه

حذف مقادیر ناچیز فلزات سنگین در نمونه‌های مختلف آبی همواره از اهمیت به‌سزایی برخوردار بوده است. وجود این فلزات در نمونه‌های آبی می‌تواند منجر به مشکلات متعددی برای سلامت موجودات زنده گردد. این فلزات از طرق مختلفی چون فعالیت‌های شهری، گسترش معادن و صنایع به درون نمونه‌های آبی راه پیدا کرده‌اند. علاوه براین، با وجود خشکسالی‌های اخیر استفاده مجدد از منابع آبی و فاضلاب‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. از روش‌هایی که در سالیان گذشته مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است، می‌توان به روش استخراج فاز جامد اشاره نمود. در این روش از یک فاز جامد به عنوان یک جذب‌کننده برای آنالیت‌های مدنظر از درون نمونه‌های مختلف استفاده شده است. در روش استخراج فاز جامد، اهداف مهمی از قبیل: گزینش‌پذیری، زمان استخراج کوتاه، به کارگیری جاذب‌های ارزان قیمت و دوستدار محیط‌زیست از اهمیت بالایی برخوردار بوده است. این جاذب‌ها علاوه بر موارد بیان‌شده باید از ظرفیت جذب بالا و کارایی نیز برخوردار باشند. استفاده از کامپوزیت‌ها به عنوان جاذب به دلیل بهره بردن ماده سنتزشده جدید از ویژگی‌های هر یک از اجزای سازنده خود و ظرفیت بالا از اهمیت به سزایی برخوردار بوده است [۱]. به کارگیری منابع طبیعی چون جلبک، سلولز و غیره به عنوان بستر در ساخت کامپوزیت‌ها می‌تواند مورد توجه واقع شود. جلبک‌ها با داشتن مواد کربنی و گروه‌های عاملی مختلف در ساختار خود می‌توانند در ساخت جاذب‌های گزینش‌پذیر به کار روند. علاوه براین، استفاده از جلبک‌ها در کنار نانومواد‌های اکسید فلزی که دارای مساحت سطح ویژه بالایی می‌باشند، می‌توانند به افزایش ظرفیت جلبک‌ها در ساخت جاذب کمک چشمگیری نمایند. همچنین با به کارگیری فریت‌ها در ساخت کامپوزیت می‌توان به کامپوزیت سنتزشده خاصیت مغناطیسی ویژه‌ای افزود و جداسازی آن‌ها را از محلول نمونه آبی را تسهیل نمود [۲].

بخش تجربی

به منظور سنتز کامپوزیت جلبک کلرلا/ZnO/فریت، ابتدا فریت به‌طور جداگانه سنتز شد. بدین منظور، نمک روی نیترات ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2.6H2O$) و آهن (III) نیترات ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) مخلوط شدند و درون آب مقطر حل شدند. محلول تهیه شده داخل تفلون اتوکلاو ریخته شد و توسط نوار همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه به صورت قطره قطره محلول سود به آن افزوده شد و ۲۴ ساعت درون کوره قرار گرفت. پس از سرد شدن محلول، فریت توسط آهن‌ربا جدا شد و با آب چهاربار تقطیر چندین مرتبه شسته شد. فریت تهیه شده درون آون خشک گردید. در مرحله بعدی، مخلوط مناسبی از جلبک، نانوذره روی اکسید و فریت با نسبت‌های مناسبی با یکدیگر مخلوط شدند و درون آسیاب گلوله‌ای قرار گرفتند تا مخلوطی همگن از مواد به کار رفته آماده گردد. در نهایت مخلوط آماده شده درون کوره تحت جو نیتروژنی قرار گرفت تا طی عمل پیرولیز، کامپوزیت جلبک کلرلا/ZnO/فریت سنتز گردد. برای بررسی گزینش‌پذیری جاذب سنتزشده، فلزات سنگین مختلفی مورد بررسی قرار گرفتند. در این میان بیشترین میزان گزینش‌پذیری جاذب، مربوط به یون‌های فلزات سنگین Pb(II) و Cd(II) بوده است. جهت حذف این دو یون فلزی، به ۱۰ mL از محلول با pH برابر با ۵ مقادیر مناسبی از جاذب سنتزی افزوده شد تا یون‌های موجود درون نمونه در تماس با جاذب قرار گیرند. پس از طی مدت زمان معین درون حمام، مخلوط حاوی جاذب و

محلول نمونه روی آهن‌ربا قرار گرفت. محلول جمع‌آوری شده به دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای تزریق شد تا مقدار توانایی جاذب در حذف آنالیت‌های مورد بررسی، تعیین گردد.

یافته ها

سنتز موفق جاذب سنتزشده توسط آنالیزهای مختلف از قبیل: XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDX و BET تایید شد. در این پژوهش پارامترهای تاثیرگذار مختلف در حذف یون‌های فلزات سنگین از نمونه‌های آبی چون pH محلول نمونه، زمان جذب و مقدار جاذب سنتزشده مورد بهینه‌سازی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده طبق شرایط بهینه، حاکی از توانایی جاذب سنتزشده در حذف یون‌های Pb(II) و Cd(II) به ترتیب با مقادیر ۹۹ و ۹۷٪ از نمونه‌های آبی بوده است.

نتیجه گیری

کامپوزیت سنتزشده به کار رفته در این روش با داشتن ویژگی‌های متعددی چون سبز بودن، قیمت ارزان، گزینش‌پذیری بالا، کارایی و ظرفیت جذب بالا می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب در روش استخراج فاز جامد در حذف یون‌های فلزات سنگین Pb(II) و Cd(II) از درون نمونه‌های آبی مختلف به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: کامپوزیت، جلبک کلرلا، فلزات سنگین، استخراج فاز جامد، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای.

منابع

[1] Hosseini-Bandegharaei, A., Rajabi, M., & Asghari, A. Trace determination of celecoxib in biological samples after preconcentration by Dμ-SPE technique using a magnetized functionalized MOF/nanokeratin composite. *Microchemical Journal*, 193, 109137 (2023).
[2] Depan, D., Pesacreta, T. C., & Misra, R. D. K. The synergistic effect of a hybrid graphene oxide–chitosan system and biomimetic mineralization on osteoblast functions. *Biomaterials Science*, 2(2), 264-274 (2014).

طراحی وارزیابی بازدارنده های موثر جدید برای پذیرنده هیدروکسی کربوکسیلیک اسید نوع ۲ با استفاده از شبیه سازی داکینگ مولکولی

سعید عظیمی*، پونه کامجونیا

۱-دانشگاه پیام نور،گروه شیمی، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران.

مقدمه

پذیرنده هیدروکسی کربوکسیلیک اسید ۲ یکی از مهم ترین پروتیین ها واهداف دارویی مولکولی برای فعالیت های ضد چربی پریشی است (دیس لیپیدمی)[53] یا چربی پریشی به معنای هرگونه اختلال در سطح سرمی چربی ها شامل افزایش یا کاهش غیر طبیعی است . دیس لیپیدمی یکی ازعوامل اصلی خطر بیماری های قلبی عروقی وسکته مغزی می باشد.(۱)دراین تحقیق با استفاده ازمطالعه برهمکنش پروتیین هدف - لیگاند بازدارنده ومطالعه ویافتن بازدارنده های جدید وموثرترسعی شده است که غربالگری مناسبی برای یافتن ترکیبات راهبروبازدارنده های موثرترانجام گیرد. کشف ، طراحی وتوسعه آگونیست های با تمایل بالا برای اتصال و بازدارندگی پذیرنده هیدروکسی کربوکسیلیک اسید ۲ (HCA_2) به جای نیاسین وبازدارنده هایی مانند (MK-6892) (MK-1903) با استفاده از تکنیک های غربالگری مجازی مانند شبیه سازی داکینگ مولکولی صورت گرفته است.

بخش تجربی

برای یافتن بازدارنده های جدید (HCA_2) فرایند پنج مرحله ای صورت گرفته است. در ابتدا مولکول پروتیین هدف بازسازی وآماده شده است. سپس جایگاه فعال در پروتیین هدف مشخص گردید (۲, ۳) ودر مرحله بعدی آماده سازی وانتخاب مولکول های لیگاند انجام شده است.در مرحله چهارم شبیه سازی داکینگ مولکولی صورت گرفته ودر انتها آنالیز وتحلیل نتایج انجام شده ومولکول های بازدارنده جدید معرفی شده اند.

آماده سازی پروتیین

پروتیین مختص پذیرنده هیدروکسی کربوکسیلیک اسید۲ با کد بانک اطلاعاتی پروتیین (Pdb: 8IHF) به عنوان مولکول هدف از وب سرور (PDB54) دریافت گردید. تمام مراحل آماده سازی پروتیین شامل حذف مولکول های اضافی آب، حلال ویون های فلزی غیرازاتم های فلز کوفاکتور با نرم افزار کایمرا55 ورژن (8.0.1) صورت گرفت. همچنین تعیین ساختار زنجیراصلی، پیوندهای هیدروژنی ، تعیین

Novel Inhibitor
Hydroxycarboxylic acid receptor2[54]
Molecular docking simulation[54]
Virtual screening[54]
Dyslipidemia[54]

فاصله های بین اسید های آمینه و لیگاند درمحل جایگاه فعال با پلتفرم(Chimera) انجام شده. مولکول پروتیین هدف بعد ازآماده سازی با فرمت (Pdb) برای فرایندهای بعدی ذخیره شد.(۴)

تعیین جایگاه فعال در مولکول هدف

بعد ازآماده سازی پروتیین هدف ، تعیین حفره ها وجایگاه های عمل آنزیم به صورت سه بعدی 3Dاز روی ساختار کریستالوگرافی پروتیین (HCA_2) با استفاده از نرم افزار مولگرو[۵۶] انجام شد.موقعیت مکانی جایگاه فعال وتعداد آمینواسیدهای درگیر در جایگاه فعال دقیقا مشخص گردیده. فقط یکی از جایگاه های سه بعدی مشخص شده روی ساختار کریستالوگرافی پروتیین هدف مطابق جایگاه برهمکنش لیگاند ـ پروتیین بود که مشخص گردید وبه عنوان جایگاه فعال اصلی در داکینگ مولکولی مورد استفاده قرار گرفت. (۵-۷)

انتخاب وآماده سازی لیگاند ها

با توجه به ساختار سه مولکولی که به عنوان لیگاند های بازدارنده در جایگاه فعال دارای انرژی اتصال مناسب به پروتیین هدف هستند وآزمون های کلینیکی وارزیابی های تجربی را انجام داده ومجوز استفاده به عنوان دارو را گرفته اند که عبارتند ازمولکول های:

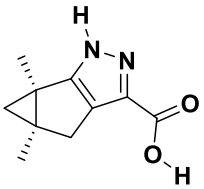
(MK-6892) (MK-1903) (Acifran)و با استفاده از دیتا سرور(PubChem) تمام مولکول های با شباهت ساختاری بالای ۹۰درصد با استفاده از الگوی (Tanimoto) استخراج گردیده. تمامی لیگاند های انتخاب شده مورد باز بینی قرار گرفتند (۸). ساختارهای یکسان وتکراری حذف شده ودر نهایت حدود ۳۰ لیگاند انتخاب گردید. درجدول ۱مشخصات ساختاری لیگاند های انتخاب شده ونیز ساختار مولکول های بازدارنده استاندارد جهت مقایسه نشان داده شده است.

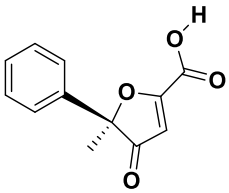
جدول ۱-مشخصات لیگاند های انتخاب شده وبازدارنده های استاندارد

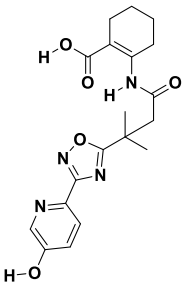
ligand	Code in PubChem	IUPAC
L01	135416388	2-[3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]propanoylamino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L02	135416391	2-[3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]butanoylamino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L03	135416393	2-[[2-hydroxy-3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]propanoyl]amino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L04	135416398	2-[3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]propanoylamino]-4-(trifluoromethyl)cyclohexene-1-carboxylic acid
L05	135887285	2-[[1-[[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]methyl]cyclopropanecarbonyl]amino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L06	135887288	2-[[1-[[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]methyl]cyclobutanecarbonyl]amino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L07	135887289	2-[[3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]-3-methylbutanoyl]amino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L08	135887290	2-[[2,2,3,3-tetrafluoro-3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]propanoyl]amino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L09	136000580	(4R)-2-[[(2S)-2-amino-3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]propanoyl]amino]-4-methylcyclohexene-1-carboxylic acid
L10	136086823	2-[3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]propanoylamino]-5-propylcyclohexene-1-carboxylic acid

[۵۶] MVD

MK-6892	135416394	2-[[3-[3-(5-hydroxypyridin-2-yl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]-2,2-dimethylpropanoyl]amino]cyclohexene-1-carboxylic acid
L12	11148966	5-ethyl-4-oxo-5-phenylfuran-2-carboxylic acid
L13	11219885	5-methyl-4-oxo-5-[3-(trifluoromethyl)phenyl]furan-2-carboxylic acid
L14	11311792	4-oxo-5-phenyl-5-(trifluoromethyl)furan-2-carboxylic acid
L15	11322738	5-(3-chlorophenyl)-5-methyl-4-oxofuran-2-carboxylic acid
L16	11322761	5-(2,4-difluorophenyl)-5-methyl-4-oxofuran-2-carboxylic acid
L17	11345283	5-methyl-5-(3-methylphenyl)-4-oxofuran-2-carboxylic acid
L18	11380943	5-(3-bromophenyl)-5-methyl-4-oxofuran-2-carboxylic acid
L19	11470798	5-(3,4-difluorophenyl)-5-methyl-4-oxofuran-2-carboxylic acid
L20	11739420	5-(3-iodophenyl)-5-methyl-4-oxofuran-2-carboxylic acid
L21	11817645	5-(3,5-difluorophenyl)-5-methyl-4-oxofuran-2-carboxylic acid
L22	12388295	4-methyl-1-oxoisochromene-3-carboxylic acid
L23	16125020	4'-oxospiro[1,2-dihydroindene-3,5'-furan]-2'-carboxylic acid
L24	70976530	5-[cyclopropylidene(hydroxy)methyl]-2-(2-fluorophenyl)-2-methylfuran-3-one
L25	140278470	(5-methyl-4-oxo-5-phenylfuran-3-yl) acetate
L27	776416	1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[c]pyrazole-3-carboxylic acid
L28	11658691	spiro[8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-3,1'-cyclohexane]-7-carboxylic acid
L29	49862073	5-propan-2-yl-1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[c]pyrazole-3-carboxylic acid
L30	57412211	(2*S*,3*R*,4*R*)-3-methyl-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid
L31	57412304	(2*S*,3*S*,4*R*)-3-(ethoxymethyl)-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid
L32	57413448	(2*R*,3*R*,4*S*)-3-pentyl-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid
L33	57413453	(2*S*,3*R*,4*S*)-3-ethenyl-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid
L34	57413545	(2*S*,3*R*,4*R*)-3-(methylsulfanylmethyl)-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid
L35	57413546	(2*S*,3*R*,4*R*)-3-(ethoxymethyl)-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid
L36	70684224	4-ethyl-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid
Acifran	51576	5-methyl-4-oxo-5-phenylfuran-2-carboxylic acid
MK1903	49763030	(2*R*,4*R*)-8,9-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,4}]nona-1(6),7-diene-7-carboxylic acid







شکل ۱. MK-6892

شکل ۲. Acifran

شکل۳.MK-1903

ساختار لیگاندهای بازدارنده استاندارد

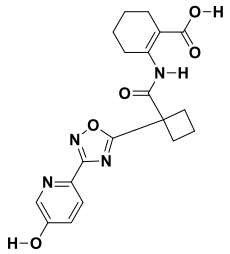
شبیه سازی داکینگ مولکولی

بعد از آماده سازی های پروتیین هدف وجایگاه فعال ولیگاند ها، فرایند شبیه سازی داکینگ مولکولی با استفاده از پلتفرم (PyRx)و با استفاده از نرم افزارهای (Auto dock) و(Vina) انجام شد. تمامی لیگاند های انتخاب شده به همراه هرسه مولکول بازدارنده استاندارد در داکینگ مولکولی مورد استفاده قرار گرفت. تعیین جایگاه انجام داکینگ با مشخص کردن حوزه جایگاه فعال صورت پذیرفت. تمامی مراحل بهینه سازی وانرژی مولکول ها با استفاده از پلتفرم های PyRx،AutoDock،OpenBabel انجام شد. خلاصه نتایج داکینگ مولکولی در جدول ۲نمایش داده شده است.

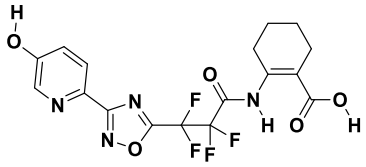
جدول۲–خلاصه نتایج شبیه سازی داکینگ مولکولی

Ligand	Binding Affinity	rmsd/ub	rmsd/lb
8IHF_R_L06_uff_E=1020.47	-9.6	0	0
8IHF_R_L08_uff_E=525.22	-8.8	0	0
8IHF_R_L05_uff_E=1776.29	-8.4	0	0
8IHF_R_L04_uff_E=511.34	-8.2	0	0
8IHF_R_L19_uff_E=206.87	-8	0	0
8IHF_R_L01_uff_E=497.81	-7.9	0	0
8IHF_R_MK_6892_uff_E=534.76	-7.8	0	0
8IHF_R_L10_uff_E=527.66	-7.7	0	0
8IHF_R_L02_uff_E=518.06	-7.6	0	0
8IHF_R_L03_uff_E=532.00	-7.5	0	0
8IHF_R_L09_uff_E=539.55	-7.5	0	0
8IHF_R_L22_uff_E=176.66	-7.5	0	0
8IHF_R_L13_uff_E=217.85	-7.4	0	0
8IHF_R_L24_uff_E=1749.39	-7.4	0	0
8IHF_R_L16_uff_E=213.53	-7.3	0	0
8IHF_R_L17_uff_E=210.44	-7.3	0	0
8IHF_R_L23_uff_E=356.71	-7.3	0	0
8IHF_R_L18_uff_E=205.10	-7.2	0	0
8IHF_R_L20_uff_E=204.36	-7.2	0	0
8IHF_R_L21_uff_E=206.57	-7.2	0	0
8IHF_R_L28_uff_E=1741.03	-7.2	0	0
8IHF_R_L07_uff_E=538.04	-7.1	0	0
8IHF_R_L14_uff_E=215.36	-7.1	0	0
8IHF_R_L15_uff_E=205.38	-7.1	0	0
8IHF_R_L25_uff_E=264.63	-7.1	0	0

8IHF_R_L29_uff_E=500.09	-7.1	0	0
8IHF_R_L33_uff_E=1651.35	-7.1	0	0
8IHF_R_Acifran_uff_E=205.97	-7	0	0
8IHF_R_L31_uff_E=1713.66	-6.9	0	0
8IHF_R_L12_uff_E=210.19	-6.8	0	0
8IHF_R_L36_uff_E=1687.02	-6.8	0	0
8IHF_R_L32_uff_E=1694.05	-6.7	0	0
8IHF_R_L30_uff_E=1666.24	-6.6	0	0
8IHF_R_L35_uff_E=1731.20	-6.4	0	0
8IHF_R_MK1930_uff_E=1631.89	-6.4	0	0
8IHF_R_L27_uff_E=475.40	-6	0	0
8IHF_R_L34_uff_E=1731.90	-6	0	0



شکل ۱. L06



شکل ۲. L08

ساختارلیگاندهای پیشنهادی به عنوان بازدارنده موثر (HCA_2)

نتیجه گیری

ازبررسی وتحلیل شبیه سازی داکینگ مولکولی (جدول۲) مشخص گردید که مولکول (لیگاند) L06 وL08 دارای بیشترین ومناسب ترین انرژی اتصال[57] به جایگاه فعال مولکول پروتیین هدف می باشند. همچنین لیگاندهای دیگری مانند L05،L04،L019 ، L01دارای انرژی های اتصال قابل مقایسه وقابل رقابت با مولکول (MK-6892) به عنوان بازدارنده استاندارد معرفی می گردند. در نهایت مولکول های L06 وL08 به عنوان مولکول های پیشنهادی ترکیبات راهبر به جای استفاده از (MK-6892) با انرژی اتصال بیشتر ومناسب تر به عنوان بازدارنده پروتیین (HCA_2)معرفی می گردند

[57] Binding Affinity

واژه های کلیدی: مولکول بازدارنده جدید[۵۸]،هیدروکسی کربوکسیلیک اسید۲[۵۹]،شبیه سازی داکینگ مولکولی[۶۰]،غربالگری مجازی[۶۱].

منابع

[1]. Suzuki S, Tanaka K, Nishikawa K, Suzuki H, Oshima A, Fujiyoshi Y. Structural basis of hydroxycarboxylic acid receptor signaling mechanisms through ligand binding. Nature Communications. 2023;14(1):5899.
[2]. Yang Y, Kang HJ, Gao R, Wang J, Han GW, DiBerto JF, et al. Structural insights into the human niacin receptor HCA2-Gi signalling complex. Nature Communications. 2023;14(1):1692.
[3]. Yadav MK, Sarma P, Maharana J, Ganguly M, Mishra S, Zaidi N, et al. Structure-guided engineering of biased-agonism in the human niacin receptor via single amino acid substitution. Nature Communications. 2024;15(1):1939.
[4]. Pettersen EF, Goddard TD, Huang CC, Couch GS, Greenblatt DM, Meng EC, et al. UCSF Chimera--a visualization system for exploratory research and analysis .J Comput Chem. 2004;25(13):1605-12.
[5]. Azimi S, Mohammadi B, Babadoust S, Vessally E. In Silico study and design of some new potent threonine tyrosine kinase inhibitors using molecular docking simulation. Molecular Simulation. 2023:1-8.
[6]. Azimi S, Heydari L. Design and Evaluation of New Potent G-Protein Coupled Receptor Kinase Inhibitors Using Virtual Screening Methods. Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran. 2023.-:
[7]. Keypour H, Fatemikia H, Zeynali H, Karamian R, Ghasemian Sorboni S, William Gable R .Molecular docking and biological studies of the Cu(II) and Ni(II) macroacyclic complexes with 1,4-bis(o-aminobenzyl)-1,4-diazacycloheptane, a ligand containing the homopiperazine moiety. Inorganic Chemistry Communications. 2023;149:110392.
[8]. Kim S, Chen J, Cheng T, Gindulyte A, He J, He S, et al. PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. Nucleic Acids Research. 2021;49(D1):D1388-D9

[۵۸] Novel Inhibitor
[۵۹] Hydroxycarboxylic acid receptor2
[۶۰] Molecular docking simulation
[۶۱] Virtual screening

الکترواکسیداسیون مؤثر و قوی اتانول با استفاده از کامپوزیت rGo- MIL88B(Fe_2/Ni)- NH_2/Pt برای کاربرد به عنوان کاتالیزور آندی در پیل های سوختی غشای تبادل پروتون

سمیه شریفی[۱]، جلال بصیری پارسا[۱]

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، ۳۸۶۸۳-۶۵۱۷۴ همدان، ایران

مقدمه

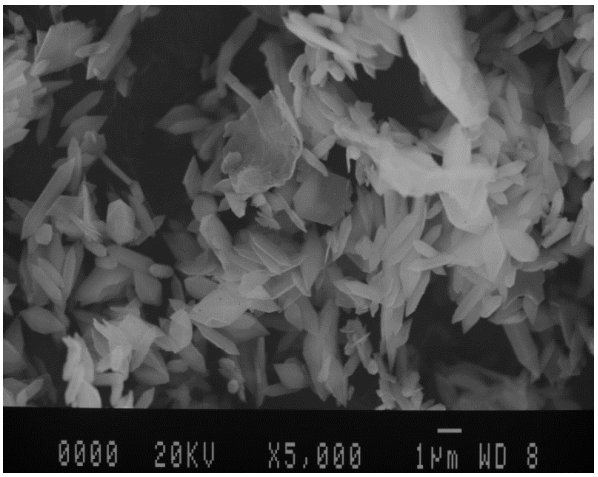
انرژی از دیرباز به عنوان محرک جوامع بشری شناخته شده و با پیشرفت صنعت، اهمیت و تأثیرگذاری آن در زندگی افزایش یافته است. جهان امروزی با چالش‌های بی سابقه ای در زمینه ی انرژی به لحاظ قیمت، آلایندگی و امنیت تأمین روبروشده است[۱]. بحران انرژی وتأمین سوخت موردنیاز، کاهش سریع منابع سوخت‌های فسیلی، آلودگی‌های زیست محیطی و مواجه شدن دنیا با پدیده‌ی گرم شدن باعث شده است تا محققان در سال‌های اخیر به دنبال استفاده از انرژی‌های نو باشند. پیل‌های سوختی فناوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی و صوتی از ترکیب مستقیم بین سوخت و اکسید کننده، انرژی الکتریکی با بازده‌ی بالا تولید می‌کنند [۲و۳]. پیل سوختی یک وسیله‌ی الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی حاصل از ترکیب سوخت و اکسیدان را به طور مستقیم و پیوسته به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند [۴]. هر ماده‌ای که قابلیت اکسید شدن را به طور پیوسته در پیل داشته باشد، می‌تواند به عنوان سوخت در الکترود آند مصرف گردد. گاز هیدروژن و سوخت‌های حاوی هیدروژن مانند متانول و اتانول را میتوان به عنوان سوخت مورد استفاده قرارداد [۵]. واکنش اکسایش اتانول و متانول در سطح الکترودهای اصلاح نشده، دارای سینتیک کند بوده و تنها در پتانسیل‌های بالا انجام می‌شوند. در این راستا، استفاده از کاتالیزور در سطح الکترود آند موجب افزایش سرعت اکسیداسیون و افزایش چگالی جریان گونه‌های شیمیایی الکترو فعال میگردد [۷و۶]. علاوه بر این، کاتالیزورهای مبتنی بر گرافن انتقال الکترون و جرم، واکنش‌دهنده‌ها را افزایش می‌دهند. در مقایسه با اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) کارایی بیشتری را از خود نشان می‌دهد بنابراین فرآیند کاهش برای به‌دست آوردن ویژگی‌های بهتر با کمک عامل کاهش‌دهنده برای حذف گروه‌های عملکردی اکسیژن مورد نیاز است[۹و۸]. چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) فعالیت‌های الکتروکاتالیزوری قابل توجهی برای اکسیداسیون الکل‌ها نشان می‌دهند. [۱۰]. MOFs دارای برخی ویژگی‌های منحصر به فرد هستند که آنها را به کاتالیزورهای قابل توجه برای واکنش مذکور تبدیل می‌کند. در این کار یک چارچوب فلزی-آلی دو فلزی جدید آهن/نیکل (MOF Fe_2/Ni) ساخته شده و کامپوزیت‌های این MOF با مقادیر مختلف اکسید گرافن احیا شده (rGO) از طریق یک روش سولوترمال سنتز شدند و به عنوان پشتیبانی جدید برای کاتالیزور پلاتین برای اکسایش اتانول مورد استفاده قرار گرفتند و با چندین تکنیک مهم مانند XRD، SEM، EDX و FTIR خواص ساختاری و مورفولوژیکی آنها مشخص شد [۱۱].

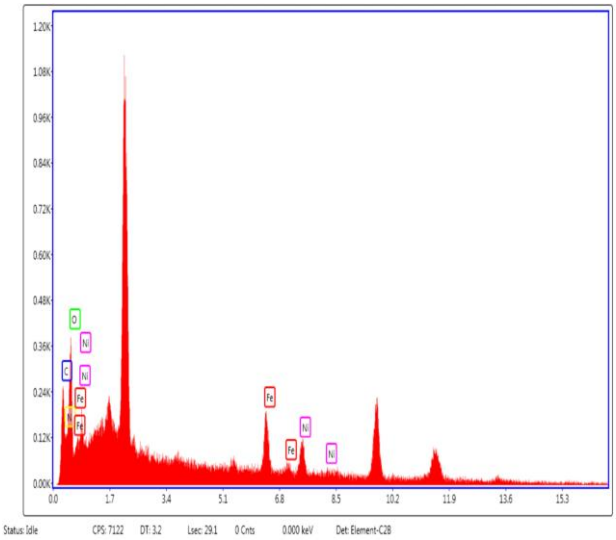
بخش تجربی

به منظور ارزیابی عملکرد الکترودهای تهیه شده و بررسی فعالیت کاتالیستی آنها در اکسایش اتانول، آزمایش‌های الکتروشیمیایی درسیستم سه الکترودی (متشکل از الکترود مرجع، الکترود کمکی و الکترود کار) انجام شد. ۳ میلی‌گرم کاتالیزور در ۱۰۰ میکرولیتر اتانول و ۲۰ میکرولیتر نافیون ۵ درصد وزنی برای تهیه کاتالیست استفاده شد. سپس کاتالیست به سطح الکترود کربن شیشه ای تمیز منتقل شد. قبل از دراپ الکتروکاتالیست‌ها روی GCE، الکترود به خوبی با آلومینا صیقل داده شد و با استون و آب DI شسته شد. خشک کردن الکترود اصلاح شده قبل از هر اندازه گیری الکتروشیمیایی در دمای اتاق انجام شد. به منظور سنتز نانوذرات پلاتین به عنوان کاتالیست بر روی گلسی کربن و بسترهای تهیه شده از روش ترسیب الکتروشیمیایی درپتانسیل ثابت استفاده شد. فعالیت کاتالیستی الکترودهای تهیه شده در واکنش اکسایش اتانول از آزمایش ولتامتری چرخه ای در محلول اسید سولفوریک (۰/۵M) و اتانول (۱M) استفاده شده است.

یافته ها

درشکل۱ (الف) پیک‌های عناصر مربوط به کاتالیست MOF (Fe_2 /Ni)- rGO نمایش داده شده است. حضور گونه‌های Fe،Ni،C،N وO با استفاده از این آنالیز تأیید میگردد که نشان دهنده ی سنتز موفق کاتالیست می‌باشد. شکل ۱(ب) مربوط به آنالیز SEM، میکروساختار و اندازه ذرات کاتالیزور MOF (Fe_2 /Ni)- rGO سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی بررسی شد که نتایج آن در شکل آورده شده است.



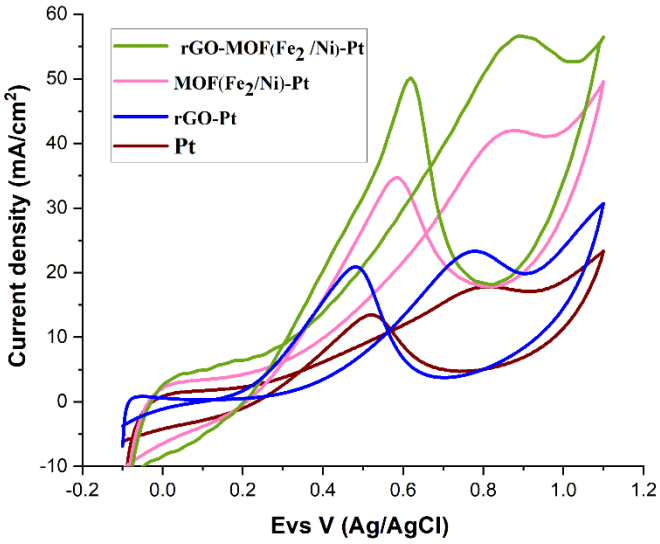


شکل ۱: (الف) آنالیز EDX کامپوزیت rGO- (Fe_2 /Ni) و (ب) آنالیز SEM کامپوزیت rGO- (Fe_2 /Ni)

فعالیت کاتالیستی الکترودهای تهیه شده در واکنش اکسایش اتانول استفاده از آزمایش ولتامتری چرخه ای در محلول سولفوریک اسید ۰/۵M و اتانول۱ M در شکل ۲ مقایسه شده است.

همانطورکه مشاهده می‌شود، ولتاموگرام تمام کاتالیست‌ها از روند یکسانی تبعیت میکنند، پیک آندی مشاهده شده در روبش رفت مربوط به جریان اکسایش اتانول و اکسایش گونه‌های حد واسط تولیدی در مرحله‌ی هیدروژن زدایی اتانول به وسیله‌ی گونه‌های اکسیژن دار جذب شده در سطح کاتالیست می‌باشد. سپس به دلیل تشکیل اکسایدهای سطحی و بسته شدن سایت‌های فعال کاتالیست به وسیله‌ی این اکسیدها مقدار جریان کاهش می‌یابد. پیک مشاهده شده در روبش برگشت ، مربوط به اکسایش گونه‌های حد واسط جذب سطحی شده می‌باشد. مقادیر دانسیته‌ی جریان پیک در روبش رفت و پتانسیل پیک اکسایش اتانول به عنوان معیاری از میزان فعالیت کاتالیستی در واکنش اکسایش اتانول تعیین شده‌اند.

در مقایسه با سایرکاتالیست‌های تهیه شده مقدار دانسیته‌ی جریان پیک اکسایش اتانول در سطح کاتالیست-rGo- MIL88B(Fe_2/Ni) NH_2/Pt بیشترین مقدار بوده که می‌تواند مربوط به افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی این کاتالیست نسبت به سایر کاتالیست‌ها باشد و پتانسیل پیک اکسایش اتانول در سطح الکترود مقدار کمی بوده که نشان دهنده‌ی توانایی بالای این کاتالیست در اکسایش اتانول (سهولت اکسایش اتانول در سطح آن) است. افزایش قابل ملاحظه‌ی دانسیته‌ی جریان پیک و کاهش پتانسیل پیک اکسایش اتانول در سطح کاتالیست نشان دهنده‌ی تاثیر مثبت کامپوزیت شدن rGO وMOF بر فعالیت کاتالیستی می‌باشد. همچنین نسبت بالاتر I_f/I_b نشان دهنده‌ی اکسایش بهتر اتانول به CO_2 تجمع کمتر ترکیبات کربنی حد واسط و مقاومت بیشتر کاتالیست در برابر مسمومیت CO است[۱۲].



شکل ۲: ولتاموگرام چرخه‌ای کاتالیست‌های تهیه شده در محدوده‌ی پتانسیل ۱- تا ۱/۱ در محلول اسید سولفوریک (۰/۵M) و اتانول (۱M)در دمای محیط

نتیجه گیری

ساختار بستر کاتالیست پلاتین یکی از عوامل مؤثر بر کارایی آن در اکسایش اتانول و میزان مقاومت آن در برابر مسمومیت CO است. به طور کلی هدف این پژوهش تهیه‌ی کاتالیست‌های جدید و کارآمد با استفاده از مواد پیشرفته به منظور بهبود فعالیت کاتالیستی پلاتین در اکسایش اتانول و افزایش پایداری و مقاومت آن در برابر مسمومیت حدواسط کربن مونواکسید جذب شده بر سطح پلاتین می‌باشد. چگالی جریان پیک پیک اکسایش اتانول در سطح کاتالیست rGo- MIL88B(Fe_2/Ni)-NH_2/Pt برابر با ۶۲/۲۵۶ $mA.cm^{-2}$ می‌باشد که دلیل آن را می‌توان سطح فعال الکتروشیمیایی بالای آن نسبت داد. به طور کلی استفاده از rGO با داشتن ویژگی رسانایی خوب، مساحت سطح نسبتا بالا و پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی مناسب در بستر کامپوزیتی حاوی MOF(Fe_2/Ni)، موجب بهبود عملکرد و پایداری کاتالیست پلاتین در واکنش اکسایش اتانول میگردد. با این حال مقادیر زیاد آن موجب تجمع و انباشتگی ذرات بر سطح بستر شده و سطح فعال الکتروشیمیایی و کارایی کاتالیست را کاهش می‌دهد.

واژه های کلیدی: *چارچوب‌های فلزی-آلی، گرافن اکساید کاهش یافته، اکسیداسیون اتانول، ولتاموگرام چرخه ای*

منابع

[۱]فاضلی،عبدالرضا؛کاربرد انرژی های تجدیدپذیر در بخش حمل و نقل کشور ایران، *نشریه انرژی ایران*، ۱۸: ۵۵تا۶۸.

[2] Barbir F, PEM fuel cells: theory and practice. Academic press. (2012).

[3] Lutz W., Sanderson W., Scherbov S. The end of world population growth, *Nature*., 412(6846): 543–545(2001).

[4] Lu Y. Designing, manufacturing, testing, and optimizing of micro-fuel cells, *The University of Alabama*., (2009).

[5] Spiegel C. PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB, *Elsevier*., (2011).

[6] Arico A. S., Srinivasan, S., Antonucci V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development, *Fuel cells*., 1(2): 133-161(2001).

[7] Saha M. S., Li R., Sun X. Composite of Pt–Ru supported SnO2 nanowires grown on carbon paper for electrocatalytic oxidation of methanol, *Electrochemistry Communications*., 9(9): 2229-2234(2007).

[8] Moon I. K., Lee J., Ruoff R. S., Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization, *Nature communications*., 1(1): 73(2010).

[9] Baronia R., Goel J., Tiwari S., Singh P., Singh D., Singh S. P., Singhal S. K. Efficient electro-oxidation of methanol using PtCo nanocatalysts supported reduced graphene oxide matrix as anode for DMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*., 42(15): 10238-10247(2017).

[10] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future, *Chemical Society Reviews*., 37(1): 191-214(2008).

[11] Yang L., Kinoshita S., Yamada T., Kanda S., Kitagawa H., Tokunaga M., Koyama M. A metal-organic framework as an electrocatalyst for ethanol oxidation, *Angewandte Chemie-German Edition*., *122*(31): 5476(2010).

[12] Merati Z., Parsa J. B., Babaei-Sati R. Electrochemically synthesized polypyrrole/MWCNTs-Al2O3 ternary nanocomposites supported Pt nanoparticles toward methanol oxidation, *international journal of hydrogen energy*., 43(45): 20993-21005(2018).

پیش بینی حلالیت دی اکسید کربن حاصل از سوختهای فسیلی در مایعات یونی با استفاده از روش گروهی مدیریت داده‌ها (GMDH)

زهرا رحیمی نیاز آبادی[۱]، زهرا کلانتر*[۱]، ماشاءالله رضا کاظمی[۲]

۱- دانشگاه صنعتی شاهرود- دانشکده شیمی
۲- دانشگاه صنعتی شاهرود- دانشکده مهندسی شیمی و مواد

مقدمه

از سال ۱۹۸۰، با افزایش رشد اقتصادی جهان و به تبع آن افزایش احتراق سوخت‌های فسیلی و فرآورده‌های نفتی، میزان انتشار گاز CO_2 در هوا به شدت افزایش یافت و این موضوع سبب گرم شدن کره زمین گردید. بنابراین، کاهش موثر انتشار CO_2 از منابع بزرگ که عامل اصلی تغییرات آب و هوایی می¬باشد بسیار مهم است. امروزه مطالعات زیادی برای یافتن روشهای موثر کاهش میزان انتشار CO_2 انجام شده است. اولین راه حل شامل تغییر منابع انرژی از سوختهای فسیلی به منابع تجدیدپذیر است. روش دوم جذب و ذخیره کربن (CCS) است و گزینه سوم مربوط به استفاده و یا تبدیل دی‌اکسیدکربن به محصولات مفید است. در حال حاضر، با توجه به بزرگی مشکل، استراتژی جذب و ذخیره کربن تنها روشی است که می‌تواند در بسته شدن چرخه جهانی تولید CO_2 کمک کند[۱]. یکی از مهمترین روشهای جذب CO_2 ، جذب به وسیله‌ی محلول آبی آمینها است. اما به دلیل مشکلاتی نظیر هزینه زیاد بازیافت حلال، و همچنین تخریب تجهیزات، مایعات یونی به عنوان حلال جاذب جایگزین معرفی شده‌اند. مایعات یونی نسبت به حلالهای آمینی، دارای فراریت بسیار کمی بوده، ساختار تنظیم‌پذیر (با تغییر کاتیون و آنیون) و به تبع آن تنوع زیادی دارند و توانایی جذب CO_2 به وسیله‌ی آنها زیاد است. این ویژگیها باعث شده است که این مواد به عنوان یک گزینه کاربردی مهم برای جذب CO_2 معرفی شوند. اما همین تنوع زیاد مایعات یونی و همچنین قیمت گرانتر آنها نسبت به آمینها، انتخاب مایع یونی مناسب را به کاری سخت و پر هزینه تبدیل کرده است. در نتیجه با وجود مزایای فراوان مایعات یونی نسبت به حلالهای آمینی، از این مواد در مقیاس بزرگ استفاده نمی‌شود[۲]. به همین دلیل استفاده از روشهای مدلسازی برای پیش‌بینی میزان حلالیت CO_2 به وسیله‌ی مایعات یونی مختلف و در نتیجه کاهش هزینه‌های مطالعات تجربی بسیار حائز اهمیت است. در این کار، میزان حلالیت CO_2 در مایعات یونی به وسیله‌ی یک روش جدید و کارامد به نام شبکه عصبی برمبنای روش مدیریت گروهی داده‌ها (GMDH) مورد مطالعه و بررسی قرار می گیرد.

بخش تجربی

الگوریتم GMDH شبکه‌ای است که در آن که زوج نورون‌های مختلف در هر لایه از طریق یک معادله چندجمله‌ای مرتبه دوم به هم مرتبط شده و نورون‌های جدید در لایه‌های بعدی را می‌سازند [۳]. روش GMDH دارای ساختار شبکه چندلایه و رو به جلو است که از یک یا چند نورون تشکیل شده است. نورون‌های جدید در این روش از پیوند جفت نرونهای مختلف ورودی و از طریق یک چندجمله ای درجه دوم مطابق رابطه (۱) به وجود می‌آیند. بنابراین هر نورون دارای دو ورودی و یک خروجی است.

$$z(x_i x_j) = c_1 + c_2 x_i + c_3 x_j + c_4 x_i^2 + c_5 x_j^2 + c_6 x_i x_j \qquad (۱)$$

پارامترهای مجهول الگوریتم GMDH ضرایب چندجمله ای c_i در رابطه (۱) هستند که این ضرایب به کمک روش‌های رگرسیونی محاسبه می‌شوند، به‌طوری که اختلاف بین مقدار واقعی و مقدار محاسبه شده حداقل شود. با توجه به این که در روش GMDH تعداد نورونها به سرعت با افزایش لایه‌ها افزایش می‌یابد با استفاده از پارامتر α که مقداری بین صفر و یک دارد و معرفی کمیت e_c طبق رابطه (۲)، شبکه در هر لایه نورون‌هایی که دارای مقدار خطای کمتر یا مساوی e_c هستند، را انتخاب کرده و به عنوان ورودی به لایه‌ی بعد انتقال دهد و بقیه نورونها را حذف می کند.

$$e_c = (\alpha * e_{min}) + ((1-\alpha) * e_{max}) \quad (۲)$$

یافته ها

در این مطالعه، ۱۷۹۵ نقطه داده برای حلالیت CO_2 در ۱۹ مایع یونی مختلف در محدوده وسیعی از دما و فشار از مراجع علمی مختلف جمع آوری گردید. سپس از بین ۱۹ مایع یونی مورد مطالعه، داده‌های ۴ ترکیب شامل ۱۱۸ نقطه داده برای سری تست خارجی کنار گذاشته شد. داده‌های ۱۵ ترکیب باقی مانده شامل ۱۶۸۹ نقطه داده به طور تصادفی به دو سری آموزش و تست داخلی به نسبت ۷۰ به ۳۰ تقسیم شدند. با توجه به وابستگی حلالیت به دما و فشار این دو متغیر به عنوان دو توصیف کننده ابتدایی انتخاب شدند.سپس نقطه ذوب و جرم مولکولی هر مایع یونی و مقدار دانسیته مایعات یونی بر حسب دما و فشار به عنوان ۳ توصیف کننده بعدی انتخاب شدند. زیرا این سه کمیت، می‌توانند حلالیت CO_2 در مایعات یونی مختلف را از هم مجزا کنند. پس از انتخاب توصیف کننده‌ها، مدل ریاضی که بیان کننده‌ی ارتباط بین خاصیت مورد نظر به عنوان متغیر وابسته و توصیف کننده‌ها به عنوان متغیر مستقل است با استفاده از روش GMDH یا همان شبکه عصبی چند جمله‌ای ، طراحی شد. برای این منظور برنامه‌ای در محیط نرم‌افزار متلب جهت به کارگیری شبکه عصبی GMDH نوشته و اجرا شد. در ساختار درونی شبکه عصبی GMDH داده‌هایی که برای آموزش شبکه انتخاب شده است خود به دو دسته تقسیم می‌شوند. از دسته اول ضرایب مدل به دست می‌آید و برای برازش مدل با معیار کمترین مربعات خطا از داده‌های دسته دوم استفاده می‌شود. شبکه طراحی شده در این مطالعه، یک لایه ورودی، و یک لایه خروجی دارد که تعداد نورونهای لایه‌ی ورودی برابر پنج مطابق با ۵ توصیف کننده‌ی انتخابی است و لایه خروجی فقط یک نورون دارد که نشان دهنده‌ی مقدار حلالیت CO_2 متناظر با ورودیها است. برای آموزش این شبکه، باید پارامترهای تعداد لایه‌های پنهان، تعداد نورون در هر لایه پنهان و پارامتر آلفا بهینه شوند. در این کار به جای بهینه سازی جداگانه این سه پارامتر ، از روش بهینه سازی همزمان با استفاده از حلقه‌های for جهت کارایی بیشتر مدل استفاده گردید. برای این کار تعداد لایه از ۱ تا ۱۰ با گام ۱، تعداد نورون از ۱ تا ۱۰ با گام ۱ و پارامتر آلفا از ۰/۱ تا ۱ با گام ۰/۱ در نظر گرفته شدند و به ازای همه ترکیبهای ممکن این سه پارامتر، شبکه‌های عصبی طراحی شده آموزش داده شدند. مقدار بهینه هریک از این پارامترها زمانی است که به ازای یک ترکیب ممکن از این سه پارامتر، جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) برای سری آموزش دارای کمترین مقدار باشد. مقادیر بهینه این سه پارامتر در جدول ۱ گزارش شده است.

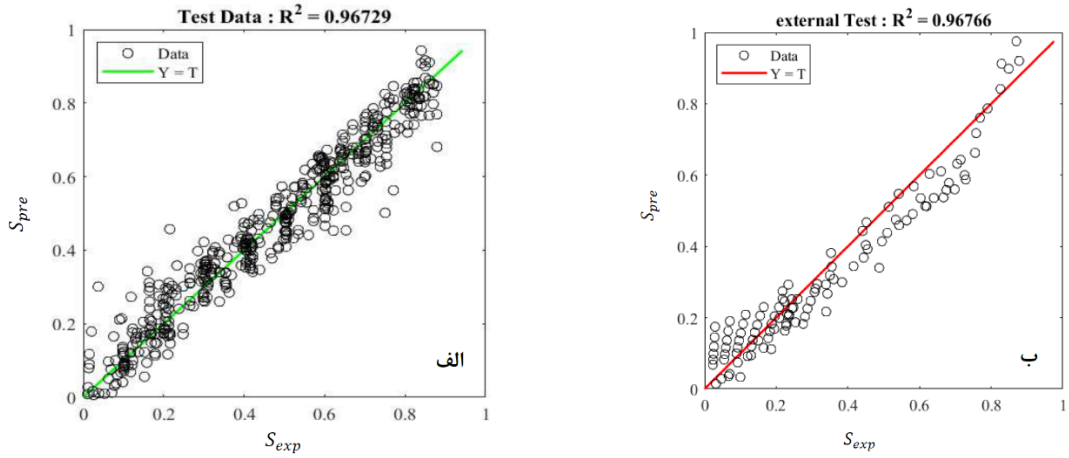
جدول ۱: مقدار پارامترهای شبکه GMDH بهینه شده

تعداد لایه	تعداد نورون	α	RMSE
۸	۱۰	۰/۱	۰/۰۵۱۳۲

برای بررسی کارایی مدل بهینه شده با استفاده از روش GMDH از این مدل برای پیش بینی مقادیر حلالیت CO_2 در مایعات یونی مختلف برای دو سری تست داخلی و خارجی استفاده شد. نمودارهای برگشت ترسیم شده در شکل (۱) مقادیر پیش بینی شده حلالیت CO_2 برحسب مقادیر تجربی را برای دو سری تست داخلی و تست خارجی نمایش می‌دهد. همان طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود مقدار ضریب تعیین R^2 نزدیک به یک نشان دهنده‌ی توافق عالی بین مقادیر حلالیت CO_2 پیش‌بینی شده به وسیله‌ی مدل GMDH بهینه شده با مقادیر تجربی است.

نتیجه گیری

با توجه به این که اندازه‌گیری تجربی حلالیت دی‌اکسیدکربن در مایعات‌یونی مختلف کاری هزینه‌بر و زمان‌بر است لذا استفاده از روش‌های پیش‌بینی از اهمیت بالایی برخوردار است. در این کار از شبکه عصبی GMDH به عنوان روشی قدرتمند و کارآمد برای پیش‌بینی حلالیت CO_2 در مایعات یونی استفاده شد. توانایی مدل بهینه شده برای پیش‌بینی حلالیت CO_2 در مایعات‌یونی جدید به وسیله‌ی سری تست خارجی مورد بررسی و تایید قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از مدل بهینه شده نشان داد که با استفاده از مدل بهینه شده‌ی GMDH ، می‌توان با داشتن مقادیر متغیرهای مستقل برای مایعات یونی جدید ، حلالیت CO_2 در این مایعات یونی را بدون صرف هزینه و وقت با دقت خوبی پیش‌بینی کرد.



شکل ۱: نمودار مقادیر پیش‌بینی شده حلالیت CO_2 با استفاده از شبکه GMDH بهینه شده برحسب مقادیر تجربی برای الف) سری تست داخلی و ب) سری تست خارجی

واژه های کلیدی: مایعات یونی، حلالیت دی‌اکسیدکربن، شبکه عصبی، روش مدیریت گروهی داده‌ها (GMDH)

منابع

[1] Yu, C.-H., C.-H. Huang, and C.-S. Tan, A review of CO2 capture by absorption and adsorption. Aerosol and Air Quality Research, 2012. 12(5): 745-769.

[2] Taheri, M., et al., Ionic liquid screening for CO_2 capture and H_2S removal from gases: The syngas purification case. Chemical Engineering Science, 2021. 230: 116199.

[3] Kondo, T., Revised GMDH Algorithm Using Principal Component-Regression Analysis. Transactions of the Institute of Systems, Control and Information Engineers, 1992. 5(10): 391-399

سنتز و به کار گیری کامپوزیت مغناطیسی نانواکسید فلزی و پلیمر زیستی جهت پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آلاینده های زیستی درون بافت های پیچیده

فاطمه نوروزی، علیرضا اصغری*، فاطمه دارابی، مریم رجبی، احمد حسینی بنده قرائی
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

یکی از بزرگترین مشکلات دوران اخیر زدودن آلاینده‌های زیستی و محیطی علی‌الخصوص فلزات سنگین و سمی می‌باشد. برخی تحقیقات نشان داده‌اند مقادیر کم این دسته از آلاینده‌ها باعث به خطر افتادن سلامت موجودات زنده شده است [۱]. اندازه‌گیری مستقیم فلزات سمی در نمونه‌های با بافت پیچیده همواره برای محققین حوزه شیمی تجزیه چالش‌برانگیز بوده است. از این رو یافتن روش تجزیه‌ای مناسب که بتواند ویژگی هایی از قبیل: فاکتور غنی‌سازی بالا ،سطح تماس بالا،گزینش‌پذیری، کوتاه بودن زمان استخراج و ... را داشته باشد، حائز اهمیت است. در این پروژه روش استخراج فاز جامد میکروپخشی (D-μ-SPE) به‌منظور اندازه‌گیری مقادیر ناچیزیون‌های فلزات سنگین درون بافت‌های پیچیده به کار گرفته می‌شود [۲]. جاذب مورد استفاده کامپوزیت مغناطیسی نانوفلزی اصلاح‌شده با کیتین حاصله از پوست میگو می باشد. استفاده از کیتین به علت دارا بودن گروه‌های عاملی متعدد به منظور بالابردن گزینش‌پذیری و افزایش سطح تماس و تخلخل کامپوزیت نانوفلزی است. از اهداف این پروژه می‌توان به کاهش زمان استخراج، مقرون به صرفه بودن، دوست‌دار محیط‌زیست (شیمی سبز)، افزایش تمیزسازی و افزایش فاکتور تغلیظ اشاره کرد؛ از این رو، از جاذب $Chitin/CoO/Fe_3O_4$ در جهت رسیدن به اهداف مذکور استفاده شد.

بخش تجربی

در این روش کیتین مورد نیاز جهت ساخت این جاذب از پوست میگو به‌دست آمده است.اکسید نانو فلزی از طریق ترکیب دو ماده اوره و کبالت کلرید در کوره تهیه شد.پس از آن کیتین بدست آمده و نانو اکسید فلزی را با یکدیگر ترکیب می کنیم.به منظور برهم کنش بین نانو ذره با کیتین از حمام آب فراصوت استفاده شد سپس مخلوط بدست آمده را تحت کوره تحت جو با گاز نیتروژن قرار دادیم تا پیرولیز شود.پس از آن ماده به دست آمده را با استفاده از نمک‌های Fe(II) و Fe(III) مغناطیسی شد و جاذب آماده گردید. این جاذب جهت پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آلاینده‌ها در نمونه‌های حقیقی مختلف مورد استفاده قرار گرفت. مقدار مشخصی از جاذب نهایی به ۱۰ mL محلول با pH = ۶ حاوی غلظت معینی از فلزات کادمیم (II) و سرب (II) اضافه شد. به جهت انجام عمل جذب درون حمام آب فراصوت قرار گرفت. جاذب توسط آهن‌ربای قوی از محلول فاز دهنده جدا گردید و همچنین عمل واجذب با افزودن ۱۵ μL از اسیدکلریدریک به عنوان حلال شوینده مورد استفاده قرار گرفت. پس از عمل واجذب، محلول استخراجی توسط آهن‌ربای قوی از جاذب جدا گردید و توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری شد.

یافته ها

بررسی سنتز موفقیت‌آمیز جاذب مورد مطالعه تحت آنالیزهای FESEM، XRD، TGA، EDS، FT-IR و BET انجام شد. تحت شرایط بهینه، بازدهی استخراج برای کادمیم (II) و سرب (II) به ترتیب برابر با ۹۵ و ۹۷ درصد به دست آمد. همچنین مقدار فاکتور پیش‌تغلیظ برای آنالیت‌های ذکر شده به ترتیب برابر با ۶۳/۳ و ۶۴/۷ گزارش شد. لازم به ذکر است میزان درصد انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۳/۷٪ حاصل

گردید. نتایج بررسی ایزوترم‌های جذبی نشان داد که مدل فروندلیچ بهترین مدل برای توصیف جذب فلزات کادمیم (II) و سرب (II) برای جاذب مذکور بود؛ همچنین مطالعات سینتیکی سیستم مشخص می کند که مدل شبه مرتبه اول توسط سیستم جذبی اطاعت می‌شود.

نتیجه گیری

کامپوزیت مغناطیسی تهیه شده دوست‌دار محیط‌زیست، ارزان قیمت و ساده در سنتز می باشد. بررسی‌های حاصل از ارقام شایستگی نشان می‌دهد این روش بسیار کارآمد بوده و گزینش پذیری بالایی برای یون های فلزات سنگین مذکور دارد. در پایان در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری این دسته از فلزات در نمونه‌های با بافت پیچیده نتایج درخشانی حاصل شد.

واژه های کلیدی: *کامپوزیت، بافت‌های پیچیده، استخراج فاز جامد میکروپخشی، پلیمر های زیستی،نانو فلز،کبالت اکسید.*

منابع

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Parsa, E., Ghanbari Adivi, S., Shahi, M., Asghari, A., Bazregar, M. and Hosseini-Bandegharaei, A. Application of a Green Deep Eutectic Solvent for Preconcentration and Determination of Copper and Cadmium in Food, Cosmetic, and Water Samples. *Current Analytical Chemistry*, *20*(6), 418-428 (2024).

[2] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Shirmahi, A., Ghanbari-Adivi, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Asghari, A., Sedaghat, Y., Bazregar, M. and Memarian, F. One-pot/one-step synthesis of Bi_2O_3/ZnO/Pd nanocomposite for preconcentration and determination of some heavy metal ions in different samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1-24 (2023).*

سنتز نانوکامپوزیت کربن–فلزی جهت حذف داروهای ضد التهاب غیراستروئیدی در نمونه‌های آبی

امیرحسین اسمعیلی عراقی[۱]، علیرضا اصغری [۱*]، مریم رجبی[۱]، فائزه شه‌دوست فرد[۲]، حمیدرضا حقگو قزلجه[۱]
۱. دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲. گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵ تهران، ایران

مقدمه

آلودگی اکوسیستم‌های آبی یکی از مهمترین چالش‌های زیست‌محیطی و بهداشت عمومی است که متاسفانه در سال‌های اخیر روند رو به رشدی داشته است. افزایش مصرف داروها و همچنین دفع داروهای تاریخ گذشته به عنوان منبع مهم آلودگی این اکوسیستم‌ها شناخته شده است. در سال‌های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای در یافتن روش‌هایی برای حذف این دسته از آلاینده‌ها انجام شده است [۱] و سنتز نانوجاذب‌های کارآمد با ویژگی‌های بهتر همواره مورد بررسی می‌باشد.

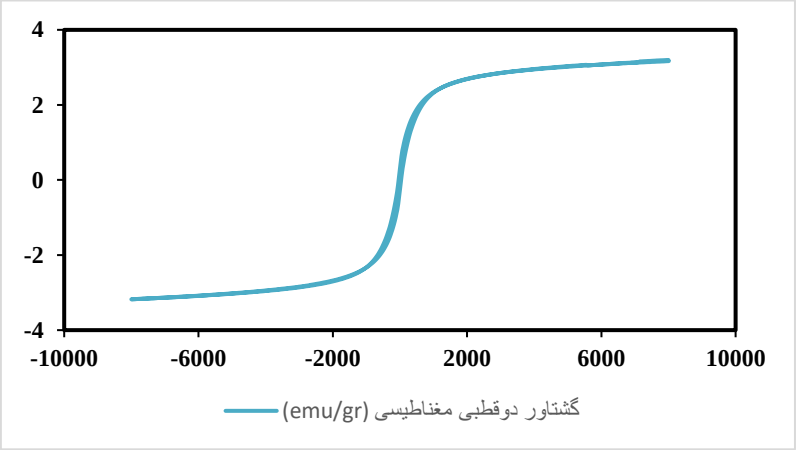
در روش استخراج فاز جامد، فاز جامد استخراج‌کننده به صورت گزینش پذیر عمل کرده و آنالیت‌ها را از محلول نمونه حذف می‌کند. از اینرو، یافتن جاذب‌هایی که نسبت به این دسته از آلاینده‌ها به صورت گزینش پذیرعمل کنند و درعین حال کم هزینه و زیست سازگار باشند حائز اهمیت است. ترکیبات مبتنی بر نانومواد کارایی خوبی در روش استخراج فاز جامد نشان داده‌اند [۲]. گرافن با داشتن خواص فیزیکوشیمیایی مانند سطح ویژه زیاد، مورفولوژی منحصربه‌فرد، خواص الکتریکی خوب و استحکام مکانیکی بالا مورد توجه بوده است. این ماده به دلیل داشتن سیستم-π الکترونی گسترده قادر به ایجاد برهمکنش‌های قوی با بسیاری از آلاینده‌ها می‌باشد [۳]. نقاط کوانتومی کربنی با قطبیت مناسب می‌توانند در سطح گرافن که دارای خاصیت آب‌گریزی بالا است وارد شده تا میزان برهمکنش گرافن با مواد قطبی را افزایش دهند [۴]. همچنین، استفاده از نانوذرات در ساخت نانوجاذب می‌تواند میزان سطح تماس با آنالیت‌ها را افزایش دهد که این امر نیز منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. علاوه بر این، استفاده از مواد مغناطیسی مانند فریت با ایجاد خاصیت مغناطیسی منجر به بهبود جداسازی آن‌ها از محلول آبی می‌شود.

بخش تجربی

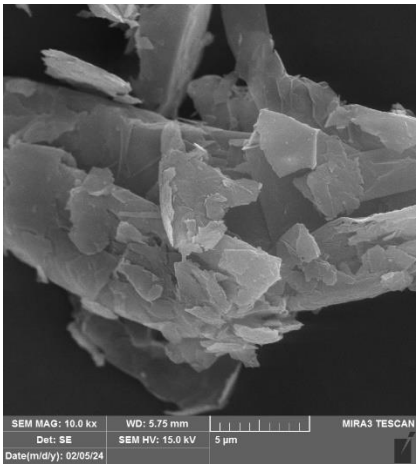
به منظور سنتز نانوکامپوزیت گرافن/نقاط کوانتومی کربنی/فریت/نانوتیتانیوم اکسید، ابتدا گرافن توسط مخلوط اسید کلریدریک ۴ مولار و متانول (با نسبت ۱:۱) شسستشو داده شد تا سطح آن از چربی و مزاحمت پاک شود و سپس در آون خشک گردید. به منظور سنتز فریت، نمک روی نیترات ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) و آهن (III) نیترات ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) در آب مقطر حل شد و سپس در اتوکلاو ریخته شد. در ادامه محلول سود قطره قطره به آن افزوده شد و پس از استیرر، به مدت مشخص درون کوره قرار گرفته شد. پس از سرد شدن، فریت توسط آهن‌ربا جدا شد و با آب مقطر چندین مرتبه شسته شد. به منظور سنتز نقاط کوانتومی کربنی مقدار ۸ گرم اسید سیتریک تحت دما ذوب شد وتحت امواج فراصوت به آن محلول سود به صورت قطره قطره اضافه شد. مقادیر مناسبی از گرافن، تیتانیوم اکسید و فریت به محلول نقاط کوانتومی کربن اضافه شد و به مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا نانوکامپوزیت مدنظر سنتز گردد. به منظور پیرولیز و افزایش سطح تخلخل، کامپوزیت درون کوره‌ی نیتروژنی حرارت داده شد. به منظور حذف داروهای ناپروکسن و ایبوپروفن، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر محلول با اسیدیته ۶/۵ حاوی مقادیر مناسبی از داروهای مورد مطالعه در تماس با ۵ میلی گرم از نانوکامپوزیت سنتز شده قرار داده شد و پس از طی مدت زمان معین مخلوط حاوی نانوجاذب و محلول نمونه توسط آهن‌ربا جداسازی شد. جهت بررسی توانایی نانوجاذب در حذف داروهای مذکور مقدار ۲۰ میکرولیتر از محلول دکانته شد و به دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا تزریق شد.

یافته ها

نانوکامپوزیت سنتزشده توسط آنالیزهای مختلف از قبیل: XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDX، VSM و BET مورد بررسی قرار گرفت و سنتز موفقیت‌آمیز نانوجاذب مورد تایید قرارگرفت. نتایج آنالیز VSM و FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت سنتزشده به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. پامترهای مؤثر در حذف داروهای مورد مطالعه مانند pH محلول نمونه، مقدار نانوجاذب، دما و زمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. طبق شرایط بهینه، نتایج بدست آمده حاکی از عملکرد بسیار خوب نانوجاذب سنتزشده در حذف داروهای ناپروکسن و ایبوپروفن به ترتیب با مقادیر ۹۷ و ۹۴٪ از نمونه‌های آبی می‌باشد.



شکل ۱. آنالیز VSM مربوط به نانوکامپوزیت گرافن/نقاط کوانتومی کربنی/فریت/نانوتیتانیوم اکسید.



شکل ۲. آنالیز FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت گرافن/نقاط کوانتومی کربنی/فریت/نانوتیتانیوم اکسید.

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت گرافن/نقاط کوانتومی کربنی/فریت/نانوتیتانیوم اکسید سنتز شده با داشتن ویژگی‌هایی چون ارزان قیمت بودن، گزینش پذیری بالا، ظرفیت جذب بالا و زیست‌سازگاری می تواند به طور مؤثر در حذف داروهای ناپروکسن و ایبوپروفن ازنمونه‌های آبی به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت، گرافن، نانوذره تیتانیوم اکسید، نقاط کوانتومی کربن، فریت، داروهای غیراستروئیدی.*

منابع

[1] Banaee, M., Faraji, J., Amini, M., Multisanti, C. R., & Faggio, C. Rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) physiological response to microplastics and enrofloxacin: Novel pathways to investigate microplastic synergistic effects on pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, *261*, 106627 (2023).
[2] Hosseini-Bandegharaei, A., Rajabi, M., & Asghari, A. Trace determination of celecoxib in biological samples after preconcentration by Dμ-SPE technique using a magnetized functionalized MOF/nanokeratin composite. *Microchemical Journal*, 193, 109137 (2023).
[3] Carmalin Sophia, A., Lima, E. C., Allaudeen, N., & Rajan, SApplication of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater-a review. *Desalination and Water Treatment*, *57*(57), 27573-27586 (2016).
[4] Nair, A., Haponiuk, J. T., Thomas, S., & Gopi, S. Natural carbon-based quantum dots and their applications in drug delivery: A review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, *132*, 110834(2020).

حذف آلاینده فنل با فرآیند اکسایش فوتوکاتالیستی توسط اکسید روی اصلاح شده با نقره

پروانه نخستین پناهی*، فاطمه نوروزی

زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

مقدمه

فنل و ترکیبات فنلی از آلاینده‌های رایج منابع آبی و جزء مواد آلی بسیار پایدار می‌باشند. این ترکیبات به طور طبیعی از قطران زغال سنگ و تقطیر بنزین و به صورت مصنوعی در اثر حرارت دادن سولفات بنزن سدیمی با سود آبدار در فشار بالا تولید می‌شوند. این ترکیبات در فاضلاب‌های صنایع مختلفی از قبیل کوره‌های زغال‌سنگ، پالایشگاه‌های نفت و کارخانه‌های پتروشیمی وجود داشته و عمدتاً از طریق تخلیه فاضلاب‌های این صنایع وارد محیط می‌شوند [۱و۲]. فنل یک ترکیب سمی بوده و موجب کاهش فعالیت آنزیماتیک و اختلال در سیستم عصبی می‌شود. مسمومیت انسان با فنل سبب بروز سردرد، حالت تهوع و آسیب کبدی خواهد شد. مصرف یک گرم فنل موجب سوختگی‌های داخلی و حتی مرگ می‌شود [۳]. یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حذف فنل، فرآیند اکسایش فوتوکاتالیستی است. طی این فرآیند، مواد آلاینده موجود در اثر تابش نور و در حضور کاتالیست‌های نیمه‌رسانا مانند اکسید روی (ZnO) و دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و تولید شدن رادیکال‌های فعال هیدروکسیل به طور کامل به CO_2، H_2O و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۴ و۵].

بخش تجربی

بارگذاری نقره بر روی اکسید روی

برای بارگذاری نقره بر روی اکسید روی، از روش فوتوکاهشی استفاده شد. در این روش ابتدا مقدار معینی اکسید روی به ۴۰ml آب مقطر اضافه شده و سوسپانسیون حاصل جهت پخش یکنواخت به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس مقدار مشخصی نقره نیترات اضافه شده و با همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت همزده شد. در مرحله بعد سوسپانسیون حاصل تحت تشعشع نور UV قرار گرفت تا Ag^+ به Ag^0 کاهیده شود. سپس سوسپانسیون جهت پخش یکنواخت مجددا تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در نهایت رسوبات حاصل توسط سانتریفوژ جدا شده و در آون در دمای ۶۰ $^\circ C$ خشک گردیدند [۶].

تست فعالیت فوتوکاتالیستی

در کار پژوهشی حاضر خصلت فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی بارگذاری شده با نقره (Ag/ZnO) در حذف آلاینده فنل از محلول‌های آبی تحت تشعشع نور مرئی بررسی شد. روش حذف فنل با فرآیند فوتوکاتالیستی به این صورت است که ابتدا مقدار مورد نظر از فوتوکاتالیست سنتز شده به ظرف واکنش که حاوی ۱۰۰ml محلول فنل با غلظت مشخص است، منتقل می‌شود و درصورتی که لامپ خاموش است، به مدت نیم ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس لامپ شد و در زمان‌های مختلف از سوسپانسیون، نمونه برداری انجام گرفت. مقدار جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج مشخص اندازه گیری شد. در مرحله آخر با توجه به مقدار جذب اندازه گرفته شده و با استفاده از رابطه بیر- لامبرت غلظت فنل محاسبه می‌شود.

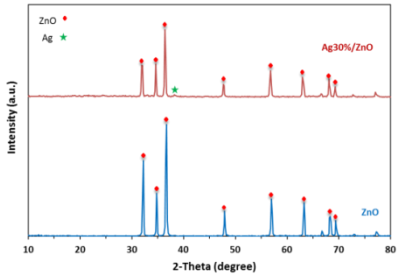
یافته ها

ویژگی های اکسید روی و اکسید روی اصلاح شده با نقره

الگوی XRD فوتوکاتالیست Ag30%wt/ZnO و اکسید روی در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، پیک‌های Ag30%/ZnO مطابق با پیک‌های حاصل از اکسید روی (طبق شکل ۱) بوده و الگو از کارت استاندارد JCPDS به شماره ۰۲۰۵-

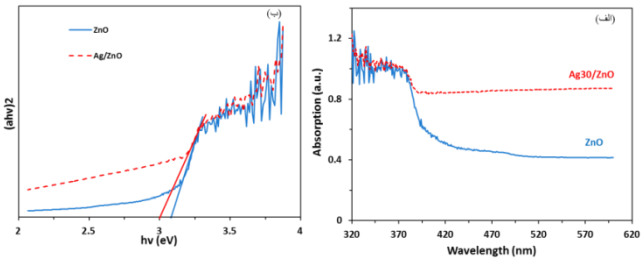
*Corresponding author:
E-mail: aasghari@semnan.ac.ir

۰۱-۰۷۹ پیروی می‌کند. این نشانگر آن است که ساختار کریستالی ZnO در اثر بارگذاری نقره با روش فوتوکاهش و تحت تشعشع نور فرابنفش از بین نرفته و محفوظ مانده است. در الگوی XRD فوتوکاتالیست Ag30%/ZnO، پیک کوچک در $2\theta = 38^\circ$ مربوط به نقره فلزی است که با طیف استاندارد نقره فلزی (کارت استاندارد JCPDS به شماره ۰۵۹۷-۰۸۷-۰۱) مطابقت دارد [۶].



شکل ۱۶- الگوی پراش اشعه ایکس Ag30%/ZnO

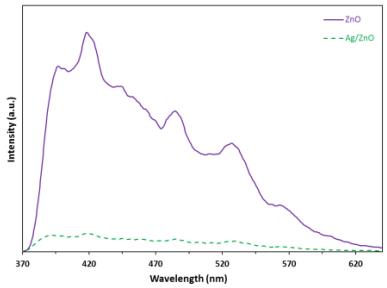
شکل ۲ طیف‌های بازتاب انتشاری ZnO و Ag30%wt/ZnO را نشان می‌دهد. مطابق با قسمت الف شکل ۲، فوتوکاتالیست Ag30%/ZnO در ناحیه مرئی جذب بیشتری نسبت به ZnO دارد. این جذب بیشتر ناشی از اثر رزونانس پلاسمون سطحی(SPR) نانو ذرات نقره است [۶].



شکل ۱۷- الف) طیف‌های بازتاب انتشاری ZnO و Ag30%/ZnO ب) تعیین شکاف انرژی

مقدار شکاف انرژی فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از معادله $(\alpha h\upsilon)^2=A(h\upsilon-Eg)$ محاسبه شد. مطابق با شکل ۲ (ب) شکاف انرژی برای اکسید روی و Ag30%/ZnO سنتز شده به روش فوتوکاهش به‌ترتیب ۳/۱ و ۳ به‌دست آمد. کمتر بودن شکاف انرژی Ag30%/ZnO نسبت به ZnO دلیل دیگر بر فعالیت بیشتر Ag30%/ZnO می‌باشد.

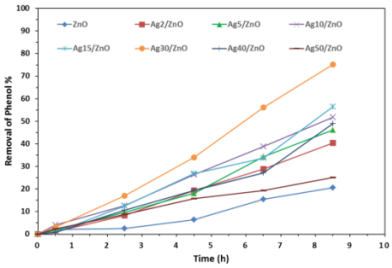
شکل ۳ طیف PL اکسید روی و فوتوکاتالیست Ag30%wt/ZnO را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، اکسید روی دارای بیشترین شدت PL و در نتیجه بیشترین میزان بازترکیبی است، اما با بارگذاری مقدار بهینه نقره، کاهش در شدت پیک PL در فوتوکاتالیست Ag30%/ZnO اتفاق می‌افتد که می‌تواند به دلیل به دام انداختن الکترون‌های باند هدایت اکسید روی توسط نقره و کاهش بازترکیبی الکترون-حفره باشد که منجر به جداسازی مؤثر الکترون-حفره و در نتیجه افزایش فوتوکاتالیستی آن شود [۷ و ۸].



شکل ۱۸- طیف‌های فوتولومینسانس ZnO و فوتوکاتالست Ag30%/ZnO

بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی بارگذاری شده با نقره

فعالیت فوتوکاتالیستی اکسیدهای روی بارگذاری شده با مقادیر متفاوت نقره (Ag/ZnO)، در شکل ۴ نشان داده می‌شود.



شکل ۱۹- درصد حذف فنل توسط Ag/ZnO تحت تشعشع نور مرئی

مطابق با شکل ۴ در اثر بارگذاری نقره، فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید روی و در نتیجه درصد حذف فنل به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در بین اکسیدهای روی بارگذاری شده با مقادیر متفاوت نقره، Ag30%wt/ZnO بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و درصد حذف فنل را از خود نشان داد (۷۵٪ حذف). با بارگذاری بیشتر نقره (Ag40%wt/ZnO) و (Ag50%wt/ZnO)، ذرات نقره سطح اکسید روی را پوشش داده و مانع از رسیدن تابش نور به اکسید روی می‌شود. همچنین در بارگذاری بیشتر، خود نقره به عنوان مراکز ترکیب دوباره الکترون و حفره عمل کرده و در نتیجه باعث کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود [۶ و ۹].

نتیجه گیری: با بارگذاری نقره بر روی اکسید روی، فعالیت فوتوکاتالیستی و در نتیجه درصد حذف فنل به مقدار قابل ملاحظه‌ای در نور مرئی افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست، فنل، اکسید روی، نقره.*

منابع

[1] Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments, *J. Hazardou. Mater.*, 160(2-3): 265-288(2008).

[2] Moussavi G., Mahmoudi M., Barikbin B. Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR, *Water res.*, 43(5): 1295-1302(2009).

[3] Ahmed S., Rasul M. G., Brown R., Hashib M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review, *J. Environ. Manage.*, 92(3): 311-330(2011).

[4] Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *J. Photochemistry. Photobiol. A: Chem.*, 157(1): 111-116(2003).

[5] Khataee A. R., Karimi A., Soltani R. D. C., Safarpour M., Hanifehpour Y., Joo S. W. Europium-doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst: Sonochemical synthesis, characterization and response surface modeling of photocatalytic process, *Appl. Catal. A-GEN.*, 488: 160-170(2014).

[6] Vaiano V., Matarangolo M., Murcia J. J., Rojas H., Navío J. A., Hidalgo M. C. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag, *Appl. Catal. B.*, 225: 197-206(2018).

[7] Ahmad I., Ahmed E., Ullah M., Rana A. M., Manzoor M. F., Rasheed M. A., Mehtab U. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER DOPED ZnO NANOPARTICLES FOR HYDROGEN PRODUCTION, *J. Ovonic Res.*, 14(6)(2018).

[8] Koleva M. E., Dikovska A. O., Nedyalkov N. N., Atanasov P. A., & Bliznakova I. A. Enhancement of ZnO photoluminescence by laser nanostructuring of Ag underlayer, *Appl. Surf. Sci.*, 258(23): 9181-9185(2021).

[9] Pimpliskar P. V., Motekar S. C., Umarji G. G., Lee W., Arbuj S. S. Synthesis of silver-loaded ZnO nanorods and their enhanced photocatalytic activity and photoconductivity study, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18: 1503-1511(2019).

آپتاحسگر الکتروشیمیایی بر پایه نانومواد فلزی برای سنجش دقیق انروفلوکساسین

امیرحسین اسمعیلی عراقی[۱]، علیرضا اصغری*[۱]، مریم رجبی[۱]، فائزه شه‌دوست فرد[۲]
۱. دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲. گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵، تهران، ایران

مقدمه

در سال‌های اخیر، آنتی‌بیوتیک‌های فلوروکینولون به طور گسترده در درمان بیماری‌های عفونی در انسان و حیوانات از جمله عفونت‌های باکتریایی دستگاه گوارش، تنفسی و مجاری ادراری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان این دسته از آنتی‌بیوتیک‌ها، انروفلوکساسین می‌تواند منجر به مسمومیت مزمن و حاد، آلرژی، جهش سرطان‌زا، عدم تعادل فلور[۶۲] گوارشی و غیره شود. علاوه بر این، بر روی کرم‌های خاکی اثرات سمی بر جای گذاشته و با نفوذ این سم به گیاهان به چرخه غذایی وارد می‌شود [1]. بنابراین، توسعه تکنیک‌های تجزیه‌ای جهت ردیابی و نظارت حساس و دقیق مقادیر این آنتی بیوتیک بسیار حائز اهمیت است.

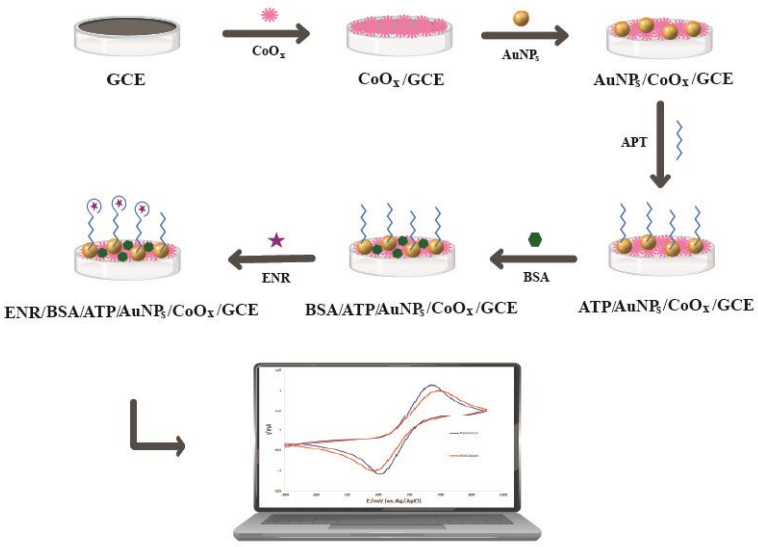
در میان انواع روش‌های مختلف سنجش، تلفیق حسگرهای الکتروشیمیایی با ویژگی‌های خاص با آپتامرها، گیرنده های مولکولی با گزینش پذیر بالا به یک مولکول هدف [3,2]، سنجش کمی و کیفی انروفلوکساسین را ممکن ساخته است. با این حال طراحی یک سطح سنجش کارآمد که بتواند این آنتی‌بیوتیک را در محیط های واقعی با دقت و صحت خوب شناسایی و تعیین مقدار کند همواره جهت کنترل کیفیت آب و مواد غذایی مورد نیاز می‌باشد. استفاده از نانو مواد مختلف با ویژگی‌های منحصربفرد از نظر خواص کاتالیزوری، مساحت سطح ویژه زیاد و مقاومت مکانیکی و شیمیایی مناسب به عنوان یک زیر لایه کارآمد منجر به تثبیت قوی آپتامر بر روی سطح شده و پاسخ های دقیقی فراهم می‌آورد [4]. هدف از این پژوهش طراحی و ساخت یک آپتاحسگر مبتنی بر نانومواد فلزی جهت سنجش حساس و گزینش پذیر انروفلوکساسین می باشد.

بخش تجربی

نانوذرات کبالت اکسید قاصدک شکل به روش هیدروترمال سنتز شدند. ابتدا مقدار مشخصی از کلرید کبالت و اوره در ظروف جداگانه حاوی آب مقطر حل شده و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت بالا مخلوط شدند. مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل شد و در دمای ۳۹۳ کلوین به مدت ۱۰ دقیقه قرارگرفت. پس از خنک شدن مخلوط حاصل تا دمای اتاق، مخلوط با سانتریفیوژ جدا شدند و سه بار با آب مقطرو اتانول شسته شدند. به منظور سنتز نانو ذرات طلا، ابتدا نانوذرات کبالت با روش احیای شیمیایی در حضور بوروهیدرید سدیم سنتز شدند. سپس نانوذرات کبالت به دست آمده به عنوان یک قالب فداشونده برای احیای اسید کلروآیوریک و پس از آن رسوب فلز طلا و در نهایت تشکیل محصول نهایی(نانوذرات طلا) عمل کرد. برای ساخت آپتاحسگر در ابتدا از نانو مواد سنتز شده به عنوان بستری مناسب برای تثبیت آپتامر استفاده می‌شود. تثبیت لایه به لایه آپتامر بر روی الکترود توسط تکنیک‌های الکتروشیمیایی مانند پالس دیفرانسیل تفاضلی (DPV)، امپدانس (EIS) و ولتامتری چرخه ای (CV) بررسی می‌شود.

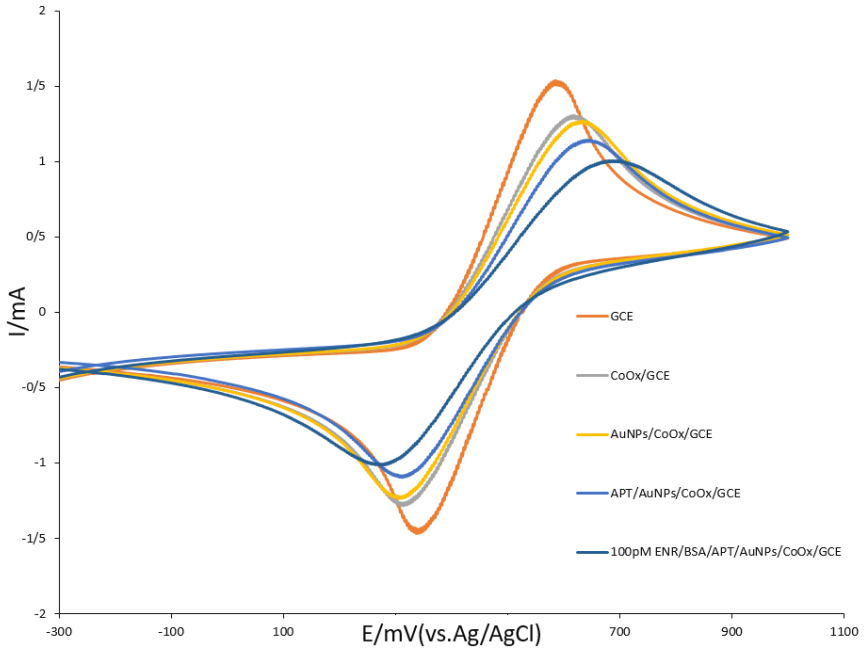
---

[۶۲] Flora



یافته‌ها

از طریق تکنیک‌های مناسب از جمله FT-IR، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ساختار نانومواد سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ ولتاموگرام‌های مربوط به تثبیت لایه به لایه موفقیت آمیز در فرآیند ساخت آپتاحسگر الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. در حضور انروفلوکساسین، آپتامر به عنوان یک مولکول گیرنده اختصاصی تغییر ساختار داده و با ایجاد ممانعت فضایی روی سطح، فرایند انتقال الکترون توسط پروب الکتروشیمیایی مختل می‌شود. تغییر سیگنال الکتروشیمیایی حاصل توسط تکنیک‌های الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار می گیرد. نتایج بدست آمده حاکی از توانایی آپتاحسگر طراحی شده در شناسایی حساس و دقیق انروفلوکساسین بوده است.



شکل ۱. ولتاموگرام‌های مربوط به تثبیت لایه به لایه در فرآیند ساخت آپتاحسگر الکتروشیمیایی

نتیجه گیری

طبق نتایج بدست آمده آپتاحسگر الکتروشیمیایی ساخته شده با داشتن ویژگی‌هایی مانند گزینش پذیری بالا، قابلیت اعتماد خوب و محدوده غلظتی وسیع می تواند در سنجش دقیق کمی و کیفی آنتی بیوتیک انروفلوکساسین و ردیابی و نظارت آن به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: انروفلوکساسین، آپتاحسگر، آپتامر، نانومواد، الکتروشیمیایی.

منابع

[1] Shang, Z., Ma, P., Khan, I. M., Zhang, Y., & Wang, Z. A DNA tweezers fluorescence aptasensor based on split aptamer-assisted magnetic nanoparticles for the detection of enrofloxacin in food. *Food Control*, *145*, 109437(2023).
[2] Ghanbarzadeh, M., Ghaffarinejad, A., & Shahdost-Fard, F. A nitrogen-doped hollow carbon nanospheres-based aptasensor for non-invasive salivary detection of progesterone. *Talanta*, *273*, 125927(2024).
[3] Ocaña, C., & del Valle, M.. Impedimetric aptasensors using nanomaterials. In *Nanotechnology and biosensors* (pp. 233-267). Elsevier(2018).
[4] Ranjbar, S., Shahrokhian, S., & Nurmohammadi, F. Nanoporous gold as a suitable substrate for preparation of a new sensitive electrochemical aptasensor for detection of Salmonella typhimurium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *255*, 1536-1544

سنتز و بررسی کادمیم سولفید برای حذف فوتوکاتالیستی بخارات زایلن از هوا

پروانه نخستین پناهی*، فاطمه نوروزی

زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی

مقدمه

زایلن با فرمول شیمیایی C_8H_{10} مایعی بی‌رنگ، فرار، قابل اشتعال و خوش‌بو است که به دی‌متیل بنزن نیز معروف می‌باشد [۱]. زایلن در صنایع تولید لاستیک، روان‌کننده و جوهر، رنگ، چسب،آبکاری، مواد شوینده و پاک کننده و انواع سوخت‌ها به کار رفته و به عنوان مکمل همراه بنزن به بنزین اضافه می‌شود [۲]. منابع متحرک، انواع سوخت و جایگاه‌های عرضه سوخت، آتش‌سوزی در جنگل‌ها و نشت نفت به اقیانوس‌ها از عوامل مهم در انتشار زایلن می‌باشند [۳]. عوارض ناشی از تماس با زایلن شامل تأثیر روی سیستم عصبی، خستگی، تهوع، نفخ، سوزش چشم و تورم پوست، بروز مشکل در تنفس، عوارض قلبی، ناراحتی‌های معده، کلیه و کبد می‌باشد [۴]. یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حذف بخارات زایلن، فرآیند اکسایش فوتوکاتالیستی است. طی این فرآیند، مواد آلاینده موجود در اثر تابش نور و در حضور فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا و تولید شدن رادیکال‌های فعال هیدروکسیل به CO_2، H_2O و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۵ و۶].

بخش تجربی

سنتز کادمیم سولفید

برای سنتز کادمیم سولفید در ابتدا مقدار معینی کادمیم استات را در آب مقطر حل کرده و سپس مقدار معینی تیواستامید به آن اضافه شده و به مدت یک ساعت در دمای اتاق همزده شد. در مرحله بعد سوسپانسیون حاصل را به اتوکلاو منتقل کرده و اتوکلاو در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت در آون قرار داده شد. سپس رسوب حاصل توسط سانتریفوژ جدا شده و کادمیم سولفید حاصل در آون در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد [۷].

تست فعالیت فوتوکاتالیستی

برای مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی کادمیم سولفید در حذف بخارات زایلن از هوا، از فوتوراکتور گازی استفاده گردید. فوتوکاتالیست‌ها در دو حالت پودری و تثبیت شده روی لام‌های شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفتند.

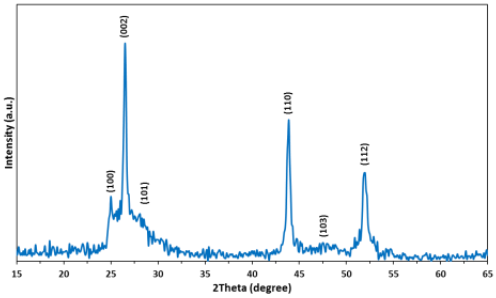
برای تست‌های فوتوکاتالیستی، ابتدا مقدار معینی از فوتوکاتالیست را درون فوتوراکتور قرار داده و بعد از بستن در راکتور، زایلن با غلظت مشخص به وسیله سرنگ میکرولیتری داخل آن تزریق شد. سپس فن داخل راکتور روشن شد تا زایلن به بخار تبدیل شده و به طور یکنواخت داخل محفظه راکتور پخش شود. راکتور یک ساعت در تاریکی قرار گرفت تا تعادل جذب- واجذب بین فوتوکاتالیست و زایلن برقرار شود. سپس منبع نور داخل راکتور روشن شد تا واکنش‌های فوتوکاتالیستی آغاز شوند. در ادامه در زمان‌های مختلف توسط سرنگ گازبندی شده از هوای داخل راکتور نمونه‌برداری انجام گرفته و غلظت زایلن با استفاده از کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور FID و ستون OV-1 (طول ۱۰متر، قطر ۰/۲۵ میلی‌متر، ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر) آنالیز شد. در هر آنالیز دو بار نمونه برداری انجام شده و میانگین نتایج گزارش شده است. در مرحله آخر برای محاسبه درصد حذف زایلن از رابطه بیر- لامبرت استفاده شد.

* panahi@znu.ac.ir

یافته ها

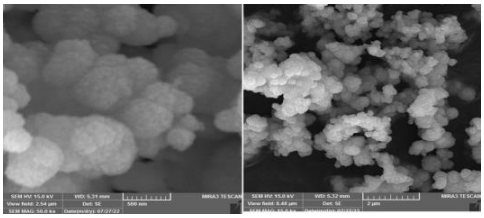
ویژگی های کادمیم‌سولفید

الگوی XRD فوتوکاتالیست کادمیم‌سولفید در شکل ۱ نشان داده شده است. با مقایسه پیک‌های پراش کادمیم سولفید سنتز شده با پیک‌های پراش استاندارد کادمیم‌سولفید (JCPDS NO ۴۱-۱۰۴۹)، مشخص می‌شود که کادمیم‌سولفید سنتز شده به صورت هگزاگونال می‌باشد. پیک های موجود در نواحی °۵۱/۸۲۴ و °۴۷/۸۳۹ و °۴۳/۶۸۱ و °۲۸/۱۸۲ و °۲۶/۵۰۷ و °۲۴/۸۰۷ = ۲θ مربوط به کادمیم سولفید هگزاگونالی می‌باشد که به ترتیب متناظر با بازتاب از صفحات کریستالی (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و(۱۱۲) است [۸].



شکل ۲۰- الگوی پراش اشعه ایکس کادمیم سولفید

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فوتوکالیست کادمیم سولفید سنتز شده در شکل ۲ نشان داده می‌شود. مطابق با تصاویر SEM، کادمیم سولفید سنتز شده کروی شکل می باشد.

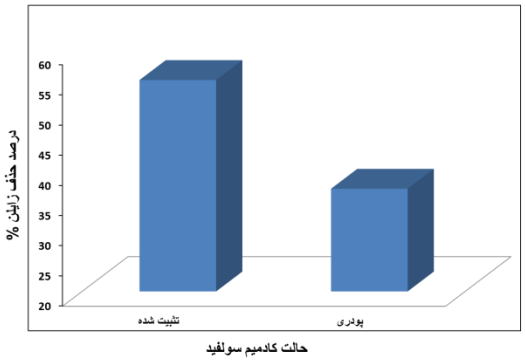


شکل ۲۱- تصاویر SEM کادمیم سولفید

مقدار شکاف انرژی کادمیم سولفید با استفاده از معادله $(\alpha h\upsilon)^2=A(h\upsilon-Eg)$ محاسبه شد. با توجه به طیف بازتاب انتشاری کادمیم سولفید، شکاف انرژی برای کادمیم سولفید سنتز شده ۲/۳ ev به‌دست آمد.

بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی کادمیم سولفید

فعالیت فوتوکاتالیستی کادمیم سولفید تحت منبع نور فرابنفش در شکل ۳ نشان داده می‌شود.



شکل ۲۲- درصد حذف بخارات زایلن توسط کادمیم‌سولفید تحت تشعشع نور فرابنفش (غلظت زایلن: ۳۰۰ ppm، مقدار فوتوکاتالیست: ۰/۱ g، زمان تست: ۷ ساعت)

با توجه به نتایج حاصل، استفاده از کادمیم‌سولفید در حالت تثبیت شده (تثبیت شده روی ۱۰ تا لام شیشه‌ای) به علت بیشتر شدن سطح ویژه فوتوکاتالیست، درصد حذف را افزایش می‌دهد. با بیشتر شدن سطح ویژه فوتوکاتالیست، احتمال تماس آلاینده با فوتوکاتالیست بیشتر شده و در نتیجه درصد حذف افزایش می‌یابد [۹].

نتیجه گیری

کادمیم‌سولفید فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی نیز در حذف بخارات زایلن از هوا تحت تشعشع نور فرابنفش از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست، زایلن، کادمیم سولفید، تثبیت شده.*

منابع

[1] Gilch H. G., Wheelwright W. L. Polymerization of α-halogenated p-xylenes with base, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 4(6): 1337-1349(1966).

[2] Savolainen K. Combined effects of xylene and alcohol on the central nervous system, *Acta Pharmacol. Toxicol*., 46(5): 366-372(1980).

[3] Bakand S., Winder C., Khalil C., Hayes A. A novel in vitro exposure technique for toxicity testing of selected volatile organic compounds, *J. Environ. Monit*., 8(1): 100-105(2006).

[4] Ma T., Xu J., Chen K., Du J., Li W., Huang X. Red–green–blue light emission from hydrogenated amorphous silicon carbide films prepared by using organic compound xylene as carbon source, *Appl. Phys. Lett*., 72(1): 13-15(1998).

[5] Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, J. Photochemistry. *Photobiol. A: Chem*., 157(1): 111-116(2003).

[6] Khataee A. R., Karimi A., Soltani R. D. C., Safarpour M., Hanifehpour Y., Joo S. W. Europium-doped ZnO as a visible light responsive nanocatalyst: Sonochemical synthesis, characterization and response surface modeling of photocatalytic process, *Appl. Catal. A-GEN*., 488: 160-170(2014).

[7] Li Y. D., Liao H. W., Ding Y., Qian Y. T., Yang L., Zhou G. E. Nonaqueous synthesis of CdS nanorod semiconductor, *Chem. Mater*., 10(9): 2301-2303(1998).

[8] Yang F., Tian X., Zhang K., Zhang X., Liu L. The morphology–property effect and synergetic catalytic effect of CdS as electrocatalysts for dye-sensitized solar cells, *ECS J SOLID STATE SC.*, 7(6): P311(2018).

[9] Yao S., Li J., Shi Z. Immobilization of TiO2 nanoparticles on

بررسی عملکرد گرافن اکسید سه بعدی اصلاح شده با آهن به عنوان کاتد درحذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون از آب‌های آلوده به آن

حنانه مرتقی قاسمی[۱]، محمود زارعی*[۱]، طلا بابایی[۱]

ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی پالایش محیط زیست

مقدمه

با گسترش مصرف منابع آبی همزمان با صنعتی شدن جوامع و همچنین توسعه پایدار اکوسیستم نیاز به توسعه روش های موثرتر برای تصفیه آب اهمیت بسزایی دارد[1]. آنتی بیوتیک ها به عنوان نوع جدید از آلاینده های محیط آبی در سال های اخیر با توجه به ویژگی هایی نظیر غلظت کمتر و ساختار پیچیده مورد توجه محققان قرار گرفته است [2]. فرایند الکتروفنتون به عنوان یک روش موثر برای تولید گونه های اکسنده قوی به منظور حذف آلاینده های آلی پایدار از آب‌های آلوده عمل می کند. در کار تحقیقاتی حاضر، فرآیند الکتروفنتون برای حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفته است [3]. بدین منظور الکترود کاتد آهن دوپه شده روی گرافن اکسید سه بعدی بر روی بستر نیکل (Fe@3D GO/Ni) تهیه شده است. برای بررسی مشخصات الکترود از آنالیز های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه(FT-IR) مورد مطالعه قرار گرفته است. راندمان حذف سفتریاکسون طی فرآیند الکتروفنتون توسط آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، 95.93% گزارش شده است.همچنین راندمان حذف کربن آلی کل (TOC) 80.94% در 330 دقیقه به دست آمده است.

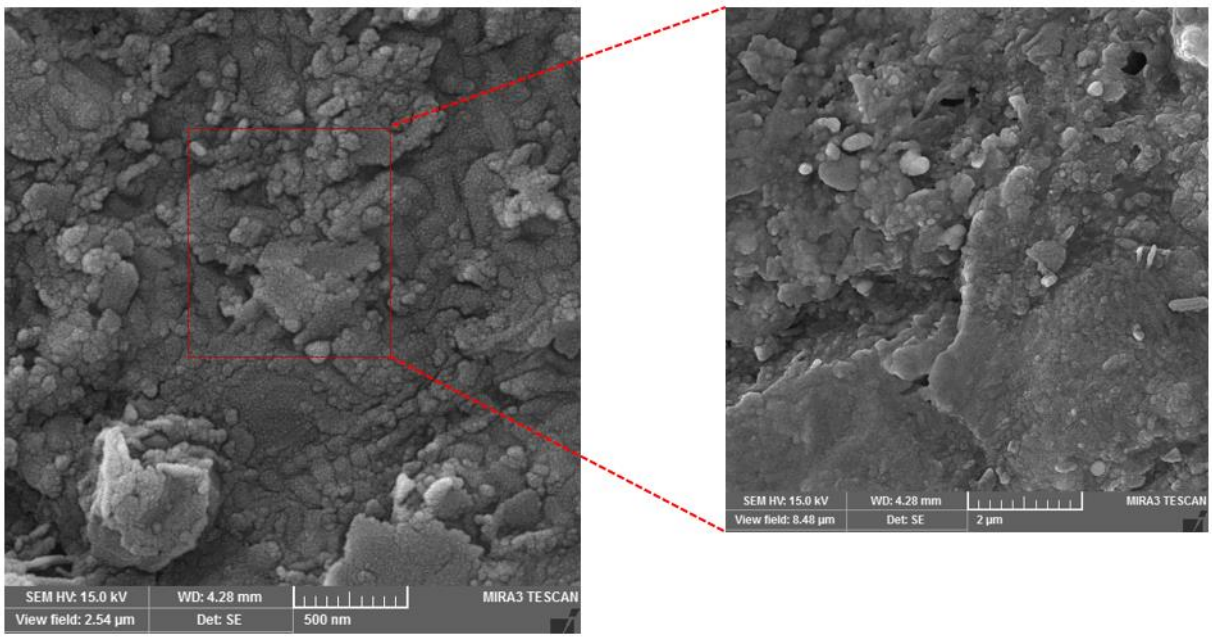
بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده: سدیم هیدروکسید (۹۹٪)، سولفوریک اسید (۹۸٪)، سدیم سولفات گرافن اکسید، محلول تفلون و اتانول و ... وسایل و تجهیزات مورد نیاز مورد استفاده در کار پژوهشی عبارتند از: دستگاه اسپکتروفوتومتر، دستگاه شیکر-انکوباتور، pH متر، دستگاه‌های SEM، FT-IR، همزن معناطیسی، منبع تغذیه و سایر تجهیزات متداول حجمی آزمایشگاهی مانند بشر، بالن و ....

یافته ها

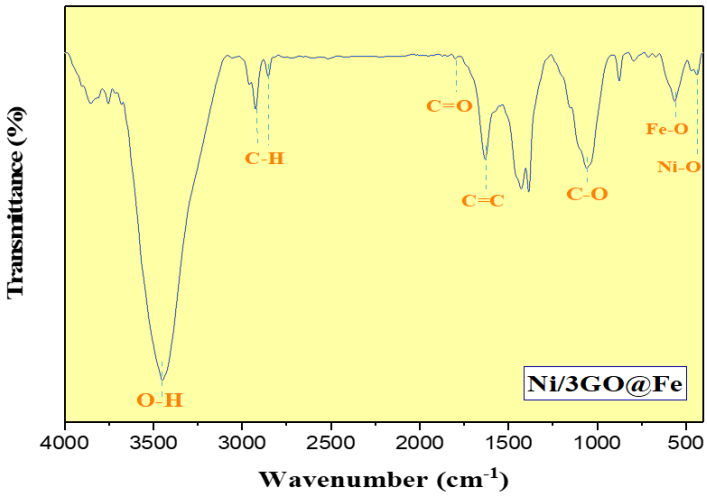
برای آنالیز ساختار و تخلخل سطح کاتد (Fe@3DGO/Ni) از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) استفاده شده است. وجود ذرات ریز و درشتی که به دلیل فرآیند احتراق به هم چسبیده اند قابل مشاهده است. اتصال شبکه ای ذرات با تخلخل های موجود در سطح فعال کاتد را افزایش داده است که همین امر منجر به افزایش کارایی واکنش کاهش اکسیژن در سطح آن شده است

* mzarei@tabrizu.ac.ir



تصویر SEM.1 الکترود کاتد تهیه شده

نمودار FT-IR کاتد Ni/3GO@Fe پیک هایی را برای تعیین گروه های عاملی موجود در الکترود مذکور نشـــان می دهد. گروه عامل دار شـده OH پیک تیز را در محدوده cm^{-1} ۳۴۴۹ نشـان می دهد. دو پیک مجاور در نواحی cm^{-1} ۲۹۲۴ و ۲۸۵۳ به گروه C-H در سـاختار کاتد اشـاره دارد. علاوه بر این، پیک های مربوط به گروه های C=O، C=C و C-O به ترتیب در محدوده های (۱۷۶۰–۱۶۶۵)، ۱۶۳۰/۹۷ و ۱۰۵۹/۵۱ مشـاهده می شـوند. در نهایت، با توجه به حضـور گروه‌های عاملی مطرح شـده اکسـیدهای فلزی آهن و نیکل پیک های محدوده ۵۶۳/۷۵ و ۴۳۸/۰۹ بیانگر ساخت موفقیت‌آمیز کاتد Ni/3GO@Fe است.



تصویر ۲- نمودار FT-IR کاتد سنتز شده

در بخش دیگر پارامترهای غلظت اولیه آلاینده(بر حسب mg/l)، pH اولیه محلول و زمان واکنش (بر حسب دقیقه) مؤثر بر فرایند الکتروفنتون در حذف داروی سفتریاکسون بررسی گردیدند که به ترتیب غلظت آلاینده 30mg/l، pH=3.5 و زمان ۹۰ دقیقه به عنوان پارامترهای بهینه جهت تخریب سفتریاکسون انتخاب شدند. طی این فرایند راندمان حذف ۹۵/۹۳٪ حاصل شد. همچنین برای بررسی میزان معدنی سازی و در نهایت تبدیل آلاینده به ترکیبات CO_2 و H_2O از آنالیز TOC استفاده شد که در زمان ۳۳۰ دقیقه ، مقدار ۸۰/۹۴٪ به دست آمد.

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی، با استفاده از کاتد Fe@3D GO/Ni آنتی بیوتیک سفتریاکسون طی فرآیند الکتروفنتون در زمان واکنش ۹۰ دقیقه با غلظت اولیه 30mg/l و pH اولیه محلول دارویی (3.5) حذف گردیده است. همچنین ساختار کاتد تهیه شده با استفاده از آنالیز های SEM و FT-IR بررسی شده است. در نهایت با استفاده از آنالیز TOC میزان معدنی سازی آلاینده سفتریاکسون در طی ۳۳۰ دقیقه گزارش شده است.

واژه های کلیدی: *الکتروفنتون،تصفیه آب، کاتد آهن دوپه شده روی گرافن اکسید سه بعدی، سفتریاکسون.*

منابع

[1] Lingling Wang, Yuwei Zhang, Jieshu Qian, Graphene aerogel-based catalysts in Fenton-like reactions for water decontamination: a short review, Chemical Engineering Journal Advances,8: 100171(2021).

[2] Aylaz, G., Okan, M., Duman, M. and Aydin, H.M. Study on cost-efficient carbon aerogel to remove antibiotics from water resources. ACS omega, 5(27):16635-16644(2020).

[3] Peng B., Zhang Z., Tang L., Ouyang X., Zhu X., Chen L., Fan X., Zhou Z., Wang J. Self-Powered Photoelectrochemical Aptasensor for Oxytetracycline Cathodic Detection Based on a Dual Z-Scheme WO_3/g-C_3N_4/MnO_2 Photoanode, *Anal. Chem*., 93 (26): 9129-9138(2021).

[3] Divyapriya, G., and P. V. Nidheesh. Importance of graphene in the electro-Fenton process. ACS Omega 5: 4725–4732 (2020).

ارائه مدل الگوریتم یادگیری ماشین جهت بهینه‌سازی سطح سنجش آپتاحسگر الکتروشیمیایی دیگوکسین

شقایق شمشیری[۱]، علی ایمانی فر[۲]، علیرضا اصغری[*۳]، حمید یعقوبی[۴]، فائزه شه دوست فرد[*۵]، مریم رجبی[۶]

۲۲- کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲۳- کارشناسی ارشد برق قدرت، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲۴- گروه شیمی، دانشگاه سمنان، صندوق پستی ۱۹۱۱۸-۳۵۱۳۱، سمنان، ایران
۲۵- گروه برق قدرت، دانشگاه سمنان، صندوق پستی ۱۹۱۱۸-۳۵۱۳۱، سمنان، ایران
۲۶- گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵ تهران، ایران
۲۷- گروه شیمی، دانشگاه سمنان، صندوق پستی ۱۹۱۱۸-۳۵۱۳۱، سمنان، ایران

مقدمه

دیگوکسین رایج ترین گلیکوزید قلبی است که در درمان بیماری های مختلف قلبی مانند فیبریلاسیون دهلیزی و نارسایی احتقانی قلب استفاده می شود. با توجه به اینکه میزان سمیت دیگوکسین در سرم خون انسانی ۲ نانوگرم در میلی لیتر است و محدوده غلظت درمانی باریکی دارد باید جهت جلوگیری از مسمومیت در خون بیماران به دقت کنترل شود [۳-۱]. علاوه بر این بخش عمده این دارو از طریق سیستم ادراری دفع می شود و اختلال در عملکرد کلیه منجر به افزایش غلظت آن در پلاسما و تشدید عوارض جانبی می شود. تاکنون اغلب روش‌های سنجش دیگوکسین بر پایه کروماتوگرافی [۴] ، سنجش ایمنی رادیویی (RIA)، میکرو مایع-مایع پراکنده استخراج (DLLME) همراه با تشخیص طیف سنجی جرمی دفع/یونیزاسیون لیزری به کمک سطح (SALDI/MS) و همچنین روش‌های الکتروشیمیایی [۵] است که علی-رغم دقت و صحت برخی از آنان، معایبی مانند چندین مرحله پیش آماده‌سازی، سرعت آنالیز پایین و تجهیزات گران قیمت کاربرد آنها را محدود می‌کند. بدین ترتیب سنجش کمی این دارو در پلاسما و ادرار انسانی توسط تکنیک های سریع، ساده و حساس بسیار ضروری است.

بخش تجربی

استفاده از هوش مصنوعی برای بهینه سازی سطح سنجش در اندازه‌گیری دیگوکسین

هوش مصنوعی (AI) می‌تواند ابزاری قدرتمند برای بهینه‌سازی سطح سنجش در اندازه‌گیری دیگوکسین باشد. چندین روش مختلف مبتنی بر AI وجود دارد که می‌توان از آنها برای این منظور استفاده کرد، از جمله:

۱- یادگیری ماشین: الگوریتم‌های یادگیری ماشین می‌توانند برای تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی بدست آمده از حسگرهای دیگوکسین مختلف و شناسایی الگوهایی که قادر به بهینه‌سازی طراحی الکترود باشند، آموزش ببینند. به عنوان مثال، می‌توان از یادگیری ماشین برای پیش‌بینی اثر عوامل مختلف مانند مواد الکترود، مورفولوژی سطح و شرایط عملیاتی بر عملکرد حسگر استفاده کرد. این اطلاعات را می توان برای طراحی الکترودهایی با حساسیت، گزینش پذیری و پایداری بهتر استفاده کرد.

۲- بهینه‌سازی: الگوریتم‌های بهینه‌سازی می‌توانند برای جستجوی بهترین پیکربندی ممکن برای سطح الکترود، با توجه به معیارهای عملکرد خاص مانند حساسیت، گزینش پذیری و زمان پاسخگویی، استفاده شوند. این امر می تواند به طور قابل توجهی فرآیند بهینه سازی را تسریع کند و منجر به طراحی الکترودهای کارآمدتر شود.

۳-شبیه سازی: مدل‌های شبیه‌سازی مبتنی بر هوش مصنوعی می‌توانند برای شبیه‌سازی عملکرد حسگرهای دیگوکسین با طرح‌های الکترود مختلف استفاده شوند که این امر می تواند به طور قابل توجهی زمان و هزینه مورد نیاز برای آزمایش الکترودهای مختلف را کاهش دهد.

مزایای استفاده از هوش مصنوعی برای بهینه‌سازی سطح الکترود:

۱- سرعت: هوش مصنوعی می تواند فرآیند بهینه سازی را به طور قابل توجهی تسریع کند.

۲- دقت: هوش مصنوعی می تواند به طور بالقوه الکترودهای کارآمدتری را طراحی کند.

۳- هزینه: هوش مصنوعی می تواند به طور بالقوه زمان و هزینه مورد نیاز برای توسعه حسگر را کاهش دهد.

معایب استفاده از هوش مصنوعی برای بهینه‌سازی سطح الکترود:

۱- پیچیدگی: الگوریتم های هوش مصنوعی می توانند پیچیده باشند و نیاز به دانش تخصصی برای اجرا داشته باشند.

۲- داده: الگوریتم های هوش مصنوعی برای آموزش به مقدار زیادی داده نیاز دارند.

۳- تفسیر: نتایج الگوریتم های هوش مصنوعی همیشه به راحتی قابل تفسیر نیستند.

یافته ها

استفاده از هوش مصنوعی برای بهینه سازی سطح سنجش در اندازه‌گیری دیگوکسین

هوش مصنوعی (AI) می‌تواند ابزاری قدرتمند برای بهینه‌سازی سطح سنجش در اندازه‌گیری دیگوکسین باشد. چندین روش مختلف مبتنی بر AI وجود دارد که می‌توان از آنها برای این منظور استفاده کرد، از جمله:

۳- یادگیری ماشین: الگوریتم‌های یادگیری ماشین می‌توانند برای تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی بدست آمده از حسگرهای دیگوکسین مختلف و شناسایی الگوهایی که قادر به بهینه‌سازی طراحی الکترود باشند، آموزش ببینند. به عنوان مثال، می‌توان از یادگیری ماشین برای پیش‌بینی اثر عوامل مختلف مانند مواد الکترود، مورفولوژی سطح و شرایط عملیاتی بر عملکرد حسگر استفاده کرد. این اطلاعات را می توان برای طراحی الکترودهایی با حساسیت، گزینش پذیری و پایداری بهتر استفاده کرد.

۴- بهینه‌سازی: الگوریتم‌های بهینه‌سازی می‌توانند برای جستجوی بهترین پیکربندی ممکن برای سطح الکترود، با توجه به معیارهای عملکرد خاص مانند حساسیت، گزینش پذیری و زمان پاسخگویی، استفاده شوند. این امر می تواند به طور قابل توجهی فرآیند بهینه سازی را تسریع کند و منجر به طراحی الکترودهای کارآمدتر شود.

۵- شبیه سازی: مدل‌های شبیه‌سازی مبتنی بر هوش مصنوعی می‌توانند برای شبیه‌سازی عملکرد حسگرهای دیگوکسین با طرح‌های الکترود مختلف استفاده شوند که این امر می تواند به طور قابل توجهی زمان و هزینه مورد نیاز برای آزمایش الکترودهای مختلف را کاهش دهد.

مزایای استفاده از هوش مصنوعی برای بهینه‌سازی سطح الکترود:

۴- سرعت: هوش مصنوعی می تواند فرآیند بهینه سازی را به طور قابل توجهی تسریع کند.

۵- دقت: هوش مصنوعی می تواند به طور بالقوه الکترودهای کارآمدتری را طراحی کند.

۶- هزینه: هوش مصنوعی می تواند به طور بالقوه زمان و هزینه مورد نیاز برای توسعه حسگر را کاهش دهد.

معایب استفاده از هوش مصنوعی برای بهینه‌سازی سطح الکترود:

۴- پیچیدگی: الگوریتم های هوش مصنوعی می توانند پیچیده باشند و نیاز به دانش تخصصی برای اجرا داشته باشند.

۵- داده: الگوریتم های هوش مصنوعی برای آموزش به مقدار زیادی داده نیاز دارند.

۶- تفسیر: نتایج الگوریتم های هوش مصنوعی همیشه به راحتی قابل تفسیر نیستند.

رگرسیون خطی برای الگوریتم یادگیری ماشین

رگرسیون خطی یک الگوریتم یادگیری ماشین ساده و قابل فهم است که برای پیش‌بینی مقادیر پیوسته مانند حساسیت حسگر مناسب است . در این روش، رابطه بین ویژگی‌های طرح الکترود (x) و معیار عملکرد (y) با یک معادله خطی مدل‌سازی می‌شود (معادله (۳)).

$$\epsilon + \theta^T x = y \qquad (۳)$$

که در آن θ، ϵ، T به ترتیب بردار پارامترهای مدل، خطای تصادفی، عملگر ترانزیور است که هدف آن به حداقل رساندن مقدار خطا می‌باشد. ابعاد الکترود، به طور خاص مساحت سطح الکترود، نقش مهمی در تعیین جریان دیفرانسیل پالس ولتاژ (DPV) و ولتامتری چرخه‌ای (CV) در سنجش دیگوکسین ایفا می کند.

جریان DPV ، به طور مستقیم با مساحت سطح الکترود متناسب است. به این معنی که با افزایش مساحت سطح الکترود، جریان DPV، نیز افزایش می‌یابد. این امر به دلیل افزایش مولکول‌های دیگوکسین است که میتوانند در سطح الکترود اکسید شوند.

رابطه‌ی ریاضی بین جریان DPV و مساحت سطح الکترود (A) را می‌توان در (۴) مشاهده کرد.

$$i_p = nFAC \qquad (۴)$$

که در آن، i_p، n، F، A و C به ترتیب جریان DPV به آمپر، تعداد الکترون‌های منتقل شده در فرآیند اکسایش دیگوکسین، ثابت فارادی، مساحت سطح الکترود بر حسب سانتی متر مربع و غلظت دیگوکسین بر حسب مول در لیتر است.

جریان CV نیز به طور مستقیم با مساحت سطح الکترود متناسب است. با این حال رابطه‌ی بین جریان CV و مساحت سطح الکترود کمی پیچیده‌تر از DPV است. این امر به دلیل فرآیندهای مختلفی است که در CV رخ می‌دهد، مانند انتشار و واکنش های شیمیایی.

به طول کلی رابطه‌ی ریاضی بین جریان CV با مساحت سطح الکترود را می‌توان در (۵) مشاهده کرد.

$$i_p = \mathrm{Log}_{KA}^{A} \qquad (۵)$$

که در آن، K ثابت تناسب است.

اکنون در این مقاله یک الگوریتم رگرسیون خطی مطابق (۳) برای پیش‌بینی جریان CV و DPV با توجه به پارامترهای الکترود (x) تعمیم داده می‌شود که در (۶) آورده شده است.

$$i_p = \varepsilon + \theta^T x \qquad (۶)$$

که در آن بردار x پارامترهای الکترود برای موفولوژی سطح و ابعاد الکترود می‌باشد.

یک شبکه‌ی‌عصبی مصنوعی برای مدل سازی فرآیندهای الکتروشیمیایی که در CV، رخ می‌دهند، تشکیل داده می‌شود که رابطه‌ی بین افزایش سطح موثر ابعاد الکترود بهینه با شبکه‌ی عصبی مصنوعی نشان داده مشود که در (۷) آورده شده است.

$$i_p = f(x) \qquad (۷)$$

مطابق (۷) ثابت می‌شود که در مدل سازی بیان شده با بهینه‌سازی ابعاد X جریان CV و DPV افزایش پیدا کرده است. SNR معیاری برای سنجش کیفیت سیگنال است و به نسبت سیگنال مورد نظر (جریان CV یا DPV برای دیگوکسین) به نویز پس زمینه (جریان CV یا DPV) اشاره دارد. این نسبت در (۸) نشان داده شده است.

$$\frac{p^i}{b^i} = \mathrm{SNR} \qquad (۸)$$

که در آن p^i جریان CV یا DPV برای دیگوکسین است و b^i جریان CV یا DPV برای سایر ترکیبات است.

بدین ترتیب ثابت می‌شود که با افزایش جریان CV یا SNR جریان دیفرانسل پالس نیز افزایش می‌یابد. این امر به معنی این است که سیگنال دیگوکسین قوی‌تر از سیگنال سایر ترکیبات خواهد بود، که منجر به افزایش گزینش پذیری می‌شود.

نتیجه گیری

به دلیل سمیت ناشی از مصرف بیش از اندازه داروی دیگوکسین سنجش کمی و کیفی آن حائز اهمیت است. طراحی و ساخت آپتاحسگر الکتروشیمیایی با مزایای ویژه سنجش دقیق و گزینش پذیر دیگوکسین در مایعات زیستی انسانی را امکان پذیر می کند. در این مطالعه با استفاده از الگوریم یادگیری ماشین جهت سنجش دقیق و بسیار گزینش پذیر دیگوکسین بهینه‌سازی سطح الکترود برای به حداکثر رساندن حساسیت، گزینش پذیری و محدوده‌ی دینامیکی انجام شده است.

واژه های کلیدی: *دیگوکسین، آپتاحسگرالکتروشیمیایی، یادگیری ماشین، رگرسیون خطی، هوش مصنوعی.*

منابع

[1] Sheikh, Sophia, Taylor Munson, Gerard Garvan, Claire Layton, Dawn Sollee, Colleen Cowdery, Alexa Peterson et al. "Characterizing Utilization and Outcomes of Digoxin Immune Fab for Digoxin Toxicity." Drugs-Real World Outcomes (2024): 1-12.

[2] Shereen, Shaima, Mohammed Fareedullah, and Raqshan Jabeen. "A case report on digoxin toxicity." International Journal of Basic & Clinical Pharmacology 13, no. 3 (2024): 389.

[3] Toksisitesi, Terapötik Serum Seviyesinde Digoksin, Ugur Arslantas, Sinan Yildirim, Mehtap Kaynakci Bayram, Aynur Yurtseven, Tolga Cimen, Mehmet Dogan, and Ekrem Yeter. "DIGOXIN TOXICITY IN THERAPEUTIC SERUM LEVELS."

[۴]Marvi, Fahimeh, Kian Jafari, Mahmoud Shahabadi, Maryam Tabarzad, Fatemeh Ghorbani-Bidkorpeh, and Taha Azad. "Ultrasensitive detection of vital biomolecules based on a multi-purpose BioMEMS for Point of care testing: digoxin measurement as a case study." Scientific Reports 14, no. 1 (2024): 1633.

[5] Kaneepan, Yamunadevi, Subramaniyan Pulikkutty, Heng-Yuan Hsu, Tse-Wei Chen, Shen Ming Chen, Elayappan Tamilalagan, and Ming-Chin Yu. "Sensitive detection of cardiac glycoside digoxin based on sheet like structured cerium manganese oxide electrocatalyst." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2024): 134600.

طراحی و ساخت الکترود مغز مداد اصلاح شده توسط نیتروژن – فسفرکربن نانو اونیون و گرافن اکساید به عنوان سنسور الکتروشیمیایی برای تعیین مقادیر بسیار کم دوپامین

آزیتا خلیل زاده[۱]، احمد سلیمان پور[۲]، کبری زارعی[*۳]

۱- دانشکده شیمی دانشگاه دامغان
۲- دانشکده شیمی دانشگاه دامغان
۳- دانشکده شیمی دانشگاه دامغان

مقدمه

دوپامین (DA,3,4-dihydroxyphenylethylamine)، یک انتقال دهنده عصبی مهم از کلاس کاتکول آمین ها در مغز انسان، نقش مهمی در سیستم های کلیوی، قلبی عروقی، عصبی مرکزی و هورمونی ایفا می کند. اختلالات در غلظت دوپامین با چندین اختلال عصبی، به عنوان مثال، پارکینسونیسم، صرع و اسکیزوفرنی [۱] مرتبط است. علاوه بر این، DA به عنوان یک داروی داخل وریدی در دسترس است که بر روی سیستم عصبی سمپاتیک تأثیر می گذارد و اثراتی مانند افزایش ضربان قلب و فشار خون ایجاد می کند. بنابراین، تشخیص و تعیین کمیت DA در داخل بدن / آزمایشگاهی موضوعی پر اهمیت در عمل پزشکی بالینی است. تاکنون، تکنیک‌های تحلیلی الکتروشیمیایی به دلیل سادگی، هزینه کم، حساسیت بالا و پاسخ سریع، توجه گسترده‌ای را برای تعیین DA جلب کرده‌اند [۲].کربن نانو اونیون (CNOs) ساختارهای کروی هستند که توسط Ugarte در سال ۱۹۹۲ کشف شدند. ساختارهای CNO شامل یک هسته کروی توخالی فولرن است که توسط لایه‌های گرافن متحدالمرکز و منحنی با قطرهای فزاینده احاطه شده است، بنابراین فولرن‌های چند لایه را تشکیل می‌دهند.

رایج ترین و مقیاس پذیرترین روش برای سنتز گرافن شامل اکسیداسیون گرافیت برای تولید چیزی است که اکسید گرافن (GO) نامیده می شود. گروه های عاملی.مطالعه حاضر نشان می دهد که نانو پیازهای کربنی کوچک در ترکیب با اکسید گرافن(GO) می توانند برای تعیین الکتروشیمیایی دوپامین بر روی الکترودهای گرافیت مدادی استفاده شوند.

بخش تجربی

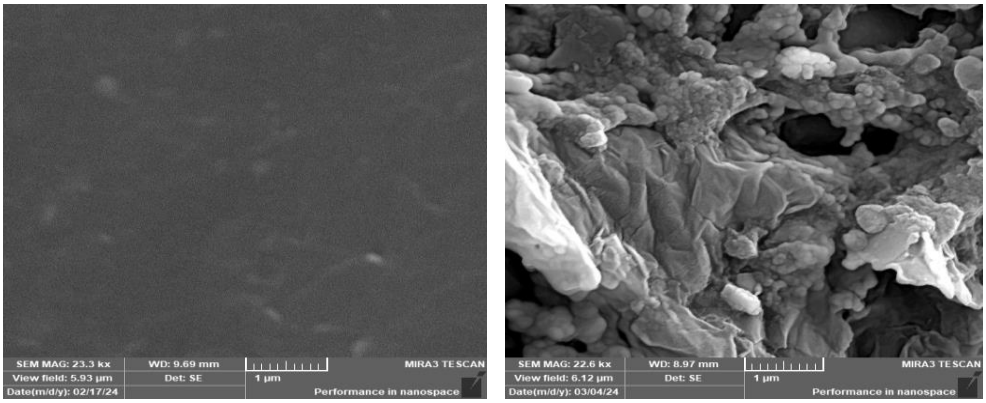
ویژگی الکتروشیمیایی دوپامین با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی بررسی شد. برای انجام این مطالعه، محلولی حاوی مقدار دقیق DA و بافر فسفات ۰/۰۵ مولار در pH= ۵/۵ به سلول ولتامتری ریخته شد. سپس اندازه‌گیری‌ها با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی با تغییر تدریجی پتانسیل از ۰/۱-به ۰/۵+ ولت با سرعت اسکن mv/s ۳۵ انجام شد.

یافته ها

خواص اصلاح کننده سطح برای الکترودها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) تعیین شد. برای بررسی مورفولوژی N,P-CNOs و GO، SEMهای آنها در سطوح بزرگنمایی مختلف ثبت شد. بدیهی است که سطح الکترود مغز مداد (PGE) در مقایسه با سطوح اصلاح شده الکترودهای دارای N,P-CNOs و N,P-CNOs-GO صاف است. ساختار N, P-CNOs متخلخل است و ازقسمتهای کروی تشکیل شده است که سطح موثر الکترودها را افزایش می دهد.

m.zirak@hsu.a.ir

اصلاح الکترود گرافیتی مدادی با N,P-CNOs-GO منجر به تشکیل لایه‌هایی بر روی سطح الکترود شده است که در آن‌ها N,P-CNOs به طور تصادفی روی اکسید گرافن پراکنده می‌شوند، بنابراین سطح الکترود زبری اصلاح‌شده افزایش می‌یابد.



تصویر SEM از سطح الکترود (a) گرافیت مداد خالی و (b) N,P-CNOs/GO/PGE

نتیجه گیری

حسگر الکتروشیمیایی با استفاده از N, P-CNOs-GO/PGE به عنوان یک الکترود بسیار حساس برای تشخیص دوپامین طراحی شده است که از خواص فیزیکی و شیمیایی چشمگیر آن استفاده می‌کند. افزایش قابل توجه سطح الکترود در حضور N,P-CNOs ، در افزایش هدایت و مساحت سطح موثر است. تحت شرایط بهینه، PGE اصلاح‌شده توانایی تشخیص DA در غلظت‌های کم را نشان داد. سنسور انتخاب پذیری بسیار خوبی را برای DA نشان داد، و کاربرد آن را در نمونه‌های واقعی مختلف برای تعیین دقیق DA ممکن می‌سازد. هنگامی که برای سنجش DA در نمونه واقعی استفاده می‌شود، حسگر بدون نیاز به فرآیندهای پیش تصفیه اساسی، بازیابی رضایت‌بخش، نتایج دقیق و تعیین‌های قابل قبولی را به همراه داشت. تجزیه و تحلیل مقایسه ای با حسگرهای الکتروشیمیایی گزارش شده قبلی برای DA نتایج بهتری را با توجه به محدوده خطی و محدودیت های تشخیص نشان داد. بر اساس این یافته ها، می توان نتیجه گرفت که الکترود اصلاح شده به عنوان یک گزینه مناسب برای اندازه گیری دقیق مقادیر بسیار کم DA می باشد.

واژه های کلیدی: *سنسور، کربن نانو اونیون، گرافن اکساید،دوپامین هیدروکلراید.*

منابع

[1] Bahrami, E.; Amini, R.; Vardak, S. Electrochemical Detection of Dopamine via Pencil Graphite Electrodes Modified by Cu/CuxO Nanoparticles; *Elsevier B.V.* **2021**, 855:157-292.

[2] Yang, Y.; Li, M.; Zhu, Z. A Novel Electrochemical Sensor Based on Carbon Nanotubes Array for Selective Detection of Dopamine or Uric Acid. *Talanta*. **2019**, 201: 295–300.

سنتز و مشخصه یابی نانوذرات Fe_2O_3 برای حذف کروم (VI)

لیلا خوشمرام*، فاطمه ذاکران هیق
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقدمه

آهن منبع مناسبی برای بهره برداری و استفاده در مقیاس وسیع در صنایع مختلف است. به طور کلی، اکسیدهای آهن به دلیل ارزان بودن بطور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. سه شکل رایج اکسید آهن در طبیعت عبارتند از مگنتیت (Fe_3O_4)، ماگمیت ($g\text{-}Fe_2O_3$) و هماتیت ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$). اکسیدهای آهن مگنتیت و هماتیت به دلیل خواص ویژه مغناطیسی و الکتریکی و کاربردهای بالقوه آنها بعنوان جاذب [۲] و تبادل کننده‌های یونی [۳] از نظر فناوری مهم هستند. آلودگی آب با یون‌های فلزی سمی یک نگرانی زیست محیطی و بهداشت عمومی است. تا به امروز توجه پژوهشگران زیادی به حذف فلزات سنگین از آب آلوده به کمک نانوذرات جلب شده است. یکی از این آلاینده‌ها، کروم میباشد که به وفور در صنایع شیمیایی استفاده می‌شود و دارای شش حالت اکسیداسیون است. Cr(VI) به دلیل پتانسیل اکسیدکنندگی بالا و سرطان زا بودن، سمی‌ترین شکل محسوب می‌شود [۴]. رنگ‌سنجی تصویر دیجیتال (Digital Image Colorimetry) که اخیرا مورد توجه قرار گرفته است یک روش ساده می‌باشد که با تبدیل رنگ محلول به مقادیر عددی می‌تواند جهت اندازه‌گیری غلظت آنالیت‌های مختلف مورد استفاده قرار گیرد. در مقاله حاضر، نانوذرات $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ به روش هم‌رسوبی و در شرایط مختلف تهیه شده و پس از بررسی تأثیر مقادیر مختلف نمک $FeCl_3.6H_2O$ بر اندازه و بلورینگی نانوذرات $\alpha\text{-}Fe_2O_3$، توانایی نانوذرات سنتز شده در حذف یون‌های Cr(VI) از محلولهای آبی با استفاده از رنگ‌سنجی تصویر دیجیتال مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش تجربی

الف : سنتز $\alpha\text{-}Fe_2O_3$

ابتدا ۳ گرم هیدروکسید سدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای اتاق حل شد. سپس در یک بشر دیگر، ۲ گرم $FeCl_3.6H_2O$ به ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و در حالی که محلول هم زده می‌شد، ۵۰۰ میکرولیتر HCl غلیظ به آن اضافه گردید. پس از انحلال کامل، محلول $FeCl_3$ به صورت قطره قطره به محلول NaOH که در حال هم زده شدن بود، اضافه گردید. پس از ۲ ساعت، رسوب حاصل صاف شده و در آون به مدت ۱۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا خشک شود. در مرحله بعد، ذرات قهوه‌ای رنگ حاصل چندین بار توسط آب مقطر شسته شدند تا زمانیکه pH محلول شستشو به ۷ برسد. در آخرین مرحله، ذرات پس از قرار گرفتن در کوره تحت دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد (به مدت ۸ ساعت)، آسیاب شدند تا پودر همگنی بدست آید. بار دوم همین سنتز با ۴ گرم $FeCl_3.6H_2O$ تکرار شد.

ب : نحوه حذف Cr(VI) از محلولهای آبی با استفاده از $\alpha\text{-}Fe_2O_3$

محلول مادر کرومات (CrO_4^{2-}) به غلظت با حل کردن مقدار مشخصی از نمک کرومات پتاسیم در آب مقطر تهیه شد. سپس، به ۲ سری محلول کرومات به حجم ۲۵ میلی‌لیتر و با غلظتهای مختلف، ۲۰ میلی‌گرم از نانوذرات $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ که به روشهای مختلف سنتز شده‌اند، افزوده شد. پس از هم زده شدن محلول به مدت ۳۰ دقیقه، از محلول نمونه برداری شده و غلظت کرومات باقیمانده به روش رنگ‌سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت.

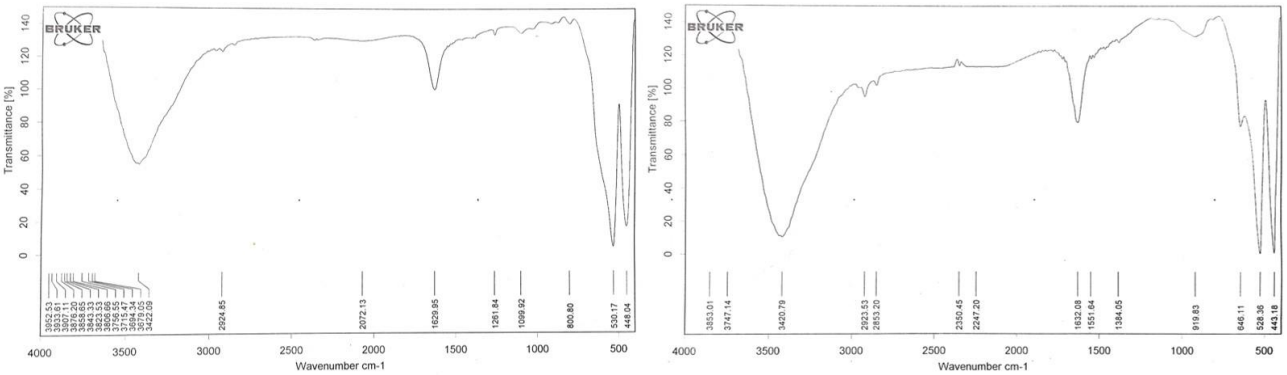
*L.Khoshmaram@gmail.com

یافته ها

الف : مشخصه‌یابی نانوذرات

– آنالیز FT-IR

شکل ۱ طیف FT-IR نانوذرات α-Fe_2O_3 سنتز شده را بین $۴۰۰cm^{-1}$ تا $۴۰۰۰cm^{-1}$ با استفاده از مقادیر مختلف نمک نشان می‌دهد. دو قله کاملاً مشخص در حدود ۵۲۸ یا ۵۳۰ و ۴۴۳ یا ۴۴۸ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شود که از ارتعاشات Fe-O-Fe ناشی می‌شوند و تأییدکننده صحت سنتز می‌باشند.



الف : ۲ گرم نمک ب : ۴ گرم نمک

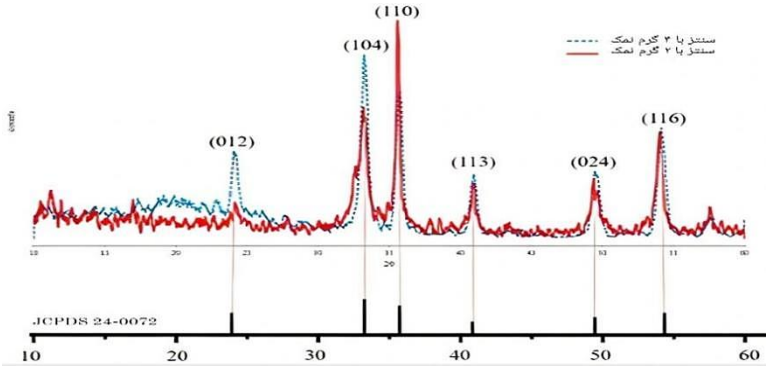
شکل ۱: طیف FTIR نانوذرات α-Fe_2O_3 سنتز شده با استفاده از مقادیر مختلف نمک $FeCl_3.6H_2O$.

- آنالیز DLS

پراکندگی دینامیک نور یک روش نوری برای تعیین قطر هیدرودینامیکی ذرات است. ضریب شکست مورد استفاده برای ثبت آنالیز ۳/۱۳ می‌باشد. نتایج نشان دادند که میانگین قطر هیدرودینامیکی نانوذرات α-Fe_2O_3 سنتز شده با ۲ و ۴ گرم از نمک $FeCl_3.6H_2O$ به ترتیب برابر با ۱۷۰ و ۲۷۳ نانومتر می‌باشند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از مقدار کمتر نمک آهن منجر به انحلال کامل نمک شده و تولید نانوذرات کوچکتری را می‌کند.

– آنالیز XRD

بررسی ساختار کریستالی توسط پراش اشعه ایکس انجام شد. قله‌های موجود در ۲۴/۲۶، ۳۳/۲۴، ۳۵/۶۲، ۴۰/۹۴، ۴۹/۳۸، ۵۴/۰۲ و ۵۷/۵۴ به ترتیب به صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶) و (۱۲۲) مربوط می‌شوند. این پیک‌ها (شکل ۲) به آسانی با کارت شماره JCPDS ۲۴-۰۰۷۲ منطبق شدند که مربوط به α-Fe_2O_3 لوزی وجه می‌باشد [۵]. با توجه طیف XRD حاصل، پیکی مربوط به ناخالصی مشاهده نشد. با مقایسه نتایج دو سنتز متفاوت مشخص گردید که پیک‌های مربوط به سنتز با استفاده از ۲ گرم نمک، تیزتر بودند.



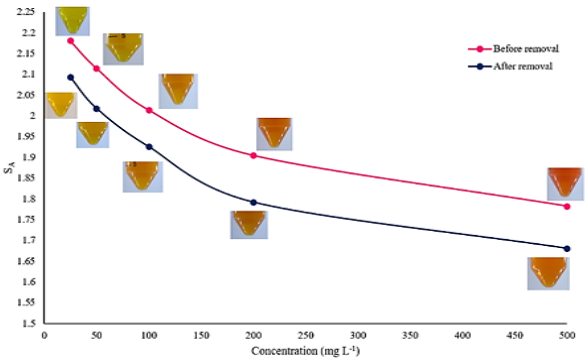
شکل ۲ : نتایج XRD محصولات هردو روش سنتز بهمراه کارت JCPDS ۲۴-۰۰۷۲

ب : بررسی توانایی α-Fe_2O_3 در حذف Cr(VI) از محلولهای آبی

جهت بررسی توانایی نانوذرات α-Fe_2O_3 سنتز شده در حذف یونهای Cr(VI) از محلولهای آبی، رنگ‌سنجی تصاویر دیجیتال بدست آمده از محلولهای حاوی یونهای Cr(VI) انجام گردید. بدین منظور، فضای رنگی RGB حاوی سه کانال قرمز Red، سبز Green و آبی Blue مورد استفاده قرار گرفت. با مقایسه میزان تغییرات داده‌های عددی این کانال ها نسبت به تغییرات غلظت Cr(VI)، کانال G برای محاسبه سیگنال تجزیه‌ای (S_A) مطابق با معادله(۱) انتخاب گردید.

$$S_A = \text{Log } G \qquad \text{معادله (۱)}$$

بررسی‌ها (شکل ۳) نشان دادند که نانوذرات α-Fe_2O_3 سنتز شده می‌توانند در حذف یون های Cr(VI) مورد استفاده قرار گیرند.



شکل ۳ : بررسی توانایی نانوذرات α-Fe_2O_3 سنتز شده در حذف یونهای Cr(VI) از محلولهای آبی

نتیجه گیری

در این مقاله، نانوذرات α-Fe_2O_3 را در شرایط آزمایشی مختلف تهیه گردیده و خواص نانوذرات سنتز شده، با هم مقایسه شده‌اند. نتایج نشان دادند که نانوذرات سنتز شده با استفاده از ۲ گرم $FeCl_3.6H_2O$ دارای تبلور بالاتر و اندازه کوچکتر هستند. سپس، این نانوذرات در حذف یون‌های Cr(VI) با موفقیت مورد استفاده قرار گرفتند.

واژه های کلیدی: *حذف، کروم (VI)*، α-Fe_2O_3، *آبهای آلوده.*

منابع

[1] Attarad A., Zafar H., Zia M., UI Haq I., Phull A.R., Ali J.S., Hussain A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnol Sci Appl.*, 49-67(2016).
[2] Toledano D.S., Henrich V.E. Kinetics of SO2 adsorption on photoexcited α-Fe2O3, *J. Phys. Chem. B. 105*(18): 3872–3877(2001).
[3] Apblett A.W., Kuriyavar S.I., Kiran B.P. Preparation of micron-sized spherical porous iron oxide particles, J. Mater. Chem. *13*(5): 983-985(2003).
[4] Miretzky P., Cirelli A.F., Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *J. Hazard. Mater. 180*(1): 1-19(2010).

[5] Hua J., Gengsheng J. Hydrothermal synthesis and characterization of monodisperse α-Fe2O3 nanoparticles, *Matter. Lett. 63*(30): 2725-2727(2009).

سنتز و کاربرد نانوکامپوزیت مغناطیسی عامل‌دار شده $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$ برای حذف سرب از محیط آبی

هانیه مرتضوی، عاتکه سادات ترحمی*، احمد باقری

دانشکده شیمی،دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

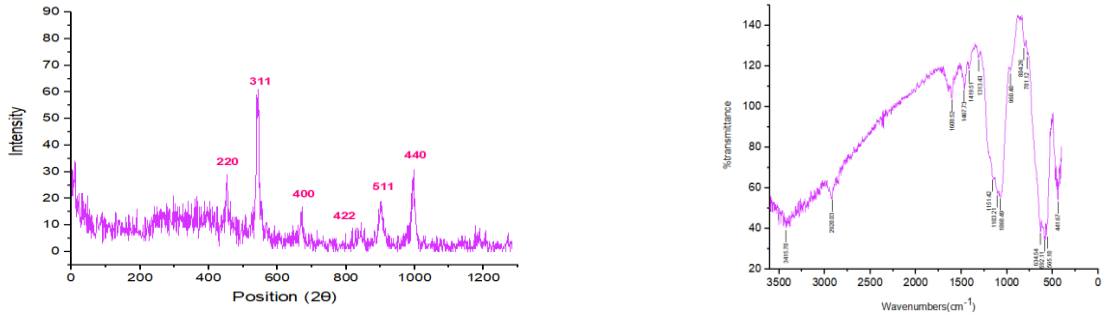
مقدمه

با توجه به افزایش روز افزون ورود انواع آلاینده‌ها و به‌خصوص فلزات سنگین به محیط زیست، مطالعه و توسعه روش های مختلف برای جلوگیری از ورود این آلاینده ها و یا حذف آن ها از محیط های زیستی حائز اهمیت است. اکسیدهای فلزی در اندازه نانو دارای خواص استثنایی بسیاری مانند ظرفیت حذف بالا و انتخاب پذیری نسبت به فلزات سنگین هستند. بنابراین، آنها پتانسیل زیادی به عنوان جاذب های کارآمد، برای حذف فلزات سنگین از پساب، دارند [۱]. عامل‌دار کردن اکسیدهای فلزی با انواع ترکیبات معدنی و مولکول های آلی باعث تثبیت و جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات اکسید فلزی شده، و این عامل های سطحی مکان‌هایی را برای جذب یون‌های فلزی به صورت خاص و انتخابی فراهم می‌کنند و بنابراین، کارایی حذف آنها را افزایش می‌دهند [۲]. از جمله ترکیباتی که برای عامل‌دار کردن اکسیدهای فلزی می‌توان پیشنهاد داد فسفرآمیدها هستند. وجود محل‌های دهنده اکسیژن در گروه‌های فسفریل، آنها را تبدیل به لیگاندهای مناسبی در واکنش با انواع فلزات اصلی، واسطه، لانتانیدها و آکتنیدها در شیمی کئوردیناسیون کرده است که به‌دلیل همین ویژگی منحصر بفرد در زمینه عامل‌دار کردن انواع ترکیبات و بویژه اکسیدهای فلزی می توان از آن‌ها استفاده کرد [۳].

بخش تجربی

روش تهیه جاذب ($Fe_3O_4@SiO_2@PTA$)

برای تهیه جاذب، ابتدا نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با پیش ماده‌های کلریدهای آهن به روش هم‌رسوبی سنتز شد. این نانوذرات مغناطیسی با استفاده از محلول آبی تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) و سپس گلیسرول با تنظیم pH در محدوده ۴/۵ به روش سل-ژل توسط سیلیکا (SiO_2) پوشش دار شد [٤]. در مرحله آخر و برای عامل دار کردن نانوذرات تهیه شده با ترکیب فسفرآمید (PTA)، ابتدا $Fe_3O_4@SiO_2$ بدست آمده در مرحله قبل در اتانول سونیک شده و سپس PTA (به دست آمده از واکنش بین فسفریل کلرید، ۲-آمینوپیریدین و (۳-آمینوپروپیل) تری‌اتوکسی سیلان (APTES)) در اتانول در فضای نیتروژن به محلول اضافه شد. بدین ترتیب، ترکیب فسفرآمید (PTA) روی نانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2$ قرار گرفت.سپس، سنتز و ساختار نانوکامپوزیت تهیه شده ($Fe_3O_4@SiO_2@PTA$) با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR) و پراش پرتوی ایکس پودری (PXRD) شناسایی و تائید شد (شکل ۱).



شکل ۱. (راست) طیف FT-IR و (چپ) الگوی PXRD نانوکامپوزیت عامل دار شده $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$

آزمایش‌های جذب

جذب سرب در شرایط بهینه (pH = 6، زمان: 10 دقیقه، مقدار جاذب: 10 میلی گرم) مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش جذب سرب به وسیله جاذب سنتز شده، دو پارامتر اصلی ظرفیت جذب تعادلی (q_e) برحسب میلی‌گرم بر گرم جاذب ($q_e = \frac{(C_0-C_e).V}{M}$) و درصد جذب (%R) ($R = \frac{(C_0-C_e).100}{C_0}$) اندازه گیری شدند که منظور از ظرفیت جذب تعادلی، مقدار فلز جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (تعادل بین فاز جامد و مایع) است. در این معادلات، C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی یون موجود در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، V برابر حجم محلول بر حسب لیتر و W جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد. به منظور بررسی همدماهای جذب از مدل همدمای لانگمویر و مدل همدمای فروندلیچ استفاده شد [۵]. برای ارزیابی سرعت فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم استفاده شد.

یافته ها

شناسایی نانوکامپوزیت مغناطیسی تهیه شده ($Fe_3O_4@SiO_2@PTA$)

جهت بررسی گروه‌های عاملی از روش طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، نوار ارتعاشی در $۵۷۵\ cm^{-1}$ را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند فلز-اکسیژن (Fe—O) در نانوذرات Fe_3O_4 نسبت داد. نوارهای قوی و پهن در حدود $۱۱۱۸\ cm^{-1}$ که ارتعاشات کششی نامتقارن پیوندهای Si-O-Si و Si-OH را نشان می‌دهد، تأیید کننده وجود لایه نازک سیلیکا بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 می‌باشند. نوار ارتعاشی در $۱۲۱۸\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی P=O است. همچنین، ظهور نوار ارتعاشی در ناحیه $۲۹۰۰\ cm^{-1}$ تا ۳۲۰۰ که به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H و N-H نسبت داده می‌شود، تائیدکننده ساختار پیشنهادی برای نانوکامپوزیت عامل‌دار شده به عنوان جاذب می‌باشد. همچنین، در الگوی پراش پرتوی ایکس نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$ (شکل ۱)، نتایج به‌دست آمده با کارت استاندارد (JCPDS card no.85-1436) نانوذرات Fe_3O_4 مطابقت دارد. این امر بیان‌گر آن است که Fe_3O_4 سنتز شده خالص بوده و دارای ساختار مکعبی است. علاوه بر این، ظهور یک پیک پهن در ناحیه 2θ برابر با ۲۸-۱۸ درجه را می‌وان به سیلیکای آمورف نسبت داد. میانگین اندازه ذرات برای نانوکامپوزیت با استفاده از معادله‌ی دبای-شرر حدود ۱۶/۵ نانومتر اندازه‌گیری شد.

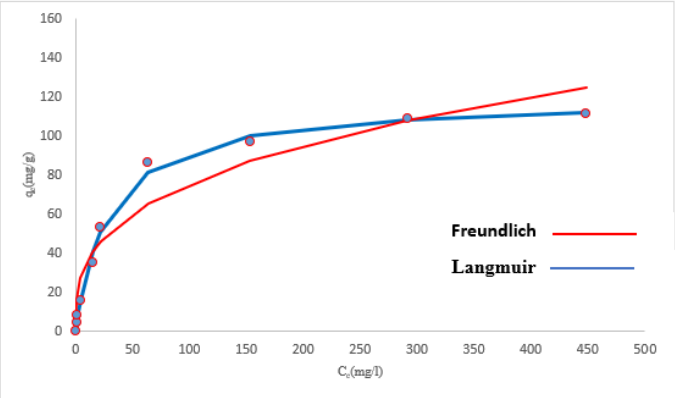
بررسی ایزوترم جذب:

بررسی ایزوترم جذب به منظور توصیف حالت تعادل ماده جذب شونده بین فاز جامد و مایع و پیش‌بینی رفتار جذب داده های تجربی انجام گرفت. در شکل ۲ مدل‌های همدمای غیرخطی لانگمویر و فروندلیچ برای داده های جذب یون سرب با جاذب $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$ نشان داده شده است. با توجه به داده‌های موجود در جدول ۱ و مقایسه مقادیر ضرایب همبستگی (R) مشخص شد که مدل همدمای لانگمویر برای

هر جذب یون سرب بیشتر از همدمای فرندلیچ بوده است. در نتیجه برازش بهتری از خود نشان داده است که بیانگر همگن بودن سطح جاذب است. میزان حداکثر ظرفیت جذب تجربی q_m در مدل لانگمویر، برای سرب ۰/۱۱ اندازه گیری شد.

جدول ۱. پارامترهای محاسبه شده‌ی مدلهای غیرخطی لانگمویر، فرندلیچ برای جذب سرب با جاذب $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$

	q_m (mg/g)	K_L	K_F	n	R^2
Langmuir	0.11	0.34			0.99
Freundlich			0.16	0.30	0.93



شکل ۲. برازش مدل‌های همدمای غیرخطی لانگمویر و فرندلیچ برای داده‌های جذب یون سرب با جاذب $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$

نتیجه گیری

در این پژوهش ابتدا نانوکامپوزیت مغناطیسی عامل دار شده $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$ سنتز شد. سپس ویژگیهای ساختاری و مورفولوژی آن با استفاده از روش‌های FTIR و PXRD شناسایی گردید. به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده، جذب سرب در شرایط بهینه (pH = 6، زمان: 10 دقیقه، مقدار جاذب: 10 میلی گرم) مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه مدل‌های جذب همدما فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفتند که مدل تک لایه لانگمویر به عنوان مدل مناسب برای جذب فلزات سرب توسط جاذب $Fe_3O_4@SiO_2@PTA$ تعیین شد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت مغناطیسی، فسفرآمید، مدل همدمای لانگمویر و فروندلیچ، حذف سرب.

منابع

[۱] Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater, *Nanomaterials*., 9(3): 424(2019).
[2] Singh S., Barick K., Bahadur D. Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes, *Nanomater Nanotechnol*., 3: 3-20(2013).
[3] Shariatinia Z., Asadi E., Yousefi M., Sohrabi M. Novel organotin (IV) complexes of organophosphorus ligands: Synthesis, spectroscopic, structural study and DFT calculations, *J. Organomet. Chem*., 715: 82-92(2012).

[4] Ahmadabad F.K., Pourayoubi M., Bakhshi H. Decorated single-enantiomer phosphoramide-based silica/magnetic nanocomposites for direct enantioseparation. *RSC Adv.*, *9*(47): 27147-27156(2019).
[5] Bagheri Ahmad., Yazdani Ali., Rafati Amir Abbas. "Selection of better cationic surfactant for zeolite modification using surface studies and its application in the removal of anionic and cationic dyes. *'J. Mol. Liq.'.*, 403: 124881(2024).

تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-Co-P و Ni-Co-P-SiC به روش الکترولس جهت ممانعت از خوردگی فولاد

الهه کیقبادی، علی عرب*، سهیلا فرجی

دانشکده شیمی دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

فرایند آبکاری الکترولس، به عنوان یک روش خود کاتالیستی یا روش احیای شیمیایی شناخته شده است. ایجاد پوشش روی سطح زیرلایه در روش آبکاری الکترولس بدون اعمال جریان الکتریکی انجام می شود. آبکاری در این فرایند به طور همزمان و به کمک چندین واکنش شیمیایی در محیط آبی انجام می شود[1]. الکترولس نیکل-فسفر از مهم ترین پوششهای تشکیل شده به روش الکترولس می باشد. مطالعات متعددی بر روی خوردگی فولاد پوشش داده شده با پوشش های الکترولس نیکل فسفر انجام و مشخص شده است ایجاد این پوششها تا حدودی زیادی مقاومت فولاد در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد[1]. همچنین گزارشهای مختلفی وجود دارد که می‌توان با استفاده از افزودنی های مناسب مقاومت به خوردگی این پوشش ها را بهبود بخشید[2-5]. براین اساس در پژوهش حاضر تهیه پوشش های Ni-Co-P و Ni-Co-P-SiC به روش الکترولس روی زیر لایه فولاد مورد توجه قرار گرفته است تا بتوان بدینوسیله از خوردگی فولاد در محیط سدیم کلراید (3.5 درصد) جلوگیری کرد. بدین منظور شرایط مختلف حمام الکترولس مانند دما، pH، مقدار کبالت ونانو ذرات سیلیکون کاربابد بهینه خواهند شد. همچنین از روش های پلاریزاسیون تافل، امپدانس الکتروشیمیایی و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت بررسی خواص پوششها استفاده خواهد شد.

بخش تجربی

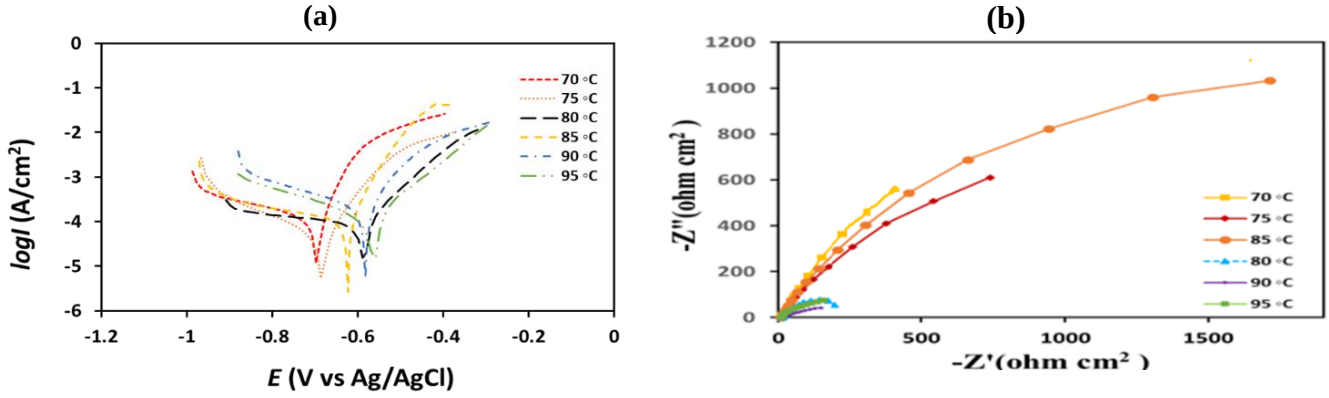
ترکیب فولاد مورد استفاده شامل عناصر کربن، سیلیسیم، منگنز، مس و آهن به ترتیب با درصد وزنی ۱/۹۵، 0.30، 0.44، 0.39 و 96.92 می باشد. برای تهیه پوشش های نانوکامپوزیتی، این نمونه فولاد به مدت دو ساعت تحت شرایط دما و pH متفاوت در حمام الکترولس شامل نیکل سولفات شش آبه (25g/l)، سدیم سیترات دو آبه (60g/l)، کبالت سولفات هفت آبه (8-14 g/l)، آمونیوم سولفات (50g/l)، تیواوره (1g/l) و سدیم هیپو فسفیت (40g/l) قرار گرفت. جهت انجام آزمونهای پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از یک سل سه الکترودی استفاده گردید. در این سل از الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه های فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌ها به عنوان الکترود کار استفاده شد. از محلول سدیم کلراید 3.5 درصد بعنوان محلول خورنده در این سل استفاده گردید. این سل به دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ایویوم مدل ورتکس ساخت کشور هلند متصل گردید.

یافته ها

در شکل ۱ نمودارهای تافل و نایکوئیست پوششهای Ni-Co-P تهیه شده در دماهای مختلف و pH=7.5 نشان داده شده است. به کمک این آنالیزها مقادیر شدت جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی تعیین و مشخص شد پوشش ایجاد شده در دمای ۸۵ درجه سلسیوس کمترین شدت جریان خوردگی و بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را دارد. بنابراین این دما به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید. بعد از

* a.arab@semnan.ac.ir

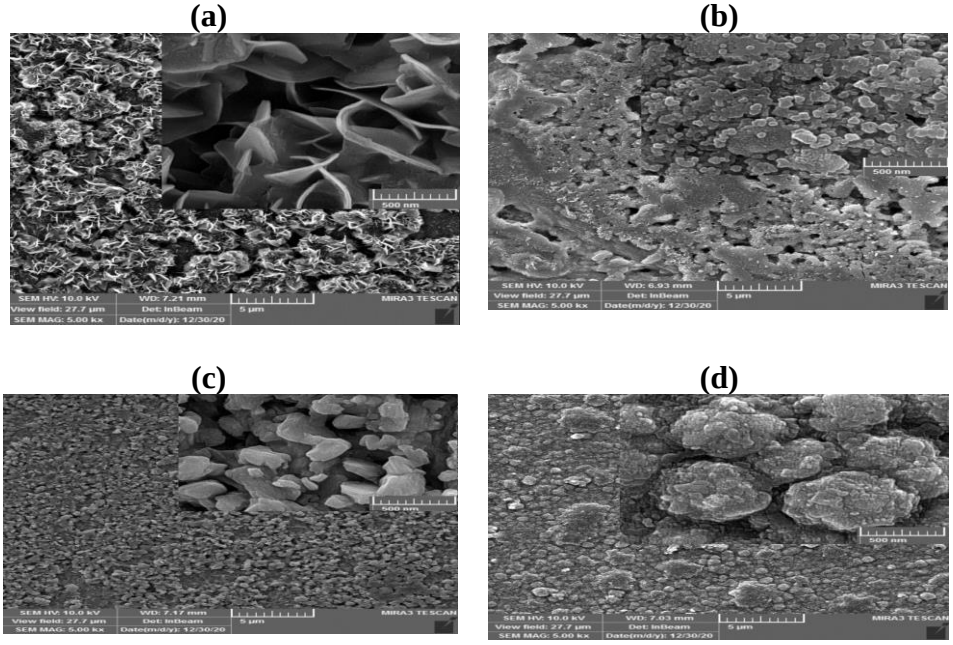
بهینه سازی دما، مقادیر pH و کبالت سولفات نیز بطور مشابه با استفاده ار آنالیزهای تافل و نایکوئیست بهینه شدند. مشخص گردید پوشش Ni-Co-P ایجاد شده در دمای ۸۵ درجه سلسیوس، pH=9 و 10g/l کبالت سولفات کمترین شدت جریان خوردگی ($197\ \mu A\ cm^{-2}$) و بیشترین مقاومت در برابر خوردگی ($2330\ \Omega\ cm^2$) را دارد. لازم به توضیح است که شدت جریان خوردگی فولاد در این محیط $586\ \mu A\ cm^{-2}$ می باشد. بنابراین ایجاد پوشش بطور موثری از خوردگی فولاد جلوگیری کرده است و راندمان بازدارندگی برای پوشش Ni-Co-P تهیه شده در شرایط بهینه، 66.4% می باشد.



شکل ۱. دیاگرامهای تافل(a) و نایکوئیست (b) پوششهای Ni-Co-P تهیه شده در دماهای مختلف و pH=7.5. آنالیزها در محلول سدیم کلرید 3.5 درصد و دمای اتاق انجام شده اند.

اضافه کردن نانو ذرات مختلف می تواند باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش هایNi-P شود [2, 4-6]. بنابراین مقادیر متفاوتی از نانوذرات سیلیکون کاربابد شامل0.7 ، 1، 2 و ۳ گرم بر لیتر به حمام الکترولس اضافه و پوشش های Ni-Co-P-SiC روی سطح فولاد ایجاد گردید. سپس خوردگی این پوشش‌ها در محلول سدیم کلرید 3.5 درصد توسط روشهای پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی بررسی گردید. نتایج بدست آمده نشان داد در حضور 1 گرم بر لیتر نانو ذره سیلیکون کاربید، پوشش Ni-Co-P-SiC دارای کمترین شدت جریان خوردگی ($157\ \mu A\ cm^{-2}$) می باشد که نشان دهنده راندمان بازدارندگی 73.2% است. بنابراین در حضور سیلیکون کاربابد، راندمان بازدارندگی حدود 10 درصد افزایش یافته است.

به منظور بررسی بیشتر و بهتر خوردگی پوشش های تهیه شده، تصاویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی قبل و بعد از قرار گرفتن پوشش ها در محیط خورنده سدیم کلرید 3.5 درصد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج بدست آمده در شکل 2 نمایش داده شده است. از مقایسه این تصاویر مشخص می گردد که مقاومت به خوردگی پوشش ها در حضور نانو ذره SiC افزایش یافته است. علت این موضوع ، نفوذ یکنواخت و یکسان نانو ذرات SiC در سطح کامپوزیت Ni-Co-P می باشد، بطوریکه تمام خلل و فرج های پوشش پر شده است که این عامل باعث یکنواختی، تراکم و به هم پیوستگی بیشتر ذرات نیکل، کبالت و فسفر موجود در کامپوزیتهای الکترولس Ni-Co-P می گردد. با مقایسه تصاویر موجود در شکل ۲ مشخص است که مورفولوژی پوشش Ni-Co-P بعد از خارج کردن از محلول خورنده شکل و پیوستگی خود را تا حد زیادی حفظ کرده است. همچنین پوشش Ni-Co-P-SiC نیز بعد از قرار گرفتن در محلول خوردنده هیچ گونه خوردگی شیاری وحفره ای ندارد، یعنی اینکه که یکنواختی پوشش حفظ شده و خوردگی معنی داری در سطح پوشش مشاهده نشده است.



شکل ۲. تصاویر SEM نمونه Ni-Co-P قبل (a) و بعد (c) از قرار گرفتن در محیط خورنده و نمونه Ni-Co-P-SiC قبل (b) و بعد (d) از قرار گرفتن در محیط خورنده سدیم کلرید 3.5 درصد.

نتیجه گیری

در این پژوهش خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-Co-P و Ni-Co-P-SiC که با روش الکترولس بر روی زیرلایه فولاد ایجاد شده اند، در محلول خورنده سدیم کلراید 3.5% بررسی شده است. در این راستا، بهینه سازی شرایط حمام الکترولس از جمله دما، pH، مقدارکبالت سولفات و نانوذره سیلیکون کاربابد در پوشش‌ها انجام شد. پارامترهای بهینه شامل دمای ۸۵ درجه سلسیوس، pH=9 ، 10g/l کبالت سولفات و1g/l نانو ذرات سیلیکون کاربابد بدست آمدند. نمونه های Ni-Co-P و Ni-Co-P-SiC بدست آمده در شرایط بهینه، به ترتیب دارای راندمان بازدارندگی66.4% و 73.2% می باشند. با بررسی تصاویرSEM مشخص گردید که افزایش مقاومت به خوردگی نمونه ها در حضور نانو ذرات سیلیکون کاربابد به خاطر نفوذ نانو ذرات در داخل خلل و فرج موجود روی سطح می‌باشد.

واژه های کلیدی: الکترولس، پوشش‌های نیکل-کبالت-فسفر، نانوذرات سیلیکون کاربابد، خوردگی فولاد، راندمان بازدارندگی.

منابع

[1] Ahmadi Ashtiani A. Preparation of Ni-P electroless coatings and evaluation of their corrosion resistance against seawater, Master Thesis in Chemistry-Marine Chemistry (M.A) Amir Kabir University of Technology, 2013.
[2] Dong D., Chen X.H., Xiao W.T., Yang G.B., Zhang P.Y. Preparation and properties of electroless Ni–P–SiO_2 composite coatings, *Appl. Surf. Sci.* 255: 7051–7055 (2009).
[3] Abdel Aal A., Shehata Aly M. Electroless Ni–Cu–P plating onto open cell stainless steel foam, *Appl. Surf. Sci.* 255(13-14): 6652–6655 (2009).
[4] Rabizadeh T., Allahkaram S.R. Corrosion resistance enhancement of Ni–P electroless coatings by incorporation of nano-SiO_2 particles, *Materials and Design* 32(1): 133–138 (2011).
[5] Karrab S.A., Aboraia M.S., Doheim M.A., Ahmed S.M. Effect of electroless Ni-Co-P and Co-P coatings on cavitation erosion Resistance, *The Minerals, Metals & Materials Society*, (2015).

[6] Balaraju J.N., Ezhil Selvi V., Rajam K.S. Electrochemical behavior of low phosphorus electroless Ni–P–Si3N4 composite coatings, Mater. Chem. Phys. 120(2-3): 546–551(2010).

بررسی برهمکنش داروهای ایفوسفامید و سیکلوفسفامید با حامل دارویی Calix[4]arenes2 با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

سیما اسمعیل پور*، داود عاجلو

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان ، دامغان، ایران

مقدمه

در سال‌های اخیر، با افزایش سرعت صنعتی شدن کشورها، بیماری‌های مختلفی به ویژه سرطان افزایش یافته است [۱]. سرطان با رشد و تکثیر غیر طبیعی سلول‌ها مشخص می شود که می‌تواند به سایر قسمت‌های بدن نیز گسترش یابد. این بیماری طیف وسیعی از بیماری‌ها را با بیش از ۱۰۰ نوع مختلف در بر می گیرد، که همگی از تقسیم سلولی کنترل نشده درقسمت‌های مختلف بدن انسان ناشی می‌شوند [۲]. در صورت عدم کنترل، این بیماری می‌تواند کشنده باشد و به درمان طولانی مدت نیاز است. این بیماری علاوه بر این که سلامتی جسم را به چالش می‌کشد، بلکه فشار مالی و عاطفی قابل توجهی را بر بیماران و خانواده‌هایشان تحمیل می‌کند [۳]. ایفوسفامید (IFO) نوعی داروی شیمی درمانی است که در درمان انواع سرطان در بزرگسالان و کودکان موثر است. همچنین یک داروی مشابه به IFO به نام سیکلوفسفامید (CPA) وجود دارد که هرکدام از این داروها مزایای مشخصی دارند [۴]. سیستم‌های دارورسانی نقش مهمی در زمینه درمانی ایفا می‌کنند و امکان انتشار هدفمند و کنترل‌شده ترکیبات دارویی در بدن را فراهم می‌کنند [۵]. Calix[n]arenes (تعداد واحدهای فنولی=n)، یکی از مولکول‌های ماکروسیکلیک است که در سال‌های اخیر در دارورسانی و سیستم‌های حسگر دارو مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این، این مولکول‌ها به عنوان حامل دارو در درمان سرطان مورد استفاده قرار گرفته اند. ریزمحیط های تومور را حساس می‌کند و رهاسازی کنترل شده را فراهم می‌کند. علاوه بر این موارد، فرصتی را برای محافظت از داروها در برابر واکنش های جانبی که باعث غیرفعال شدن می شوند، فراهم می‌کند [۶]. ایفوسفامید و سیکلوفسفامید داروهای شیمی درمانی قوی هستند که معمولا در درمان سرطان‌های مختلف استفاده می‌شوند. با این حال، تجویز سیستمیک آنها می تواند منجر به عوارض جانبی و آسیب به بافت‌های سالم شود. بررسی برهمکنش آن‌ها با Calix[n]arenes برای توسعه یک سیستم دارورسانی خاص تر و هدفمندتر بسیار مهم است. بنابراین، هدف اصلی این مطالعه بررسی و درک مکانیسم جذب ایفوسفامید و سیکلوفسفامید بر روی Calix[4]arene2 با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و به دست آوردن یک سیستم حامل داروی ضد سرطان است.

بخش نظری

در این تحقیق از نرم افزار Materials Studio 8.0 برای بررسی برهمکنش داروهای نامبرده با حامل دارویی شبیه سازی کل سیستم استفاده شده است. ابتدا سیستم‌های حامل دارویی و داروها را بهینه شدند. برای تعادل سیستم، تمام ساختارهای تولید شده از نظر هندسی با استفاده از الگوریتم هوشمند Materials Studio و ماژول Force field با میدان نیروی COMPASS به حداقل رسید [۷]. جعبه شبیه سازی با حجم ۲۰×۲۰×۲۰ $Å^3$ با استفاده از ماژول "Build Crystals" برای انجام تمامی شبیه سازی دینامیک مولکولی ساخته شد. میدان نیروی یکسان در همه شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی اعمال شد. در شبیه سازی ها از مجموعه کانونی استفاده شد که دارای تعداد اتم، حجم و دما ثابت (NVT) در دمای ۲۹۸ کلوین می‌باشد.

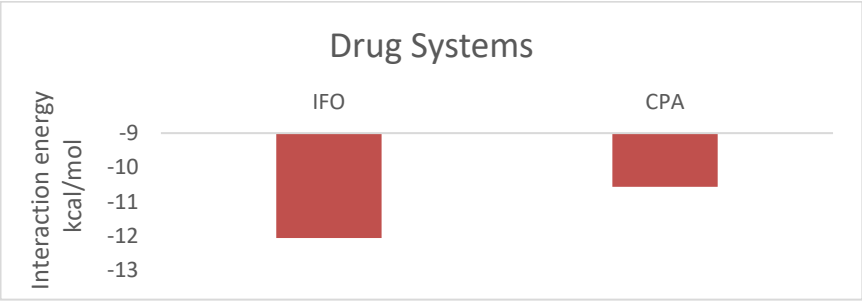
*simaes1996@gmail.com

یافته ها

در این مطالعه، برهمکنش بین مولکول‌های دارویی (ایفوسفامید و سیکلوفسفامید) و حامل دارویی (Calix[4]arene2) مورد بررسی قرار گرفت. تمرکز اصلی مقایسه برهمکنش های تکی ایفوسفامید و سیکلوفسفامید با حامل دارویی است. انرژی های برهمکنش طبق معادله (۱) محاسبه و نمودار آن در شکل ۱ آورده شده است.

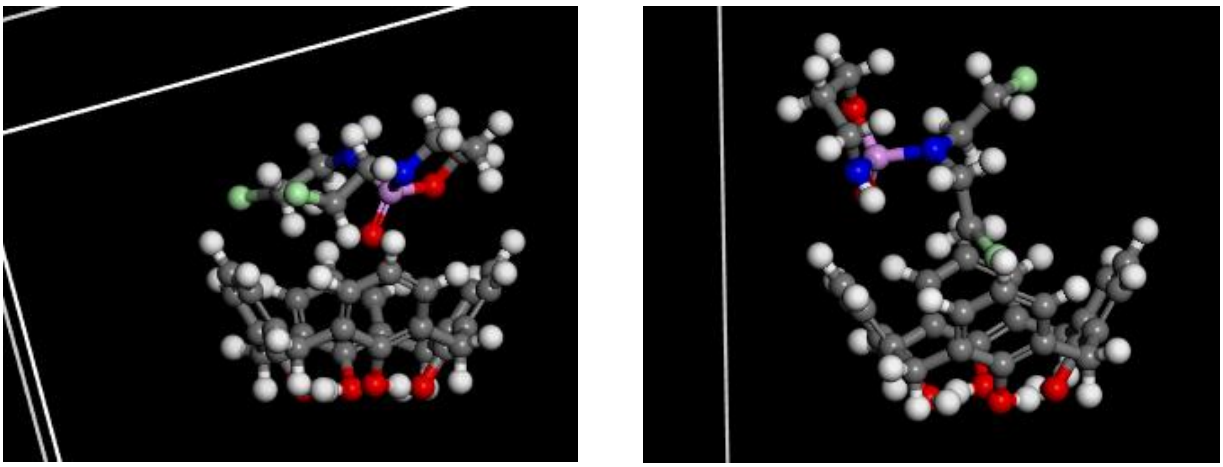
$$E_{interaction} = E_{system} - \left(E_{calix} + E_{drug}\right) \qquad (1)$$

بر اساس نمودار(۱)، مقادیرمنفی انرژی برهمکنش نشان می‌دهد که برهمکنش داروهای مورد مطالعه و حامل دارویی از نظر ترمودینامیکی پایدار است.



شکل (۱) نمودار انرژی برهمکنش داروها با حامل دارویی.

همچنین از این مقادیرمی توان نتیجه گرفت که کمپلکس حامل دارویی با داروی IFO پایداری بیشتری (انرژی برهمکنش منفی‌تر) نسبت به داروی CPA دارد. شماتیک حامل دارویی Calix[4]arene2 با داروهای ایفوسفامید و سیکلوفسفامید در شکل (۲) نشان داده شده است.



Calix[4]arene2-IFO Calix[4]arene2-CPA

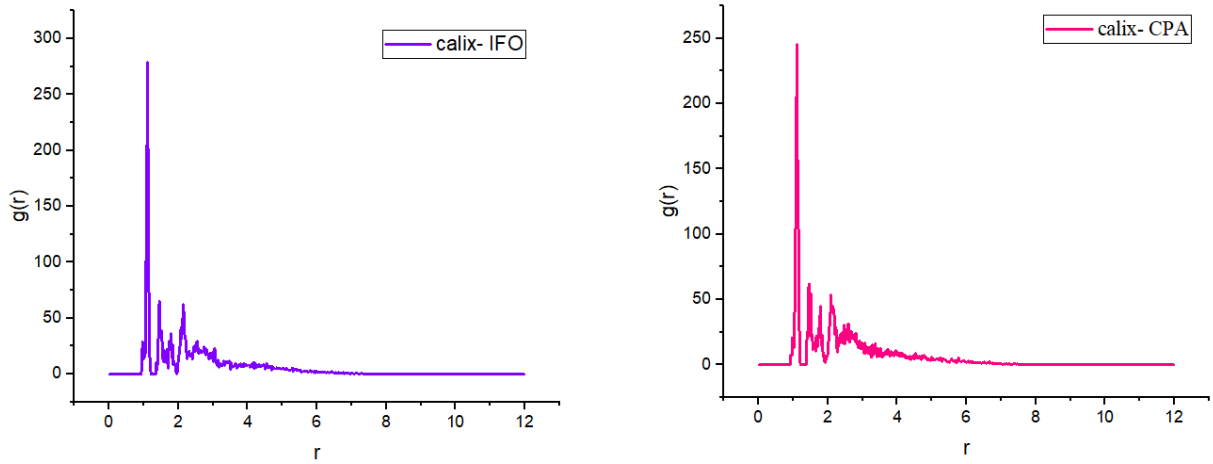
شکل (۲) ساختار فضایی برهم کنش حامل دارویی Calix[4]arene2 با داروهای ایفوسفامید و سیکلوفسفامید

همچنین برای بررسی بیشتر برهمکنش‌های **حامل دارویی (**Calix[4]arene2**)** با داروهای مورد مطالعه در مقیاس‌های اتمی، تابع توزیع شعاعی (RDF) مورد بررسی قرار گرفت [۸]. برای یک جفت اتم A و B، تابع توزیع شعاعی $g_{A-B}(r)$، که توزیع احتمال یافتن اتم‌های B را در اطراف اتم‌های مرجع A در فاصله r نشان می‌دهد، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$g_{A-B}(r) = \left(\frac{n_B}{4\pi r^2 \Delta r}\right) / \left(\frac{N_B}{V}\right) \qquad (2)$$

در این معادله، n_B تعداد اتم های B در اطراف اتم های A است که در داخل یک پوسته کروی با شعاع r قرار گرفته اند و Δr نشاندهنده ضخامت و N_B تعداد کل اتم های B را در سل شبیه سازی با حجم V نشان می دهد. آنالیزهای RDF برای حامل دارویی نسبت به داروهای ایفوسفامید و سیکلوفسفامید انجام شد و نمودار آن‌ها در شکل (۳) آورده شده است.

برای تجزیه و تحلیل RDF، مرکز گروه های آروماتیک برای هر مولکول دارو در سیستم و مرکز حامل دارویی در نظر گرفته شد. در شکل ۳، مشاهده می‌شود که احتمال جذب IFO و همچنین CPA در حدود فاصله ۱ تا ۱.۲ انگستروم از مرکز calix وجود دارد و همچنین از شدت پیک ها می‌توان متوجه شد که داروی IFO نسبت به CPA جذب بیشتری دارد.



شکل (۳) نمودار RDF حامل دارویی نسبت به داروهای ایفوسفامید و سیکلوفسفامید

نتیجه گیری

در این مطالعه ، شبیه سازی دینامیک مولکولی برای مقایسه برهمکنش بین داروهای ضد سرطان و **حامل دارویی (**Calix[4]arene2**)** انجام شد. با توجه به نتایج شبیه سازی، انرژی های برهمکنش هر کمپلکس برای درک ماهیت برهمکنش اصلی بین مولکول های دارویی و حامل دارویی مورد بررسی قرار گرفت. وقتی برهمکنش دو دارو با حامل دارو مقایسه شد، مشاهده کردیم که هر دو دارو پایدار هستند ولی داروی ایفوسفامید از نظر انرژی مناسب تر است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که تداخل داروهای شیمی‌درمانی مانند ایفوسفامید و سیکلوفسفامید با Calix[4]arene2 ممکن است مزایای قابل توجهی در درمان سرطان داشته باشد. داروها را می‌توان با استفاده از سیستم‌های دارورسانی مبتنی بر Calix[4]arene2 به سلول‌های سرطانی با دقت و موفقیت بیشتری رساند و کارایی درمان‌ها را بهبود بخشید. این سیستم

ها می توانند با کاهش احتمال رسیدن داروها به بافت های غیر هدف، عوارض جانبی را کاهش دهند. این حامل دارویی می‌توانند از داروها محافظت کنند و به انتقال پایدار آنها کمک کنند.

واژه های کلیدی: *ایفوسفامید، سیکلوفسفامید، دارورسانی، ضد سرطان، شبیه سازی دینامیک مولکولی.*

منابع

[1] Bode, A.M., Z. Dong, and H. Wang, Cancer prevention and control: alarming challenges in China. National science review, 2016. 3(1): p. 117-127.

[2] Cooper, G.M. and R. Hausman, A molecular approach. The Cell. 2nd ed. Sunderland, MA: Sinauer Associates, 2000: p. 1394-403.

[3] Sung, H., J. Ferlay, R. L Siegel, M. Laversanne, I. Soerjomataram, A. Jemal, F. Bray., Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries. CA: a cancer journal for clinicians, 2021. 71(3): p. 209-249.

[4] Misiura, K., Ifosfamide. Metabolic studies, new therapeutic approaches and new analogs. Mini Reviews in Medicinal Chemistry, 2006. 6(4): p. 395-400.

[5] Healy, D. and C. Whitaker, Antidepressants and suicide: risk–benefit conundrums. Journal of Psychiatry and Neuroscience, 2003. 28(5): p. 331-337.

[6] Yuksel, N., A. Köse, and M.F. Fellah, The supramolecularly complexes of calix [4] arene derivatives toward favipiravir antiviral drug (used to treatment of COVID-19): a DFT study on the geometry optimization, electronic structure and infrared spectroscopy of adsorption and sensing. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2021. 101(1): p. 77-89.

[7] Akkus, P.D. and A.Ö.K. Levitas, Molecular dynamics simulations of adsorption of long pyrene-PEG chains on a thin carbon nanotube. Turkish Journal of Chemistry, 2019. 43(4): p. 1159-1169.

[8] Bahlakeh, G., M.M. Hasani-Sadrabadi, and K.I. Jacob, Exploring the hydrated microstructure and molecular mobility in blend polyelectrolyte membranes by quantum mechanics and molecular dynamics simulations. RSC advances, 2016. 6(42): p. 35517-35526.

اثر بازدارندگی سورفکتانت های مختلف روی خوردگی فولاد آلیاژی A335 درمحلول سدیم هیدروکسید

عباس اجلالی، علی عرب*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

در بسیاری از کشورها خوردگی عامل اصلی مسائل اقتصادی و نگرانی های ایمنی است. هنگامی که یک فلزخورده می شود، ویژگی های مکانیکی آن مانند سختی و دوام به طور قابل توجهی بدتر می شود. از اینرو، روش های پیشگیری مناسب برای کاهش خوردگی باید

اجرا شود تا از خطر حوادث فاجعه بار جلوگیری شود[۲-۱]. یکی از روش های بسیار مؤثر برای کاهش اثر خوردگی استفاده از بازدارنده های خوردگی[۶۳] است که امروزه انواع بازدارنده های آلی و معدنی موجود و در حال بررسی هستند. تفاوت بین بازدارنده آلی و معدنی به عملکرد مکانیسم های حفاظتی آنها مربوط می شود عملکرد بازدارنده های آلی از طریق مکانیسم جذب سطحی بوده و بازدارنده های معدنی از نقاط کاتدی و آندی حفاظت می کند. به عبارت دیگر بازدارنده های خوردگی آلی که لایه یا فیلمی محافظ روی سطح فلز تشکیل داده یا با انجام نوعی واکنش با فلز از خوردگی بیشتر ممانعت می کنند. اما بازدارنده های معدنی از طریق کم کردن قدرت خورندگی محیط از خوردگی جلوگیری می‌کنند [۳]. سورفکتانت ها[۶۴] تحت عنوان بازدارنده به تازگی مورد توجه ویژه ای قرار گرفته اند[۴]. سورفکتانت ها مزایایی از جمله بازده بازدارندگی بالا، سمیت پایین و تولید آسان دارند. به طور کلی در محلول آبی، واکنش بازدارنده مولکول های سورفکتانت نیز ممکن است به دلیل جذب سطحی فیزیکی (الکترواستاتیک) یا جذب سطحی شیمیایی روی سطح فلزی، بسته به بار سطحی جامد و تغییر انرژی آزاد انتقال یک زنجیره هیدروکربنی از آب به سطح جامد باشد[۶-۵].

بخش تجربی

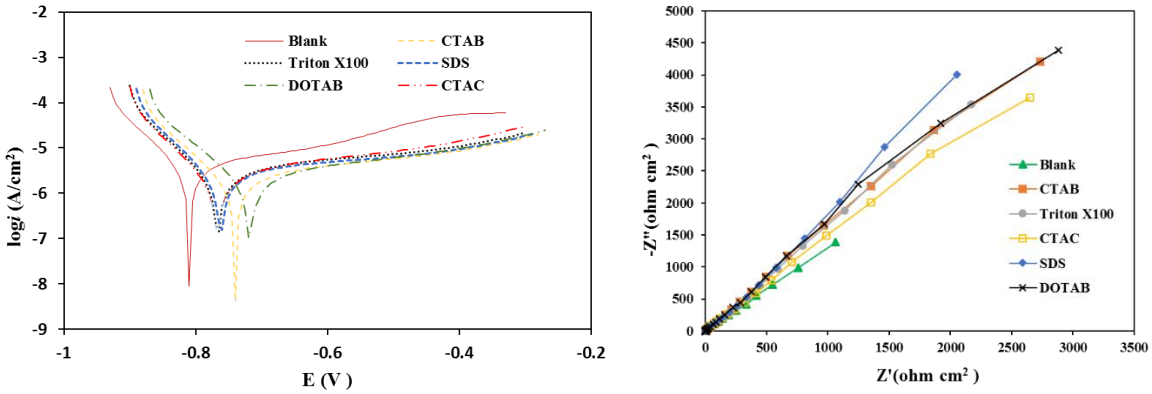
فولاد مورد استفاده در این پژوهش، نمونه فولاد تیپ A۳۳۵ از شرکت Henan از کشور چین می‌باشد که سطحی معادل $1\ cm^2$ از آن جهت مطالعات الکتروشیمیایی استفاده گردید. سورفکتانت های مورد بررسی در این تحقیق، شامل دو سورفکتانت کاتیونی: دو دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (DOTAB) ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB)، یک سورفکتانت غیر یونی: تریتون ایکس ۱۰۰ (Triton X-100) ، و دو سورفکتانت آنیونی: ستیل تری متیل آمونیوم کلراید (CTAC) و سدیم دو دسیل سولفات (SDS) می‌باشند. برای بررسی بازدارندگی سورفکتانت ها از روش های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است. محلول الکترولیت (خورنده) مورد استفاده سدیم هیدروکسید 4M می باشد. جهت انجام آزمونهای پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از یک سل سه الکترودی استفاده گردید. در این سل از الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه فولاد به عنوان الکترود کار استفاده شد. این سل به دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ایویوم مدل ورتکس ساخت کشور هلند متصل گردید. تمام تست‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شده اند.

یافته ها

ابتدا خوردگی فولاد در محلول سدیم هیدروکسید 4M بررسی گردید و سپس غلظت مشخصی (30 ppm) از هر یک از سورفکتانت های CTAB, DOTAB, SDS,CTAC, Triton X100 به صورت مجزا به محلول اضافه گردید و سپس با استفاده از آزمون های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی رفتار بازدارندگی هر یک از این سورفکتانت ها بررسی گردید. در شکل ۱ نمودارهای تافل و نایکوئیست و در جداول ۱ و ۲ پارامترهای خوردگی مربوطه گزارش شده اند.

(a) **(b)**

[۶۳] Corrosion inhibitors
[۶۴] Surfactants



شکل ۲. نمودارهای پلاریزاسیون تافل (a) و نایکوئیست (b) فولاد A335 در محلول سود 4M در غیاب و در حضور بازدارنده های مختلف در دمای ۲۵درجه سلسیوس.

جدول ۱. پارامترهای خوردگی فولاد A335 در محلول سود 4M بدست آمده با روش تافل برای سورفکتانت های مختلف در دمای ۲۵درجه سلسیوس.

surfactant	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm^2)	β_a (V/dec)	$-\beta_c$ (V/dec)	$(IE\%)$	θ
Blank	-0.828	3.25×10^{-6}	0.613	0.064	------	------
CTAB	-0.762	1.79×10^{-6}	0.480	0.068	45.0	0.450
Triton X100	-0.786	2.35×10^{-6}	0.514	0.069	27.8	0.278
SDS	**-0.779**	$\mathbf{1.83\times10^{-6}}$	**0.421**	**0.075**	**43.6**	**0.436**
DOTAB	**-0.735**	$\mathbf{1.67\times10^{-6}}$	**0.392**	**0.081**	**48.5**	**0.485**
CTAC	-0.785	1.97×10^{-6}	0.316	0.065	39.3	0.393

جدول ۲. پارامترهای خوردگی فولاد A335 در محلول سود 4M بدست آمده با روش امپدانس الکتروشیمیایی برای سورفکتانت های مختلف در دمای ۲۵درجه سلسیوس.

Surfactant	R_S (Ω cm²)	R_{ct} (Ω cm²)	R_{Film} (Ω cm²)	CPE_2 ($T/\Omega^{-1}s^n$)	n_2	CPE_1 ($T/\Omega^{-1}s^n$)	n_1	(IE%)	Θ
Blank	1.47	1.9×10^5	0.66	0.0011	0.59	0.00007	1.00	-------	------
CTAB	1.32	9.9×10^5	0.29	0.0007	0.65	0.00001	0.99	80.8%	0.808
Triton X100	1.30	8.5×10^5	0.24	0.0009	0.65	0.00001	0.99	77.6%	0.776
SDS	**1.31**	$\mathbf{1.3\times10^6}$	**0.22**	**0.0008**	**0.66**	**0.00001**	**1.00**	**85.3%**	**0.853**
DOTAB	**1.20**	$\mathbf{1.2\times10^6}$	**0.45**	**0.0008**	**0.65**	**0.00001**	**0.98**	**84.1%**	**0.841**
CTAC	1.30	9.0×10^5	0.13	0.0009	0.68	0.00001	1.00	78.8%	0.788

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از نمودارهای نایکوئیست و پلاریزاسیون تافل، سورفکتانت های SDS و DOTAB بالاترین راندمان بازدارندگی (IE%)را در محلول ۴ مولار سدیم هیدروکسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای فولاد آلیاژی A335 گرید P91 داشته اند. در بین

سورفکتانت های آنیونی سدیم دو دسیل سولفات (SDS) با مقدار راندمان 84.1%، دارای بالاترین راندمان و در بین سورفکتانت های کاتیونی، دو دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (DOTAB) بالاترین راندمان بازدارندگی را به مقدار 85.3% داشته است. بنا به نتایج بدست آمده، سورفکتانت غیر یونی Triton X-100 کمترین راندمان بازدارندگی (77.6%) برای خوردگی فولاد آلیاژی در این محلول را دارد.

واژه های کلیدی: فولاد آلیاژی A335، خوردگی، سورفکتانت، بازدارندگی.

منابع

[1] Wan Mohamad Kamaruzzaman W.M.I., Mohd Nasir N.A., et al., 25 years of progress on plants as corrosion inhibitors through a bibliometric analysis using the Scopus database (1995–2020), *Arab. J. Chem.* 15(4):103655 (2022).

[2] Hashemi S.J., Bak N., Khan F., Hawboldt K., Lefsrud L., Wolodko J. Bibliometric analysis of microbiologically influenced corrosion (MIC) of oil and gas engineering systems, *Corrosion.* 74(4), 468–486(2018).

[3] Putilova N., Balezin S. A., Barannik V. P. Metallic Corrosion Inhibitors (translated from Russian), Pergamon Press, London (1996).

[4] Ramji K., Cairns D.R., Rajeswari S. Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution, *Appl. Surf. Sci*. 254:4483–4493(2008).

[5] Badawi A.M., Hegazy M.A., El-Sawy A.A., Ahmed H.M., Kamel W.M. Novel qua-ternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB), *Mater. Chem. Phys*. 124: 458–465(2010).

[6] Javadian S., Yousefi A., Neshati J. Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl, *Appl. Surf. Sci.* 285: 674– 681(2013).

کاربرد نانوکامپوزیت گرافن اکساید/کبالت اکساید/فریت در حذف داروها در نمونه‌های آبی

یاسمن صداقت، مریم رجبی*، علیرضا اصغری، احمد حسینی بنده قرائی، علیرضا شیرماهی
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

روش‌های آماده‌سازی نمونه به‌طور کلی به دو دسته کلاسیک و مدرن تقسیم می‌شوند که هدف اصلی آن‌ها پیش‌تغلیظ آنالیت، حذف مزاحمت‌ها و سازگاری با دستگاه تجزیه‌ای می‌باشد. یکی از روش‌های اصلاح‌شده‌ی استخراج فاز جامد، روش استخراج فاز جامد میکروپخشی است که تا حدودی مشکلاتی را از جمله مصرف زیاد حلال‌های آلی، مصرف مقدار زیاد جاذب و زمان استخراج طولانی را حل کرده است. این روش به دلیل مصرف کم مواد شیمیایی، کاهش زمان استخراج و سطح تماس بالا محبوبیت زیادی پیدا کرده است. بنابراین در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌هایی که علاوه بر توانایی حذف داروها را به‌طور گزینش‌پذیر از نمونه‌های بیولوژیکی از قیمت ارزان و سبز بودن نیز برخوردار باشند، مورد توجه پژوهشگران بوده است. در این کار، از جاذب سنتزشده گرافن اکساید/کبالت اکسید/فریت، به‌عنوان فاز استخراج‌کننده استفاده شده است. نانوذرات به کار گرفته‌شده در این جاذب با خواص منحصر به فرد خود از جمله: غیرسمی بودن، ارزان قیمت بودن و سطح تماس بالا می‌توانند به افزایش گزینش‌پذیری و میزان بازیابی استخراج آنالیت‌هاکمک کنند. علاوه براین، از فریت به‌جهت مغناطیسی کردن جاذب سنتزشده، جهت جداسازی آسان آن از محلول نمونه و افزایش سطح تخلخل استفاده شده است.

بخش تجربی

ابتدا پودر گرافن اکساید با محلول هیدروکلریک اسید رقیق‌شده و متانول شستشو داده شد و بر روی همزن به مدت چند ساعت هم‌زده شد تا به طور کامل مزاحمت‌ها از سطح آن حذف شوند. مخلوط درنهایت توسط کاغذصافی فیلتر گردید و چندین مرحله توسط آب چهاربار تقطیر شستشو داده شد تا pH آن خنثی گردد. گرافن اکساید به دست آمده درون آون خشک شد. به منظور سنتز فریت، نمک روی نیترات ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) و آهن (III) نیترات ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) مخلوط شدند و درون آب مقطر حل شدند. محلول تهیه شده داخل تفلون اتوکلاو ریخته شد و توسط نوار همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه به صورت قطره قطره محلول سود به آن افزوده شد و ۲۴ ساعت درون کوره قرار گرفت. پس از سرد شدن محلول، فریت توسط آهن‌ربا جدا شد و با آب چهاربار تقطیر چندین مرتبه شسته شد. گرافن اکساید شسته‌شده به همراه کبالت اکساید و فریت به منظور سنتز جاذب با یکدیگر مخلوط شدند و درون کوره با دمای بالا قرار گرفتند. برای بررسی گزینش‌پذیری جاذب سنتزشده، خانواده‌های مختلفی از داروها مورد بررسی قرار گرفتند. در این میان بیشترین گزینش‌پذیری جاذب مربوط به برخی از داروهای خانواده ضد التهاب غیراستروئیدی چون دیکلوفناک و ایبوپروفن بوده است. جهت حذف این دو دارو، به ۵ mL از محلول با pH برابر با ۸ مقادیر مناسبی از جاذب سنتزی افزوده شد تا داروهای موجود درون نمونه در تماس با آنالیت‌ها قرار گیرند. پس از طی مدت زمان معین درون حمام آب فراصوت، مخلوط حاوی جاذب و محلول نمونه روی آهن‌ربا قرار گرفت. محلول جمع‌آوری شده به دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا تزریق شد تا مقدار توانایی جاذب در حذف آنالیت‌های مورد بررسی تعیین گردد.

E-mail: mrajabi@semnan.ac.ir

یافته ها

سنتز موفق جاذب سنتزشده توسط آنالیزهای مختلف از قبیل: XRD, FT-IR, TGA, SEM, EDS و BET تایید شد. پارامترهای تاثیرگذار مختلفی چون pH محلول نمونه، زمان جذب و مقدار جاذب سنتز شده مورد بهینه‌سازی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده طبق شرایط بهینه، حاکی از توانایی جاذب سنتزشده در حذف داروهای دیکلوفناک و ایبوپروفن به ترتیب با مقادیر ۹۷ و ۹۱٪ از نمونه‌های آبی بوده است.

نتیجه گیری

طبق نتایج بدست آمده در این پژوهش، جاذب سنتز شده به‌عنوان جاذبی سبز، کارآمد، مقرون به‌صرفه و گزینش‌پذیر می‌تواند در حذف داروهای دیکلوفناک و ایبوپروفن از نمونه‌های آبی به کار گرفته شود. این جاذب با داشتن ظرفیت بالا و کارایی منحصر به فرد می‌تواند در حذف این آلاینده‌ها از نمونه‌های آبی به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: داروهای ضد التهاب غیراستروئیدی، کبالت اکساید، گرافن اکساید، فریت، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا.

منابع

[1] Haghgoo Qezelje, H., Rajabi, M., Taheri, S., Ghanbari Adivi, S., Valipour, M. S., Hosseini Bandegharaei, A., ... & Asghari, A. Preconcentration of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Clinical Samples by Various Hollow Fiber–Liquid Phase Microextraction (HF-LPME) Configurations With High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Detection. *Analytical Letters*, 1-19 (2024).

[2] Hosseini-Bandegharaei, A., Rajabi, M., & Asghari, A. Trace determination of celecoxib in biological samples after preconcentration by Dμ-SPE technique using a magnetized functionalized MOF/nanokeratin composite. *Microchemical Journal*, 193, 109137 (2023).

[3] Depan, D., Pesacreta, T. C., & Misra, R. D. K. The synergistic effect of a hybrid graphene oxide–chitosan system and biomimetic mineralization on osteoblast functions. *Biomaterials Science*, 2(2), 264-274 (2014).

[4] Chang, Y., Yang, S. T., Liu, J. H., Dong, E., Wang, Y., Cao, A., ... & Wang, H. In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells. *Toxicology letters*, 200(3), 201-210 (2011).

سنتز، شناسایی و مطالعه داکینگ مولکولی ترکیب جدید فسفریک تری آمید $(O{=})P[NHC_5H_4N]_2[NHC_6H_4(3\text{-}F)]$

زینب غلامرضایی، عاتکه سادات ترحمی*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

فسفرآمیدها شامل قطعه اصلی O=P—N از ترکیبات فسفر چهاروجهی P(V) هستند که کاربردهای مختلفی در پزشکی (داروهای ضدسرطان [۱] و ضد ویروس[۲])، کشاورزی (حشره کش، قارچ کش و ضد آفت [۴،۳]) و صنعت (ترکیبات روان کننده [۵] و مواد ضد اشتعال [۶]) دارند. فسفرآمیدها به عنوان لیگاندهای دهنده‌ی اکسیژن در واکنش با یون‌های فلزی گوناگون نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷-۹].

در سال‌های اخیر، دو بیماری ویروسی-عفونی کرونا و آبله میمون و تهیه ترکیبات با خاصیت بیولوژیکی مناسب به عنوان دارو جهت بازدارندگی و مقابله با این بیماری‌ها توجه جامعه پزشکی و سازمان جهانی بهداشت را به خود جلب کرده است. بیماری کرونا ویروس، بیماری‌ای عفونی-ریوی است که بر اثر کروناویروس سندرم حاد تنفسی-۲[1] ایجاد می‌شود و بر ریه‌ها تأثیر می‌گذارد [۱۰]. آبله میمون نیز یک بیماری عفونی ویروسی است که انسان را با علائمی شبیه آبله از جمله تب، دردهای عضلانی و تاول درگیر می‌کند [۱۱] و انتقال آن با انتقال بیماری ویروس کرونا متفاوت است. تاکنون هیچ درمان قطعی برای این دو بیماری ارائه نشده است.

با توجه به مطالب ذکر شده در بالا و اهمیت شناسایی ترکیبات با خاصیت بیولوژیکی مناسب به عنوان دارو جهت بازدارندگی و مقابله با دو بیماری مذکور، در کار حاضر، ترکیب جدیدی از خانواده فسفرآمیدها با فرمول $(O{=})P[NHC_5H_4N]_2[NHC_6H_4(3\text{-}F)]$ سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته شناسایی شد. همچنین، اثر بازدارندگی آن در برابر ویروس‌های کرونا و آبله میمون به کمک روش داکینگ مولکولی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق با درجه‌ی خلوص سنتزی از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شدند. طیف مادون قرمز (IR) توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه Bruker ALPHA و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شده است. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) توسط دستگاه MHz FT-NMR Bruker Avance DRX 300 ثبت شده‌اند.

تهیه ترکیب $(O{=})P[NHC_5H_4N]_2[NHC_6H_4(3\text{-}F)]$

برای تهیه این ترکیب، در مرحله اول پیش ماده فسفریل کلراید $Cl_2(O{=})P[NHC_6H_4(3\text{-}F)]$ از واکنش بین فسفریل کلراید (۱ میلی‌مول) با ۳-فلوروآنیلین (۲ میلی‌مول) در حلال استونیتریل خشک و در دمای صفر درجه سانتیگراد تهیه شد. در مرحله دوم، ۴ میلی مول ۲-آمینو پیریدین رقیق شده با استونیتریل به پیش ماده فسفریل کلراید تهیه شده در مرحله اول اضافه شد و مخلوط حاصل در شرایط قرار گرفت. در نهایت، ماده به دست آمده بعد از تبخیر حلال از مخلوط واکنش رفلاکس، جهت حذف نمک هیدروکلراید ۲-آمینوپیریدین با آب مقطر شستشو داده شد.

[1].Severe Acute Respiratory Syndrome-Coronavirus 2 (SARS-CoV-2)

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

بخش نظری

داکینگ مولکولی

برهمکنش پروتئین-لیگاند بین ترکیب مورد نظر و پروتئین هدف (پروتئین با کد 6LU7 و 6M03 در مورد ویروس کرونا و پروتئین با کد 8CER و 4QWO در مورد ویروس آبله میمون) با ااستفاده از روش داکینگ مولکولی و با نرم افزار AutodockVina [۲۳] تعیین گردیده است. هترواتم‌ها، لیگاندها و مولکول‌های آ در ساختار پروتئین‌های هدف با کمک نرم افزار Discovery Studio [۱۳] حذف و سپس اتم‌های هیدروژن با یه کار بردن نرم افزار Auto Dock Tools قرار داده شدند تصاویر برهمکنش‌ها با کمک نرم‌افزار Discovery Studio ترسیم شده‌اند.

یافته ها

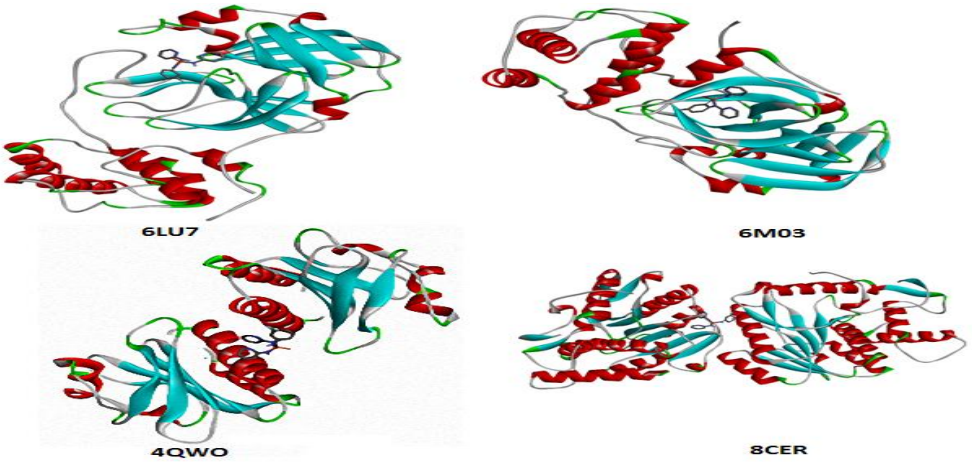
سنتز و شناسایی ترکیب مورد مطالعه

فسفریک تری آمید مورد مطالعه $(O{=})P[NHC_5H_4N]_2[NHC_6H_4(3\text{-}F)]$ از واکنش بین پیش‌ماده فسفره $(O{=})P[NHC_6H_4(3\text{-}F)]Cl_2$ با ۲-آمینوپیریدین در حلال استونیتریل خشک تهیه شد و به کمک طیف‌سنجی‌های مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته مورد شناسایی قرار گرفت که داده‌های طیفی سنتز و ساختار پیشنهادی این ترکیب را تائید می‌کنند.

Yield: 23%; M.P.: 160 °C; IR (KBr, $\bar{\upsilon}$, cm^{-1}): 3400 (N−H), 3155 (N−H), 2891, 1670, 1614, 1598, 1467, 1396, 1301, 1282, 1255, 1207 (P=O), 1170, 1147, 1076, 1006, 981, 950, 852, 771, 682, 626, 520; ^{1}H NMR (300.16 MHz, DMSO-d_6, 295.3 K): δ = 6.62 – 7.21 6.64 (m, 12H, Ar-H), 8.18 (m, 1H, NH (aniline ring)), 8.33 (d, $^{2}J(P,H)$ = 9.5 Hz, 2H, NH (Py ring)); ^{13}C NMR (75.64 MHz, DMSO-d_6, 296.6 K): δ = 104.40 (s, 1C, C_{Ar}), 104.73 (s, 1C, C_{Ar}), 106.88 (s, 1C, C_{Ar}), 107.15 (s, 1C, C_{Ar}), 111.77 (s, 1C, C_{Ar}), 112.38 (s, 1C, C_{Ar}), 113.11 (s, 1C, C_{Ar}), 114.12 (s, 1C, C_{Ar}), 116.80 (s, 1C, C_{Ar}), 130.68 (m, 1C, C_{Ar}), 138.28 (s, 1C, C_{Ar}), 144.39 (m, 1C, C_{Ar}), 148.16 (s, 1C, C_{Ar}), 155.03 (s, 1C, C_{Ar}), 161,43 (s, 1C, C_{Ar}), 164.51 (s, 1C, C_{Ar}); $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR (121.77 MHz, DMSO-d_6, 295.2 K): δ = –5.26 (s).

داکینگ مولکولی

به منظور بررسی عملکرد ترکیب مورد مطالعه به عنوان بازدارنده‌ی ویروس کرونا (پروتئین‌ها با کدهای 6LU7 و 6M03) و ویروس آبله میمون (4QWO و8CER) فرآیند شبیه‌سازی داکینگ مولکولی استفاده گردید. از این رو، بهترین موقعیت ترکیب مورد مطالعه در برابر گیرنده‌های پروتئینی هدف با منفی‌ترین انرژی‌های اتصال انتخاب و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند (شکل ۱).



شکل۱. نمایش سه بعدی بهترین موقعیت ترکیب مورد مطالعه در درون ساختار پروتئین‌های هدف.

مقدار انرژی اتصال به دست آمده برابر با ۷/۸- و۷/۲- کیلو کالری بر مول، به ترتیب برای پروتئین‌های 6LU7 و 6M03، و برابر با ۸/۰- و ۸/۶- کیلوکالری بر مول، به ترتیب برای پروتئین‌های 4QWO و 8CER، محاسبه شدند که این مقادیر منفی انرژی اتصال قابل قیاس با مقادیر انرژی‌های اتصال گزارش شده برای ترکیبات دارویی مورد استفاده برای ویروس کرونا و ویروس آبله میمون هستند [۱۴و۱۵]. از این رو، ترکیب فسفرآمیدی مورد مطالعه می‌تواند به عنوان یک کاندید مناسب جهت بازدارندگی ویروس‌های کرونا و آبله میمون پیشنهاد شود.

نتیجه گیری

در کار حاضر، ترکیب فسفرآمیدی جدید با فرمول $(O{=})P[NHC_5H_4N]_2[NHC_6H_4(3\text{-}F)]$ سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته شناسایی شد. همچنین، توانایی این ترکیب فسفرآمیدی به عنوان بازدارنده ویروس کرونا و ویروس آبله میمون به کمک روش شبیه سازی داکینگ مولکولی ارزیابی گردید. نتایج حاصل نشان می‌دهد که این ترکیب، فعالیت بازدارندگی مناسبی در برابر ویروس کرونا (با انرژی‌های اتصال ۷/۸- و۷/۲- کیلوکالری بر مول) و ویروس آبله میمون (با انرژی‌های اتصال ۸/۰- و ۸/۶- کیلوکالری بر مول) دارد و می‌تواند به عنوان کاندید مناسبی جهت بازدارندگی دو ویروس مذکور پیشنهاد شود.

واژه های کلیدی: *فسفرآمید، داکینگ مولکولی، ویروس کرونا، ویروس آبله‌میمون.*

منابع

[1] Nam, N.-H.; Kim, Y.; You, Y.-J.; Hong, D.-H.; Kim, H.-M.; Ahn, B.-Z. Water soluble prodrugs of the antitumor agent 3-[(3-amino-4-methoxy) phenyl]-2-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl) cyclopent-2-ene-1-one, *Bioorg. Med. Chem. 11* (6):1021-1029 (2003).

[2] Oliveira, F. M.; Barbosa, L. C.; Ismail, F. M. The diverse pharmacology and medicinal chemistry of phosphoramidates–a review. *RSC Adv., 4* (36):18998-19012 (2014).

[3] McGuigan, C.; Thiery, J.-C.; Daverio, F.; Jiang, W. G.; Davies, G.; Mason, M. Anti-cancer ProTides: tuning the activity of BVDU phosphoramidates related to thymectacin, *Bioorg. Med. Chem., 13* (9):3219-3227 (2005).

[4] dos Santos, V. M.R., Sant'Anna, C. M. R., Borja, G. E. M., Chaaban, A., Côrtes, W. S., DaCosta, J. B. N. New bisphosphorothioates and bisphosphoroamidates: synthesis, molecular modeling and determination of insecticide and toxicological profile, *Bioorg. Chem., 35* (1):68-81 (2007).

[5] Peale, L. F.; Messina, J.; Ackerman, B.; Sasin, R.; Swern, D. Evaluation of long-chain phosphorus compounds as lubricity additives. *ASLE Trans., 3* (1):48-54 (1960).

[6] Kannan, P.; Kishore, K. Novel flame retardant polyphosphoramide esters, *Polymer, 33* (2):418-422 (1992).

[7] Litsis, O. O.; Ovchynnikov, V. A.; Sliva, T. Y.; Konovalova, I. S.; Amirkhanov, V. M. catena-Poly [sodium-di-μ-aqua-sodium-bis [μ-2,2,2-trichloro-N-(dimorpholinophosphoryl) acetamide]], *Acta Crystallogr. Sec. E, 66* (4):m426-m427 (2010).

[8] Pourayoubi, M.; Bayraq, S. S.; Tarahhomi, A.; Nečas, M.; Fejfarová, K.; Dušek, M. Hirshfeld surface analysis of new organotin (IV)-phosphoramide complexes, *J. Organomet. Chem., 751*:508-518 (2014).

[9] Saneei, A.; Pourayoubi, M.; Crochet, A.; Fromm, K. M. The first phosphoramide–mercury (II) complex with a Cl_2Hg–$OP[N(C)(C)]_3$ segment. *Acta Crystallogr. Sec. C, 72* (3):230-233 (2016).

[10] Wang, D.; Hu, B.; Hu, C.; Zhu, F.; Liu, X.; Zhang, J.; Wang, B.; Xiang, H.; Cheng, Z.; Xiong, Y. Clinical characteristics of 138 hospitalized patients with 2019 novel coronavirus–infected pneumonia in Wuhan, *China. Jama, 323* (11):1061-1069 (2020).

[11] Giorgi, F. M.; Pozzobon, D.; Di Meglio, A.; Mercatelli, D. Genomic analysis of the recent monkeypox outbreak, *BioRxiv*, doi:https://doi.org/10.1101/2022.06.01.494368 (2022).

[12] Trott, O.; Olson, A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading, *J. Comput. Chem.*, *31* (2):455-461 (2010).

[13] Pettersen, E. F.; Goddard, T. D.; Huang, C. C.; Couch, G. S.; Greenblatt, D. M.; Meng, E. C.; Ferrin, T. E. UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis, *J. Comput. Chem.*, *25* (13):1605-1612 (2004).

[14] Deshpande, R. R., Tiwari, A. P., Nyayanit, N., Modak, M., *Eur. J. Pharmacol.*, *886*:173430 (2020).

[15] Dassanayake, M. K., Khoo, T.-J., Chong, C. H., Di Martino, P., *Int. J. Mol. Sci.*, *23*:11131 (2022).

سنتز و مشخصه یابی نانوساختار تتراپلی وانادات آهن به روش سونوشیمی

مهدی موسوی کمازانی[*1]، مرضیه شیخ دستجردی[1]

۱- دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

اخیراً اکسیدهای مخلوط مبتنی بر وانادیوم به دلیل خواص فوق‌العاده الکتروشیمیایی و کاربردهای جالبی مانند مواد نوری، سرامیک، باتری‌های لیتیوم یونی، دستگاه‌های نیمه‌رسانا، مواد زیست‌شناسی، مغناطیسی، فوتوکاتالیست و غیره مورد توجه قرار گرفته‌اند[۱].

تترا پلی وانادات آهن ($Fe_2V_4O_{13}$) یک ماده اکسید پیچیده، به دلیل کاربردهای آن در سنجش ، ذخیره انرژی ،و اصلاح محیطی به دلیل ساختار منحصر به فردش، مورد توجه قرار گرفته است[۲].

چهاروجهی تترا پلی وانادات آهن ($Fe_2V_4O_{13}$) دارای واحدهای VO_4 هماهنگ چهاروجهی و Fe_2O_{10} هماهنگ هشت وجهی است، که در آن واحدهای VO_4 از طریق اشتراک لبه به Fe_2O_{10} هماهنگ شده هشت وجهی متصل می شوند و ساختار زنجیره ای منحصر به فردی شبیه نعل اسب ایجاد می کنند. از آنجایی که دارای سوراخ و کانال است، کاربردهای متعددی دارد. پیوندهای چند وجهی V-O آنها برای خواص کاتالیزوری، الکتروشیمیایی و رسانایی یونی مؤثر هستند[۳و۴]. وجود سوراخ ها و کانال ها آن را برای بسیاری از کاربردها مناسب می کند[۵].

علاوه بر این، وجود Fe و V در سطح زمین باعث کاهش هزینه‌ها نسبت به سایر ترکیبات می‌شود. $Fe_2V_4O_{13}$ دارای چندین مزیت مانند کم هزینه، غیر سمی، فراوانی زمین و غیره است[۶و۷]. در این پژوهش، با هدف معرفی یک نانوساختار با فعالیت ذخیره سازی هیدروژن، تتراپلی وانادات آهن از طریق روش سونوشیمی سنتز و سپس، توسط آنالیزهای XRD، EDS و FESEM مشخصه‌یابی می‌شود.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

تمام مواد مورد استفاده شامل: نمک $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ ، NH_4VO_3 ، NH_3 و اتانول از شرکت مرک (Merck) خریداری شدند. همه‌ی مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص بالا بودند و بدون خالص سازی مصرف شدند.

دستگاه‌های مورد استفاده

الگوهای XRD (پراش اشعه X) توسط دستگاه Philips-X'PertPro با استفاده از تابش Cu Kα فیلترشده با Ni بررسی شد. جهت ثبت تصاویر FESEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار) از دستگاه MIRA3FEGSEM استفاده شد. تجزیه و تحلیل EDS (طیف سنجی پراکندگی انرژی) با استفاده از دستگاه متفرق‌کننده اشعه ایکس Philips مدل XL30 انجام شد.

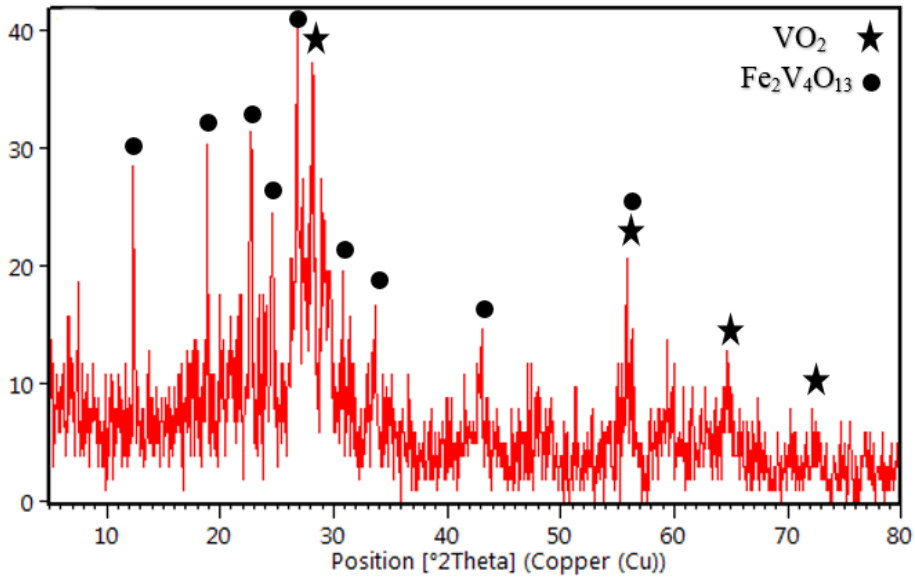
ساخت نانوساختار $Fe_2V_4O_{13}$

یک میلی‌مول نمک آهن نیترات ۹آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۵ دقیقه روی هیتراستیرر هم‌زده شد (محلول اول). محلول در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۱۵۰W گذاشته شد. سپس یک میلی‌مول آمونیوم وانادات (NH_4VO_3) در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد (محلول دوم). محلول دوم به محلول اول اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه روی هیتراستیرر هم‌زده شد و ۲ میلی لیتر NH_3 اضافه شد. سپس محلول نهایی در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۱۵۰W گذاشته شد. رسوب حاصل چندین بار

با آب مقطر و اتانول شسته شد و در آون با دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد سپس در کوره با دمای ۵۰۰ درجه به مدت یک ساعت بازپخت شد.

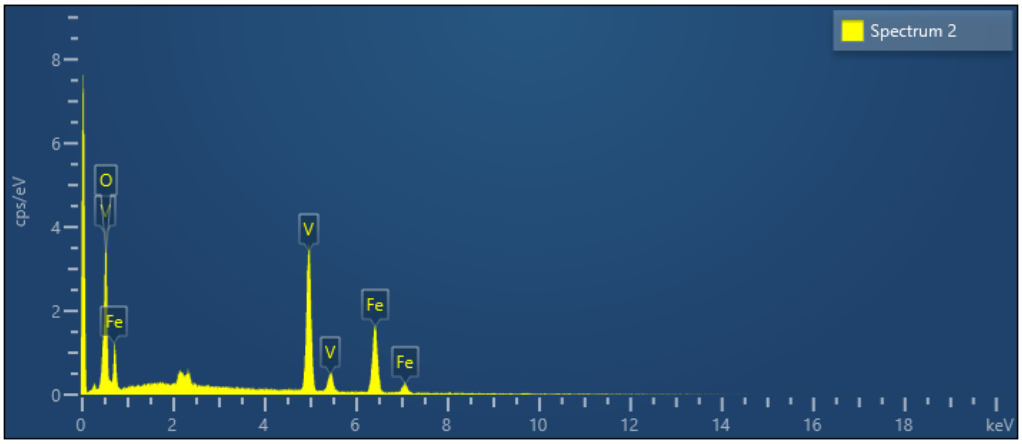
یافته ها

ساختار بلوری و ترکیب فاز محصول به وسیله‌ی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. شکل ۱ الگوی XRD نانوساختار $Fe_2V_4O_{13}$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود محصول با فاز مونوکلینیک $Fe_2V_4O_{13}$ (JCPDS=01-087-1845) پارامترهای شبکه a= 8.3125 Å b= 9.4055 Å, c=14.5768 Å) و فاز تتراگونال VO_2 (JCPDS = 01-073-2362) و پارامترهای شبکه (a = b = 4.5170 Å, c= 2.8720Å) مطابق است و هیچ ناخالصی دیگری دیده نمی‌شود.



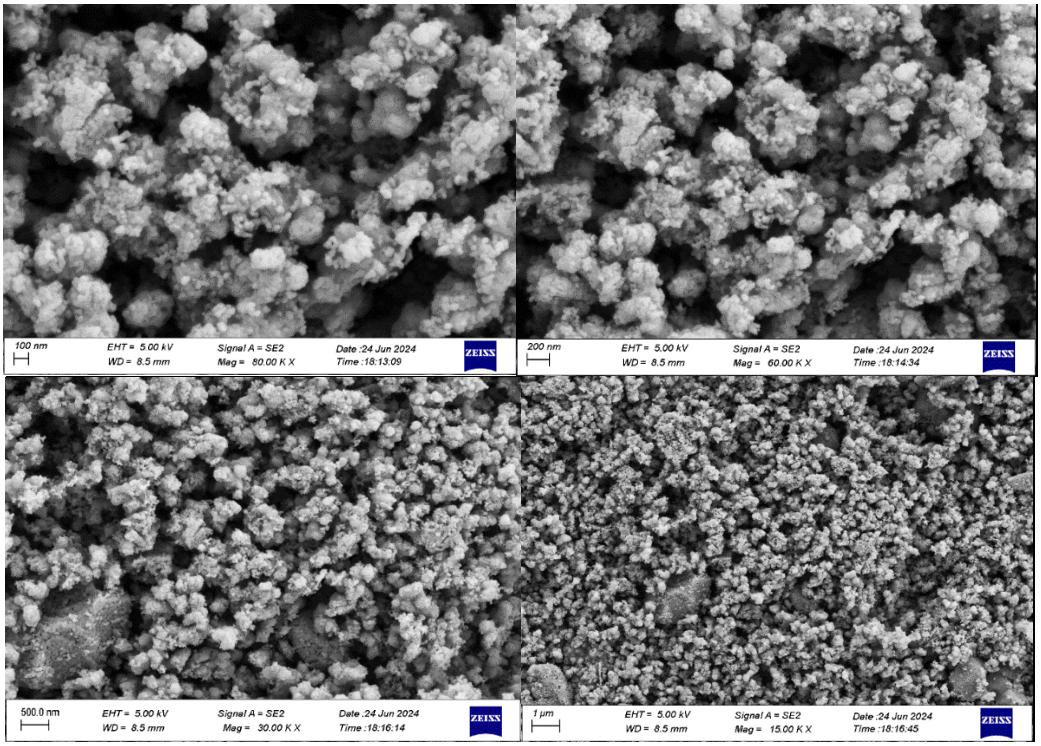
شکل ۱: الگوی XRD نانوساختار $Fe_2V_4O_{13}$

شکل ۲ به طیف EDS نانوساختار $Fe_2V_4O_{13}$ مربوط می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود در محصول فقط عناصر Fe، V و O دیده می‌شود و ناخالصی دیگری وجود ندارد.



شکل ۲: طیف EDS نانوساختار $Fe_2V_4O_{13}$

تصاویر SEM نانوکامپوزیت در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به شکل، محصول حاوی نانوذرات کروی با اندازه ۲۰۰–۴۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۳: تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت

نتیجه گیری

به طور خلاصه، در این پژوهش، نانوساختار $Fe_2V_4O_{13}$ از طریق روش سونوشیمی با استفاده از مواد واکنش دهنده‌ی آهن نیترات وآمونیوم وانادات در حضور آمونیاک ساخته شد. نانوساختار مذکور با خشک کردن رسوب حاصل از امواج فراصوت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت به دست آمد و بازبخت در در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت و با آنالیزهای XRD، SEM و EDS مورد شناسایی قرار گرفت. نتایج XRD و EDS تشکیل نانوساختار $Fe_2V_4O_{13}$ با خلوص بالا را تأیید کردند. تصاویر FESEM نیز نشان دادند که محصول حاوی نانوذرات کروی شکل با اندازه حدود ۲۰۰–۴۰ نانومتر است.

واژه های کلیدی: *$Fe_2V_4O_{13}$، نانوساختار، سونوشیمی، آمونیوم وانادات.*

منابع

[1] Marikkani, S., Vinoth Kumar, J., and Muthuraj, V. "Design of novel solar-light driven sponge-like $Fe_2V_4O_{13}$ photocatalyst: A unique platform for the photoreduction of carcinogenic hexavalent chromium." *Solar Energy* 188 (2019): 849-856.

[2] Xie, W., Xing, X., and Cao, Z. "Thermodynamic, lattice dynamical, and elastic properties of iron-vanadium oxides from experiments and first principles." *Journal of the American Ceramic Society* 103.6 (2020): 3797-3811.

[3] Kaliyamoorthy, G., et al. "Fabrication of Nano-Ag Encapsulated on ZnO/$Fe_2V_4O_{13}$ Hybrid-Heterojunction for Photodecomposition of Methyl Orange." *Sustainability* 14 (2022): 16276.

[4] Gowthamia, K., et al. "$Fe_2V_4O_{13}$ assisted hetero-Fenton mineralization of methyl orange under UV-A light irradiation." *Iranian chemical communication* 6 (2018): 97-108.

[5] Lakkepally, S., et al. "A new and effective approach for $Fe_2V_4O_{13}$ nanoparticles synthesis: evaluation of electrochemical performance as cathode for lithium secondary batteries." *Journal of Alloys and Compounds* 737 (2018): 665-671.

[6] Crespo, C.T., "Electronic, magnetic, optical and solar energy absorption properties of the $Fe_2V_4O_{13}$ vanadate." Solar Energy 183 (2019): 345-349.

[7] Gowthami, K., et al. "Novel $Fe_2V_4O_{13}$/ZnO nano-heterojunction: Effective decomposition of methyl orange under solar light irradiation." *Materials Today: Proceedings* 29 (2020): 1199-1203.

سنتز الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت های پلی آنیلین با فلزات آهن، کبالت و نیکل جهت کاربردهای ابرخازنی

سیده شقایق خانی، امیرعباس رفعتی*

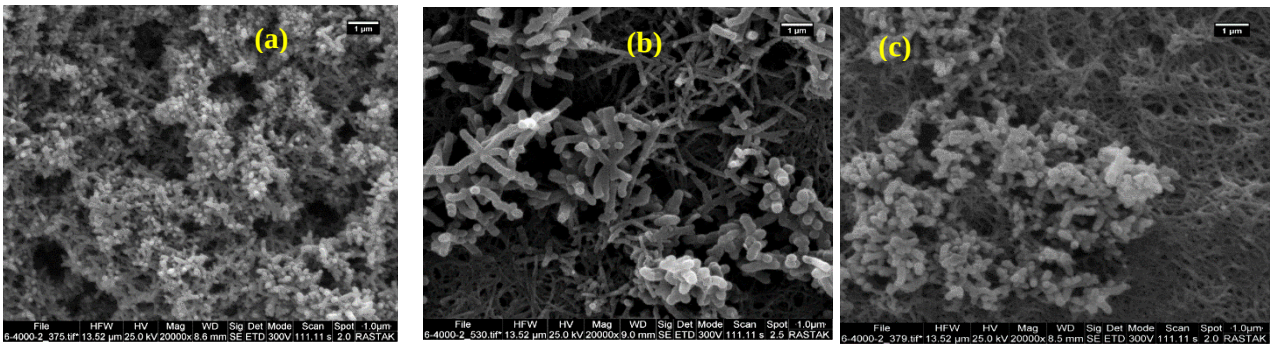
دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی و علوم نفت، گروه شیمی فیزیک

مقدمه

پلیمرهای رسانا نظیر پلی آنیلین (PANI) و پلی پیرول (PPy) به دلیل ویژگی‌های الکتروشیمیایی منحصربه‌فرد خود، به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. دوپینگ این پلیمرها با فلزات انتقالی مانند نیکل (Ni)، کبالت (Co) و آهن (Fe) می‌تواند خواص الکتروشیمیایی آنها را بهبود بخشد. این تحقیق بر سنتز الکتروشیمیایی و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین دوپه شده با فلزات و بررسی عملکرد الکتروشیمیایی آنها متمرکز است.

بخش تجربی

نانوکامپوزیت‌های PANI و ترکیبات دوپه شده آنها با فلزات Ni ، Co و Fe به روش الکتروشیمیایی بر روی سطح الکترودهای کار استیل و گرافیت سنتز شدند. مشخصه‌یابی نمونه‌ها با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام شد. رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها در محلول ۰/۵ مولار Na_2SO_4 با استفاده از تکنیک‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی(EIS) ، ولتامتری چرخه‌ای (CV) و شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک (GCD) مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱- نمونه ای از تصاویر FESEM پوشش‌ها کامپوزیت تهیه شده (a) PANI و (b) PANI-Ni (c) PANI-Fe

مقایسه نمودارهای ولتامتری چرخه ای در سرعت اسکن های مختلف نشان می دهد که با افزایش سرعت اسکن، جریان نیز افزایش پیدا می کند و این مسئله بیانگر بهبود رفتار خازنی است. مقادیر ظرفیت ویژه برای هر الکترود در سرعت اسکن های مختلف محاسبه شده و ظرفیتهای خازنی مربوطه با استفاده از روابط آنها تعیین گردیدند. نتایج در جدول ۱ گردآوری شده است.

m.zirak@hsu.a.ir

یافته ها

مقایسه نمودارهای ولتامتری چرخه ای در سرعت اسکن های مختلف نشان می دهد که با افزایش سرعت اسکن، جریان نیز افزایش پیدا می کند و این مسئله بیانگر بهبود رفتار خازنی است. مقادیر ظرفیت ویژه برای هر الکترود در سرعت اسکن های مختلف محاسبه شده و ظرفیتهای خازنی مربوطه با استفاده از روابط آنها تعیین گردیدند. نتایج در جدول ۱ گردآوری شده است.

جدول ۱- ظرفیت ویژه ی الکترودهای PANI و PANI/ Co و PANI/Fe و PANI/ Ni برحسب دانسیته جریان

Current density(A/g)	Specific Capacity (F/g)			
	PANI	PANI/Ni	PANI/Co	PANI/Fe
۱۰	۵۲۰	۴۵۰۰	۳۰۰۰	۱۳۰۰
۲۰	۴۸۰	۳۴۰۰	۲۷۰۰	۷۰۰
۳۰	۴۳۰	۳۰۰۰	۱۶۰۰	۶۰۰
۴۰	۳۸۰	۲۸۰۰	۱۳۰۰	۴۵۰
۵۰	۳۳۰	۲۵۰۰	۱۱۰۰	۴۰۰
۶۰	۲۷۰	۲۱۰۰	۹۰۰	۲۸۰
۷۰	۲۴۰	۲۰۰۰	۷۰۰	۲۳۰

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، حداکثر ظرفیت ویژه براساس شارژ–دشارژ مربوط به PANI دوپه شده با Ni برابر (F/g) ۵۸۰۰ در چگالی جریان (A/g) ۳ بدست آمد. همچنین، پایداری‌های چرخه‌ای بسیار خوبی برای این کامپوزیت‌ها حاصل شد. حداکثر ظرفیت ویژه PANI دوپه شده با Ni برابر (F/g) ۴۵۰۰ در سرعت روبش (mV/s)۵۰ بود.

نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های PANI دوپه شده با Ni دارای بالاترین قابلیت سرعت‌پذیری و پایداری چرخه‌ای نسبت به کامپوزیت‌های دیگر هستند. این ویژگی‌ها آنها را به گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای الکتروشیمیایی تبدیل می‌کند.

واژه های کلیدی: *ابرخازن، نانوکامپوزیت، پلی پیرول، پلی آنیلین، سنتز الکتروشیمیایی، شارژ – دشارژ جریان ثابت.*

منابع

[1] Usman M., Adnan M., Tayyab Ahsan M., Javed S., Butt M.S., Akram A. In Situ Synthesis of a Polyaniline/ Fe–Ni Codoped Co3O4 Composite for the Electrode Material of Supercapacitors with Improved Cyclic Stability, ACS Omega 6(2): 1190–1196 (2021).

[2] Rantho M.N., Madito M.J., Oyedotun K.O., Tarimo D.J., Manyala N. Hybrid electrochemical supercapacitor based on birnessite-type MnO_2/carbon composite as the positive electrode and carbonized iron-polyaniline/nickel graphene foam as a negative electrode, *AIP Advances* 10, 065113 (2020)

[3] Oyedotun K.O., Masikhwa T.M., Mirghni A.A., Mutuma B.K., Manyala N. Electrochemical properties of asymmetric supercapacitor based on optimized carbon-based nickel-cobalt-manganese ternary hydroxide and sulphur-doped carbonized iron-polyaniline electrodes, *Electrochimica Acta*, 334, 135610 (2020).

سنتز نانوکپسول اسانس مریم گلی بمنظور بررسی های سینتیکی و ترمودینامیکی به عنوان آفت کش

مریم فخاریها، امیرعباس رفعتی*

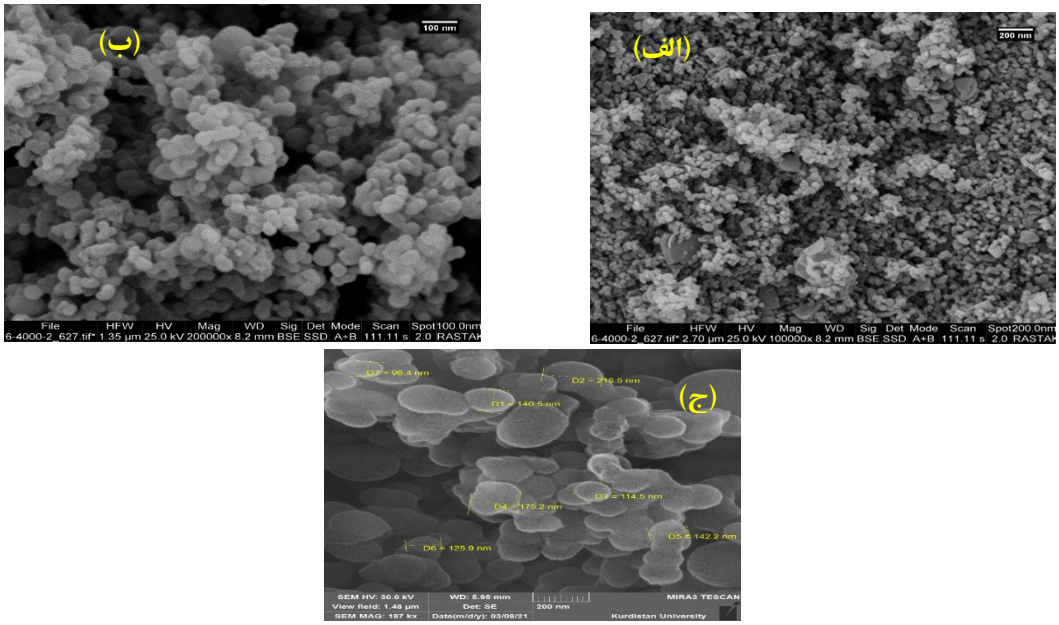
دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی و علوم نفت، گروه شیمی فیزیک

مقدمه

نانوکپسول‌ها به عنوان یکی از فناوری‌های نوین در کپسوله کردن مواد فعال بیولوژیکی و دارویی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. این فناوری می‌تواند برای بهبود پایداری، کنترل رهایش و افزایش کارایی ترکیبات فعال، مانند اسانس‌های طبیعی، استفاده شود. اسانس مریم گلی به دلیل خواص ضد میکروبی، ضد التهابی و آنتی‌اکسیدانی خود یکی از اسانس‌های مهم در صنایع غذایی، دارویی و کشاورزی محسوب می‌شود. این تحقیق به سنتز و مشخصه‌یابی نانوکپسول‌های معدنی و آلی بر پایه سیلیکا و پلیمر جهت کپسوله کردن اسانس مریم گلی و بررسی ویژگی‌های جذب، رهایش و کارایی ضد میکروبی آن‌ها می‌پردازد

بخش تجربی

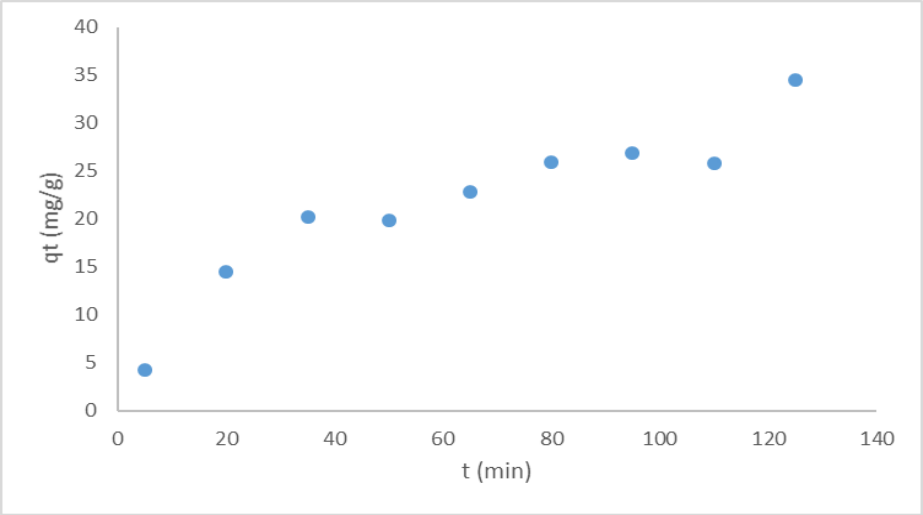
نانوکپسول‌های سیلیکایی و پلیمری به دو روش درجا و غوطه‌وری سنتز شدند. در روش درجا، اسانس مریم گلی به‌طور همزمان با سنتز نانوکپسول‌ها به داخل آنها وارد شد، در حالی که در روش غوطه‌وری، نانوکپسول‌های سنتز شده در محلول اسانس قرار گرفته و بارگذاری اسانس انجام شد.



شکل ۱- نمونه ای از تصاویر SEM (الف) نانوسیلیکای کروی توخالی سنتز شده بروش سل-ژل، (ب) نانوکپسولهای پلی اوره-فرمالدئید تهیه شده به روش پلیمریزاسیون درجا، (ج) نانوکپسولهای پلیمری حاوی اسانس

E-mail: rafati_aa@yahoo.com

پس از بارگذاری، نانوکپسول‌ها با استفاده از تکنیک‌های مختلفی از جمله طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز(FT-IR) ، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراکندگی دینامیکی نور (DLS) مشخصه‌یابی شدند. ابعاد نانوکپسول‌ها با توجه به نوع کپسول و روش تهیه در محدوده ۴۰ تا ۳۰۰ نانومتر قرار داشت. همچنین، شاخص پراکندگی (PDI) برای تمامی نانوکپسول‌ها کمتر از ۰/۵ بود که نشان‌دهنده یکنواختی اندازه ذرات است.



شکل ۲- نمونه ای از نمودار واجذب (q_t در برابر زمان) اسانس از نانوکپسولهای بارگذاری شده با اسانس مریم گلی در دمای ۲۵ °C .

مطالعات جذب تعادلی و سینتیکی اسانس مریم گلی در نانوکپسول‌ها با استفاده از مدل‌های ایزوترم لانگمور، فروندلیچ و تمکین و مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و مدل نفوذ ذره‌ای انجام شد. برای بررسی اثرات ضد میکروبی اسانس مریم گلی بارگذاری شده در نانوکپسول‌ها، تست‌های حداقل غلظت بازدارندگی (MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC) بر روی باکتری‌های اشرشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس به‌کار گرفته شدند.

یافته ها

نتایج نشان داد که نانوکپسول‌های سیلیکایی و پلیمری دارای ظرفیت جذب بالایی برای اسانس مریم گلی هستند و مقدار جذب تا ۶ mg/g می‌رسد. داده‌های تجربی به‌دست‌آمده بر ایزوترم‌های لانگمور و فروندلیچ برازش خوبی نشان دادند و ضرایب رگرسیون بیش از ۰/۹۸ بودند. بررسی‌های سینتیکی نشان داد که سینتیک جذب اسانس مریم گلی بر روی نانوکپسول‌های سیلیکایی از مدل شبه مرتبه دوم و الوویچ و بر روی نانوکپسول‌های پلیمری از مدل الوویچ پیروی می‌کند.

مطالعات رهایش نشان داد که نانوکپسول‌های تهیه شده به روش غوطه‌وری، به دلیل کوچکتر بودن اندازه، رهایش کندتری نسبت به نانوکپسول‌های دیگر دارند.

نتایج ماندگاری اسانس در نانوکپسول‌ها نشان داد که حتی پس از ۱۰۲ روز، تمامی نانوکپسول‌ها هنوز حاوی اسانس مریم گلی هستند. این ویژگی می‌تواند به عنوان یک مزیت در استفاده از این نانوکپسول‌ها به عنوان آفت‌کش‌های با رهایش کند و طولانی مدت مورد توجه قرار گیرد.

در بررسی اثرات ضد میکروبی، نتایج تست‌های MIC و MBC نشان داد که با کپسوله کردن اسانس مریم گلی، خاصیت ضد میکروبی آن حفظ می‌شود. نانوکپسول‌های بارگذاری شده با اسانس مریم گلی توانستند به طور مؤثری رشد باکتری‌های اشرشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس را مهار کنند.

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نانوکپسول‌های سیلیکایی و پلیمری می‌توانند به‌طور مؤثری اسانس مریم گلی را کپسوله کنند و باعث بهبود پایداری و کنترل رهایش آن شوند. این نانوکپسول‌ها نه تنها ظرفیت جذب بالا و پایداری طولانی‌مدت دارند، بلکه خواص ضد میکروبی اسانس مریم گلی نیز در آنها حفظ می‌شود. این ویژگی‌ها، این نانوکپسول‌ها را به گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای آفت‌کشی و دیگر کاربردهای بیولوژیکی تبدیل می‌کند.

واژه های کلیدی: *نانوکپسول پلیمری، نانو کپسول سیلیکا، اسانس مریم گلی، آفت کش، اشریشیا کلی، استافیلوکوکوس اورئوس.*

منابع

[1] Negahban M., Moharramipour S., Zandi M., Hashemi S. A. Efficiency of nanoencapsulated essential oil of Artemisia sieberi Besser on nutritional indices of Plutella xylostella. Iranian Journal of Medicinal and Aromatic Plants Research, 29(3) 692-708 (2013).

[2] Escobar C.F., Roldo L., Rocha T.L., Kindlein Jr.W. Nanoencapsulation mechanism of fragrant oil: effect of formaldehyde− melamine molar ratio, *Polymer International* 67(2), 220-226 (2018).

[3] Granata G., Stracquadanio S., Leonardi M., Napoli E., Consoli G.M.L., Cafiso V., Stefani S., Geraci C. Essential oils encapsulated in polymer-based nanocapsules as potential candidates for application in food preservation, *Food Chemistry* 269, 286-292 (2018).

[4] Najafi M., Yousefi Y., Rafati A.A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel, *Separation and Purification Technology* 852, 193-205 (012).

کاربرد نانوکامپوزیت ایلیمینیت/کراتین پشم گوسفند/فریت در حذف داروها در نمونه‌های آبی

علیرضا شیرماهی، مریم رجبی*، علیرضا اصغری، حمیدرضا حقگو قزلجه، یاسمن صداقت
سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

اندازه‌گیری مستقیم داروها در نمونه‌های بیولوژیکی همیشه چالش برانگیز بوده است، حتی با پیشرفت‌های قابل توجه ابزارهای تجزیه‌ای این مشکل همچنان باقیست. این چالش‌ها شامل غلظت کم آنالیت، تداخل و ناسازگاری برخی از نمونه‌ها با برخی ابزارهای آنالیزی است. استخراج فاز جامد و استخراج فاز مایع به عنوان روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه برای غلبه بر این چالش‌ها معرفی شده‌اند. در میان آن‌ها D-μ-SPE به عنوان یک روش استخراج فاز جامد بهبود یافته معرفی شده است. این روش به دلیل مصرف کم مواد شیمیایی، سطح تماس زیاد جاذب با محلول نمونه و زمان کم استخراج محبوبیت پیدا کرده است. داروی امپرازول و پنتوپرازول در درمان زخم‌های خوش‌خیم معده و دوازدهه، زخم‌های وابسته به هلیکوباکتری پیلوری، سندروم زولینگر- الیسون، کاهش اسید معده در جراحی و پیشگیری کوتاه مدت بازگشت محتویات معده و درمان بیماری به کار برده می‌شود. همچنین در کاهش عوارض گوارشی سایر داروها نیز استفاده می‌شود.

بخش تجربی

با هدف آماده‌سازی کراتین مورد نیاز از پشم گوسفند، در ابتدا پشم‌ها با آب مقطر شستشو داده شد و درون آون تحت دمای 70^0C خشک گردید. به‌منظور حذف آلودگی‌های موجود در سطح آن‌ها از دستگاه سوکسله حاوی محلول استون/اتانول ۱:۱ حجمی- حجمی استفاده گردید. در ادامه پشم‌ها چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شدند و درون آون قرار داده شد تا کاملا خشک گردد. پشم‌های آماده‌شده جهت پودر شدن به محلول ازت مایع منتقل شدند و برروی همزن مغناطیسی به مدت مشخص قرار گرفت. سپس چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و درون آون خشک گردید، پشم‌ها توسط هاون پودر گردید. در نهایت نسبت‌های مناسبی از پشم پودرشده با ایلیمینیت مخلوط شد و جهت کامپوزیت‌شدن درون کوره تحت جو نیتروژن در دمای مشخص قرار گرفت. کامپوزیت حاصله با فریت جهت مغناطیسی شده ترکیب شد. به منظور سنتز فریت، نمک روی نیترات ۶ آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) و آهن (III) نیترات ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) مخلوط شدند و درون آب مقطر حل شدند. محلول تهیه شده داخل تفلون اتوکلاو ریخته شد و توسط نوار همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در ادامه به صورت قطره قطره محلول سود به آن افزوده شد و ۲۴ ساعت درون کوره قرار گرفت. پس از سرد شدن محلول، فریت توسط آهن‌ربا جدا شد و با آب چهاربار تقطیر چندین مرتبه شسته شد. گزینش پذیری جاذب سنتزشده مورد بررسی قرار گرفت و از آن به‌منظور پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروهای امپرازول و پنتوپرازول استفاده شد. به طوری که ۱۰ mL محلول با pH خنثی حاوی مقادیر مناسبی از داروهای امپرازول و پنتوپرازول در تماس با کامپوزیت سنتز شده قرار گرفت و پس از طی مدت زمان مشخصی مخلوط حاوی جاذب و نمونه روی آهن‌ربا قرار گرفت. پس از جداسازی محلول نمونه، جاذب توسط ۲۵۰ μL حلال متانول طی زمان مشخصی درون حمام آب فراصوت شویش

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

شد. مخلوط مجددا روی آهنربا قرار گرفت و حلال شویشی جمع‌آوری گردید. مقدار ۲۵ µL از حلال شویشی به دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا تزریق شد تا غلظت داروهای امپرازول و پنتوپرازول درون حلال شویشی اندازه‌گیری گردد.

نتیجه گیری

در این مطالعه، کامپوزیت سنتز شده به عنوان یک جاذب سبز، کارآمد، مقرون به صرفه و انتخابی در روش D-µ-SPE استفاده شد. اصلاح سطح جاذب با کراتین به‌دست‌آمده از پشم به‌عنوان یک ماده دوست‌دار محیط‌زیست، عملکرد گزینش‌پذیری و بازدهی استخراج آن را افزایش داده و امکان استخراج آنالیت‌ها را با فاکتور غنی‌سازی مناسب فراهم نموده است. این روش با داشتن ویژگی‌های متعددی در ارقام شایستگی مناسب چون محدوده خطی، حد تشخیص، ضریب غنی‌سازی و تکرارپذیری مناسب را برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری داروهای امپرازول و پنتوپرازول نشان می‌دهد.

واژه های کلیدی: *ایلیمینیت، کراتین، کامپوزیت، امپرازول، پنتوپرازول، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا.*

منابع

[1] Hassanzadeh, M., & Ghaemy, M.. Preparation of bio-based keratin-derived magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles for the facile and selective separation of bisphenol A from water. *Journal of Separation Science, 41(10),* 2296-2304(2018).

[2] Mousavi, S. Z., Manteghian, M., Shojaosadati, S. A., & Pahlavanzadeh, HKeratin nanoparticles: synthesis and application for Cu (II) removal. *Advances in environmental technology, 4(2),* 83-93. (2018).

[3] Atef El-Sayed, A., Salama, M., & Kantouch, A. A. M. Wool micro powder as a metal ion exchanger for the removal of copper and zinc. *Desalination and Water Treatment, 56(4),* 1010-1019(2015).

پوشش‌های پودری پلی‌استر/اپوکسی با خواص ویژه: سخت و آبگریز

حمیده نجاری[۱]، علی اولاد*[۲]، مسیح دربندی[۳]

۱و۲- ایران، تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه کامپوزیت‌های پلیمری

۳- ایران، تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه نانومواد

مقدمه

امروزه پوشش‌های پودری به تدریج جایگزین پوشش‌های مایع معمولی می‌شوند [1]. استفاده از پوشش‌های آلی پودری در کاربردهای مختلف هم چون مبلمان محیط‌های بیرونی و لوازم خانگی رواج یافته است. مزیت بزرگ پوشش‌های پودری نسبت به پوشش‌های مایع معمولی عدم وجود حلال است که باعث می‌شود پوشش‌های پودری سازگار با محیط زیست باشند. پوشش‌های پودری مزایای دیگری مانند خواص مکانیکی بالا، مواد اتلاف شده هنگام پوشش‌دهی کمتر و چسبندگی بهتر دارند. از معایب پوشش‌های پودری می‌توان به هزینه بالای راه‌اندازی اشاره کرد [2]. پوشش‌های بر پایه پلی‌استر با عامل پخت اپوکسی پوشش‌های بسیار مناسبی هستند که مطالعات کمی روی آن‌ها صورت گرفته است [3]. مطالعات نشان داده‌اند که افزودن مقدار بسیار کمی از نانوذرات باعث بهبود خواص پوشش می‌شوند. سختی پوشش و خاصیت آبگریزی از خواص مهمی هستند که می‌توان در پوشش‌ها بهبود داد [4]. نانوذرات سیلیکا از افزودنی هایی هستند که می توان در جهت بهبود این خواص در پوشش از آن‌ها استفاده کرد. روش اختلاط برای دستیابی یه توزیع مناسب نانوذرات در ماتریس پودر بسیار مهم است. روش‌های مختلفی برای این منظور وجود دارند که استفاده ازآسیاب گلوله ای از روش‌های ارزان، در دسترس و مناسب می‌باشد [5]. هدف از این کار پژوهشی دستیابی به پوشش‌های پودری بر پایه پلی‌استر/اپوکسی با افزودن درصدهای مختلف از سیلیکا و سیلیکای اصلاح‌شده است. این نانوذرات سختی پوشش را بهبود داده و خواص آبگریزی در آن ایجاد می‌کنند.

بخش تجربی

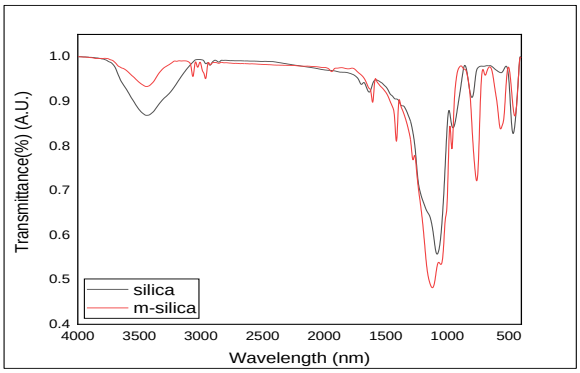
پوشش پودری پلی‌استر/اپوکسی تجاری از پکاشیمی، ایران تهیه شد. نانوذرات سیلیکای مورد استفاده، از منبع طبیعی پوسته برنج تهیه شدند. نانوذرات سیلیکای آبگریز با اصلاح نانوذرات سیلیکا با استفاده از عامل وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان که به صورت کووالانسی، طی واکنش گروه های متوکسی از وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان با گروه‌های هیدروکسیل نانوذرات سیلیکا، به نانوذرات سلیکا اتصال می‌یابند تهیه شدند. نانوذرات در درصدهای وزنی مختلف (از 0.5 تا 3 درصد وزنی) با استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای به فرمولاسیون پوشش پودری پلی‌استر/اپوکسی افزوده شدند. جهت شناسایی نانوذرات از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ(FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM/EDX) و پراش اشعه ایکس(XRD) استفاده شد. جهت بررسی توزیع یکنواخت نانوذرات سیلیکا و نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده در فرمولاسیون پوشش پودری از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM/MAPPING) استفاده شد. توزیع اندازه ذرات رنگ پودری پلی‌استر/اپوکسی/نانوذرات تهیه شده با استفاده از آنالیز پراکندگی نور دینامیکی(DLS) اندازه‌گیری شد. برای بررسی سختی پوشش‌های تهیه شده از سختی سنج ویکرز استفاده شد. جهت بررسی خواص آبدوستی و آبگریزی پوشش‌های تهیه شده، آنالیز زاویه تماس

قطره آب روی پوشش‌های پلی‌استر/اپوکسی حاوی نانوذرات سیلیکا و پلی‌استر/اپوکسی حاوی نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان انجام شد.

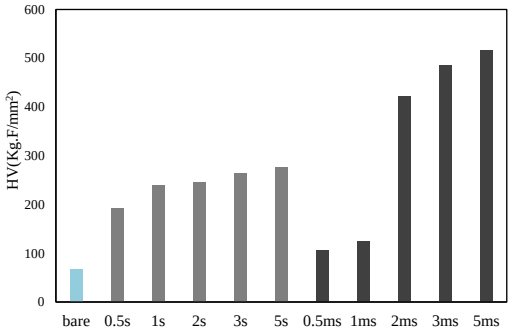
یافته ها

در شکل ۱ مربوط به طیف FTIR نانوذرات سیلیکا وجود پیک قوی و پهن در $1161cm^{-1}$ مربوط به Si-O و پیک پهن در محدوده $3600cm^{-1}$ مربوط به گروه های هیدروکسیل تهیه موفقیت‌آمیز این نانوذرات را تایید کرد، برای نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده با وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان کاهش شدت پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد پیک‌های C-H در ناحیه $1450cm^{-1}$ مربوط به گروه‌های وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان اتصال گروه سیلانی به نانوذرات سیلیکا را تایید کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوذرات سیلیکا و نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده با وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان شکل کروی و یکنواخت ذرات با سایز حدودا 30nm در شکل ۲ مشهود است. نتایج پراش اشعه ایکس وجود پیک پهن در $2\Theta=25^0$ که مربوط به نانوذرات سیلیکای آمورف می‌باشد را نشان داد. آنالیز SEM/MAPPING از پوشش پلی‌استر/اپوکسی/نانوذرات توزیع یکنواخت نانوذرات در پوشش را نشان داد. شکل ۳ نمودار سختی پوشش‌ها را نشان می‌دهد که سختی پوشش پلی‌استر/اپوکسی برابر با 65.88HV اندازه گیری شد که این مقدار با افزودن نانوذرات سیلیکا افزایش یافته و برای نمونه دارای 3 درصد وزنی نانوذرات سیلیکا به 275.75HV افزایش یافت. هم چنین برای پوشش‌های پلی‌استر/اپوکسی /نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان با افزایش درصد وزنی نانوذرات از 0.5%wt به 3%wt این مقدار افزایش یافته و به مقدار 515.02HV در پوشش حاوی 3%wt از نانوذرات اصلاح شده مذکور رسید. با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا در پوشش‌ها تغییری در زاویه تماس پوشش‌ها مشاهده نشد، ولی با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان در پوشش‌ها از 0.5%wt به 3%wt زاویه تماس قطره آب از 80^0 در پوشش پلی‌استر/اپوکسی به 116.86^0 در پوشش پلی‌استر/اپوکسی/نانوذرات اصلاح شده(3%wt) رسید.

شکل ۱. طیف FTIR نانوذرات سیلیکا (silica) و نانوذرات سیلیکای اصلاح شده (m-silica)



شکل ۲. سختی پوشش های پلی‌استر/اپوکسی(bare) و پلی‌استر/اپوکسی حاوی نانوذرات سیلیکا 0.5% تا 3% (0.5s تا 3s) و پلی‌استر/اپوکسی حاوی نانوذرات سیلیکای اصلاح شده 0.5% تا 3% (0.5ms تا 3ms)



نتیجه گیری

آسیاب گلوله‌سیاره‌ای روش مناسبی جهت اختلاط همگن نانوذرات در فرمولاسیون پوشش پودری است. افزودن نانوذرات سیلیکای آبدوست باعث افزایش سختی پوشش‌های پلی‌استر/اپوکسی/نانوذرات شد. افزودن نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان باعث ایجاد خاصیت آبگریزی پوشش‌های پلی‌استر/اپوکسی/نانوذرات اصلاح‌شده شد.

واژه های کلیدی: *پوشش پودری ، پلی‌استر/اپوکسی، نانوذرات سیلیکا، وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان، سختی، آبگریزی.*

منابع

[1] Nazarlou, Z.; Hosseini, S. F.; Seyed Dorraji, M. S.; Rasoulifard, M. H.; & Aydemir, U., Ti3C2 MXene/polyaniline/montmorillonite nanostructures toward solvent-free powder coatings with enhanced corrosion resistance and mechanical properties, J. ACS Applied Nano Materials. **2023**, 6(10): 8804-8818

[2] Khan, M. K. I.; Schutyser, M. A.; Schroën, K.; & Boom, R. M., Electrostatic powder coating of foods–State of the art and opportunities, J. Food Engineering. **2012**, 111(1): 1-5

[3] Halász, L.; & Belina, K., An investigation into the curing of epoxy powder coating systems, J. Thermal Analysis and Calorimetry. **2015**, 119: 1971-1980

[4] Sharifi, M.; Ebrahimi, M.; & Jafarifard, S., Preparation and characterization of a high performance powder coating based on epoxy/clay nanocomposite, J. Progress in Organic Coatings. **2017**,106, 69-76

[5] Gheno, G.; Ganzerla, R.; Bortoluzzi, M.; & Paganica, R., Accelerated weathering degradation behavior of polyester thermosetting powder coatings, J. Progress in Organic coatings. **2016**: 101: 90-

ساخت نانوسیم مغناطیسی کبالت بیسموت با درصدهای مختلف بیسموت درون قالب آلومینیوم آندی به روش الکتروانباشت متناوب

مژگان نجفی*[۱]، گلاویژ اسماعیلی [۲]،

۱- دانشگاه صنعتی همدان. همدان. ایران
۲- دانشگاه کاشان . کاشان. ایران

مقدمه

در سال‌های اخیر، توسعه و شناسایی نانوساختارهای مغناطیسی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد و کاربردهای بالقوه آن‌ها در زمینه‌های مختلفی نظیر ذخیره‌سازی داده‌ها، حسگرها و دستگاه‌های زیست‌پزشکی [1-4]توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از میان این نانوساختارها، نانوسیم‌های مغناطیسی به دلیل نسبت طول به قطر بالا، خواص مغناطیسی قابل تنظیم و سازگاری با تکنیک‌های ساخت موجود، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. یکی از روش‌های امیدوارکننده برای سنتز نانوسیم‌های مغناطیسی، الکتروانباشت است که کنترل دقیقی بر ترکیب، مورفولوژی و خواص مغناطیسی نانوساختارهای حاصل را فراهم می‌کند. به خصوص، الکتروانباشت نانوسیم‌های آلیاژی دوتایی در قالب‌های متخلخل مانند آلومینیوم آندی(AAO) ، یک قالب چندمنظوره برای تنظیم ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی ارائه می‌دهد. در این مطالعه، ما بر ساخت و شناسایی نانوسیم‌های آلیاژی مغناطیسی کبالت-بیسموت (CoBi) با استفاده از روش الکتروانباشت متناوب در قالب‌های AAO تمرکز می‌کنیم. آلیاژهای CoBi به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان مورد توجه قرار گرفته‌اند و این تحقیق به بررسی تأثیر درصدهای مختلف بیسموت بر خواص ساختاری این نانوسیم‌ها می‌پردازد.

بخش تجربی

برای ایجاد نانوحفره‌های منظم شش‌ضلعی در اکسید آلومینیوم، دیسک‌های آلومینیومی با خلوص ۹۹.۹۹٪ و ابعاد ۸ میلی‌متر قطر و ۰.۳ میلی‌متر ضخامت تهیه شدند. این نمونه‌ها ابتدا به مدت ۶ دقیقه در استون خالص با امواج فراصوت تمیز شدند و سپس با آب مقطر شستشو و خشک گردیدند. سپس فرآیند تابکاری در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد تا نقص‌های شبکه کریستالی و تنش‌های ناشی از برش برطرف شوند. پس از آن، نمونه‌ها در محلول ۳مولار اسید کلریدریک به مدت ۴ دقیقه غوطه‌ور شدند تا لایه اکسیدی تشکیل‌شده حذف گردد و سپس با آب مقطر شستشو و خشک شدند. برای دستیابی به سطح صاف، پرداخت الکتروشیمیایی با استفاده از اسید پرکلریک و اتانول (نسبت ۱:۴) به عنوان الکترولیت به مدت ۶ دقیقه در ولتاژ ۲۵ ولت انجام شد. در فرآیند آندایز اول، نمونه‌ها در محلول ۰.۳مولار اسید اگزالیک به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۷ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ ۴۰ ولت آندایز شدند. سپس به منظور حذف ناهمواری‌ها، در محلول اسید فسفریک و اسید کرومیک به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. در فرآیند آندایز دوم، که با شرایط مشابه آندایز اول مدت زمان کوتاه‌تر ۱ ساعت انجام شد، الگوی نانوحفره‌های منظم شش‌ضلعی با قطر ۳۵ نانومتر و فاصله بین حفره‌ها ۱۰۰ نانومتر به دست آمد. در قالب نانوساختارمنظم اکسید آلومینیوم ساخته شده نانوسیم‌های مغناطیسی کبالت-بیسموت به روش الکتروانباشت متناوب با ولتاژ قله به قله ۳۰ ولت و موج سینوسی در فرکانس ۲۰۰ هرتز به مدت ۱۵ دقیقه سنتز شدند. برای بررسی غلظت بیسموت در نانوسیم‌های

*L.khoshmaram@gmail.com

CoBi الکتروانباشت شده، از هفت محلول الکترولیت مختلف با غلظت‌های متفاوت نیترات بیسموت استفاده شد. درصد مواد محلول های الکتروانباشت در جدول ۱ ارائه شده است.

*L.khoshmaram@gmail.com

یافته ها

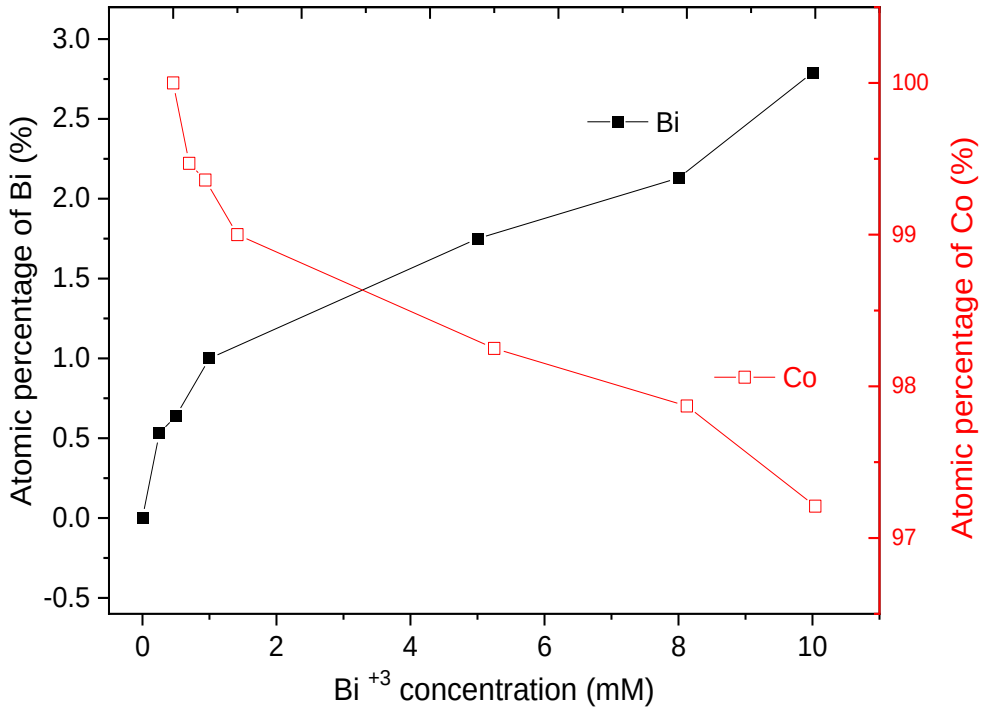
به منظور تحلیل ترکیب اتمی کبالت و بیسموت در نانوسیم‌ها و بررسی ارتباط ترکیب با غلظت الکترولیت، از تحلیل EDX بر روی نمونه‌ها استفاده شد. درصد اتمی دقیق برای غلظت‌های مختلف بیسموت در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، درصد اتمی بیسموت موجود در نانوسیم‌ها با تغییر غلظت محلول الکترولیت تغییر می‌کند. با افزایش غلظت یون بیسموت در محلول الکتروانباشت تا ۱۰ میلی‌مولار، درصد بیسموت در نانوسیم‌ها تا ۳٪ افزایش یافت، در حالی که درصد کبالت از ۹۹٪ به ۹۷٪ کاهش یافت. شیب نمودار درصد بیسموت در نانوسیم نسبت به یون بیسموت در محلول الکتروانباشت برای غلظت‌های کمتر از ۱ میلی‌مولار، شش برابر بیشتر از شیب نمودار برای درصدهای بالاتر از ۱ میلی‌مولار است. این نشان می‌دهد که نرخ رشد بیسموت در نانوسیم با افزایش یون بیسموت یکنواخت نیست و درصد ناخالصی بیسموت الکتروانباشت شده در نانوسیم‌ها در غلظت‌های کم بیشتر است. حضور ۱٪ بیسموت ناخالصی در نانوسیم‌ها می‌تواند به طور قابل توجهی خواص مغناطیسی را کاهش دهد. اما در درصدهای بالاتر تا ۱.۸٪ بیسموت، افزایش وادارندگی مشاهده می‌شود و با افزایش بیسموت تا ۳٪، وادارندگی تقریباً ثابت می‌ماند. این نتایج نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه غلظت یون بیسموت در محلول الکتروانباشت بر ترکیب و خواص مغناطیسی نانوسیم‌های CoBi است.

جدول ۱: درصد مواد در الکترولیت برای الکتروانباشت نانوسیم آلیاژی کبالت بیسموت

نمونه	$Bi(NO_3)_3$ (mM)	Boric Acid (g/L)	$CoSO_4$ (M)
S1	.00۰	30	0.5
S2	0.25	30	0.5
S3	0.50	30	0.5
S4	1.00	30	0.5
S5	5.00	30	0.5
S6	8.00	30	0.5
S7	10.00	30	0.5

جدول ۲: درصد اتمی عناصر موجود در نانوسیم آلیاژی کبالت بیسموت در غلظت های مختلف بیسموت در محلول الکتروانباشت

Sample Name	Electrolyte Concentration		Percentage in Nanowire	
	Co^{2+} (M)	Bi^{2+}(mM)	Co	Bi
S1	0.5	0.25	99.47	0.53
S2	0.5	0.50	99.36	0.64
S3	0.5	1.00	99.00	1.00
S4	0.5	5.00	98.25	1.75
S5	0.5	8.00	97.87	2.13
S6	0.5	10.00	97.21	2.79



شکل ۱: نتایج آنالیز EDX نانوسیم آلیاژی کبالت بیسموت در غلظت های مختلف بیسموت در محلول الکتروانباشت

نتیجه گیری

این مطالعه به ساخت، بررسی خواص ساختاری ودرصد عناصر در آلیاژهای نانوسیم دوتایی CoBi الکتروانباشت شده در قالب آلومینیوم آندی (AAO) یا استفاده از آنالیز پراکندگی اشعه ایکس (EDX) می‌پردازد. تأثیر غلظت های مختلف یونها در محلول الکتروانباشت بر درصد عناصر الکتروانباشت شده در نانوسیم به صورت سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفته است. دیده میشود که درصدانباشت عناصر در نانوسیم رابطه یکسانی با درصد غلظت یونها در محلول الکتروانباشت ندارد که در کارهای دیگر نیز این موضوع مشاهده شده است. [5,6].

واژه های کلیدی: *نانوسیم مغناطیسی کبالت بیسموت ، قالب آلومینا ، الکتروانباشت ، آنالیز پراکندگی اشعه ایکس(EDX).*

منابع

[1] Gundepudi K, Neelamraju PM, Sangaraju S, Dalapati GK, Ball WB, Ghosh S, Chakrabortty S ,A review on the role of nanotechnology in the development of near-infrared photodetectors: materials, performance metrics, and potential applications. *J Mater Sci* 58: 13889–13924(2023).

[2] Gupta R, Kotnala RK, A review on current status and mechanisms of room-temperature magnetoelectric coupling in multiferroics for device applications. *J Mater Sci* 57: 12710–12737(2022).

[3] Kent AD, Worledge DC, A new spin on magnetic memories. *Nat Nanotechnol* 10: 187–191(2015).

[4] Najafi M, Amjadi P, Alemipour Z, Fabrication and magnetic properties of ordered Co100−xPbx nanowire arrays electrodeposited in AAO templates: Effects of annealing temperature and frequency. *J Mater Res*, 32(6): 1177-1183(2017).

[5] Hamidi SM, Mosaeii B, Afsharnia M, Aftabi A, Najafi M, Magneto-plasmonic study of aligned Ni, Co and Ni/Co multilayer in polydimethylsiloxane as magnetic field sensor. *J Magn Magn Mater* 417: 413-419(2016)

[6] Mottaghian S, Najafi M, Rafati AA, Terohid SAA Structural, morphological, angular dependent of magnetic properties and FORC analysis of CoFeIn novel nanowire alloys. *Mater Sci Eng B* 290: 116334(2023)

نانوذرات سریم اکسید پوشش داده شده با کیتوسان و آسکوربیک اسید : سنتز و استفاده در تصفیه آب

لیلا خوشمرام*، فاطمه ذاکران هیق، فهیمه فرشی ازهر
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

مقدمه

سازمان‌های حفاظتی و سازمان‌های تحقیقاتی حذف رنگ‌ها را از سیستم‌های آبی به دلیل جهش ژنتیکی و سرطان‌زایی برای زندگی انسان و موجودات دریازی پیشنهاد می کنند[۱]. روش‌های حذف رنگ‌ها از پساب‌های صنعتی شامل روش‌های مختلف شیمی فیزیکی و بیولوژیکی مانند جذب سطحی[۲]، تبادل یونی[۳] و تجزیه فوتوکاتالیستی[۱] است. در میان این روش‌ها، تجزیه فوتوکاتالیستی کارآمدترین روش است؛ زیرا شامل بمباران محلول رنگ با نور (فوتون) با استفاده از یک کاتالیزور است[۴]. به دلیل اندازه کوانتومی خود، نانومواد دستاوردهای فوق العاده‌ای در آزمایشات فوتوکاتالیستی به عنوان یک کاتالیزور نشان داده اند. داشتن شکاف انرژی کوچک، تعادل تشکیل حفره الکترونی را بین نوار رسانایی و نوار پیوند برای تولید اکسیدان‌های فعال برای تخریب مولکول‌های رنگ تسهیل می کند. نانوذرات سریم اکسید (CeO_2) یکی از اکسیدهای مبتنی بر فلزات خاکی کمیاب هستند که واکنش پذیری و فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی همراه با خواص کاهشی، ظرفیت ذخیره اکسیژن، برهمکنش های فلز-سریا و غیره از خود نشان می دهند. این نانوذرات، شکاف انرژی حدود ۳.۴۴ ولت، با پایداری حرارتی و شیمیایی خوب را نشان می دهند[۵]. با این حال، در مقیاس نانو، کارایی فوتوکاتالیستی نانوذرات به میزان بیشتری توسط فرآیند تجمع مختل می شود. برای غلبه بر این مشکل، انجام تغییراتی بر روی سطح نانوذرات در نظر گرفته شد. در این مطالعه، سطح نانوذرات سریم اکسید با استفاده از ترکیب بایوپلیمری کیتوسان و اسکوربیک اسید پوشانده شد و سپس توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) و پراکندگی نور دینامیکی(DLS) به ترتیب گروه های عاملی سطح نانوذرات و اندازه نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. با بررسی نتایج این مشخصه یابی ها پوشش بایوپلیمری کیتوسان و آسکوربیک اسید با موفقیت برروی سطح نانوذرات سریم اکسید پوشش داده شد. این محصول کارایی مناسبی بعنوان فوتوکاتالیست رنگ کنگو رد (Congo Red) دارد که برای حذف این نوع آلودگی بسیار مفید می باشند.

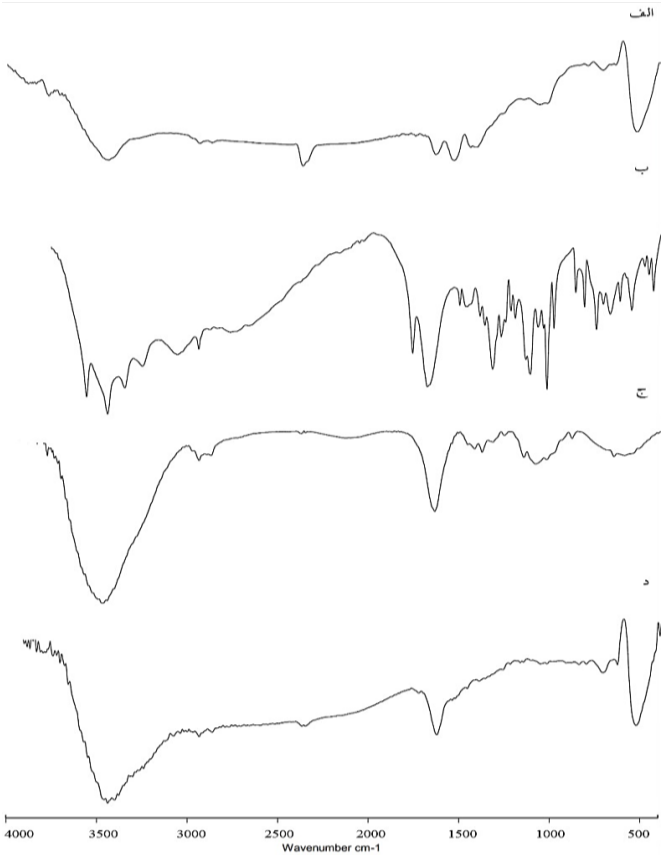
بخش تجربی

سنتز نانوذرات سریم اکسید پوشش داده شده با بایوپلیمر کیتوسان و آسکوربیک اسید: ۳ گرم کیتوسان همراه با ۰/۱ اسکوربیک اسید را داخل ۱۸ میلی لیتر از محلول ۱٪ استیک اسید هم زده شد تا محلولی شفاف حاصل شود. سپس ۰/۱۵ گرم از نانو ذرات سریم اکسید خریداری شده را داخل محلول اضافه کرده و دو ساعت هم زده شد. سپس ۳ میلی لیتر از محلول گلوتار آلدهید ۵٪ اضافه کرده و یک ساعت با سرعتی ثابت همزده شد. درآخر، محلول را به داخل فالکون انتقال داده و به مدت ۳۰ دقیقه، با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ کرده و محلول رویی را دور ریخته و رسوب جمع آوری شد. رسوب حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد.

برای بررسی اثر فتوکاتالیستی این نانوذرات پوشش داده شده، در محلول حاوی ۵۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ کنگو رد با pH=۸، ۲۰ میلی گرم نانوذرات سنتز شده اضافه گردید و تحت لامپ UVC با توان ۱۱ وات قرار گرفت. پس از ۳۰ دقیقه، با کمک سانتریفیوژ کردن به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه رسوب حاوی نانوذرات جدا گردید و محلول رویی مورد بررسی قرار گرفت.

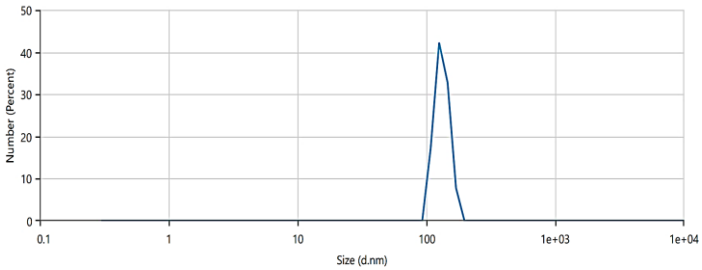
یافته ها

برای مطالعه سطح نانو ذرات از طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ بهره بردیم. با بررسی طیف های FT-IR آسکوربیک اسید، کیتوسان، نانوذرات سریم اکسید و محصول سنتز در شکل ۱، به وجود پوششی از کیتوسان و آسکوربیک اسید بر روی نانوذرات سریم اکسید پی بردیم. پیک های مشخصه کیتوسان در عددهای موجی ۳۴۱۴ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H، ۲۸۵۱ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش کششی مربوط به پیوند کربن آلیفاتیک با CH_2، ۱۶۳۵ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش خمشی پیوند CO-NH و ۱۵۳۴ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش خمشی N-H می باشند [۶]. همچنین، پیک های مربوط به گروه های عاملی آسکوربیک اسید در اعداد موجی ۳۶۷۷، ۳۸۱۰، ۳۷۴۰ و ۳۸۵۳ برسانتی متر مربوط به ارتعاشات کششی چهار گروه OH موجود در ساختار آسکوربیک اسید، ۲۹۱۹ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش کششی حلقه، ۱۷۴۴ بر سانتی متر مربوط به ارتعاش کششی C=O و ۷۲۵ بر سانتی متر مربوط به دفرمه شدن OH های خارج از صفحه می باشد[۶]. پیک مشاهده شده در عدد موجی ۵۴۱ بر سانتی متر مربوط به پیوند Ce-O می باشد[۷].



شکل ۱: طیف FT-IR الف: نانوذرات سریم اکسید پوشانده شده با بایوپلیمر کیتوسان و آسکوربیک اسید، ب: آسکوربیک اسید، ج: کیتوسان و د: نانوذرات سریم اکسید.

اندازه محصول سنتز به کمک پراکندگی نور دینامیکی بررسی شد. طبق نتایج شکل ۲، قطر هیدرودینامیکی حدود چهل درصد از ذرات سنتز شده ۱۳۲/۷ نانومتر بوده است.



شکل ۲: نمودار حاصل از بررسی اندازه ذرات توسط DLS

نانوذرات سریم اکسید پوشانده شده با بایوپلیمر کیتوسان و آسکوربیک اسید عملکرد بسیار موفقی در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ کنگو رد از خود نشان داد. بطوری که این نانوذرات پوشش داده شده در دمای محیط و تحت نور ماوراء بنفش موفق به حذف تقریبا ۹۰٪ از این رنگ خطرزا بود.

نتیجه گیری

نانوذرات سریم اکسید خالص و ترکیبی به دلیل تاثیر شگرفی که در تخریب چندین آلاینده آلی دارد، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. انجام تغییرات در سطح نانوذرات برای بهبود کارایی انها روشی نوین و خلاقانه می باشد که در این تحقیق، ما موفق به پوشاندن سطح نانوذرات سریم اکسید با بایوپلیمر کیتوسان و آسکوربیک اسید شده ایم که طبق بررسی طیف های حاصله از FT-IR حضور گروه های عاملی مربوط به این دو ماده تایید شد. همچنین برای ارزیابی اندازه ذرات، نتایج DLS مورد بررسی قرار داده و قطر هیدرودینامیکی ذرات زیر ۱۵۰ نانومتر برآورد شد. نانوذرات پوشش داده شده با بایوپلیمر کیتوسان و آسکوربیک اسید بعنوان فتوکاتالیست رنگ کنگو رد استفاده شد.

واژه های کلیدی: *سریم اکسید، کیتوسان، آسکوربیک اسید، فتوکاتالیست، تصفیه آب.*

منابع

[1] Podasca V.E., Damaceanu M.D. Photopolymerized films with ZnO and doped ZnO particles used as efficient photocatalysts in malachite green dye decomposition, *Appl. Sci.*, *10*(6): 1954(2020).

[2] Zhang M., Mao Y., Wang W., Yang S., Song Z., Zhao X. Coal fly ash/CoFe2O4 composites: A magnetic adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution, *RSC Adv.*, 6(96): 93564-93574(2016).

[3] Tayade R.J., Surolia P.K., Lazar M.A., Jasra R.V. Enhanced photocatalytic activity by silver metal ion exchanged nay zeolite photocatalysts for the degradation of organic contaminants and dyes in aqueous medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *47*(20): 7545-7551(2006).

[4] Kumar A., Sharma G., Naushad M., Singh P., Kalia S. Polyacrylamide/Ni0.02Zn0.98O nanocomposite with high solar light photocatalytic activity and efficient adsorption capacity for toxic dye removal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *53*(40): 15549-15560(2014).

[5] Ma R., Zhang S., Li L., Gu P., Wen T., Khan A., Li S., Li B., Wang S., Wang X. Enhanced visible-light-induced photoactivity of type-II CeO2/g-C3N4 nanosheet toward organic pollutants degradation, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, *7*(10): 9699–9708(2019).

[6] Hasan I., Bassi A., Alharbi K.H., BinSharfan I.I., Khan R.A., Alslame A. Sonophotocatalytic Degradation of Malachite Green by Nanocrystalline Chitosan-Ascorbic Acid@NiFe2O4 Spinel Ferrite, *Coat.*, *10*(12): 1200(2020).

[7] Senthilkumar R.P., Bhuvaneshwari V., Ranjithkumar R., Sathiyavimal S., Malayaman V., Chandarshekar B. Synthesis, characterization and antibacterial activity of hybrid chitosan-cerium oxide nanoparticles: as a bionanomaterials, *Int. J. Biol. Macromol.*, *104*: 1746-1752(2017).

مطالعه ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی آلاینده قرمز مستقیم ۱۶ توسط جاذب لیکا/زیرکونیا

اعظم رمضانی دلشاد[۱]، علی‌رضا سلیمانی[۱*]، منیره حائری‌فر[۲]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر.
۲- گروه شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی تبریز، تبریز.

مقدمه

یکی از منابع آلودگی آب، پساب‌های رنگرزی نساجی هستند. این پساب‌ها با pH و دماهای بالا و بدون تصفیه، به محیط‌زیست رها شده و منجر به اختلال در انتقال اکسیژن در فرآیند تصفیه می‌شوند. تصفیه فاضلاب صنعتی حاوی رنگ، به‌دلیل میزان اکسیژن مورد نیاز بیولوژیکی و شیمیایی بالا، مواد جامد معلق و وجود سایر مواد خطرناک، چالش برانگیز است. این مواد اغلب دارای ساختار مولکولی آروماتیک و گروه عاملی آزو هستند که از نظر شیمیایی و میکروبیولوژیکی پایدارند و حذف آن‌ها از آب دشوار است. به‌کارگیری جاذب‌های معدنی بر پایه اکسید فلزات برای حذف این آلاینده‌ها از طریق فرآیند جذب سطحی در پژوهش‌های متعددی به نتایج امیدبخشی منتج شده است [۱]. در پژوهش حاضر نیز جاذب معدنی جدیدی به نام لیکا/زیرکونیا برای جذب سطحی یکی از رنگدانه‌های آزو به نام قرمز مستقیم ۱۶ به‌عنوان آلاینده الگو از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفته است. دما به‌عنوان یک عامل مهم و تأثیرگذار بر فرآیند جذب سطحی می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر راندمان جذب داشته باشد. بسته به نوع جاذب و آلاینده هدف، دما می‌تواند به روش‌های مختلفی بر راندمان جذب تاثیر بگذارد زیرا می‌تواند فعالیت جاذب و مکان‌های جذب را از نظر شیمیایی تغییر دهد [۲]. دما یک پارامتر ضروری است که می‌تواند با تأثیر بر تحرک، حلالیت جذب و همچنین با تغییر ظرفیت جذب سطحی جاذب، فرایند جذب را تحت تاثیر قرار دهد. لذا این کار تمرکز دارد به مطالعه اثر دما و محاسبه مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی از جمله تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH^0)، تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS^0) و تغییرات استاندارد انرژی آزاد گیبس(ΔG^0) فرآیند. از آن‌جایی‌که این پارامترها تابع حالت سیستم هستند با افزایش یا کاهش دما، مقادیر آنتروپی و آنتالپی نیز می‌توانند افزایش یا کاهش یابند.

بخش تجربی

- **تهیه بسترهای جاذب لیکا/زیرکونیا**

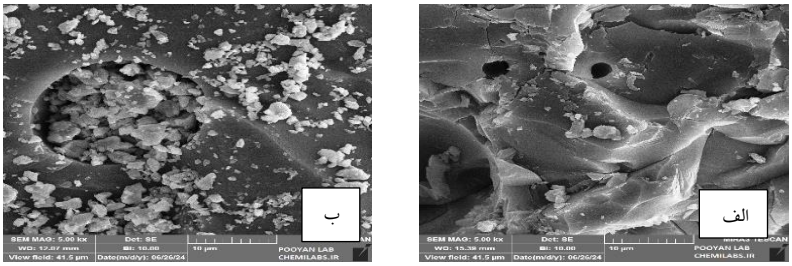
برای تهیه نانوذرات زیرکونیوم اکساید ، نمک زیرکونیل اکتاهیدرات در آب حل شده و با استفاده از سدیم هیدروکسید pH محلول تنظیم گردید. سپس در حضور امواج فراصوت و با استفاده از همزن مکانیکی، فرآیند سنتز نانوذرات زیرکونیوم اکساید پیشرفت نمود. در نهایت رسوبات به‌دست آمده با n-بوتیل الکل شستشو داده شده و در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه گردیدند [۳]. جهت ساخت بسترهای لیکا، به نسبت ۲: ۱/۵ از خاک رس و بنتونیت ترکیب شد و به‌همراه ۱.۴٪ روغن موتور کاملا همگن گردید و خمیر حاصله به‌صورت لایه‌ای

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

نازک بر روی پایه‌های سرامیکی کشیده شد. سپس بسترها در دمای ۱۲۲۰ درجه سانتیگراد مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. در مرحله بعد، برای تهیه بستر های لیکا/زیرکونیا، نانوذرات زیرکونیای سنتز شده بر روی بسترهای لیکا در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد تثبیت گردیدند [۱،۴]. شکل ۱ تصاویری از سطح لیکا قبل و بعداز قرار گرفتن نانوذرات زیرکونیا را نشان می‌دهد.

انجام آزمایش‌های تجربی

جهت جمع‌آوری داده‌های آزمایشگاهی مربوط به بررسی اثر دما بر روی فرآیند جذب سطحی، ابتدا محلول‌هایی به حجم یک لیتر حاوی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگدانه آزوی قرمز مستقیم ۱۶ (DR16) با pH اولیه ۳ (به‌عنوان بهترین شرایط) تهیه گردید. سپس این محلول‌ها به واکنشگاهی دست‌ساز (استوانه‌ای شکل) که بسترهای جاذب لیکا/زیرکونیا در دیواره داخلی آن جاسازی گردیده بودند، انتقال داده می‌شد. چندین آزمایش در دماهای مشخص و ثابت اجرا می‌گردید. تنظیم دما توسط یک سیرکولاتور-ترموستات انجام می‌شد. در هر آزمایش، در بازه‌های زمانی معینی از واکنشگاه نمونه برداری صورت می‌گرفت و جهت تعیین غلظت باقی‌مانده از آلاینده از روش معمول اسپکتروفوتومتری استفاده می‌گردید.



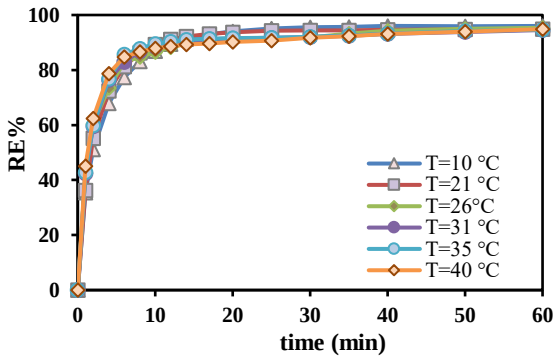
شکل ۱- تصاویر FESEM از سطوح (الف) لیکا و (ب) لیکا/زیرکونیا.

یافته ها

همان‌طورکه در شکل ۳ مشخص شده، در محدوده دمای ۱۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد، بازده حذف رنگدانه DR16 در بازه زمانی ۶۰ دقیقه افزایش یافته. این نشان می‌دهد با افزایش دما در pH اولیه ثابت، بازده حذف رنگدانه DR16 نیز افزایش می‌یابد. این به‌دلیل افزایش انرژی جنبش مولکول‌ها است که منجربه افزایش برخورد موثر می‌شود. از نظر ترمودینامیکی، دارای نتایج متفاوتی است که در شکل ۳ نشان داده و شرح داده شده است. بازده حذف (RE%) رنگدانه با استفاده از معادله زیر محاسبه شده است [۴]:

$$RE\% = \frac{[DR16]_0 - [DR16]_t}{[DR16]_0} \times 100 \qquad (۱)$$

که $[DR16]_0$ غلظت اولیه رنگ قرمز مستقیم ۱۶ (mg/L)، $[DR16]_t$ غلظت رنگ مستقیم ۱۶ در هر زمان می‌باشد.



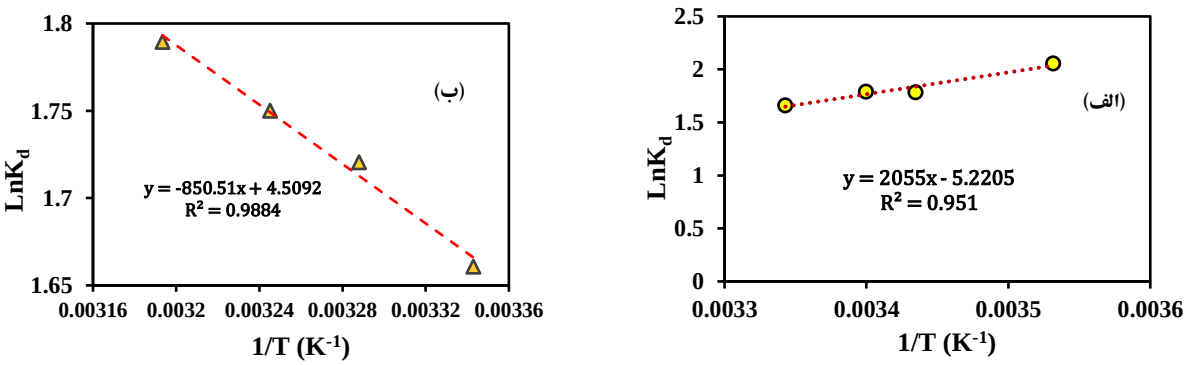
شکل ۲- تغییرات بازده حذف DR16 با گذشت زمان در دماهای مختلف تحت شرایط pH اولیه ۳

مطالعات ترمودینامیکی فرآیند جذب در دماهای مختلفی صورت پذیرفت درحالی‌که سایر پارامترها مانند غلظت اولیه رنگ DR16 و زمان تماس ثابت شده بودند. پارامترهای ترمودینامیکی ضروری چون ΔG، ΔH،ΔS را می‌توان با استفاده از روابط زیر محاسبه کرد [۵]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۲)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۳)$$

که K_d ضریب توزیع جذب، ΔG انرژی آزاد گیبس (KJ/mol)، R ثابت جهانی گاز، T (K)، ΔG آنتالپی استاندارد (KJ/mol) و ΔS آنتروپی استاندارد ($KJ/mol.K$) می‌باشد



شکل ۳- نمودار Vant Haff برای جذب DR16 توسط جاذب ZrO_2/LECA الف) بازه دمایی ۲۸۳ تا K۲۹۹ ب) بازه دمایی ۲۹۹ تا ۳۱۳ K.

آنتروپی و آنتالپی فرآیند را می‌توان ازعرض‌مبداء و شیب نمودار وانت هاف (Vant Haff) به‌دست آورد. همان‌طورکه از شکل ۳ (الف) مشخص است در بازه دمایی ۲۸۳ تا ۲۹۹ کلوین، شیب نمودار صعودی است. در این بازه دمایی مقادیر ΔS و ΔH به ترتیب ۴۳/۴- (J/mol.K) و ۱۷/۰۹- (KJ/mol) بدست می آید. انرژی آزاد گیبس در این محدوده مقادیر منفی ($\Delta G < 0$) به دست می آید. این امر نشان‌دهنده یک فرآیند گرمازا و در عین حال خوبخودی است، و آشکار می سازد که افزایش تحرک مولکول‌های رنگدانه با افزایش دما جهت تماس موثر با مکان‌های فعال بر روی سطح جاذب ضروری می باشد. در مقابل، در شکل ۳ (ب) شیب نمودار در بازه دمایی ۲۹۹

تا ۳۱۳ کلوین، نزولی است. در این بازه دمایی مقادیر ΔS و ΔH به ترتیب ۳۷/۵ (J/mol.K) و ۷/۰۷ (KJ/mol) بدست می آید. انرژی آزاد گیبس در این محدوده نیز مقادیر منفی ($\Delta G < 0$) به دست می آید. لذا در این بازه دمایی فرآیند جذب سطحی آلاینده هدف گرماگیر و همچنان خودبخودی است. در این محدوده افزایش دما می تواند منجر به تضعیف نیروهای جذبی بین مولکول رنگدانه و مکان‌های فعال روی سطح جاذب گردد واندکی باعث کاهش میزان بازده حذف شود.

نتیجه گیری

نتایج مشخص کردند که در دماهای ۲۸۳ تا ۲۹۹ کلوین، فرآیند جذب سطحی گرمازا و در دماهای ۲۹۹ تا ۳۱۳ گرماگیر می باشد. همچنین در تمام دماهای بررسی شده، مقادیر انرژی آزاد گیپس منفی بدست آمد که نشان از خودبخودی بودن فرآیند حذف قرمز مستقیم ۱۶ از طریق جذب سطحی بر روی جاذب لیکا/زیرکونیا می باشد.

واژه های کلیدی: *جاذب لیکا/زیرکونیا، اثر دما، ترمودینامیک.*

منابع

[1] Soleymani, A. R.; Mahdiei, M.; Haerifar, M. Nano-titania/light expanded clay aggregate fixed bed as an effective adsorbent for removal of organic pollutant from water: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of cleaner production* **2019**, *211*, 1328-1338.

[2] Ishak, S. A.; Murshed, M. F.; Md Akil, H.; Ismail, N.; Md Rasib, S. Z.; Al-Gheethi, A. A. S. The application of modified natural polymers in toxicant dye compounds wastewater: A review. Water 2020, 12 (7), 2032.

[3] Singh, R.; Bokka, S.; Lakshya, A. K.; Chowdhury, A. CaO-doped tetragonal ZrO_2 nanoparticles as an effective adsorbent for the removal of organic dye waste. *Applied Surface Science* **2022**, *596*, 153651.

[4] Soleymani, A. R.; Chahardoli, R.; Kaykhaii, M. Development of UV/H_2O_2/TiO_2–LECA hybrid process based on operating cost: Application of an effective fixed bed photo-catalytic recycled reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *44*, 90-98.

[5] Mane, V. S.; Mall, I. D.; Srivastava, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of environmental management* **2007**, *84* (4), 390-400.

سنتز، شناسایی و لایه نشانی الکتروفورتیکی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن و بررسی کاربرد آن در تخریب متیلن بلو

احسان نریمانی[۱]، محمود زارعی[۲*]، مسیح دربندی[۱]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن، تبریز، ایران
۲- آزمایشگاه پژوهشی پالایش محیط زیست، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن، تبریز، ایران

مقدمه

آب یکی از ترکیبات اصلی حیات است که تمامی موجودات زنده برای بقا به آن وابسته هستند. حدود ۷۱ درصد از سطح زمین را آب تشکیل می دهد، اما منابع آب آشامیدنی پاک با توسعه شهرنشینی و صنعتی سازی به سرعت در حال کاهش است. اعتقاد بر این است که این بحران در دهه های آینده تشدید خواهد شد. کمبود آب آشامیدنی حتی در مناطقی که در حال حاضر بعنوان مناطق غنی از آب در نظر گرفته می شوند، به یک مسئله مهم زیست محیطی تبدیل شده است[۱]. بنابراین تصفیه و بازیافت پساب های شهری و صنعتی یک امر ضروری می‌باشد. امروزه یکی از پیشرفته‌ترین و پذیرفته‌شده‌ترین روش‌های تصفیه آب، فوتوکاتالیز است. مواد نیمه هادی TiO_2 به دلیل وجود گاف انرژی ۳/۲ الکترون ولتی، پایداری شیمیایی بالا، غیر سمی بودن و کم هزینه بودن، بیشتر به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می شود[۲]. از سوی دیگر، انرژی شکاف باند، کاربردهای آن را محدود می‌کند. برای حل این مشکل، بررسی‌های مختلفی انجام گرفته است که یکی از آنها دوپه کردن یون فلز واسطه به شبکه کریستالی تیتانیوم دی اکسید آناتاز می باشد[۳]. در سال های اخیر دوپانت های فلزی و غیرفلزی متفاوتی برای این هدف مورد مطالعه قرار گرفته است. در این میان، بعنوان نمونه یون آهن سه ظرفیتی پتانسیل بالایی جهت بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید تحت تابش نور مرئی نشان داده است. آهن به دلیل شعاع یونی (Fe^{3+} (0.69 Å) که نزدیک به (Ti^{4+} (0.745 Å است، بهترین فلز واسطه جهت دوپه شدن با TiO_2 است. یاپ و همکاران[۴] در سال ۲۰۲۰ به مطالعه تخریب پاراستامول در آب با استفاده از فرآیند سونوفوتوکاتالیستی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن پرداختند. اثرات دوپه شدن آهن در ساختار TiO_2 و دمای کلسیناسیون با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، پراش پرتو ایکس، جذب-واجذب نیتروژن و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. اثبات شد که دوپه کردن ۳ درصد وزنی آهن در ساختار نانوذرات با دمای کلسیناسیون ۶۰۰ درجه سانتیگراد می تواند فعالیت سونوفوتوکاتالیستی را به طور قابل توجهی در جهت تخریب پاراستامول بهبود بخشد. نورآبادی و همکاران[۵] در سال ۲۰۲۰ نانوذرات تیتانیوم دی اکسید خالص و تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن را به روش سل-ژل سنتز کردند. برای تعیین خواص نانوذرات از روش های میکروسکوپی الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی بازتابی استفاده شد. نتایج نشان داد که نانوذرات سنتز شده تقریباً یکنواخت بوده و همچنین میزان گاف انرژی در تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن از ۳/۱ به ۲/۸۴ الکترون ولت کاهش یافته است و طیف جذب به سمت ناحیه مرئی جابجا شده است. وانگ و همکاران[۶] در سال ۲۰۲۰، تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن و اصلاح شده با گرافن اکسید کاهش یافته را به روش رسوب دهی هیدروترمال تک مرحله ای سنتز کردند. وجود پیوند Fe-Ti و Ti^{3+} در فوتوکاتالیست توسط آنالیزهای XPS، EXAFS و Raman تایید شد. آزمایش‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت‌های Fe-TiO_2/rGO سنتز شده عملکرد فوتوکاتالیستی مطلوبی در تخریب بیس فنول با غلظت ۹۵ پی‌پی‌ام تحت تابش نور مرئی نشان دادند.

m.zirak@hsu.a.ir

بخش تجربی

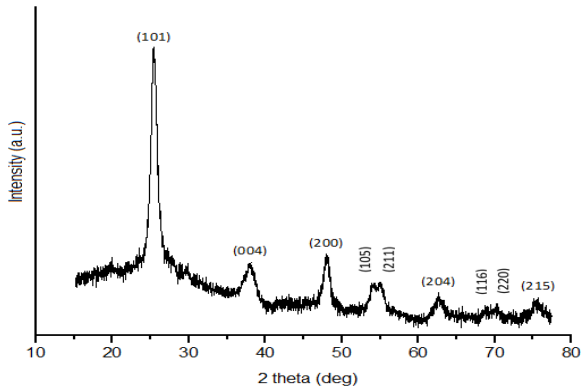
برای تهیه نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن، ۴۰ میلی لیتر استیک اسید را درون ارلن ریخته و سپس آب، تترا بوتیل تیتانات و آهن به آن اضافه شد. محلول به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول درون اتوکلاو قرار گرفت و حرارت اعمال شد. پس از ۲۴ ساعت، محلول حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن سنتز شد. محلول سنتزی بدون نیاز به شست و شو یا تعویض حلال به عنوان سوسپانسیون در فرآیند لایه نشانی استفاده شد. جهت انجام لایه نشانی، ابتدا دستگاه منبع تغذیه با ولتاژ بالا روشن گردید و الکترود های تیتانیوم در سیستم قرار داده شد. ولتاژ اعمالی و زمان لایه نشانی تنظیم شد. از ۲ الکترود هم جنس استفاده شد. سپس الکترودها درون محلول سوسپانسیون که به مدت ۲۰ دقیقه در حال هم زدن بود قرار گرفت. سیم های قطب مثبت و منفی به ترتیب به الکترود های آند و کاتد متصل شد. پس از اتمام فرآیند لایه نشانی، الکترود ها از محلول خارج شد.

یافته ها

در این پژوهش با استفاده از یک روش سولوترمال سریع و کارآمد، نانوذرات در ابتدا تولید شده و سپس، بدون شستشو یا خشک کردن، نانوذرات بر روی یک بستر لایه نشانی گردید. با استفاده از این تکنیک، نانوفیلم یکنواخت و بدون ترک خوردگی و همچنین بدون نیاز به چسب یا مواد افزودنی تولید شد. تخریب سونوفوتوکاتالیستی رنگدانه آلی متیلن بلو با استفاده از نانوفیلم مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اثرات هم افزایی روش های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، فرآیند سونوفوتوکاتالیستی به طور مستقل برای از بین بردن آلاینده آلی موثرتر عمل کرد.

به منظور ارزیابی تکرارپذیری و قابلیت استفاده مجدد نانوفیلم، از سه چرخه سونوفوتوکاتالیستی برای تخریب بیشتر آلاینده‌های آلی با همان کاتالیست اولیه استفاده شد. قابلیت استفاده مجدد بالای نانوفیلم در چندین چرخه تخریب آلاینده ممکن است استفاده از این فناوری را برای تصفیه آلاینده های صنعتی و تجاری ممکن سازد. به دلیل لایه نشانی کاتالیست بر روی بستر، نیازی به جداسازی چالش برانگیز نانوذرات از محیط نمی باشد و بنابراین استفاده از این نوع نانوفیلم در تصفیه آب های آلوده توصیه می شود.

الگوی XRD نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طیف XRD نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن

پیک های موجود در طیف فوق به ترتیب از چپ به راست مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) می باشند که کاملاً با فاز آناتاز TiO_2 و عدم وجود ناخالصی مطابقت دارد. ضمناً پیک های تیز در این طیف نشان از تبلور بالای نانوذرات دارد.

طی ۳۰ دقیقه، درصد تخریب سونوفوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوفیلم ۹۲ درصد ثبت گردید.

نتیجه گیری

در این کار پژوهشی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید دوپه شده با آهن با استفاده از روش سولوترمال سنتز و نیز توسط روش لایه نشانی الکتروفورتیکی بر روی بستر لایه نشانی گردید. تخریب رنگدانه متیلن بلو مورد ارزیابی قرار گرفت که این روش طی ۳۰ دقیقه موفق به حذف ۹۲ درصد آلاینده گردید.

واژه های کلیدی: *نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، دوپه کردن، لایه نشانی الکتروفورتیکی، تخریب آلاینده، سونوفوتوکاتالیست.*

منابع

[1] N. Riaz, B.-K. Mohamad Azmi, A. Mohd Shariff, Iron doped TiO_2 photocatalysts for environmental applications: fundamentals and progress, Advanced Materials Research, 925 (2014) 689-693.

[2] T. Ali, P. Tripathi, A. Azam, W. Raza, A.S. Ahmed, A. Ahmed, M. Muneer, Photocatalytic performance of Fe-doped TiO_2 nanoparticles under visible-light irradiation, Materials Research Express, 4 (2017) 015022.

[3] S. Sood, A. Umar, S.K. Mehta ,S.K. Kansal, Highly effective Fe-doped TiO_2 nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds, Journal of colloid and interface science, 450 (2015) 213-223.

[4] H.C. Yap, Y.L. Pang, S. Lim, C.W. Lai, A.Z. Abdullah, Enhanced sonophotocatalytic degradation of paracetamol in the presence of Fe-doped TiO_2 nanoparticles and H_2O_2 , Environmental Earth Sciences, 79 (2020) 1-12.

[5] E. Norabadi, S.D. Ashrafi, H. Kamani, A. Jahantiq, Degradation of 2,6-dichlorophenol by Fe-doped TiO_2 Sonophotocatalytic process: kinetic study, intermediate product, degradation pathway, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 102 (2022) 7720-7735.

[6] H. Wang, N. Zhang, G. Cheng, H. Guo, Z. Shen, L. Yang, Y. Zhao, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, Preparing a photocatalytic Fe doped TiO_2/rGO for enhanced bisphenol A and its analogues degradation in water sample, Applied Surface Science, 505 (2020) 144640

1. Lee, Y., et al., *Synthesis and activities of rutile IrO2 and RuO2 nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions.* The journal of physical chemistry letters, 2012. **3**(3): p. 399-404.
2. Zhou, Y., et al., *Transition-metal single atoms in nitrogen-doped graphenes as efficient active centers for water splitting: a theoretical study.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(6): p. 3024-3032.
3. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply.* Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.

مطالعه DFT مکانیسم واکنش تولید اکسیژن روی الکتروکاتالیست گرافاین

فاطمه متقی*[۱]، دکتر حسین محمدی‌منش[۱]، دکتر نعیمه ترابی[۲]

۲۸- دانشکده شیمی، مجتمع علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران
۲۹- دانشکده فیزیک، مجتمع علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران

مقدمه

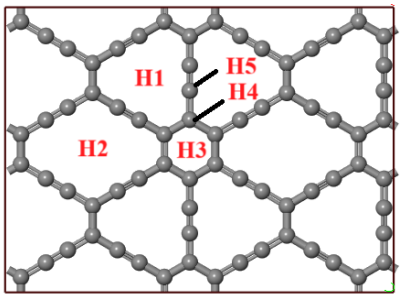
با افزایش روزافزون جمعیت جهان و نیاز فزاینده به منابع انرژی پایدار، توسعه منابع تجدیدپذیر به یک ضرورت حیاتی تبدیل شده است. با توجه به کاربرد اکسیژن در صنعت، پزشکی، نظامی و .... تولید آن امری مهم و ضروری است. آب به عنوان فراوان‌ترین ماده روی کره زمین، منبعی ایده‌آل برای تولید اکسیژن از طریق فرآیند شکافت آب به شمار می‌رود. شکافت آب با استفاده از انرژی خورشیدی، راه حلی امیدوارکننده برای تولید اکسیژن و هیدروژن پاک و پایدار ارائه می‌دهد. با این حال، کارایی این فرآیند به شدت به عملکرد الکتروکاتالیست‌ها وابسته است. کاتالیست‌های فعلی بر پایه فلزات گرانبها مانند پلاتین و ایریدیوم، کارایی بالا و پایداری مطلوبی دارند، اما هزینه‌های گزاف و کمیابی آنها، مانع از کاربرد گسترده‌ی این کاتالیست‌ها در مقیاس صنعتی می‌شود [۱]. ایجاد کاتالیزوری کم هزینه که بتواند فرآیندهای سینتیکی کند را بهبود بخشیده و برای واکنش تولید اکسیژن (OER) مناسب باشد؛ بسیار مهم است [۲]. گرافاین، یک ساختار تک‌لایه‌ای از اتم‌های کربن با خواص منحصربه‌فرد، به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای کاتالیست‌های فلزی مطرح شده است. پهنای باند وسیع، هدایت الکتریکی بالا و مساحت سطح گسترده گرافاین، آن را به کاتالیستی ایده‌آل برای واکنش‌های الکتروشیمیایی مانند شکافت آب تبدیل می‌کند.

بخش نظری

در این پژوهش، از روش‌های محاسباتی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) برای بررسی عملکرد الکتروکاتالیستی گرافاین در واکنش تولید اکسیژن استفاده شده است. محاسبات با استفاده از روش GGA-PBE و نرم‌افزار Dmol3 انجام شده و مجموعه پایه DNP برای مدل‌سازی ساختار گرافاین به کار گرفته شده است [۳]. با توجه به ناتوانی روش PBE در محاسبه دقیق برهمکنش‌های بین مولکولی، از روش DFT با تصحیح پراکندگی مرتبه دوم به منظور بهبود دقت محاسبات استفاده شده است. سلول واحد ۶، ۶، ۱۲- گرافاین بهینه شده و سپس به ابرسلول ۲×۲ بسط داده شده است. تعداد نقاط k برای ابرسلول ۱×۷×۷ در نظر گرفته شده و ساختار بهینه شده ابرسلول به عنوان الکتروکاتالیست برای واکنش تولید اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱، ساختار ابرسلول ۶، ۶، ۱۲-گرافاین و موقعیت‌های جذب گونه‌های واسطه (سایت‌های فعال) در فرآیند تولید اکسیژن را نمایش می‌دهد. مکانیسم واکنش OER (واکنش تولید اکسیژن) در شرایط استاندارد (pH=0،

U=0، P=1 bar و T=298.15 K) روی الکتروکاتالیست گرافاین بررسی شد. انرژی‌های جذب (ΔE_{ads}) گونه‌های واسطه این واکنش (OH، O وOOH) روی بستر گرافاین با استفاده از معادله‌ی ۱ محاسبه شده است:

$$\Delta E_{ads} = E_{sobstrate+\ adsorbent} - E_{sobstrate} - E_{adsorbent} \quad (۱)$$



شکل ۱- پنج سایت ۶، ۶، ۱۲- گرافاین.

در اینجا $E_{adsorbent}$، $E_{substrate}$ و $E_{substrate+\ adsorbent}$ به ترتیب انرژی کل جاذب، بستر و کامپوزیت‌های سطح- جاذب هستند. تغییر انرژی آزاد گیبس گونه‌های جذب شده با استفاده از معادله‌ی (۲) محاسبه شد:

$$\Delta G=\Delta E+\Delta E_{ZPE}-T\Delta S+\Delta G_{U}+\Delta G_{pH} \quad (۲)$$

یافته ها

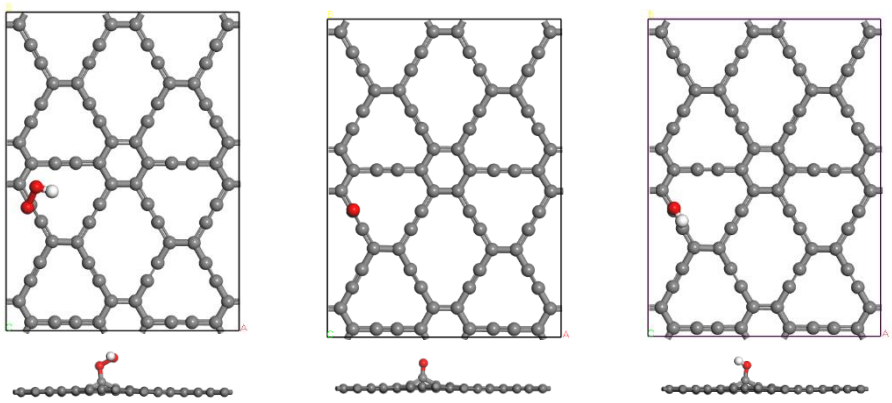
جذب گونه‌ی واسطه OH در پنج سایت مختلف با فواصل متفاوت روی بستر ۶، ۶، ۱۲- گرافاین بررسی شده است و حالت موازی به دلیل انرژی جذب بالاتر، به عنوان حالت پایدارتر انتخاب شده است. مقادیر ΔE_{ads} برای حالت‌های موازی و عمودی و در سایت‌های مختلف در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است. مقادیر انرژی آزاد گیبس مراحل ۱ تا ۴ OER، ΔG_1=-۰/۱۳، ΔG_2=۲/۱۰، ΔG_3=۲/۳۹ و ΔG_4=۰/۵۶ الکترون‌ولت و پتانسیل مازاد (η) برای OER ۱/۱۶ ولت محاسبه شدند.

جدول ۱-مقادیر فاصله نهایی واسطه OH از بستر، انرژی کل (E_{total}) و انرژی جذب (E_{ad}) در سایت‌های مختلف (حالت عمودی).

Site	Distance(Å)	E_{total}(eV)	E_{ad} (eV)
H1	۱/۳۸	-۷۶۶۲۸/۸۵	-۲/۲۱
H2	۱/۳۴	-۷۶۶۲۷/۱۱	-۰/۴۷
H3	۱/۳۴	-۷۶۶۲۸/۲۵	-۱/۶۲
H4	۱/۳۴	-۷۶۶۲۸/۷۹	-۲/۱۶
H5	۱/۳۴	-۷۶۶۲۸/۲۵	-۲/۱۵

جدول۲- مقادیر فاصله نهایی واسطه OH از بستر، انرژی کل (E_{total}) و انرژی جذب (E_{ad})در سایت‌های مختلف (حالت موازی).

Site	Distance(Å)	E_{total}(eV)	E_{ad} (eV)
H1	۱/۳۸	-۷۶۶۲۸/۹۲	-۲/۲۸
H2	۱/۳۴	-۷۶۶۲۷/۱۰	-۰/۴۶
H3	۱/۴۶	-۷۶۶۲۸/۲۱	-۱/۵۸



شکل ۲- از راست به چپ جذب گونه‌ی *HO، *Oو *HOO روی۱۲،۶،۶-گرافاین. اتم‌های کربن، اکسیژن و هیدروژن به ترتیب با رنگ‌های خاکستری، قرمز و سفید نشان داده شده اند.

نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش‌های محاسباتی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، عملکرد الکتروکاتالیستی ۱۲،۶،۶-گرافاین در واکنش تولید اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، پنج سایت ۱۲،۶،۶-گرافاین از نظر انرژی جذب مقایسه شدند. نتایج نشان داد که سه سایت H1، H4 و H5 از پایداری نسبی مشابهی برخوردارند. با این حال، با توجه به انرژی جذب بالاتر گونه‌ی واسطه OH در سایت H1 و نیز محدودیت‌های محاسباتی، سایت H1 به عنوان سایت اصلی برای بررسی دقیق مکانیسم واکنش تولید اکسیژن انتخاب شد. انتخاب این سایت به ما امکان داد تا به درک بهتری از مکانیسم واکنش در سطح اتمی دست یابیم، چرا که نتایج کلی حاصل از محاسبات برای سه سایت تفاوت قابل توجهی نداشت. مقادیر انرژی آزاد گیبس مراحل یک تا چهار به ترتیب ۰/۱۳-، ۲/۱۰، ۲/۳۹ و ۰/۵۶ الکترون‌ولت و پتانسیل مازاد برای OER ۱/۱۶ ولت محاسبه شدند. این مقادیر نشان‌دهنده‌ی عملکرد کاتالیزوری قابل‌توجه ۱۲،۶،۶-گرافاین در مقایسه با کاتالیست‌های فعلی است. با توجه به عملکرد کاتالیزوری و پایداری ذاتی گرافاین، ۱۲،۶،۶-گرافاین می‌تواند به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای الکتروکاتالیست‌های فعلی در فرآیند شکافت آب عمل کند. تحقیقات بیشتر برای بررسی عملکرد تجربی ۱۲،۶،۶-گرافاین و مطالعه سایر ساختارهای گرافاینی برای بهینه‌سازی عملکرد کاتالیزوری توصیه می‌شود.

واژه های کلیدی: *واکنش تولید اکسیژن، نظریه تابعی چگالی، ۶، ۶، ۱۲-گرافاین، الکتروکاتالیست.*

منابع

1. Lee, Y., et al., *Synthesis and activities of rutile IrO2 and RuO2 nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions.* The journal of physical chemistry letters, 2012. **3**(3): p. 399-404.
2. Zhou, Y., et al., *Transition-metal single atoms in nitrogen-doped graphenes as efficient active centers for water splitting: a theoretical study.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(6): p. 3024-3032.
3. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply.* Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.

سنتز کامپوزیت مغناطیسی زئولیت همراه با جلبک جهت پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری آلاینده‌ها از بافت‌های پیچیده

فاطمه دارابی، علیرضا اصغری*، مریم رجبی، سمیه ارغوانی بیدختی، فاطمه نوروزی

سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس شماره یک، دانشکده شیمی

مقدمه

در سال‌های اخیر محققان به‌دنبال توسعه روش‌های جدید، آسان، ارزان و سریع جهت شناسایی، اندازه‌گیری و حذف آلاینده‌ها از نمونه‌های مختلف می‌باشند. برخلاف پیشرفت‌های قابل توجه صورت گرفته در روش‌ها و دستگاه‌های تجزیه‌ای، اکثر دستگاه‌ها قادر به آنالیز مستقیم بافت نمونه نبوده و برای این منظور نیاز به یک مرحله‌ی آماده سازی نمونه جهت پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری آنالیت‌ها، ضروری می باشد. به طور کلی روش‌های آماده‌سازی نمونه را می‌توان به دو گروه کلاسیک و مدرن دسته بندی کرد. روش‌های کلاسیک شامل استخراج فاز جامد (SPE) و استخراج فاز مایع (LLE) بوده و روش‌های مدرن همان میکرواسنخراج‌ها هستند که خود شامل روش‌های میکرواستخراج فاز جامد (SPME) و میکرواستخراج فاز مایع (LPME) می‌باشد. امروزه از روش استخراج فاز مایع به دلایلی چون پایین بودن فاکتور غنی‌سازی، گزینش‌پذیری کم، زمان استخراج بالا و مصرف بیش از حد حلال آلی، کمتر استفاده می‌شود و روش استخراج فاز جامد در جهت رفع این معایب، بیشتر به کار می‌رود. با این حال این روش نیز فاقد ایراد نبوده و مشکلاتی چون مصرف بالای مواد شیمیایی، حجم زیاد نمونه، پر هزینه بودن و عدم سازگاری با محیط زیست را به همراه دارد. به منظور رفع این معایب از روش D-μ-SPE یا استخراج فاز جامد میکرو پخشی استفاده می‌شود.

استخراج فاز جامد میکرو پخشی (D-μ-SPE) یک تکنیک استخراجی کوچک شده بر اساس پخش جاذب در مقیاس میکروگرم یا میلی گرم در محلول نمونه با استفاده از انرژی‌های کمکی مانند امواج فراصوت یا آشفتگی به کمک هوا و در ادامه جداسازی جاذب با نیروی سانتریفیوژ، فیلتراسیون یا استفاده از یک نیروی مغناطیسی خارجی است .از مزایای اصلی این روش می‌توان به کاهش زمان موردنیاز و حجم حلال مصرف شده، افزایش سطح تماس فاز استخراج کننده با محلول نمونه و کاهش زمان استخراج، جلوگیری از مشکلات مرتبط به بلوکه شدن یا بسته شدن ستون، اثرات حافظه ای همراه با ستون‌ها و دیسک‌های استخراج فاز جامد، و فرایندهای تمیزسازی سریع اشاره نمود. کاربرد امواج فراصوت، به عنوان یک روش کارآمد جهت پخش جاذب، فرایندهای شیمیایی را از طریق ایجاد حفراتی صوتی که با پخش امواج فشاری از داخل یک مایع تولید می‌شوند، تسهیل می کند.

ماهیت و خصوصیات جاذب جامد نقش مهمی در تعیین حساسیت و گزینش پذیری روش D-μ-SPE دارد. در سال‌های اخیر، توجه پژوهشگران به سنتز جاذب‌هایی با ویژگی‌هایی مانند خلوص بالا، پایداری شیمیایی یا فیزیکی، انتخاب‌پذیری، طول عمر و زیست تخریب پذیر بودن افزایش یافته است. جاذب‌ها را میتوان به سه گروه دسته بندی کرد: ۱) جاذب‌های کربن فعال، ۲) جاذب‌های نانو مواد،کامپوزیت‌ها و نانو کامپوزیت‌ها و ۳) جاذب‌های متفرقه. جاذب‌های نانو ساختار به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، در روش D-μ-SPE بیشتر مورد استقبال پژوهشگران قرار گرفتند. همچنین با اصلاح نمودن آن با پلیمرهای زیستی، می‌توان میزان گزینش پذیری را نیز افزایش داد.علاوه بر این جاذبی سبز و دوست‌دار محیط زیست سنتز نمود.

ترکیب جلبک اسپیرولینا با جاذب‌های دیگر از جمله زئولیت‌ها گروه جدیدی از نانوجاذب‌های دوست‌دار محیط زیست، کارآمد و کم هزینه با کاربرد گسترده جهت اندازه گیری آلاینده‌ها را بوجود آورده و گشایشی به سمت روش‌های استخراج بسیار گزینش پذیر و ساده ایجاد می‌کند. اسپیرولینا سیانوباکتری‌های رشته‌ای بوده که سرشار از انواع اسیدآمینه‌ها و ویتامین‌ها هستند و ساختاری استوانه‌ای و مارپیچی

دارند . غنی‌ترین منبع غذایی در جهان محسوب می‌شوند. از مزیت‌های آن‌ها می‌توان به ارزان بودن، دسترسی آسان و فراوان بودن در مناطق مرطوب و جنگلی روی چوب‌های جنگلی، در آب‌های راکد، دریاچه‌ها و استخرها و ... اشاره کرد. همچنین در کنار مکمل‌های ورزشی برای ورزشکاران بسیار مفید بوده و خواص بسیاری از جمله ضد سرطان بودن، کاهش قند، کاهش فشار خون، کمک به درمان کم‌خونی، بهبود علائم آلرژی و .... دارند. همچنین زئولیت‌ها به دلیل داشتن تخلخل بالا، کاربرد زیادی در استخراج آلاینده های زیست محیطی دارند.

بخش تجربی

پودر جلبک اسپرولینا همراه با نسبت های مختلف زئولیت(۱۰٪،۲۰٪ و ۳۰٪) با دستگاه آسیاب گلوله ای سیاره ای به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۲۷۰ آسیاب شد. هدف از این کار ریز شدن ذرات پودر جلبک در حدود مقیاس نانو بود.سپس کامپوزیت به دست آمده جهت پیرولیز به مدت ۲ ساعت و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد تحت کوره نیتروژنی قرار داده شد.سپس ماده کربنی خارج شده از کوره را با هاون ساییده شد تا به‌صورت پودر یکنواخت شود. در مرحله‌ی بعد به منظور رسیدن به pH خنثی چندین بار با آب و اسید شست و شو داده شد. در نهایت کامپوزیت حاصله با استفاده از نمک‌های $FeCl_3$ و $FeSO_4$ و آمونیاک مغناطیسی شد. از جاذب نهایی جهت پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز داروهای گروه‌های مختلف با کمک دستگاه UV استفاده شد که از بین آن‌ها دو داروی فاموتیدین و رانیتیدین در طول موج حدود ۲۸۰ نانومتر جذب بالایی داشتند. همچنین کامپوزیتی که دارای درصد زئولیت بیشتری بود عملکرد بهتری را نسبت به دومورد دیگر نشان داد. جهت تعیین سیستم شویشی دستگاه HPLC-UV ابتدا محلول استاندارد دارو ها با غلظت مشخصی ساخته شده و با نسبت های مختلف آب، متانول، استونیتریل و بافر به دستگاه تزریق شد. در سیستم ساده ی ۴۵:۵۵ آب : متانول دو پیک بسیار تیز با سطح زیر پیک خوب مشاهده گردید. پیک اول در ۴ دقیقه مربوط به داروی فاموتدین و پیک دیگر در ۹ دقیقه مربوط به داروی رانیتیدین بود. در ادامه جهت انجام روش استخراجی، مقدار مشخصی از نانوجاذب (شامل ۷۰٪ جلبک و ۳۰٪ زئولیت) به محلول نمونه حاوی داروهای موردنظر با غلظت مشخص در pH =۶ اضافه شد و جهت فرایند جذب به مدت دو دقیقه درون حمام آب فراصوت قرار گرفت. سپس توسط یک آهنربای قوی عمل جداسازی جاذب از محلول نمونه انجام شد. به منظور عمل واجذب، حلال شویشی متانول اسیدی به جاذب اضافه گردید و به منظور دستیابی به حداکثر کارایی استخراجی در زمان‌های مختلف درون حمام فراصوت قرار گرفت. سپس به کمک آهنربا، جاذب از محلول استخراجی جدا و جهت اندازه‌گیری آنالیت‌ها به دستگاه HPLC -UV تزریق شد.

یافته ها

جاذب سنتز شده توسط آنالیزهای FESEM، XRD، TGA، EDS، FT-IR و BET مورد مطالعه قرار گرفت. با تست‌های انجام شده، به بهترین نسبت درصد جلبک به زئولیت در ساختار جاذب پی بردیم.گروه داروی مشخص شده، داروهای مربوط به درمان معده درد بود. جهت انجام فرایند جذب و واجذب، بهترین زمان قرار گرفتن محلول درون حمام آب فراصوت با بالاترین راندمان، pH ، مقدار مناسب جاذب، حلال شویشی و همچنین مسیستم شویشی بسیار ساده‌ای یافتیم. در شرایط بهینه، بازدهی استخراج، میزان درصد انحراف استاندارد نسبی و همچنین مقدار فاکتور پیش تغلیظ برای داروهای فاموتیدین و رانیتیدین نسبتا بالا گزارش شد.

نتیجه گیری

جاذب سنتز شده ساده، مقرون به‌صرفه و زیست سازگار می باشد. همچنین فاکتورهایی مانند کاهش زمان استخراج، حد تشخیص پایین، افزایش پاکسازی نمونه، افزایش فاکتور تغلیظ و گزینش پذیری بالا نسبت به داروهای معده نشان دهنده‌ی توانایی خوب این جاذب در جذب این مواد از نمونه‌های مختلف با بافت پیچیده است.

واژه های کلیدی: *کامپوزیت مغناطیسی، بافت‌های پیچیده، زئولیت، مواد زیستی، آلاینده.*

منابع

[1] Solisio C, Lodi A, Torre P, et al. Copper removal by dry and re-hydrated biomass of Spirulina platensis. Bioresour Technol. 2006;97:1756–1760.

[2] Bulgariu D, Bulgariu L. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. Bioresour Technol. 2012;103:489–49.

تولید کربن نیترید گرافیتی فسفر دوپه به‌منظور حذف الکتروکاتالیستی رنگزای راکتیو نارنجی ۷

شیما شیخ محمدی[۱]، فریده نبی‌زاده‌چیانه*[۲]

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

در چند دهه اخیر، گسترش سریع صنعت و تکنولوژی در کنار نرخ تصاعدی رشد جمعیت جهان و افزایش روزافزون مصرف‌گرایی، به فعالیت فزاینده صنایع مختلف از قبیل داروسازی‌ها، صنایع نفتی همچون پالایشگاه و پلیمر، کارخانجات تولید مواد خام شیمیایی و آفت‌کش‌ها و صنایع نساجی منجر شده و تولید بیش‌ازپیش پساب‌های صنعتی را به دنبال دارد. متأسفانه بخش عظیمی از این پساب‌های صنعتی پس از رهاشدن در آب‌ها جاری، حاوی غلظت معناداری از مواد به‌شدت مضر، تخریب‌ناپذیر، پایدار و با سمیت بالا از جمله رنگزاها می‌باشند [۱]. حضور مواد رنگزا در پساب نه‌تنها از فتوسنتز گیاهان آبزی می‌کاهد؛ بلکه سمیت ناشی از آن با تجمع در اندام‌های آبزیان وارد چرخه اکوسیستم گشته و در درازمدت فجایع جبران‌ناپذیری را رقم می‌زند؛ ازاین‌رو، حذف این مواد از پساب صنعتی ضروری است. نظر به این که متدهای متداول تصفیه در ازبین‌بردن این آلاینده‌های پایدار، عملکرد کافی و مؤثری ندارند؛ روش‌های جدید الکتروکاتالیستی برای حذف انواع آلاینده‌های مقاوم موردتوجه واقع شده است. این روش نویدبخش حذف آسان و مؤثر آلاینده‌های مقاوم با بهره‌گیری سریع، در محل و تمیز از اکسنده بی‌ضرر و قوی رادیکال هیدروکسیل است[۲]. ازآنجایی‌که رادیکال هیدروکسیل در طی فرآیند الکتروشیمیایی بر سطح آند تولید می‌گردد. می‌توان دریافت که آند و ماهیت سطح آن نقش به سزایی در این فرآیندها بر عهده دارند [۳]. بنابراین، آند باید از مشخصاتی مانند عمر کاری طولانی، مساحت سطح بالا، ویژگی‌های الکتروکاتالیستی مطلوب، مقاومت مناسب و هزینه ساخت مقرون‌به‌صرفه برخوردار باشد [۴]. PbO_2 یکی از محبوب‌ترین مواد آندی است که به دلیل هدایت الکتریکی بالا، پتانسیل اضافی مطلوب، بی‌اثری شیمیایی، هزینه کم، ساخت آسان و عملکرد الکتروکاتالیستی عالی بسیار موردعلاقه محققان واقع شده است. الکترودهای Ti/PbO_2 از پرکاربردترین الکترودهای صنعتی مورداستفاده در صنایع الکتروشیمیایی هستند، اما این الکترودها همواره با چالش پوسته‌پوسته شدن، تراوش سرب به داخل آب و طول عمر کاری نه‌چندان بالا روبه‌رو هستند. اصلاح سطح الکترودهای Ti/PbO_2 می‌تواند معایب فوق را بهبود بخشد [۵].

کربن گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$)، یک نیمه‌هادی بدون فلز، پایدارترین آلوتروپ نیترید کربن با خواص فوتوکاتالیستی، نوری و الکتریکی برجسته است. دوپه کردن کربن نیترید با عناصر مختلف تکنیکی رایج برای بهبود خواص نوری و الکتروشیمیایی آن است. در این میان ساختار فسفر دوپه کربن نیترید ($P\text{-}C_3N_4$) به علت فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب، پایداری بالا، همچنین هزینه کم و سازگاری با محیط‌زیست به طور گسترده در آزادسازی هیدروژن و الکترودهای اکسیژن برگشت‌پذیر استفاده شده است[۶]. بنابراین اصلاح سطح الکترود Ti/PbO_2 توسط $P\text{-}C_3N_4$ می‌تواند با بهبود چسبندگی PbO_2 به بستر، فعالیت الکتروشیمیایی الکترود را بهبود بخشد. در این مطالعه $P\text{-}C_3N_4$ سنتز شد و در اصلاح سطح الکترود Ti/PbO_2 به کار گرفته شد سپس، حذف رنگزای راکتیو نارنجی۷ (RO7) از محلول آبی توسط فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی به کمک آند Ti/PbO_2 اصلاح شده با $P\text{-}C_3N_4$ (از طریق تولید الکتروشیمیایی رادیکال هیدروکسیل در محل) پرداخته شده

m.zirak@hsu.a.ir

است. به همین منظور جهت مقایسه و بررسی تأثیر اصلاح الکترود، فرآیند حذف الکتروشیمیایی یک‌بار توسط الکترود Ti/PbO_2 و بار دیگر با $Ti/P\text{-}C_3N_4\text{-}PbO_2$ انجام گردید.

بخش تجربی

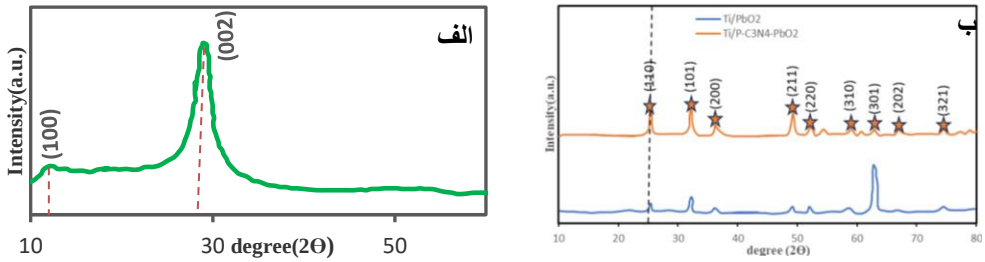
اگزالیک اسید سدیم هیدروکساید، آمونیوم فسفات، نیتریک اسید ۶۵ %w/w، نیترات سرب ($PbNO_3$)، نیترات مس ($Cu(NO_3)_2$)، سدیم فلوئورید (NaF) و اوره، تماماً گرید UPS و خلوص بالای ۹۵٪ از شرکت نوترون؛ دکتر مجللی و امرتات خریداری شد و ورقه تیتانیوم با ضخامت ۰/۵ mm و با خلوص ۹۹.۸٪ از بازار فلزات رنگین تهران تهیه شد.

برای تهیه $P\text{-}C_3N_4$ ابتدا ۱۲ گرم ملامین به مدت تمام شب در دمای محیط در آب دیونیزه تحت هم‌زدن قرار گرفت و پس از صاف کردن به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه خشک و سابیده شد، سپس ۱۰ گرم از پودر ملامین سابیده شده و ۵.۵۷ گرم $(NH_4)_2HPO_4$ به ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه در حال جوشیدن اضافه و به مدت ۱ ساعت در همان دما مخلوط شدند. سپس سوسپانسیون بدست آمده صاف شد و رسوب حاصل در یک بوته در بسته قرار داده شد و در کوره با دمای ۵۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. سپس کاملا سابیده و جهت استفاده نگهداری شد [۷].

به‌منظور ساخت الکترودهای Ti، ابتدا صفحه تیتانیوم به سایز ۲۰*۲۰ mm بریده شد و به سیمی هم‌جنس متصل شد. در مرحله بعد برای آماده‌سازی بستر، الکترودهای Ti به مدت یک ساعت در محلول (%w/w) ۳۰ قرار داده و چربی‌گیری شد. سپس، شسته شده و به محلول (%w/w) ۴۰ اگزالیک اسید در حال جوش اضافه شد و به مدت یک ساعت در این محلول زدایش شیمیایی شد تا سطحی به رنگ طوسی مات با الگوی زبری تکرارشونده یافت. پس از آن الکترود Ti متناوباً با آب دیونیزه شسته شد و پس از خشک‌شدن، مورد پوشش‌دهی قرار گرفت. پوشش‌دهی الکترودها با متد ترسیب الکتریکی آندی تک‌مرحله‌ای صورت گرفت. در این راستا ابتدا ۱۰۰ ml محلول ۰/۱M HNO_3 حاوی ۱۶/۵۶ g $Pb(NO_3)_2$، ۰/۰۱ g $P\text{-}C_3N_4$، ۰/۰۴۲۰ g NaF، ۱w/w٪ SDS و ۲/۴۱۶ g $Cu(NO_3)_2$ به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ سونیکه شد، سپس در دمای ۶۵ و تحت هم‌زدن مداوم، در سلی که در آن الکترود Ti آماده‌سازی شده در نقش آند و ورقه استیل ۳۰۴ در نقش کاتد بود، به مدت ۱۲۰ دقیقه با دانسیته جریان ۲۰ mA/cm^2 لایه‌نشانی شد. لایه‌نشانی فوق تا رسیدن به پوششی با یکنواختی و ضخامت مطلوب ۲-۳ نوبت تکرار شد و سرانجام الکترود ساخته شده متناوباً با آب دیونیزه ۸۰ درجه سانتی‌گراد شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۶۰ خشک شد و الکترود $Ti/\ P\text{-}C_3N_4\text{-}\ PbO_2$ ساخته شد[۸]. به‌منظور ساخت الکترود $Ti/\ PbO_2$ مرحله پوشش‌دهی بر الکترود Ti (مرحله فوق) بدون افزودن $P\text{-}C_3N_4$ انجام شد.

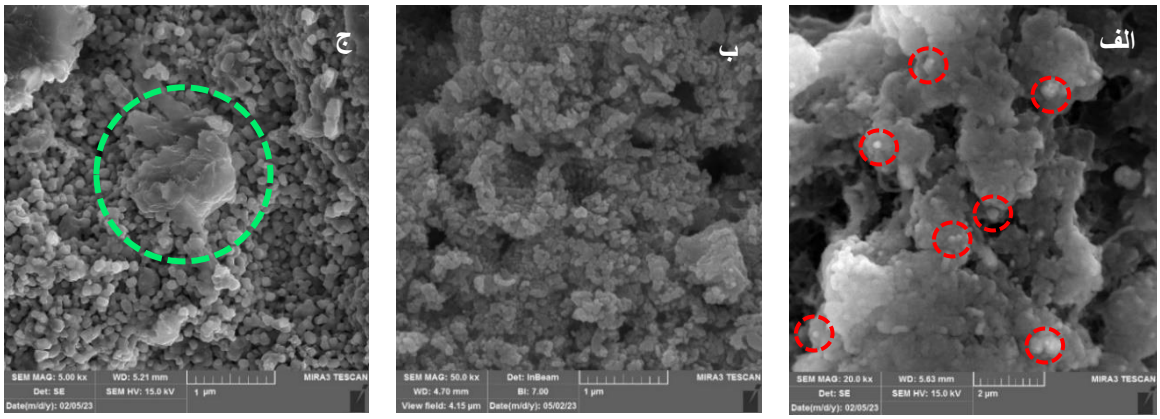
یافته ها

در قسمت الف از شکل ۱ نمودار XRD مربوط به $P\text{-}C_3N_4$ نشان داده می‌شود که در پیک پراش (۰۰۲) با زاویه $2\theta = 27/97^\circ$ از این نمودار یک قله تیز و شدید مشاهده می‌شود که به دلیل برهم‌کنش بین پیوندهای مزدوج آروماتیکی میان صفحات متعدد گرافیتی است، از طرفی یک قله کوچک در ناحیه (۱۰۰) با زاویه $2\theta = 12/44^\circ$ است که ناشی از برهمکنش درون صفحه ای واحدهای هپتازین در هر یک از صفحات $P\text{-}C_3N_4$ است. در قسمت ب الکترود Ti/PbO_2 با پیک های پراش (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۰۱)، (۲۰۲)، و (۳۲۱) مشاهده می‌شود که تمامی این پیک‌ها متعلق به $\beta\text{-}PbO_2$ بوده و پیک هیچ ماده دیگری را نمی‌توان در آن مشاهده کرد. در حالی که در نمودار مربوط به الکترود $Ti/\ P\text{-}C_3N_4\text{-}\ PbO_2$ مشاهده می شود که با افزودن $P\text{-}C_3N_4$ پیک پراش (۱۰۱) و (۲۰۰) قوی‌تر شد. این نتیجه نشان داد که اصلاح با $P\text{-}C_3N_4$ منجر به رشد جهت صفحات(۱۰۱) و (۲۰۰) و در نتیجه بهبود بلورینگی آن شده است[۹و۶].



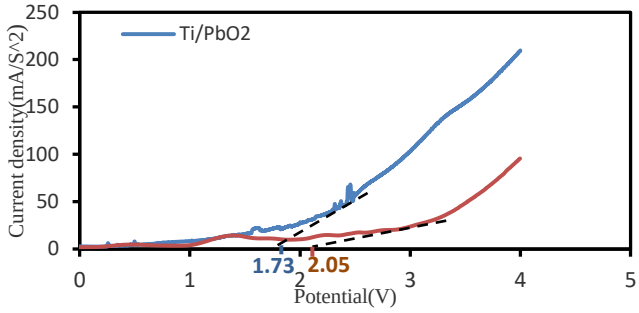
شکل ۱-نمودار XRD: الف)P-C3N4، ب) الکترودهای Ti/PbO_2 و $Ti/P\text{-}C_3N_4\text{-}PbO_2$

جهت مطالعه و بررسی مورفولوژی و ساختار سطح آنالیز FE-SEM انجام شد. بر اساس قسمت الف شکل (۱) می‌توان ساختار لایه ای P-C_3N_4 را مشاهده کرد که در سطح آن نقاط روشنی به صورت یکنواخت پراکنده شده است که نشان‌گر توزیع همگن P در P-C_3N_4 است (مشخص شده با دایره قرمز). تصویر ب سطحی زبر، با دانه‌بندی ریز، حفرات متعدد و سطح ویژه بالا را در الکترود Ti/PbO_2 نشان می‌دهد. حفرات موجود در سطح الکترود Ti/PbO_2 منجر به نفوذ الکترولیت به بستر و پوسته پوسته شدن پوشش می‌گردند که کوتاه شن عمر کاری الکترود را به‌دنبال دارد.. در قسمت ج شکل ۲ سطح الکترود $Ti/P\text{-}C_3N_4\text{-}PbO_2$ مشاهده می‌شود که در قیاس با الکترود Ti/PbO_2 از سطحی زبرتر، منسجم‌تر و کم حفره‌تر برخوردار می‌باشد. به‌علاوه حضور P-C_3N_4در سطح الکترود قابل رویت است (دوایر سبز) [۱۰و۹].



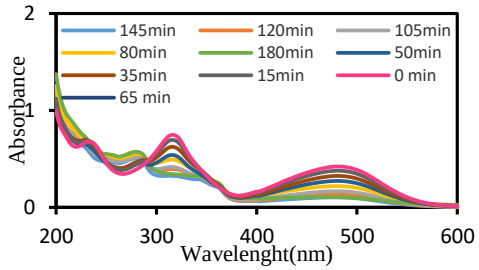
شکل ۲-تصویر FESEM: الف)P-C3N4، ب) الکترودهای Ti/PbO_2 ، ج) $Ti/P\text{-}C_3N4\text{-}PbO_2$

به‌منظور بررسی و مطالعه خواص الکتروشیمیایی الکترود Ti/ P-C_3N_4- PbO_2 تست ولتامتری خطی روبشی (LSV) در سیستم سه الکترودی با الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود کمکی میله پلاتین در الکترولیت ۰/۵ مولار Na_2SO_4 انجام شد. میزان OEP در الکترود Ti/PbO_2 و Ti/P-C_3N_4-PbO_2 به ترتیب ۱/۷۳ و ۲/۰۵ ولت است که نشان می‌دهد اصلاح لایه فعال PbO_2 با P-C_3N_4 پتانسیل شروع را به مقدار ۰/۳۲ ولت افزایش داده است و عملکرد الکتروشیمیایی آن‌را ارتقا داده است. همچنین این نتایج بیان‌گر آن است که اصلاح لایه فعال PbO_2 با P-C_3N_4 می تواند آزادسازی اکسیژن را مهار کند و پتانسیل بالاتر شروع پلاریزاسیون می‌تواند مصرف انرژی واکنش را در طول حذف آلاینده کاهش دهد[۱۱].

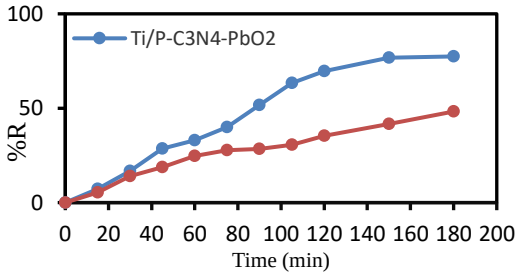


شکل۳-نمودار LSV الکترودهای Ti/PbO_2 و Ti/P-C_3N_4-PbO_2

۲۵۰ml محلول آلاینده با غلظت ۱۰ mg/L و حاوی ۶g/L از راکتیو نارنجی۷ تهیه شد (این رنگزا در محدوده خطی بیر-لامبرت جذب دارد). به‌منظور ارزیابی الکترودهای Ti/ PbO_2 و Ti/ P-C_3N_4- PbO_2 به‌طور مجزا از این الکترود به عنوان آند به همراه دو کاتد استیل به ابعاد 3×3 mm^2 با فاصله ۱/۵ cm در طرفین آند جهت رنگ‌زدایی از محلول مذکور استفاده شد. طی حذف، در دوره‌های زمانی مشخص از محلول نمونه‌برداری شد و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر نمودار جذب بدست آمده و طبق رابطه (۱) درصد حذف رنگزا محاسبه شد[۸].



الف



ب

شکل ۴-الف) طیف حذف راکتیو نارنجی۷ توسط الکترود Ti/P-C_3N_4- PbO_2 ، ب) نمودار کارایی حذف الکترودهای Ti/ PbO_2 و Ti/ P-C_3N_4- PbO_2

$$\%R = 100 * \frac{A_o - A}{A_o} \qquad (۱)$$

در رابطه (۱) ، درصد حذف رنگزا (%R) ، میزان جذب اولیه رنگزا (A_o) و میزان جذب رنگزا در زمان موردنظر (A) می‌باشد.

در بخش الف از شکل ۴، طیف حذف راکتیو نارنجی ۷ حذف طی مدت ۱۸۰ دقیقه نمایش داده شده است و مشاهده می‌شود با گذر زمان ارتفاع پیک مشخصه طیف در طول موج ۴۸۰nm کاهش می‌یابد. در قسمت ب از شکل ۴، نمودار درصد حذف رنگزای راکتیو نارنجی آمده است که بر اساس آن می‌توان دریافت که حذف این ماده در مدت ۱۸۰ دقیقه توسط الکترود Ti/ PbO_2 مقدار ۴۸/۲۵٪ بوده و میزان حذف در همان مدت زمان توسط الکترود Ti/ P-C_3N_4- PbO_2 به مقدار ۷۷/۴۲٪ رسیده است که به میزان ۲۹/۱۷٪ افزایش داشته است و نشانی روشن از بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی الکترود Ti/ PbO_2 پس از اصلاح با P-C_3N_4 است.

نتیجه گیری

الکترود $Ti/P\text{-}C_3N_4\text{-}PbO_2$ با پوشش‌دهی هم‌زمان PbO_2 و $P\text{-}C_3N_4$ به روش ترسیب الکتریکی بر روی یک بستر Ti ساخته شد. اصلاح با $P\text{-}C_3N_4$ تا حد زیادی بر مورفولوژی و خواص پوشش PbO_2 تأثیر گذاشت و باعث رشد جهتی پیک‌های پراش (۱۰۱) و (۲۰۰) شد. علاوه بر این، الکترود Ti/PbO_2 اصلاح‌شده با $P\text{-}C_3N_4$ دارای سطحی زبرتر با مساحت سطح بیشتر، OEP بزرگ‌تر و راندمان بالاتر در حذف RO7 بود. این مطالعه ثابت کرد که الکترود $Ti/P\text{-}C_3N_4\text{-}PbO_2$ چشم‌انداز کاربردی وسیعی در حذف الکتروشیمیایی RO7 از پساب نساجی دارد.

واژه های کلیدی: *$P\text{-}C_3N_4$، حذف رنگزا، الکترود $Ti/ P\text{-}C_3N_4\text{-}PbO_2$، اکسایش الکتروشیمیایی.*

منابع

[1] Chen, Luchuan, et al. "Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants." *Chemosphere* 210 (2018): 516-523.

[2] Nidheesh, P. V., Minghua Zhou, and Mehmet A. Oturan. "An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes." *Chemosphere* 197 (2018): 210-227.

[3] Feng, Hualiang, et al. "Electrochemical advanced oxidation for treating ultrafiltration effluent of a landfill leachate system: Impacts of organics and inorganics and economic evaluation." *Chemical Engineering Journal* 413 (2021): 127492.

[4] Esmaelian, Marjan, Farideh Nabizadeh Chianeh, and Alireza Asghari. "Degradation of ciprofloxacin using electrochemical oxidation by Ti/nanoSnO2-MWCNT electrode: optimization and modelling through central composite design." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 78 (2019): 97-105.

[5] García-Gómez, Celestino, et al. "Combined membrane bioreactor and electrochemical oxidation using Ti/PbO2 anode for the removal of carbamazepine." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 64 (2016): 211-219.

[6] Su, Junchen, Yang Zhao, and Jingyu Xi. "Phosphorus-doped carbon nitride as powerful electrocatalyst for high-power vanadium flow battery." *Electrochimica Acta* 286 (2018): 22-28.

[7] Sareshkeh, Abdolreza Tarighati, Mir Saeed Seyed Dorraji, and Mohammad Hossein Rasoulifard. "The role of g-C3N4 as nanofiller in improvement of mechanical, thermal, and X-band wave absorption properties of epoxy vinyl ester coating." *Progress in Organic Coatings* 125 (2018): 472-480.

[8] Chen, Shouxian, et al. "Development of a novel graphitic carbon nitride and multiwall carbon nanotube co-doped Ti/PbO2 anode for electrocatalytic degradation of acetaminophen." *Chemosphere* 271 (2021): 129830.

[9] Li, Wenfeng, et al. "Fabrication and photoelectrocatalytic performance of C3N4-modified Ti/PbO2 anode with surface hydrophobicity." *Journal of Solid State Electrochemistry* 24 (2020): 1577-1585.

[10] Andreou, Evangelos K., et al. "Ni2P-Modified P-Doped Graphitic Carbon Nitride Hetero-Nanostructures for Efficient Photocatalytic Aqueous Cr (VI) Reduction." *Catalysts* 13.2 (2023): 437.

[11] Liu, Hao, et al. "Ti/PbO2 Electrode Efficiency in Catalytic Chloramphenicol Degradation and Its Effect on Antibiotic Resistance Genes." *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19.23 (2022):15632.

تهیه آند Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2 به منظور حذف الکتروشیمیایی سیپروفلوکساسین

شیما شیخ محمدی[۱]، فریده نبی‌زاده‌چیانه[۲*]

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

سرآغاز و ادامه حیات در کره زمین همواره در گرو دسترسی به آب آشامیدنی بوده است و محدودیت منابع آب‌های شیرین لزوم حفظ و نگهداری از آب‌های جاری را آشکار می‌سازد. امروزه رشد تصاعدی جمعیت و گسترش صنایع منجر به افزایش فزاینده غلظت پساب‌های شهری و صنعتی در ذخایر سطحی آب گشته و تأمین آب سالم را به یکی از بزرگ‌ترین مسائل پیش‌روی بشر مبدل ساخته است [۱]. در این میان، پساب‌های دارویی را می‌توان آلاینده‌های مقاوم و نوظهوری دانست که سرانجام شومی را برای محیط‌زیست و سلامت انسان رقم می‌زنند. آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان متداول‌ترین دسته دارویی توسط صنایع دارویی، مراکز درمان و حتی منازل وارد فاضلاب می‌شوند. سیپروفلوکساسین (CIP) یکی از پرمصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌هایی است که به طور گسترده در درمان انواع بیماری عفونی به کار می‌رود. وجود آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله سیپروفلوکساسین در محیط‌های آبی به دلیل انباشت و اثرات مضر بالقوه آن بر سلامت انسان و اکولوژی آبزی به یک مشکل فزاینده تبدیل شده است. تا کنون آنتی‌بیوتیک‌های مختلفی در محیط‌های آبی مانند آب آشامیدنی، آب‌های سطحی و زیرزمینی در سراسر جهان شناسایی شده است و در این راستا تلاش‌های بسیاری برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی انجام شده است. متأسفانه روش‌های معمول تصفیه آب آشامیدنی نمی‌تواند آنتی‌بیوتیک‌ها را در آب خام به طور مؤثری از بین ببرد و باقی‌ماندن آثار آنتی‌بیوتیک در آب لوله‌کشی اجتناب‌ناپذیر است. اخیراً روش‌های اکسیداسیون الکتروشیمیایی برای تصفیه مؤثر آنتی‌بیوتیک‌ها موردتوجه قرار گرفته است[۲]. در فرآیندهای اکسایش الکتروشیمیایی حذف آلاینده‌های مضر و مقاوم و معنی‌سازی آن‌ها بدون هیچ‌گونه پسماند ثانویه‌ای، از طریق اکسایش ترکیبات آلاینده بر سطح آند صورت می‌گیرد؛ لذا آند نقش تعیین‌کننده‌ای در این‌گونه فرآیندها برعهده دارد[۲]. آندهای مبتنی بر PbO_2 دسته‌ای از آندهای ارزان، در دسترس و با ساخت آسان هستند که در دهه‌های اخیر توجه زیادی را در اکسایش الکتروشیمیایی به خود جلب کرده‌اند. با وجود این محدودیت‌هایی همچون کم‌شدن عمر کاری آن به علت پوسته‌پوسته این‌گونه آندها و نشت فلز سمی سرب به محیط از جمله چالش‌های موجود در استفاده ازاین‌گونه آندها است. خوشبختانه توسط تکنیک‌های همچون افزودن میان‌لایه، اصلاح سطح و ساخت کامپوزیت می‌توان علاوه بر کاهش معایب یاد شده به ارتقای هر چه‌بهتر خواص الکتروشیمیایی آندهای PbO_2 نیز کمک کرد[۳].

کربن نیترید گرافیتی، صفحات پلیمری مشکل از کربن و نیتروژن با خواص جذابی همچون مقاومت مکانیکی بالا، دسترسی ساخت آسان، چسبندگی مناسب و خواص الکتروکاتالیستی مطلوب آن توجه محققان را به اصلاح سطح الکترود توسط این ماده جلب کرده است. فرم کلوئیدی این ماده (CGCN) به‌راحتی و کاملاً در محیط پخش شده و پوشش بسیار یکنواخت و منسجمی را در سطح الکترود پدید می‌آورد[۴].

در این مطالعه از الکترود Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2 جهت حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین استفاده شده است. بدین منظور ساخت الکترود با تکنیک ترسیب الکتریکی انجام شده و مورد مشخصه‌یابی قرار گرفته است. سرانجام حذف الکتروشیمیایی سیپروفلوکساسین توسط Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2 انجام شده است.

بخش تجربی

کلرید قلع ($SnCl_2.2H_2O$)، آنتیموان تری کلرید ($SbCl_3$)، اسید هیدروکلریدریک ۳۷ %w/w، اگزالیک اسید، سیتریک اسید، نیتریک اسید ۶۵ %w/w، نیترات سرب ($PbNO_3$)، نیترات مس ($Cu(NO_3)_2$)، سدیم فلوئورید (NaF) و اوره، تماماً با خلوص بالا از شرکت نوترون و مرک خریداری شد. ورقه تیتانیوم ۰/۵ mm با خلوص ۹۹.۸٪ از بازار فلزات تهیه شد. به‌منظور سنتز CGCN مقدار ۲۰g اوره با آب دیونیزه شسته شد و پس از خشک‌شدن، سابیده شده و به مدت ۴ ساعت در کوره خلا با دمای ۵۲۵ C حرارت داده شد تا CGCN تشکیل شود. به دنبال آن CGCN تهیه شده پس از سایش، به ۱۸۰ml سدیم هیدروکسید ۴۰ %w/w افزوده شد و تمام شب در دمای ۸۰°C تحت هم‌زدن قرار گرفت. سپس محلول متناوباً سانتریفیوژ و شسته شد تا رسوب به‌دست‌آمده pH خنثی بیابد. رسوب در دمای محیط خشک و جهت استفاده ذخیره شد[۴].جهت تهیه الکترود Ti، ورقه تیتانیوم به ابعاد ۲۰*۲۰ mm برش خورده و به دسته‌های هم‌جنس خودجوش داده شد. سپس الکترودهای Ti به محلول (%w/w ۴۰ اگزالیک اسید در حال جوش اضافه شد و به مدت یک ساعت در این محلول مورد زدایش قرار گرفت تا دارای سطحی با الگوی زبری یکنواخت شد. سپس متناوباً با آب دیونیزه شسته شد و پس از خشک‌شدن، مورد پوشش‌دهی قرار گرفت. پوشش‌دهی الکترودها در دو مرحله پوشش میانی SnO_2-Sb و پوشش فوقانی PbO_2-CGCN انجام شد. در مرحله اول جهت ساخت الکترود Ti/SnO_2-Sb ، ابتدا ۵۰ml محلول حاوی ۰/۵M HCl و ۰/۱M $SnCl_2.2H_2O$ ظرف مدت ۱۰ دقیقه جهت همگن شدن تحت اولتراسونیک قرار گرفت. برای تهیه Ti/SnO_2-Sb با متد ترسیب الکتریکی کاتدی دومرحله‌ای، تیتانیوم آماده شده به‌عنوان کاتد در میان دو آند تیتانیومی با دانسیته جریان ۵ mA/cm^2 به مدت ۱۰ دقیقه در محلول فوق مورد پوشش‌دهی قرار گرفت و به مدت ۵ دقیقه در کوره با دمای ۵۰۰°C پخت شد. در دومین مرحله ۵۰ ml محلول ۰/۱ M $C_6H_8O_7$ حاوی ۰/۰۰۵ M $SbCl_3$ به مدت ۲۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت تا کاملاً بی‌رنگ و شفاف شود. سپس الکترود مرحله اول، به‌عنوان کاتد در این محلول با سیستمی مشابه مرحله قبل و با دانسیته جریان ۳ mA/cm^2 طی ۳ دقیقه مورد لایه‌نشانی قرار گرفت و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰°C خشک شد. مراحل پوشش‌دهی ۵ –۷ مرتبه تکرار شد تا ضخامت پوشش به حد مطلوب برسد. سرانجام، الکترودها به مدت ۴ ساعت با دمای ۵۰۰°C پخت شدند و الکترود Ti/SnO_2-Sb آماده شد[۵].

لایه‌نشانی CGCN-PbO_2 بر الکترود Ti/SnO_2-Sb به روش ترسیب الکتریکی آندی یک‌مرحله‌ای انجام شد. بدین منظور ابتدا ۱۰۰ ml محلول ۰/۱M HNO_3 حاوی ۱۶/۵۶ g $Pb(NO_3)_2$، ۰/۰۱ g CGCN، ۰/۰۴۲۰ g NaF، ۱٪w/w SDS و ۲/۴۱۶ g $Cu(NO_3)_2$ به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰°C سونیکه شد، سپس در دمای ۶۵ °C و تحت هم‌زدن مداوم، در سلی تشکیل شده از آند Ti/SnO_2-Sb و کاتد تیتانیوم به مدت ۱۲۰ دقیقه با دانسیته جریان ۲۰ mA/cm^2 لایه نشانی شد. لایه نشانی فوق تا رسیدن به پوششی با یکنواختی و ضخامت مطلوب ۲ مرتبه تکرار شد و در پایان الکترود تهیه شده متناوباً توسط آب دیونیزه در حال جوش شسته شد و تمام طول شب در آون با دمای ۶۰°C خشک شد و الکترود Ti/SnO_2-Sb/PbO_2 ساخته شد[۴].

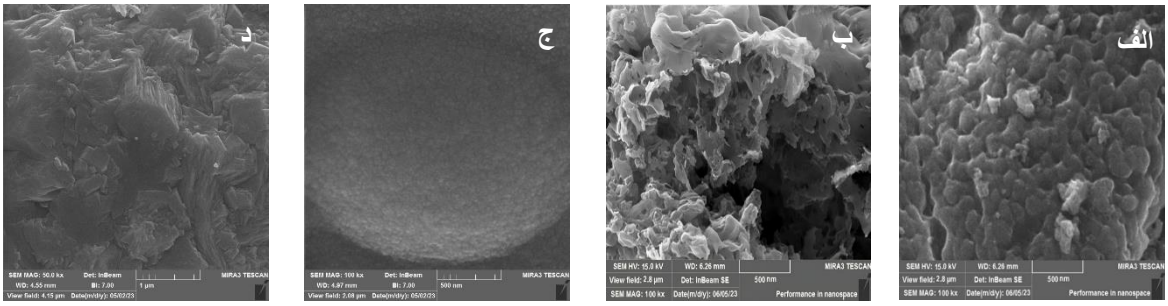
برای حذف سیپروفلوکساسین ۲۵۰ میلی لیتر از محلول حاوی ۱۰ mg/L از CIP و ۰/۵ مولار الکترولیت به داخل سل انتقال یافت. تمامی آزمایشات دردمای محیط (حدود ۲۸ درجه سانتی گراد) و pH=6.8 انجام پذیرفت. به منظور یکنواخت شدن غلظت، محلول در مدت الکترولیز تحت همزدن مغناطیسی قرار گرفت و نمونه گیری در زمانهای معین به اندازه ۲ میلی لیتر بوده و میزان دارو با دستگاه اسپکترو فوتومتر Shimadzu ساخت ژاپن در طول موج معین بیشینه ۲۷۱ نانومتر اندازه گیری می‌شد. میزان تبدیل یا همان بازده حذف رنگ (%R) طبق معادله (۱) تعیین گردید[۶].

$$\%R = 100 * \frac{A_o - A}{A_o} \qquad (۱)$$

در معادله (۱) ، %R درصد حذف سیپروفلوکساسین ، A_o میزان جذب اولیه CIP و A میزان جذب هر زمان می‌باشد.

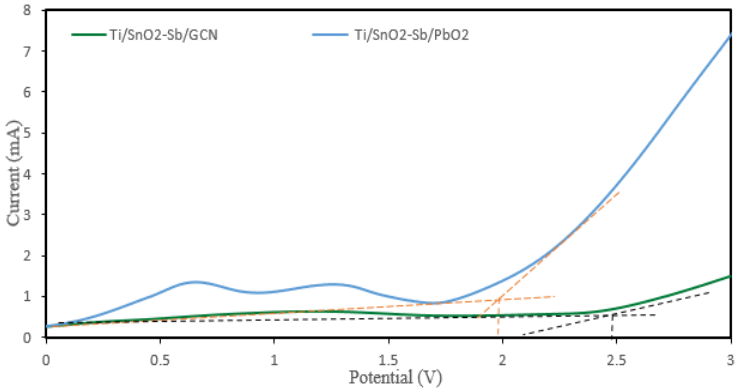
یافته ها

به‌منظور بررسی و مطالعه مورفولوژی سطح از آنالیز FE-SEM استفاده شده است. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود CGCN در مقایسه با GCN دارای بافت لایه لایه، پرحفره و با سطح ویژه بالاتر برخوردار است. در میان تصویر (ج) الی (ه) الکترود Ti/SnO_2-$Sb/CGCN-PbO_2$ در مقایسه با الکترود Ti/SnO_2-Sb/ PbO_2 (قسمت (ج)) دارای سطحی زبرتر و در قیاس با الکترود Ti/SnO_2-$Sb/GCN-PbO_2$ (قسمت (د)) دارای سطحی منسجم تر با خلل و فرج کمتر می‌باشد[۷و۴].



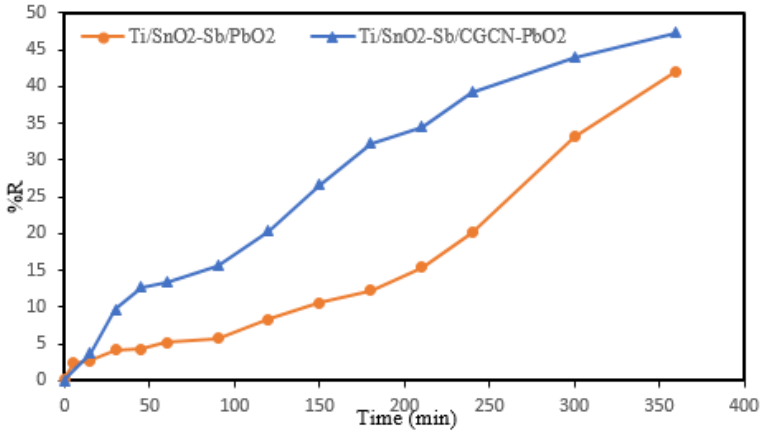
شکل۱-الف)GCN، ب) CGCN، ج) الکترود Ti/SnO_2-Sb/PbO_2، د) الکترود Ti/SnO_2-$Sb/CGCN-PbO_2$

همچنین جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی الکترودهای ساخته شده از تست ولتامتری خطی روبشی (LSV) استفاده شده است. باتوجه‌به شکل (۲) می‌توان دریافت که مقدار OEP الکترود Ti/SnO_2-$Sb/CGCN-PbO_2$ معادل ۲/۳۵ ولت است که نسبت به Ti/SnO_2-Sb/ PbO_2 به مقدار ۰/۳۶ ولت افزایش و بهبود داشته است[۸ و۴].



شکل ۲-نمودار LSV الکترود Ti/SnO_2-Sb/PbO_2 و الکترود Ti/SnO_2-$Sb/CGCN-PbO_2$ در محلول ۰/۵ مولار Na_2SO_4 و با نرخ روبش ۲۰mA/s

و سرانجام شکل (۳) نمودار حذف CIP توسط الکترودهای Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2 و Ti/SnO_2-Sb/ PbO_2 را نمایش می‌دهد و با توجه به شکل CIP در مدت ۳۶۰ دقیقه به میزان ۴۷/۳۵٪ توسط الکترود Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2 حذف شده است درحالیکه میزان حذف این ماده توسط الکترود Ti/SnO_2-Sb/ PbO_2 در همین مدت زمان به میزان ۴۲/۰۶٪ می‌باشد و این افزایش میزان حذف نشان دهنده بهبود توانایی الکتروکاتالیستی الکترود پس از اصلاح سطح الکترود توسط CGCN می‌باشد[۹].



شکل ۳–نمودار درصد حذف الکترودهای Ti/SnO_2-Sb/PbO_2 و Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2 در محلول ۰/۵ مولار Na_2SO_4 و با جریان ۱۰۰mA

نتیجه گیری

در این پژوهش نتایج نشان می‌دهد که اصلاح سطح الکترود Ti/SnO_2-Sb/ PbO_2 توسط CGCN موجب افزایش سطح، انسجام بیشتر پوشش و بالابردن OEP می‌گردد. همچنین راندمان حذف CIP توسط این الکترود نسبت به الکترود Ti/SnO_2-Sb/ PbO_2 افزایش می‌یابد و اصلاح سطح الکترود با CGCN ضمن بالابردن راندمان حذف CIP، در دانسیته جریان یکسان ولتاژ کمتری داشته که گواهی بر کاهش مصرف انرژی است؛ بنابراین، در پژوهش حاضر مشخص شد که اکسایش الکتروشیمیایی محلول آبی حاوی آنتی‌بیوتیک CIP توسط الکترود Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2 روشی مناسب جهت حذف این آلاینده است و می‌تواند به میزان قابل‌توجهی غلظت این آلاینده را در محیط کاهش دهد.

واژه های کلیدی: *اکسایش الکتروشیمیایی، حذف سیپروفلوکساسین، کربن نیترید گرافیتی، الکترود Ti/SnO_2-Sb/CGCN-PbO_2، ترسیب الکتریکی.*

منابع

[1] Rodríguez-Narváez OM, Picos AR, Bravo-Yumi N, Pacheco-Alvarez M, Martínez-Huitle CA, Peralta-Hernández JM. Electrochemical oxidation technology to treat textile wastewaters. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2021 Oct 1;29:100806.

[2] Yuan Q, Qu S, Li R, Huo ZY, Gao Y, Luo Y. Degradation of antibiotics by electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs): Performance, mechanisms, and perspectives. *Science of The Total Environment*. 2023 Jan 15;856:159092.

[3] Wan C, Zhao L, Wu C, Lin L, Liu X. Bi5+ doping improves the electrochemical properties of Ti/SnO2–Sb/PbO2 electrode and its electrocatalytic performance for phenol. *Journal of Cleaner Production*. 2022 Dec 20;380:135005.

[4] Chen S, He P, Zhou P, Wang X, Xiao F, He Q, Li J, Jia L, Zhang H, Jia B, Tang B. Development of a novel graphitic carbon nitride and multiwall carbon nanotube co-doped Ti/PbO2 anode for electrocatalytic degradation of acetaminophen. *Chemosphere*. 2021 May 1;271:129830.

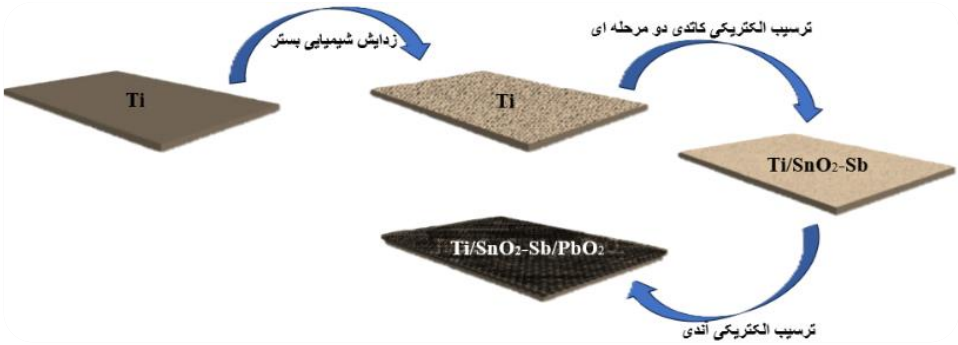
[5] Duan Y, Chen Y, Wen Q, Duan T. Fabrication of dense spherical and rhombic Ti/Sb–SnO2 electrodes with enhanced electrochemical activity by colloidal electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016 May 1;768:81-8.

[6] Emamjomeh MM, Shabanloo A, Ansari A, Esfandiari M, Mousazadeh M, Tari K. Anodic oxidation of ciprofloxacin antibiotic and real pharmaceutical wastewater with Ti/PbO2 electrocatalyst: Influencing factors and degradation pathways. *Journal of Water Process Engineering*. 2024 Jan 1;57:104662.

[7] Ansari A, Nematollahi D. Convergent paired electrocatalytic degradation of p-dinitrobenzene by Ti/SnO2-Sb/β-PbO2 anode. A new insight into the electrochemical degradation mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020 Feb 1;261:118226.

[8] Kang X, Wu J, Wei Z, Jia B, Feng Q, Xu S, Wang Y. Modification of Ti/Sb-SnO2/PbO2 Electrode by Active Granules and Its Application in Wastewater Containing Copper Ions. *Catalysts*. 2023 Mar 3;13(3):515.

[9] Emamjomeh MM, Shabanloo A, Ansari A, Esfandiari M, Mousazadeh M, Tari K. Anodic oxidation of ciprofloxacin antibiotic and real pharmaceutical wastewater with Ti/PbO2 electrocatalyst: Influencing factors and degradation pathways. *Journal of Water Process Engineering*. 2024 Jan 1;57:104662.



مقایسه‌ی عملکرد مایعات یونی مبتنی بر لیتیم و سدیم به عنوان الکترولیت در باتری‌های یونی

۳۰- مرضیه سبزی سروستانی[1*]، حسین حقانی[1]، محمدمهدی علویان مهر[1]
۳۱- ۱.دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

مقدمه

حلال‌های آلی به‌طور گسترده به عنوان الکترولیت در باتری‌های یونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این حلال‌ها رسانایی الکتریکی مناسب و سازگاری خوبی با الکترودها دارند؛ اما به دلیل فرار بودن، واکنش‌پذیری و پایداری کم برای کاربردهایی تجاری مناسب نیستند. علاوه بر این نمی‌توان از آن‌ها در کنار الکترودهایی که با پتانسیل بالا کار می‌کنند استفاده نمود.[1]

مایعات یونی ترکیباتی هستند که تماما از یون ساخته شدند و معمولا در دمای پایین‌تر از ۱۰۰ °C مایع بوده، فشار بخار پایین دارند از این رو غیر فرار اند و به دلیل پایداری گرمایی و هدایت یونی بالا یک الکترولیت مناسب برای باتری‌های یونی به حساب می‌آیند. علاوه بر این می‌توان با ایجاد یک تغییر حتی کوچک در آنیون یا کاتیون، مایع یونی با خواص جدید ساخت.[2]

سولفونیوم یک کاتیون آلی است که به دلیل پایداری شیمیایی و رسانایی بالا و ویسکوزیته پایین اخیرا مورد توجه قرار گرفته است.[3] یکی از امیدوارکننده‌ترین آنیون‌های مورد استفاده در مایعات یونی آنیون TFSI(بیس(تری فلوئورومتیل سولفونیل) ایمید) است که به دلیل انعطاف پذیری بالا، تقارن هندسی کم و پایداری الکتروشیمیایی مناسب، به همراه کاتیون سولفونیوم، مایعات یونی با نقطه ذوب و ویسکوزیته پایین را تشکیل می‌دهند.[4]

باتری‌های لیتیومی به دلیل داشتن چگالی انرژی و توان بالا به طور گسترده در دستگاه‌های الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساخت این نوع باتری‌ها برای ذخیره‌سازی انبوه انرژی با یک چالش بزرگ یعنی منابع محدود لیتیم و هزینه فراوان مواجه است.[5] یکی از جایگزین‌های پایدار و کم هزینه استفاده از سدیم در باتری‌های یونی است. سدیم فلزی ارزان و فراوان‌تر از لیتیم است که می‌توان در مواد معدنی متعدد و اقیانوس‌ها یافت. انتظار می‌رود بسیاری از خواص الکترولیت‌های مبتنی بر یون سدیم با الکترولیت‌های حاوی یون لیتیم مشابه باشد؛ اما بدون شک اندازه مختلف کاتیون بر حلالیت و نیروهای برهمکنش بین یونی اثرگذار است.[6] هدف از این مطالعه مقایسه برهمکنش میان الکترولیت‌های مبتنی بر یون سدیم و لیتیم است، تا در نهایت با مطالعات بیشتر و بررسی خواص فیزیکی این نوع الکترولیت‌ها بتوان به باتری‌هایی با توان بالا برای ذخیره انرژی، ارزان و در دسترس دست یافت.

بخش تجربی

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از شیمی است که محدوده‌ی وسیعی از روش‌ها و تقریب‌ها را در بر می‌گیرد و با استفاده از اصول ریاضی به حل مسائل شیمی می‌پردازد و می‌توان برای پیش‌بینی ساختار و خواص مولکول‌ها از آن استفاده نمود. این پژوهش به صورت محاسباتی و با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی(DFT) انجام شده است. ابتدا مولکول‌ها در سطح B3LYP و مجموعه پایه6-311++G(d,p) بهینه

*Marziye.sabzi1996@gmail.com

شده و محاسبات فرکانس برای بدست آوردن ساختاری با حداقل انرژی انجام شد. محاسبه برهمکنش میان کاتیون و آنیون و پیوندهای هیدروژنی توسط محاسبات NBO انجام گرفت. انرژی ترکیب‌ها با محاسبه‌ی خطای BSSE بدست آمد و سپس انرژی اتصال نیز با استفاده از انرژی تصحیح شده محاسبه گردید. بار اتم‌ها نیز با استفاده ار دستور ChelpG محاسبه شد.

یافته ها

جدول ۱ برهمکنش میان کاتیون سولفونیوم و آنیون TFSI را نشان می‌دهد:

[Li TFSI][S_{222}TFSI]					[Na TFSI][S_{222}TFSI]				
X	LP→BD*(kj/mol)	بار X	H…X (A)	C-H…X (◦)	X	LP→BD*(kj/mol)	بار X	H…X (A)	C-H…X (◦)
N	3.8	-0.69	2.62	149.93	N	5.77	-0.72	2.52	150.4
O	2.38	-0.54	2.48	134.87	O	2.42	-0.56	2.49	135.3
O	7.78	-0.57	2.37	165.88	O	7.40	-0.57	2.36	146.75

همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، در هر دو ترکیب، کاتیون سولفونیوم تمایل دارد با مراکز غنی از الکترون در آنیون، پیوند هیدروژنی برقرار کند. این مراکز در مایع یونی مبتنی بر سدیم چگالی بار منفی بیشتری دارند. تمام هیدروژن‌های شرکت کننده در این برهمکنش، هیدروژن‌های آلفا (هیدروژن های متصل به نخستین کربن متصل به گوگرد) هستند. هرچه زاویه پیوند هیدروژنی بزرگتر و طول آن کوتاهتر باشد، پیوند هیدروژنی قدرت بیشتری دارد. به طور متوسط پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در مایع یونی دارای سدیم قوی‌تر هستند.

جدول۲ برهمکنش میان لیتیم و اتم‌های الکترونگاتیو آنیون را نشان می‌دهد:

[Li TFSI][S_{222}TFSI]				[Na TFSI][S_{222}TFSI]			
X	LPX→LP*Li(kj/mol)	بار X	H…X (A)	X	LPX→LP*Na(kj/mol)	بار X	H…X (A)
O	56.55	-0.63	1.93	O	23.77	-0.65	2.28
O	57.98	-0.58	1.95	O	24.57	-0.62	2.27
O	62.46	-0.68	1.91	O	25.83	-0.71	2.25
O	54.42	-0.70	1.97	O	22.60	-0.65	2.30

همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، کاتیون سدیم و لیتیم با مراکز غنی از الکترون در آنیون برهمکنش بیشتر و قوی‌تری دارند. به طور متوسط چگالی بار اتم‌های الکترونگاتیو در مایع یونی دارای سدیم بیشتر است. هرچه فاصله‌ی سدیم و لیتیم با اتم‌های الکترونگاتیو کمتر باشد، برهمکنش ایجاد شده قدرت بیشتری دارد. همچنین مشاهده می‌شود که یون لیتیم فاصله کمتر و برهمکنش قوی‌تری با اتم‌های الکترونگاتیو دارد. این موضوع با توجه به شعاع کوچک‌تر لیتیم نسبت به سدیم توجیه پذیر است. کاهش شعاع یون سبب افزایش چگالی بار و درنتیجه ایجاد پیوند قوی‌تر می گردد.

جدول ۳ به مقایسه میان برخی از ویژگی‌های این دو مایع یونی می‌پردازد:

بار کاتیون (Li/Na)	انرژی پتانسیل (H)	انرژی اتصال (kj/mol)	قطبیت (D)	

[Li TFSI][S_{222}TFSI]	11.24	-147	-4298.610	+0.86
[Na TFSI][S_{222}TFSI]	9.03	-144.4	-4414.029	+0.94

انرژی اتصال در مایع یونی [Na TFSI][S_{222}TFSI] بیشتر از الکترولیت مبتنی بر لیتیم است که نشان می‌دهد نمک سدیم بهتر از نمک لیتیم در مایع یونی [S_{222}TFSI] حل می‌شود. انرژی پتانسیل در ترکیب مبتنی بر نمک سدیم کمتر است و نشان‌دهنده‌ی پایداری بیشتر این مایع یونی می‌باشد. کاتیون سدیم بار مثبت بیشتری دارد و همانگونه که در جدول ۱ و۲ مشاهده کردیم اتم‌های الکترونگاتیو آنیون در مایع یونی [Na TFSI][S_{222}TFSI] چگالی بار منفی بیشتری داشتند. بیشتر بودن بار اتم‌ها در این ترکیب سبب ایجاد چگالی بار بیشتر و درنتیجه استحکام بیشتر پیوندها و افزایش انرژی اتصال می‌گردد. همچنین مشاهده می‌کنیم که قطبیت با بار کاتیون رابطه معکوس دارد و ترکیب دارای یون سدیم قطبیت کمتری نسبت به لیتیم دارد.

نتیجه گیری

به دلیل تفاوت در اندازه کاتیون‌های لیتیم و سدیم تفاوت‌هایی میان الکترولیت های دارای این دو یون وجود دارد، اما به دلیل شباهت لایه‌ی ظرفیت خواص شیمیایی مشابهی نیز دارند. در مجموع تفاوت چندانی در انرژی اتصال و انحلال نمک [LiTFSI] و[NaTFSI] در مایع یونی [S_{222}TFSI] و چگالی بار اتم های تشکیل دهنده مشاهده نمی‌شود. از این رو امکان استفاده از نمک سدیم در الکترولیت‌های مایع یونی وجود دارد. هرچند مطالعات بیشتری در رابطه با ویسکوزیته، رسانایی، هایت یونی و عملکرد این الکترولیت‌ها در دمای بالا باید صورت گیرد.

واژه های کلیدی: *باتری‌های یونی، مایعات یونی، سولفونیوم، DFT*

منابع

[1] Le, M. L. P.; Tran, N. A.; Ngo, H. P. K.; Nguyen, T. G.; Tran, V. M, Liquid electrolytes based on ionic liquids for lithium-ion batteries, *Journal of Solution Chemistry*. **2015**, *44*: 2332-2343

[2] Moraes, A. S.; Pinheiro, G. A.; Lourenço, T. C.; Lopes, M. C.; Quiles, M. G.; Dias, L. G.; Da Silva, J. L, Screening of the Role of the Chemical Structure in the Electrochemical Stability Window of Ionic Liquids: DFT Calculations Combined with Data Mining, *Journal of Chemical Information and Modeling*. **2022**, *62*(19): 4702-4712

[3] Sampaio, A. M.; Fileti, E. E.; Siqueira, L. J, Atomistic study of the physical properties of sulfonium-based ionic liquids as electrolyte for supercapacitors, *Journal of Molecular Liquids*. **2019**, *296*: 112065

[4] Wongittharom, N.; Wang, C. H.; Wang, Y. C.; Yang, C. H.; Chang, J. K, Ionic liquid electrolytes with various sodium solutes for rechargeable Na/NaFePO4 batteries operated at elevated temperatures, *ACS applied materials & interfaces*. **2014**, *6*(20): 17564-17570

[5] Monti, D.; Jónsson, E.; Palacin, M. R.; Johansson, P, Ionic liquid based electrolytes for sodium-ion batteries: Na+ solvation and ionic conductivity, *Journal of Power Sources*. **2010**, 245: 630-636

.

حذف آلاینده دارویی سفالکسین به روش سونوفوتوکاتالیزوری توسط نانوذرات اکسیدآهن اصلاح شده

سنور مام‌قادری، حبیب مهری‌زاده*

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

مقدمه

امروزه با توجه به افزایش نگرانی‌های در مورد آلودگی آب‌ها توسط انواع آلاینده‌های آلی و نوظهور، حذف این آلاینده‌ها از آب‌های آلوده شده با روش‌های پیشرفته، جزء اولویت‌های پژوهشی می‌باشد. از میان آلاینده‌های مختلفی که باعث آلودگی آب می‌شوند می‌توان به رنگ‌ها، آلاینده‌های دارویی، ترکیبات فنلی و فلزات سنگین اشاره کرد [۱]. داروها در محیط‌زیست عمدتاً به دلیل حذف ناقص آن در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب [۶۶](STPs) باقی می‌مانند و بین ۶۰ تا ۹۰ درصد آن‌ها پس از انجام مراحل تجزیه زیستی، دکونژوگاسیون[۶۷]، جذب و تجزیه نور باقی می‌مانند. آلاینده‌های دارویی از طریق صنایع داروسازی و پساب دام و انسان وارد محیط می‌شوند. این نوع از آلاینده با روش‌های مختلفی از جمله تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی، انعقاد و لخته‌سازی قابلیت حذف از محیط آبی را ندارند اما روش اکسیداسیون پیشرفته به دلیل کارایی بالا و سادگی امروزه توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌است [۲]. اکسایش پیشرفته بصورت روش‌های شیمیایی، فتوشیمیایی یا الکتروشیمیایی دوستدار محیط زیست هستند که براساس تولید رادیکال هیدروکسیل(OH•) به‌عنوان اکسیدان اصلی می‌باشد. پنج روش مختلف در فرآیندهای اکسیداسیون‌پیشرفته برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود که عبارتند از ازناسیون، فرآیندهای الکتروشیمیایی، تجزیه مستقیم آب، فرآیندهای فتوکاتالیزوری و سونوکاتالیزوری [۳].

هنگامی که یک محلول آبی تحت تابش اولتراسونیک قرار می‌گیرد، منجر به وقوع پدیده‌ی کاویتاسیون یعنی هسته‌زایی، رشد و درنهایت فروپاشی حباب می‌شود. فروپاشی چند ثانیه‌ای حباب، شرایط فوق بحرانی موضعی با دما و فشار بسیار بالا، تخلیه‌ی الکتریکی و آثار پلاسما را ایجاد می‌کند. این شرایط، رادیکال‌های هیدروکسیل(OH)، هیدروژن(H)، هیدروپروکسیل (HO_2) و پراکسید هیدروژن را از محلول آبی ایجاد می‌کند [۴]. فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی معمولی عمدتاً اکسیدها و سولفیدهای فلزی هستند؛ بااین‌حال، تکنولوژی فوتوکاتالیستی مبتنی بر کاتالیزور نیمه‌هادی هنوز به‌دلیل بازده کوانتومی کم، میزان بهره‌برداری کم از نور مرئی و میزان بالای بازترکیبی جفت الکترون (e^-) – حفره (h^+) محدود است که کاربرد وسیع آن را تا حد زیادی در صنعت محدود می‌کند. به‌منظور بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی، تحقیقات اصلاحی زیادی انجام شده‌است [۵]. واردکردن ناخالصی در نوار شکاف توسط دوپینگ یون‌های فلزی یکی از روش‌های موثر و رایج برای بهبود عملکرد نیمه‌هادی ها است [۶].

هماتیت، اکسیدآهن (III)، یکی از ترکیبات معدنی طبیعی با فرمول Fe_2O_3 است که با توجه به ساختار و خواص شیمیایی، الکتریکی و مغناطیسی مرتبط، علاوه بر سمیت کم، مقرون‌به‌صرفه بودن و پایداری، کاربردهای تکنولوژیکی بسیار زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله پزشکی، دستگاه ذخیره‌سازی داده‌ها، کاتالیزور و اصلاح محیطی دارد. فوتوکاتالیزورهای اکسیدآهن با وجود خاصیت مغناطیسی بالا، سمیت

---

۶۶ Sewage treatment plants

۶۷ Deconjugation

کم، پایدار و مقرون به صرفه در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه هستند. برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی، اصلاح و دوپینگ نانوذرات انجام می‌گیرد [۷].

بخش تجربی

سنتز نانوذرات Fe_2O_3 و اصلاح آن با نقره و نیکل

برای سنتز نانوذرات از روش خوداحتراقی محلول استفاده شد. بدین‌گونه که مقدار معینی از $Fe(NO_3)_3$ با ۱۰۰میلی لیتر آب مقطر مخلوط و روی همزن مغناطیسی تحت حرارت قرار گرفت و پس از گذشت ۲۰ دقیقه اسیدسیتریک به محلول اضافه و دما به $90^\circ C$ افزایش یافت تا محلول به ژل تبدیل شود، سپس دما به $200^\circ C$ افزایش یافت تا ژل بطور کامل به خاکستر تبدیل گردد. خاکستر حاصل در دمای $300^\circ C$ به مدت ۳ ساعت داخل کوره کلسینه شد.

جهت اصلاح نانوذرات اکسیدآهن، ۵٪ مولی $Ni(NO_3)_2$ در ابتدای سنتز Fe_2O_3 اضافه شد و برای دوپه‌کردن نانوذرات اکسیدآهن نیز ۱۵٪ مولی $Ag(NO_3)$ در ابتدا با نیترات نیکل و نیترات آهن مخلوط و بقیه مراحل همانند روش سنتز قبلی انجام گرفت.

ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتز شده توسط آنالیزهای FE-SEM, XRD تعیین گردید.

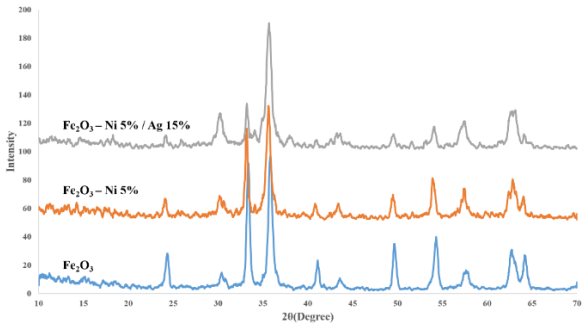
فرآیند حذف سونوفوتوکاتالیزوری سفالکسین

پس از تهیه محلول آلاینده، مقدار معینی از آلاینده سفالکسین را داخل بالن ته‌گرد به همراه ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و دوز مشخصی از کاتالیست سنتزی مخلوط کرده و در داخل فوتوراکتور داخل حمام التراسونیک تحت تابش نور مرئی و UV به صورت جداگانه قرارگرفته‌شد. از محلول مورد نظر در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری از سوسپانسیون انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه جهت جداسازی داخل دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت. سپس به کمک فیلترسرنگی جداسازی دوباره انجام گرفت و با روش اسپکتروفتومتری میزان جذب در طول موج ۲۶۲ نانومتر اندازه‌گیری شد و از روی نمودار کالیبراسیون مقدار غلظت‌ها در هر زمان تعیین شد.

یافته ها

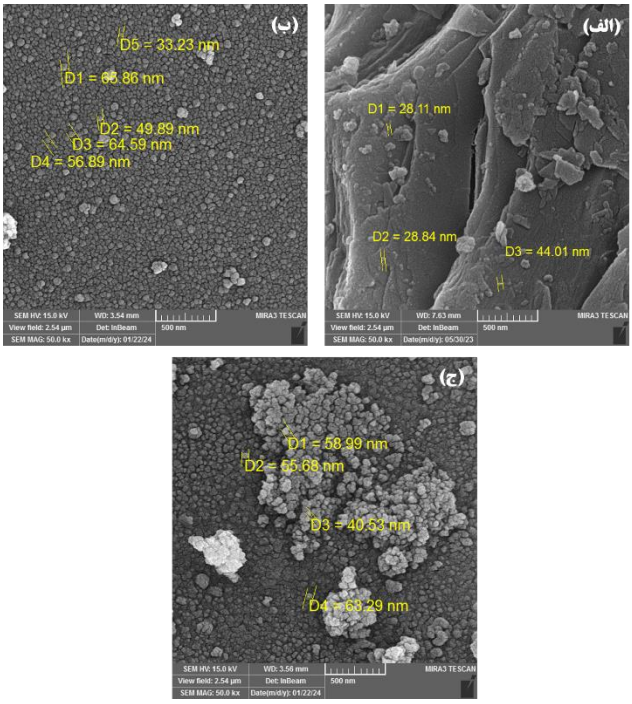
شناسایی و بررسی نانوذرات سنتزشده و تعیین ساختار آن

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات Fe_2O_3 سنتزی و اصلاح شده با نیکل و نقره را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود پیک‌های شاخص در ۳۳.۴۸ و ۳۵.۶۸ نشان‌دهنده ایجاد ساختار Fe_2O_3 با فرم اسپینلی می‌باشد. افزودن نیکل ۵٪ به ساختار جابه‌جایی پیک به سمت چپ را به‌دنبال داشت که می‌تواند نشان‌دهنده وارد شدن نیکل به ساختار و اصلاح Fe_2O_3 است. در پیک مربوط به Fe_2O_3- Ni5%/ Ag15% مشاهده می‌شود که جابه‌جایی پیک رخ نداده ولی کاهش شدت پیک دیده می‌شود که این نیز مربوط به دوپینگ نقره به ساختار Fe_2O_3- Ni5% است [۸].



شکل ۱- پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات Fe_2O_3 سنتزی و اصلاح‌شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی FE-SEM نانوذرات سنتزی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مورفولوژی نانوذرات کروی تقریبا یکنواخت می‌باشد.



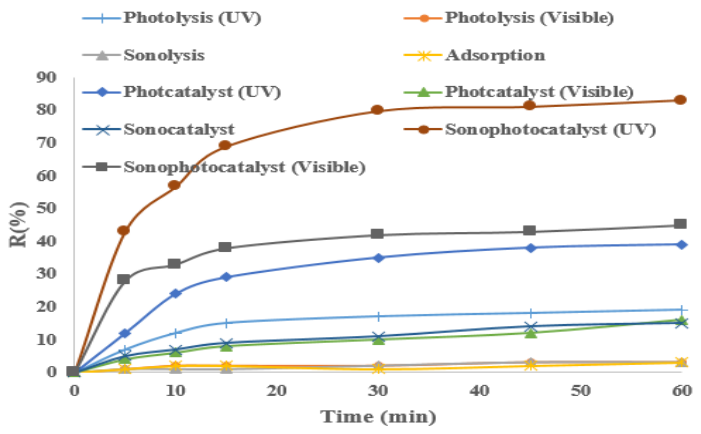
شکل۲- تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (FE-SEM) نانوذرات سنتزی
الف)Fe_2O_3 ب) Fe_2O_3/ Ni5% ج)Fe_2O_3/ Ni5%-Ag15%

بررسی حذف آلاینده دارویی سفالکسین طی فرآیند سونوفوتوکاتالیزوری توسط نانوذرات سنتزی و اصلاح شده

آزمایش‌های متعددی شامل جذب سطحی، سونولیز، فوتولیز، فوتوکاتالیست، سونوکاتالیست و سونوفوتوکاتالیست برای حذف سفالکسین از محیط آبی به کمک کاتالیست سنتزشده Fe_2O_3 انجام شد. در این آزمایشات که در شکل ۳ نمایش داده شده‌است. همانطوریکه مشاهده می‌گردد اعمال همزمان فرآیندهای فوتوکاتالیزوری و سونوکاتالیزوری بصورت سونوفوتوکاتالیزوری باعث حذف آلاینده دارویی سفالکسین با کارایی بالا می‌گردد [۹].

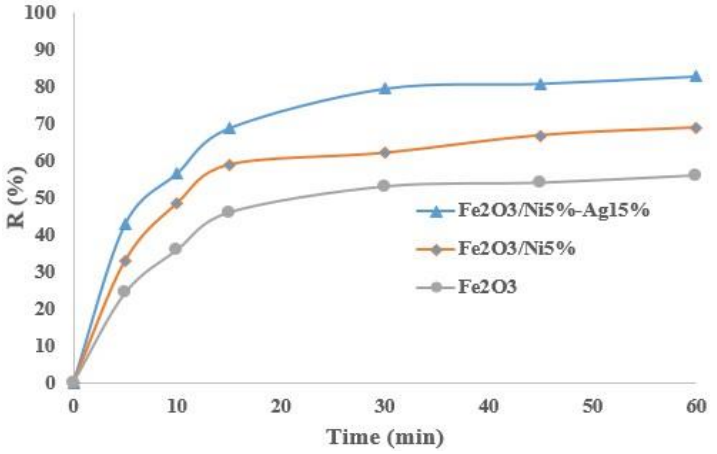
همانطوریکه در شکل ۴ مشاهده می‌شود نانوذرات Fe_2O_3 نسبت به نانوذرات Fe_2O_3/Ni5%-Ag15% حذف کمتری در نور فرابنفش داشته‌است. می‌توان به این نتیجه رسید که اصلاح نانوذرات موجب افزایش راندمان حذف آلاینده دارویی شده‌است [۱۰].

در فرایند حذف سونوفوتوکاتالیزوری سفالکسین به عنوان آلاینده دارویی در محیط آبی تحت تابش نور مرئی نتایج حاصل در شکل ۵ به این صورت بود که وجود نقره و نیکل در ساختار کاتالیست موجب حذف مقدار زیادی از آلاینده می‌شود که نسبت به حذف توسط Fe_2O_3 بسیار بیشتر بوده‌است [۱۱].



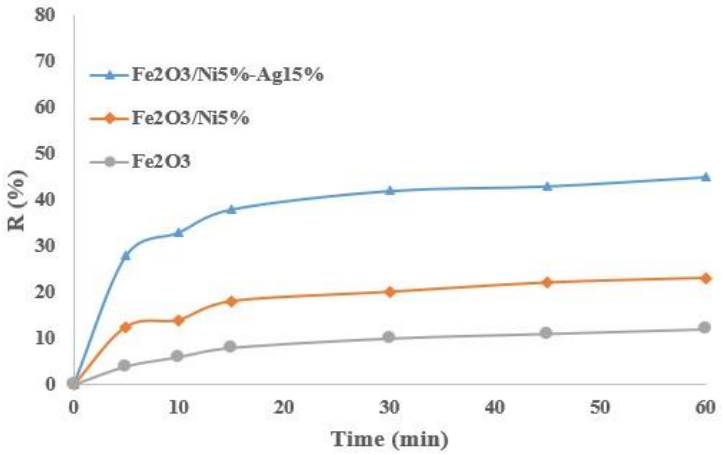
شکل۳- مقایسه فرآیندهای مختلف حذف سفالکسین

شرایط عمل: ۲۰ppm=غلظت آلاینده، ۰.۱gr=دوز کاتالیست، pH=۶



شکل۴- مقایسه Fe_2O_3/Ni5%-Ag15% و Fe_2O_3/Ni5% با Fe_2O_3 تحت تابش نور فرابنفش

شرایط عمل: ۲۰ppm=غلظت آلاینده، ۰.۱gr=دوز کاتالیست، pH=۶



شکل۵- مقایسه Fe_2O_3-Ni5%/Ag15% و Fe_2O_3-Ni5% با Fe_2O_3 تحت تابش نور مرئی

شرایط عمل: ۲۰ppm=غلظت آلاینده، ۰/۱gr=دوز کاتالیست، pH=۶

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانوذرات اکسید آهن بصورت Fe_2O_3 با روش سل‌ژل خوداحتراقی سنتز شد و سپس با Ag , Ni اصلاح گردید. کاتالیست‌های سنتزی و اصلاح شده اکسید آهن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. بررسی‌ها جهت تعیین خواص و ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتز شده توسط آنالیزهای XRD و SEM انجام شد. مطابق آنالیزهای انجام شده اکسیدآهن در فرم هماتیت با ساختار نانو بلورینه شده بود که تصاویر FE-SEM نشان داد نانوذرات سنتزی در مقیاس نانو می‌باشد. کاتالیست اکسید آهن کلسینه شده و اصلاح شده با نیکل و نیکل / نقره برای حذف داروی سفالکسین به روش سونوفوتوکاتالیزوری که یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد، تحت تابش نور فرابنفش و نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که اصلاح کاتالیست با نیکل و نقره باعث افزایش راندمان حذف آلاینده دارویی شد. همچنین با ترکیب روش‌های سونوکاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری راندمان در حضور نور مرئی و فرابنفش برای نانوذرات اصلاح شده با نقره و نیکل افزایش یافت.

واژه های کلیدی: *آلاینده دارویی، فرآیندهای اکسایش پیشرفته، نانوفناوری، تصفیه آب، سنتز خوداحتراقی، هماتیت.*

منابع

[1] Mansour S, Knani S, Bensouilah R, Ksibi Z. Wastewater problems and treatments. **2020**. p. 151-74.

[2] Sirés I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. Environment International. 2012;40:212-29.

[3] Feijoo S, Yu X, Kamali M, Appels L, Dewil R. Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review. Reviews in Environmental Science and Bio Technology. 2023;22:1-44.

[4] Joseph CG, Li Puma G, Bono A, Krishnaiah D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. Ultrasonics Sonochemistry. 2009;16(5):583-9.

[5] Yuan Y, Guo R-t, Hong L-f, Ji X-y, Lin Z-d, Li Z-s, Pan W-g. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. Materials Today Energy. 2021;21:100829.

[6] Malengreaux CM, Pirard SL, Léonard G, Mahy JG, Herlitschke M, Klobes B, et al. Study of the photocatalytic activity of Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+} and Eu^{3+} single-doped and co-doped TiO_2 catalysts produced by aqueous sol-gel processing. Journal of Alloys and Compounds. 2017;691:726-38.

[7] Alothman AA. Kinetic formation of iron oxide nanoparticles using un- and γ-irradiated singular molecular precursor of Tris(pentanedionato)iron(III) complex. Arabian Journal of Chemistry. 2024;17(2):105531.

[8] Sajjad A, Hussain S, Jaffari GH, Hanif S, Qureshi MN, Zia M. Fabrication of Hematite (α-Fe_2O_3) nanoparticles under different spectral lights transforms physio chemical, biological, and nanozymatic properties. Nano Trends. **2023**;2:100010.

[9] Almasi A, Mohammadi M, Shamsi K, Mohammadi S, Saeidimoghadam Z. Sonolytic and photocatalytic (sonophotocatalytic) removal of cephalexin from aqueous solution: Process optimization using response surface methodology (RSM). Desalination and Water Treatment. 2017;85:256-63.

[10] Nazeer AA, Udhayakumar S, Mani S, Dhanapal M, Vijaykumar SD. Surface modification of Fe_2O_3 and MgO nanoparticles with agrowastes for the treatment of chlorosis in Glycine max. Nano Convergence. 2018;5(1):23.

[11] Siriwong C, Wetchakun N, Inceesungvorn B, Channei D, Samerjai T, Phanichphant S. Doped-metal oxide nanoparticles for use as photocatalysts. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. **2012**;58(2):145-63.

ارزیابی گرافاین به عنوان الکتروکاتالیست در تولید هیدروژن از آب با استفاده از DFT

فاطمه متقی*[۱]، دکتر حسین محمدی‌منش[۱]، دکتر نعیمه ترابی[۲]

۳۲- دانشکده شیمی، مجتمع علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران
۳۳- دانشکده فیزیک، مجتمع علوم، دانشگاه یزد، یزد، ایران

مقدمه

در دنیای امروز که با چالش‌های فزاینده‌ای در زمینه تأمین انرژی و حفظ محیط زیست روبرو هستیم، یافتن راه‌حل‌های جایگزین برای منابع انرژی فسیلی و توسعه فناوری‌های پایدار از اهمیتی حیاتی برخوردار است. در این میان، تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع انرژی پاک و تجدیدپذیر، نقشی کلیدی در گذار به آینده‌ای پایدار ایفا می‌کند. یکی از روش‌های امیدوارکننده برای تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی، استفاده از واکنش تولید هیدروژن (HER) از طریق شکافت آب با فوتوکاتالیزور است. هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی پاک و کارآمد، می‌تواند در طیف وسیعی از کاربردها از جمله تولید برق، حمل و نقل و ذخیره‌سازی انرژی مورد استفاده قرار گیرد. HER فوتوکاتالیستی مزایای متعددی از جمله پایداری، کارآمدی و انعطاف‌پذیری دارد. با استفاده از فوتوکاتالیزورهای مناسب، می‌توان بازده این فرآیند را به طور قابل توجهی افزایش داد. HER فوتوکاتالیستی می‌تواند در مقیاس‌های مختلف، از آزمایشگاهی تا صنعتی، اجرا شود و کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف دارد. با وجود مزایای متعدد، HER فوتوکاتالیستی با چالش‌هایی نیز روبرو است [۱]. یکی از چالش‌های اصلی، دستیابی به بازده بالا، به ویژه در شرایط نور مرئی، است. چالش دیگر، پایداری فوتوکاتالیزورها است که باید از نظر شیمیایی و مکانیکی در برابر خوردگی و فرسایش در شرایط عملی مقاوم باشند. بازیافت فوتوکاتالیزورها پس از پایان عمر مفید آنها نیز برای کاهش هزینه‌ها و اثرات زیست‌محیطی ضروری است. در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه HER فوتوکاتالیستی، به ویژه در توسعه فوتوکاتالیزورهای جدید با بازده بالا و پایداری بیشتر، حاصل شده است [۲]. تحقیقات فعال در حال انجام برای رفع چالش‌های این فناوری و تجاری‌سازی آن در آینده نزدیک است. با توسعه و بهینه‌سازی HER فوتوکاتالیستی، می‌توانیم گامی بزرگ در جهت دستیابی به یک سیستم انرژی پایدار و سازگار با محیط زیست برداریم. نخستین بار باگمن[۶۸]، کرتز[۶۹] و اکهارد[۷۰] در سال ۱۹۸۷ ساختار گرافاین را پیشنهاد کردند که اشکال جدیدی از کربن با ضخامت یک اتم هستند و از اتم‌های کربن sp و sp^2 تشکیل شده‌اند [۳]. درواقع گرافاین‌ها ساختاری مشابه با گرافن دارند که در آن‌ها برخی پیوندهای کربن -کربن با پیوندهای استیلنی جایگزین شده‌اند و انواع مختلفی از گرافاین‌ها پدید آمده‌اند[۴]. یکی از انواع گرافاین، ۶، ۶، ۱۲- گرافاین است که خواص شگفت‌انگیزی دارد و این خواص سبب شده که ۶، ۶، ۱۲- گرافاین کاربردهای متعددی را داشته باشد و پژوهشگران را به مطالعه این ساختار علاقه‌مند کرده است.

---

[۲] Baughman
[۳] Kertesz
[۴] Eckhardt

* fmotaghi1378@gmail.com

بخش نظری

در این پژوهش، تمامی محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از کد Dmol3 انجام شد. محاسبات با استفاده از تابع‌های همبستگی تبادلی (PBE)، تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) و مجموعه پایه دوگانه عددی با توابع قطبش‌پذیر (DNP) انجام شد. نظریه‌ی

تابعی چگالی با استفاده از تقریب تبادلی – همبستگی، پیوندهای یونی و کووالانسی را به طور دقیق وصف می‌کند اما در محاسبه‌ی برهمکنش‌های لاندون و واندروالس ناموفق است. برهمکنش‌های لاندون و واندروالس نتیجه‌ی همبستگی الکترون‌ها هستند و نقشی کلیدی در فعل و انفعالات شیمیایی مانند برهمکنش میان جاذب و جذب شونده دارند. بنابراین اگر این برهمکنش‌ها به صورت دقیق محاسبه شوند؛ سبب نزدیک شدن نتایج محاسبات نظری به نتایج تجربی می‌گردد. در نتیجه به منظور بهتر در نظر گرفتن سهم برهمکنش‌های بین مولکولی از نظریه تابعی چگالی با تصحیح پراکندگی استفاده شد. ابتدا سلول واحد ۶،۶،۱۲-گرافاین بهینه شده و سپس ساختار بهینه شده را به ابر سلول ۲×۲ بسط داده و دوباره ساختار بهینه شد که انرژی کل ابر سلول ۶،۶،۱۲-گرافاین ۷۴۵۶۷/۰۱۵ eV- شد. مکانیسم واکنش HER (واکنش تولید هیدروژن) در شرایط استاندارد (pH=0، U=0، P=1 bar و T=298.15 K) روی الکتروکاتالیست گرافاین بررسی شده است. انرژی جذب (ΔE_{ads}) گونه‌ی واسطه‌ی واکنش HER (H) روی بستر ۶،۶،۱۲-گرافاین با استفاده از معادله‌ی (۱) محاسبه شده است:

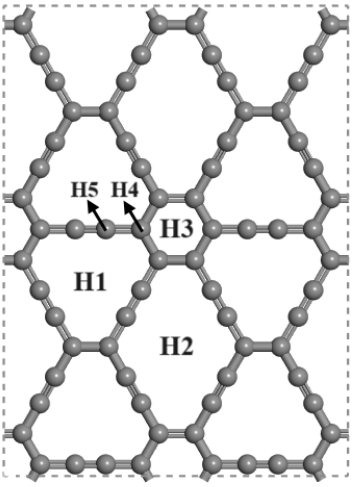
$$\Delta E_{ads} = E_{sobstrate+\ adsorbent} - E_{sobstrate} - E_{adsorbent} \qquad (۱)$$

در اینجا $E_{adsorbent}$، $E_{sobstrate}$ و $E_{sobstrate+\ adsorbent}$ به ترتیب انرژی کل جاذب، بستر و کامپوزیت‌های سطح- جاذب هستند. تغییر انرژی آزاد گیبس گونه جذب شده (H^*) با استفاده از معادله‌ی (۲) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G_{H*}=\Delta E_{H*}+\Delta E_{ZPE}-T\Delta S_{H*} \qquad (۲)$$

که در اینجا ΔE_{H*} به معنای انرژی جذب هیدروژن است و ΔE_{ZPE} ، اختلاف انرژی نقطه‌ی صفر بین H_2 فاز گازی و H جذب شده است و در نهایت با معادله‌ی ۳ پتانسیل مازاد محاسبه شد.

$$\eta^{HER} = \frac{\{\Delta GH*\}}{e} \qquad (۳)$$



شکل ۱- پنج سایت ۶، ۶، ۱۲- گرافاین.

جذب گونه‌ی واسطه H در پنج سایت مختلف با فواصل متفاوت روی بستر ۶، ۶، ۱۲-گرافاین بررسی شده است. مقادیر ΔE_{ads} در سایت‌های مختلف در برای گونه واسطه H در HER انجام شده و در جدول ۱ ارائه شده است. مقادیر انرژی آزاد گیبس HER (ΔG_{H*}) و مقادیر پتانسیل مازاد (η) برای سایت H5 (سایت با بهترین انرژی جذب) به ترتیب ۰/۱۵ الکترون‌ولت و ۰/۱۵ ولت محاسبه شدند.

جدول۱- مقادیر فاصله‌ی نهایی واسطه H از بستر، انرژی کل (E_{total}) و انرژی جذب (E_{ad}) در سایت‌های مختلف.

Site	Distance(Å)	E_{total}(eV)	E_{ad} (eV)
H1	۱/۱۰	-۷۴۵۸۲/۷۰	۰/۱۵
H2	۲/۰۲	-۷۴۵۸۰/۶۳	۲/۲۲
H3	۲/۲۳	-۷۴۵۷۹/۹۰	۲/۹۵
H4	۱/۱۰	-۷۴۵۸۲/۵۱	۰/۳۵
H5	۱/۱۰	-۷۴۵۸۲/۸۳	۰/۰۲

نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش‌های محاسباتی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، عملکرد کاتالیزوری ۶، ۶، ۱۲-گرافاین در واکنش تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات نشان داد که جذب گونه‌ی H برای HER روی پنج سایت مختلف ۶، ۶، ۱۲-گرافاین با یکدیگر متفاوت است. پس از بررسی دقیق مقادیر انرژی جذب (ΔE_{ads})، سایت H5 به عنوان مناسب‌ترین مکان برای HER انتخاب شد. پتانسیل مازاد (η) برای HER ۰/۱۵ ولت محاسبه شد. این مقدار نشان‌دهنده‌ی عملکرد کاتالیزوری قابل‌توجه ۶، ۶، ۱۲-گرافاین برای واکنش تولید هیدروژن است. علاوه بر این، محاسبات نشان داد که ΔG برای ۶، ۶، ۱۲-گرافاین (۰/۱۵ eV) بسیار نزدیک به مقدار ایده‌آل (۰ eV) و قابل مقایسه با ΔGکاتالیزورهای پیشرفته‌ی پلاتین (۰/۰۹ eV-) است [۵]. با توجه به عملکرد کاتالیزوری و پایداری ذاتی، ۶، ۶، ۱۲-گرافاین می‌تواند به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای الکتروکاتالیست‌های فعلی در فرآیند شکافت آب و به خصوص HER عمل کند. پژوهش‌های بیشتر به منظور بررسی عملکرد تجربی ۶، ۶، ۱۲-گرافاین و بررسی انواع دیگر گرافاین برای بهینه‌سازی عملکرد الکتروکاتالیستی توصیه می‌گردد.

واژه های کلیدی: *نظریه تابعی چگالی ، ۶، ۶، ۱۲- گرافاین، الکتروکاتالیست، واکنش تولید هیدروژن*

منابع

1. Phukan, S.J., et al., *Contemporary Progress on Photo-induced Green Hydrogen Evolution: Potential, Challenges, and Perspectives for the Hydrogen Energy based Economy-An Updated Review.* Fuel, 2024. **361**: p. 130654.
2. Rajput, H., et al., *Photoelectrocatalysis as a high-efficiency platform for pulping wastewater treatment and energy production.* Chemical Engineering Journal, 2021. **412**: p. 128612.
3. Kang, J., Z. Wei, and J. Li, *Graphyne and its family: recent theoretical advances.* ACS applied materials & interfaces, 2018. **11**(3): p. 2692-2706.
4. Pan, R., et al., *Calcium decorated two dimensional carbon allotropes for hydrogen storage: A first-principles study*. Computational Materials Science, 2016. **124**: p. 106-113.
5. Wang, Y.-J., et al., *Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity.* Chemical reviews, 2015. **115**(9): p. 3433-3467.

بررسی اثر حلال در جداسازی آب از نفت خام سبک و سنگین

حسین مهدوی، سعید ایرانپور *

دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی

مقدمه

جداسازی آب و نمک از نفت خام، یکی از فرآیندهای اصلی صنعت نفت است. در فرآیند تولید نفت خام، وجود آب در نفت چالش مهمی را به همراه دارد. امولسیون نفت خام مخلوط های پایداری از آب و روغن هستند که جداسازی آنها دشوار است و منجر به ناکارآمدی عملیاتی و کاهش کیفیت محصول می شود. دمولسیفایرها یا امولسیون شکن ها، ترکیباتی هستند که جهت شکستن و جداسازی فازهای امولسیون از یکدیگر به کار می روند. اثربخشی دمولسیفایرها در شکستن امولسیون های نفتی و جداسازی آب از نفت خام می تواند به طور قابل توجهی تحت تاثیر مواد افزودنی به دمولسیفایر و نوع و خواص حلال های مورد استفاده در فرآیند شکستن امولسیون باشد. [۱]. نوع حلال مورد استفاده در فرمولاسیون دمولسیفایرها و یا فرآیند تولید نفت خام می تواند تاثیر بسزایی در عملکرد آنها در شکستن امولسیون های نفتی و جداسازی آب از نفت خام داشته باشد. با توجه به اینکه حلال‌های مختلف درجات مختلفی از پارامترهای قطبیت، ویسکوزیته و انحلال پذیری را نشان می‌دهند، می‌توانند تاثیر متفاوتی در شکستن امولسیون نفت خام داشته باشند. به عنوان مثال، حلال های غیر قطبی مانند هیدروکربن های آلیفاتیک ممکن است به طور موثر روغن را از سطح مشترک آب-روغن جابجا کنند، و جداسازی فاز و شکستن امولسیون نفتی را تقویت کنند. از سوی دیگر، حلال‌های قطبی مانند آب، الکل‌ها یا گلیکول‌ها می‌توانند انحلال آب در نفت را افزایش داده و منجر به حذف بهتر آب از فاز نفت خام شوند. [۱]. [۲].هدف این مقاله بررسی تاثیر دو نوع حلال آب و تولوئن بر عملکرد چند نمونه دمولسیفایر در جداسازی آب از دو نوع نفت خام سبک و سنگین است.

بخش تجربی

جهت بررسی میزان جداکنندگی آب دمولسیفایرهای سنتزی با رقیق کردن مواد تعلیق شکن ، در لوله های مدرج با حجم ۱۵ سی سی به میزان ۱۴ سی سی نفت خام کاملا هموژن شده ، ۱ سی سی حلال (آب و تولوئن) مطابق جدول ۱ تا ۴ اضافه گردید. سپس با همزدن لوله ها ، دمولسیفایرها و حلال مطابق جداول زیر تزریق گردید. پس از همزدن مجدد لوله های آزمایش ، با انجام سانتریفوژ به مدت ۵ دقیقه با ۴۰۰۰ RPM ، جداسازی آب در حالتهای مختلف تزریق دمولسیفایرهای منتخب و دمولسیفایر مرجع (Ref-D)، بدون تزریق دمولسیفایر و بدون اضافه نمودن حلال (نمونه شاهد) مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها

بررسی عملکرد و نتایج اثر دو نوع حلال آب و تولوئن و تاثیر آنها بر جداسازی آب از دونوع نفت خام سبک بهرگان و نفت خام سنگین سکوی کوروش در جداول (۱) تا (۴) آورده شده است.

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

جدول(۱)- اثر حلال آب به عنوان افزودنی در شکستن از امولسیون نفتی (نفت خام سبک بهرگان)

ردیف	کد نمونه	نفت خام (ml)	آب (ml)	دمولسیفایر (ppm)	BS&W	W
۱	D-ED	۱۴	۱	۵۰	۱/۴	۰/۵
۲	D-200	۱۴	۱	۵۰	۱	۰/۴
۳	D-400	۱۴	۱	۵۰	۰/۷	۰/۵
۴	D-600	۱۴	۱	۵۰	۱/۴	۰/۲۵
۵	D-1500	۱۴	۱	۵۰	۱/۲	۰/۵
۶	D-15000	۱۴	۱	۵۰	-	۱/۲
۷	D-20000	۱۴	۱	۵۰	۱/۳	۰/۵
۸	بدون دمولسیفایر	۱۴	۱	-	۰/۵	۰/۲۵
۹	Ref-D	۱۴	۱	۵۰	۱/۲	۰/۸
۱۰	شاهد	۱۴	-	-	۰/۴	۰

جدول(۲)- اثر حلال تولوئن به عنوان افزودنی در شکستن از امولسیون نفتی (نفت خام سبک بهرگان)

ردیف	کد نمونه	نفت خام (ml)	تولوئن (ml)	دمولسیفایر (ppm)	BS&W	W
۱	D-ED	۱۴	۱	۵۰	۰/۸	۰/۴
۲	D-200	۱۴	۱	۵۰	۰/۴	-
۳	D-400	۱۴	۱	۵۰	-	-
۴	D-600	۱۴	۱	۵۰	۰.۵	-
۵	D-1500	۱۴	۱	۵۰	۰.۸	-
۶	D-15000	۱۴	۱	۵۰	-	-
۷	D-20000	۱۴	۱	۵۰	۰.۸	-
۸	بدون دمولسیفایر	۱۴	۱	-	۰.۵	-
۹	D-Ref	۱۴	۱	۵۰	۰.۸	۰/۴
۱۰	شاهد	۱۴	-	-	۰	۰

جدول(۳)- اثر حلال آب به عنوان افزودنی در شکستن از امولسیون نفتی (نفت خام سنگین سکوی سروش)

ردیف	کد نمونه	نفت خام (ml)	آب (ml)	دمولسیفایر (ppm)	BS&W	W
۱	D-ED	۱۴	۱	۵۰	۰	۰
۲	D-200	۱۴	۱	۵۰	۰	۰
۳	D-400	۱۴	۱	۵۰	۰	۰
۴	D-600	۱۴	۱	۵۰	۰	۰
۵	D-1500	۱۴	۱	۵۰	۰	۰
۶	D-15000	۱۴	۱	۵۰	۰	۰
۷	D-20000	۱۴	۱	۵۰	۰	۰
۸	بدون دمولسیفایر	۱۴	۱	–	۰	۰
۹	D-Ref	۱۴	۱	۵۰	۰/۴	۰
۱۰	شاهد	۱۴	–	–	۰	۰

جدول(۴)- اثر حلال تولوئن به عنوان افزودنی در شکستن از امولسیون نفتی (نفت خام سنگین سکوی کوروش)

ردیف	کد نمونه	نفت خام (ml)	تولوئن (ml)	دمولسیفایر (ppm)	BS&W	W
۱	D-ED	۱۴	۱	۵۰	۱	۰/۵
۲	D-200	۱۴	۱	۵۰	۰/۸	۰/۴
۳	D-400	۱۴	۱	۵۰	۰/۵	۰/۲۵
۴	D-600	۱۴	۱	۵۰	۰/۷	۰/۲۵
۵	D-1500	۱۴	۱	۵۰	۰/۷۵	۰/۲۵
۶	D-15000	۱۴	۱	۵۰	–	۰.۵
۷	D-20000	۱۴	۱	۵۰	۱	۰/۵
۸	بدون دمولسیفایر	۱۴	۱	–	۰/۵	۰/۲۵
۹	D-Ref	۱۴	۱	۵۰	۱/۲	۰/۷۵
۱۰	شاهد	۱۴	–	–	۰	

نتیجه گیری

بر اساس یافته های این پژوهش، اضافه نمودن حلال همراه با دمولسیفایر می تواند در شکستن امولسیون نفتی و جداسازی آب از نفت موثر باشد. تاثیر عملکرد حلال وابسته به نوع حلال و نوع نفت خام است. بطور کلی میتوان نتیجه گرفت برای نفت های سنگین مانند نفت سکوی کوروش، حلال های آروماتیک نظیر تولوئن تاثیر مثبتی در عملکرد جداسازی آب از نفت خام دارند و برای نفت خام سبک مانند نفت بهرگان، استفاده از حلال آب میتواند باعث بهبود عملکرد جداسازی آب شود. دلیل این امر را میتوان به خواص شیمیایی و رفتار دو نوع نفت خام نسبت داد. نفت خام سبک که چگالی و ویسکوزیته کمتری دارد، تمایل بیشتری به مخلوط شدن با آب دارد. بنابراین، یک حلال مانند آب، به دلیل تمایل به مولکول های آب در جداسازی آب از نفت خام سبک موثرتر است.از سوی دیگر، نفت خام سنگین با چگالی و ویسکوزیته بالاتر، چالش متفاوتی را ارائه می دهد. در نفت سنگین حلالهایی مانند آب توانایی کاهش ویسکوزیته را ندارند اما خواص شیمیایی تولوئن به آن اجازه می دهد با کاهش ویسکوزیته نفت سنگین، به طور موثر پیوند بین آب و نفت خام سنگین را بشکند و منجر به فرآیند جداسازی کارآمدتر شود. استفاده از سایر حلال ها و بررسی غلظتهای مختلف حلال، با در نظر گرفتن مواردی همچون سمیت پائین، ملاحظات اقتصادی می تواند پژوهش های کاربردی دیگر در این زمینه باشد.

واژه های کلیدی: *نفت خام، اثر حلال، شکستن امولسیون، دمولسیفایر، جداسازی آب.*

منابع

[۱] ایرانپور, سعید ؛ مهدوی, حسین، بررسی عملکرد افزودنی نانو سیلیس در مواد تعلیق شکن نفتی، اولین همایش بین المللی علوم و فناوری نانو,تهران،(۱۳۹۹).

[2] Wong S.F, Lim J.S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 498-504(2015).

بررسی خواص جذبی آمینهای آروماتیک و ضد میکروبی برای نانوکامپوزیت زیستی مغناطیسی بر پایه کیتوسان

سیامک زواره*[1]، شیوا کریمی[1]

۱- دانشگاه مراغه، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی

مقدمه

کیتوسان یک بیوپلیمر طبیعی است که به دلیل خواص استثنایی خود که آن را برای کاربردهای بسیاری مناسب می‌سازد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کیتوسان دارای طیف گسترده‌ای از کاربردها در صنایع مختلف، کشاورزی و پزشکی است. یکی از مهم‌ترین و رایج‌ترین کاربردهای کیتوسان استفاده از آن در تصفیه آب و فاضلاب است [1]. تحقیقات بسیاری در مورد استفاده از کیتوسان به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های محیطی مانند رنگ‌ها، داروها، آفت‌کش‌ها و فلزات سنگین منتشر شده است. در اکثر موارد، کیتوسان با استفاده از یک روش مناسب برای افزایش ظرفیت و گزینش پذیری جذب آن اصلاح می‌شود [2]. آمین‌های آروماتیک گروهی از آلاینده‌های آب هستند که از پساب کارخانه‌های مختلف تولید رنگ، دارو، آفت‌کش و لاستیک وارد منابع آبی طبیعی می‌شوند. آمین‌های آروماتیک به دلیل اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی بر انسان به‌عنوان مواد شیمیایی خطرناک طبقه‌بندی می‌شوند [3]. در این کار، نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان/Fe_3O_4 اشباع شده با کاتیون Cu^{2+}، تهیه و به‌عنوان جاذب برای حذف آمین‌های آروماتیک مورد استفاده قرار گرفت. همچنین هدف دیگر این کار بررسی خواص ضد میکروبی جاذب تهیه شده در مقایسه با کیتوسان خالص می‌باشد.

بخش تجربی

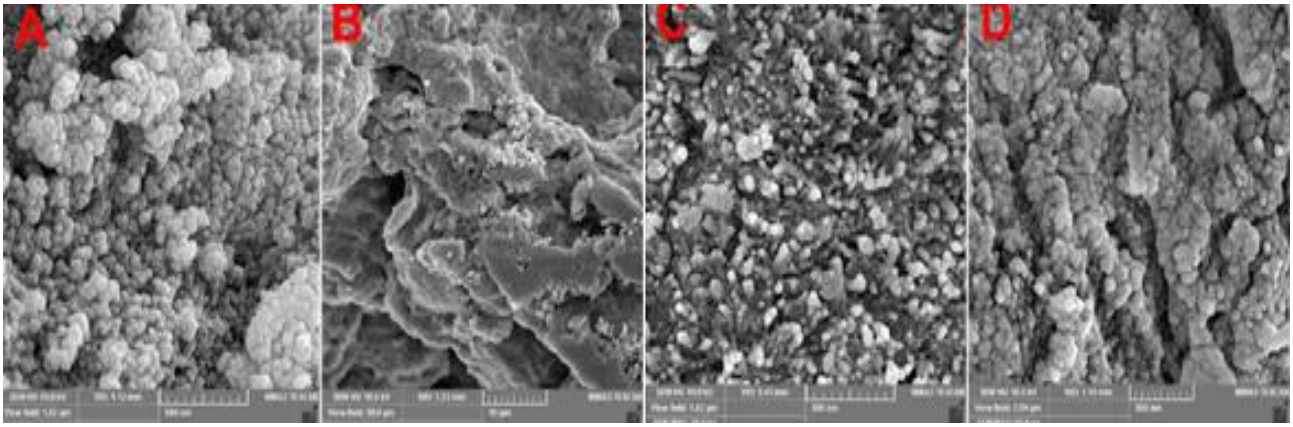
برای تهیه کیتوسان/نانوFe_3O_4 ، مقدار معینی کیتوسان به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید اگزالیک ۱۰ درصد اضافه و با هم زدن حل شد. محلول ویسکوز حاصل با مخلوط کردن با مقداری آب مقطر رقیق شد تا ویسکوزیته آن کاهش یابد. سپس pH مخلوط با افزودن محلول NaOHدسی مولار به حدود ۶ تنظیم شد. پس از آن، مقداری از نانوذرات خشکFe_3O_4 به آن اضافه شده و به مدت ۱۰ ساعت هم زده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه سونیکاسیون شد تا پخش یکنواخت نانوذرات کامل شود. محلول NaOH قطره قطره به مخلوط در حالیکه همزده می‌شود، اضافه شد تا pH به حدود ۱۳ برسد که در این شرایط جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان/Fe_3O_4 رسوب می‌کند. نانوکامپوزیت ته نشین شده از طریق فیلتراسیون جدسازی شده، چندین بار با آب مقطر شسته و در دمای ۵۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

برای تهیه نانوکامپوزیت اشباع شده با Cu^{2+} ، مقدارمعینی از کیتوسان/Fe_3O_4 به مدت ۳ ساعت با محلول سولفات مس مخلوط شد. سپس جاذب اصلاح شده با کمک آهن‌ربا جمع‌آوری، کاملا با آب مقطر شسته و خشک شد.

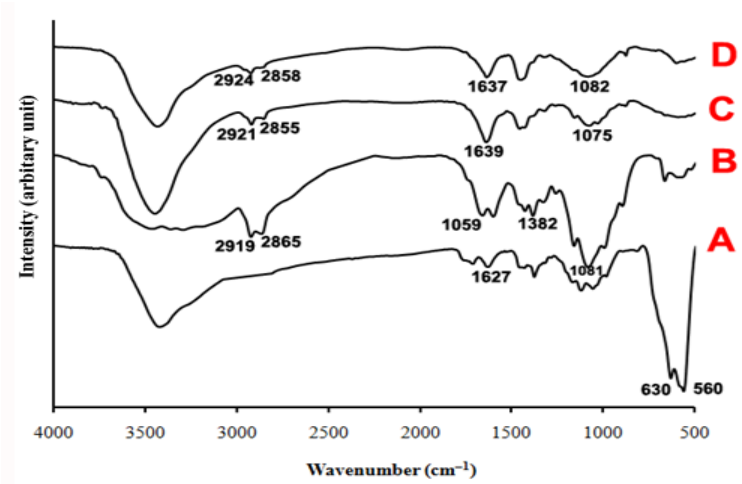
یافته ها

از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای ارزیابی مورفولوژی مگنتیت، کیتوسان، chitosan/Fe_3O_4 و chitosan/Fe_3O_4 اشباع شده با کاتیون مس استفاده شد. آنالیز SEM (شکل ۱) نانوذرات مگنتیت با اندازه ۲۰-۳۰ نانومتری را نشان داد. سطح ویژه جاذب‌ها با استفاده از روش BET تعیین شد. در مقایسه با کیتوسان خالص (با سطح ویژه 6.1 m^2/g)، chitosan/Fe_3O_4 (با سطح ویژه 47 m^2/g) و chitosan/Fe_3O_4 اشباع شده با کاتیون مس (با سطح ویژه 34 m^2/g) تخلخل سطحی بیشتری را نشان دادند که از تصاویر SEM آن‌ها (شکل

۱) مشخص است. این نشان می‌دهد که وارد کردن نانوذرات مگنتیت در بافت کیتوسان، تخلخل کیتوسان را افزایش می‌دهد. اشباع بعدی با یون‌های مس سطح ویژه Cu-chitosan/Fe_3O_4 را کمی کاهش می‌دهد.



شکل ۲۳. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (A) کیتوسان، (B) مگنتیت، (C) نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت و (D) نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت اشباع شده با کاتیون مس



شکل ۲. طیف FTIR برای (A) کیتوسان، (B) مگنتیت، (C) نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت و (D) نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت اشباع شده با کاتیون مس

ساختار شیمیایی جاذبهای مختلف با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد (شکل ۲). مگنتیت در طیف خود نوار مربوط به گروه عاملی $Fe-O$ را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به کیتوسان نوارهای مربوط به گروههای عاملی $O-H$، $N-H$ و $C-H$ کاملا مشهود است. در طیف نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت نوارهای مربوط به گروههای عاملی کیتوسان و مگنتیت بدون تغییر خاصی دیده می‌شود که حاکی از عدم برهمکنش قابل توجه بین اجزا تشکیل دهنده نانوکامپوزیت می‌باشد. در طیف نانوکامپوزیت اشباع شده با کاتیون مس در مقایسه با نانوکامپوزیت قبل از اصلاح با مس، کاهش قابل توجهی در شدت نسبی نوار گروههای $N-H$ و $O-H$ مشاهده می‌شود که این احتمالا به دلیل تشکیل کمپلکس بین کاتیون مس و گروه آمین و هیدروکسل می‌باشد.

فرایند جذب آنیلین بعنوان یک آمین آروماتیک نوعی با استفاده از جاذب‌های کیتوسان، نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت و نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت اشباع شده با کاتیون مس انجام و داده‌های جذبی بر ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ انطباق داده شد (جدول ۱). با در نظر گرفتن نتایج، داده‌ها برای هر سه جاذب انطباق نسبتا خوبی بر هر دو ایزوترم داشتند. حداکثر ظرفیت جذب بر اساس ایزوترم لانگمویر برای نانوکاموزیت اصلاح شده با کاتیون مس به مراتب بیشتر از کیتوسان خالص و نانوکامپوزیت مغناطیسی قبل از اصلاح می باشد.

جدول ۱. پارامترهای انطباق داده‌های جذبی آنیلین بر ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب‌های کیتوسان، نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت و نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت اشباع شده با کاتیون مس

Isotherm	Isotherm parameters		
	Chitosan	Chitosan/nano-Fe_3O_4	Cu–Chitosan/nano-Fe_3O_4
Langmuir	K_L=0.01084 L/mg	K_L= 0.01878 L/mg	K_L= 0.01479
	q_m=38.88 mg/g	q_m= 42.10 mg/g	q_m=89.27 mg/g
	R^2=0.9954	R^2= 0.9787	R^2= 0.9874
Freudlich	K_F=1.77 (mg/g)/(mg/L)$^{1/n}$	K_F= 3.721 (mg/g)/(mg/L)$^{1/n}$	K_F= 4.956 (mg/g)/(mg/L)$^{1/n}$
	n=1.922	n= 2.082	n= 2.267
	R^2= 0.9743	R^2= 0.9693	R^2= 0.9731

برای بررسی خواص ضدمیکروبی جاذبهای مختلف، حداقل غلظت بازدارنگی (MIC) در مقابل سویه‌های میکروبی مختلف اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که از نتایج مشخص است نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت خواص ضدمیکروبی بیشتری در مقایسه با کیتوسان نشان می‌دهد. خاصیت ضدمیکروبی نانوکامپوزیت اصلاح شده با مس به مراتب بیشتر از نانوکامپوزیت اصلاح نشده و کیتوسان است.

جدول ۲. مقادیر MIC برای جاذبهای مختلف در مقابل سویه‌های مختلف میکروبی

Microbial strain	MIC (μg/mL)		
	Chitosan	Cu–Chitosan/nano-Fe_3O_4	Cu–Chitosan/nano-Fe_3O_4
Escheriachia coli ATCC 25922	312	62.5	15.6
Staphylococcus aureus ATCC 25923	625	250	125
Streptococcus faecalis ATCC 11700	625	500	62.5
Bacillus subtilis ATCC 6633	156	156	62.5

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت مغناطیسی Cu–chitosan/Fe_3O_4 بعنوان یک جاذب موثر برای حذف جذبی آمینهای آروماتیک معرفی شد. همچنین این جاذب خاصیت ضدمیکروبی بالایی داشته که می‌تواند در صافی‌های مرتبط با سیستمهای آبی بعنوان عامل ضدعفونی کردن آب مورد استفاده قرار گیرد. حضور کاتیون مس پیوند شده بر روی کیتوسان و افزایش سطح تخلخل بدلیل حضور نانوذرات مگنتیت بعنوان عامل اصلی افزایش چشمگیر خاصیت ضدمیکروبی نانوکامپوزیت اصلاح شده با کاتیون اصلاح شده می‌تواند در نظر گرفته شود.

واژه های کلیدی: *پلیمر زیستی، نانوکامپوزیت، آلودگی آب، جذب، خاصیت ضدمیکروبی* .

منابع

[1] Saheed, I. O., Da Oh, W., & Suah, F. B. M. Chitosan modifications for adsorption of pollutants–A review. *J. Hazard. Mater.*, 408: 124889(2021).

[2] Kyzas, G. Z., & Bikiaris, D. N. (2015). Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review. *Mar. Drugs*, 13(1): 312-337(2015).

[3] Kizil, M., Oz, F., & Besler, H. T. (2011). A review on the formation of carcinogenic/mutagenic heterocyclic aromatic amines, *J. Food Process Technol.*, 2(5):1-5 (2011)

بررسی اندازه‌گیری وزن مولکولی پلی استایرن با روش ویسکومتری

سیده معصومه سجادیان*[۱]، سعید ایرانپور[۲]

۱- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی طراحی فرآیندهای شیمیایی
۲- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی طراحی فرآیندهای شیمیایی

مقدمه

پلی‌استایرن یک پلیمر پرکاربرد در صنایع مختلف است و تعیین وزن مولکولی آن برای کنترل کیفیت، بهینه‌سازی فرآیند و توسعه محصول بسیار مهم است [۱]. روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری وزن مولکولی پلی استایرن وجود دارد که هر کدام مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) از تکنیک‌های کروماتوگرافی پرکاربرد است که اطلاعات ارزشمندی در مورد توزیع وزن‌های مولکولی در یک نمونه ارائه می‌دهد. روش‌های پراکندگی نور و ویسکومتری نیز از دیگر ابزارهای تعیین وزن مولکولی پلیمرها هستند. در این مقاله به استفاده از ویسکومتری به عنوان روشی برای تعیین وزن مولکولی پلی استایرن می‌پردازیم. مطابق این روش ویسکوزیته ذاتی محلول در رقت بی نهایت مطابق معادله مارک-هوینک با وزن مولکولی پلیمر مرتبط است [۲].

بخش تجربی

در این پژوهش پلی‌استایرن معمولی (GPPS) محصول شرکت پتروشیمی تبریز گرید GPPS-1540 مورد آزمایش قرار گرفت. در ابتدا محلول‌های نمونه پلی‌استایرن در حلال‌های تولوئن و کلروفرم با غلظت‌های $g.ml^{-1}$ ۰/۰۱، ۰/۰۰۷۵، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۰۲۵ ساخته و سپس با استفاده از ویسکومتر سه شاخه آبلهود ویسکوزیته آن اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری زمان عبور محلول برای هر غلظت سه بار تکرار و میانگین نتایج درنظر گرفته شد و پس از آن مقادیر ویسکوزیته نسبی (η_r)، ویسکوزیته ویژه (η_{sp})، ویسکوزیته کاهش یافته (η_{red}) و ویسکوزیته درونی (η_{inh}) به ترتیب مطابق با معادله‌های (۱)، (۲)، (۳) و (۴) محاسبه شد. که در آن t زمان عبور محلول پلیمر، t_0 زمان عبور حلال و c غلظت محلول پلیمر است [۳].

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \qquad (۱)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \qquad (۲)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \qquad (۳)$$

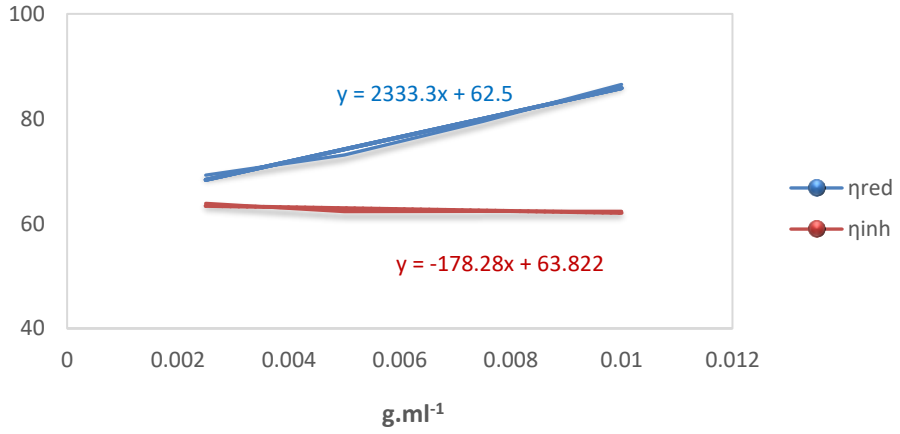
$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \qquad (۴)$$

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

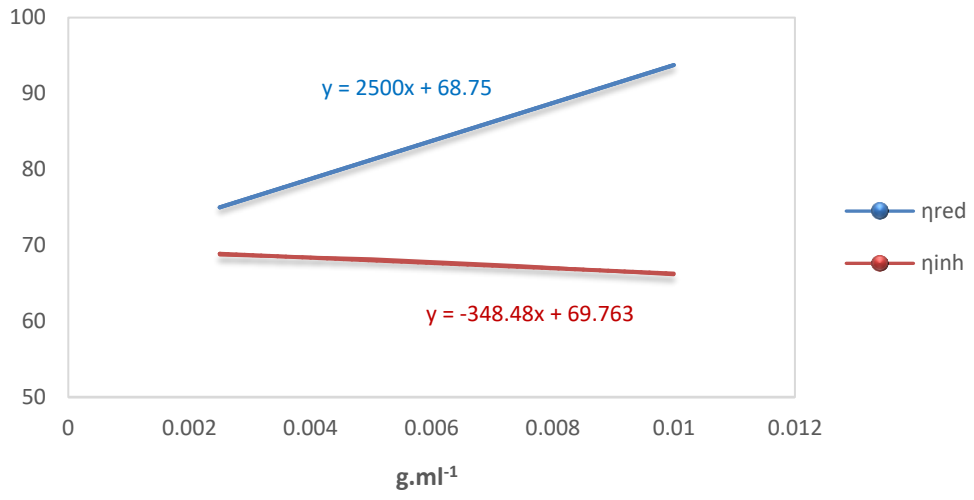
یافته ها

با استفاده از نتایج حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته غلظت‌های مختلف پلی‌استایرن در حلال‌های تولوئن و کلروفرم، نمودارهای ویسکوزیته کاهش یافته و ویسکوزیته درونی پلی‌استایرن بر حسب غلظت برای حلال تولوئن و کلروفرم رسم شد. (شکل ۱ و ۲). نتایج حاصل از نمودارها نشان می‌دهد که ویسکوزیته ذاتی [η] بر اساس نمودارهای مربوط به حلال تولوئن ۶۲/۵ و ۶۳/۸۲۲ و مربوط به حلال کلروفرم برابر ۶۸/۷۵ و ۶۹/۷۶۳ است. با استفاده از ویسکوزیته ذاتی به‌دست آمده می‌توان وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته (M_v) را مطابق معادله (۵) به‌دست آورد. در این معادله مقادیر ثابت α و K به ترتیب برای تولوئن ۰/۷۱ و ۰/۰۱۲ در دمای ۳۰۳ °K و برای کلروفرم برابر با ۰/۷۶ و ۰/۰۰۷۱۶ در دمای ۲۹۸ °K است [۴]. نتایج نشان می‌دهد که وزن مولکولی پلی‌استایرن به‌دست آمده از طریق حلالیت در تولوئن با استفاده از ویسکوزیته کاهش یافته (η_{red}) و ویسکوزیته درونی (η_{inh}) به ترتیب برابر با ۱۷۱۷۰۷ و ۱۷۶۸۴۴ و از طریق حلالیت در کلروفرم با استفاده از ویسکوزیته کاهش یافته (η_{red}) و ویسکوزیته درونی (η_{inh}) به ترتیب برابر ۱۷۳۷۵۹ و ۱۷۷۱۳۵ است که با توجه به نزدیکی نتایج به دست آمده می‌توان آن را به طور میانگین ۱۷۴۸۶۱ در نظر گرفت.

$$[\eta] = KM_V^{\alpha} \qquad (۵)$$



شکل ۱: نمودار ویسکوزیته کاهش یافته (η_{red}) و ویسکوزیته درونی (η_{inh}) پلی‌استایرن حل شده در تولوئن بر حسب غلظت



شکل ۲: نمودار ویسکوزیته کاهش یافته (η_{red}) و ویسکوزیته درونی (η_{inh}) پلی‌استایرن حل شده در کلروفرم بر حسب غلظت

نتیجه گیری

بر اساس یافته‌های این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت ویسکومتری را می‌توان روشی ارزشمند برای اندازه‌گیری وزن مولکولی این نوع پلی‌استایرن در نظر گرفت. با توجه به وزن مولکولی متوسط ۱۷۴۸۶۱ به‌دست آمده از روش ویسکومتری و با در نظر گرفتن محدوده وزن مولکولی این پلیمر (۱۹۰۰۰۰–۱۷۰۰۰۰) می‌توان روش ویسکومتری را در شرایط مناسب برای تعیین وزن مولکولی این نوع پلی استایرن به عنوان روشی ساده، تکرار پذیر و کارآمد استفاده نمود. با این حال، محدودیت‌هایی وجود دارد که باید در هنگام استفاده از ویسکومتری برای تعیین وزن مولکولی در نظر گرفت. دقت روش می‌تواند تحت تأثیر عواملی مانند دما، نرخ برش و برهم‌کنش حلال باشد. بررسی دقیق این عوامل برای اطمینان از نتایج قابل اعتماد ضروری است.

واژه های کلیدی: *پلی‌استایرن، ویسکومتری، وزن مولکولی، ویسکوزیته ذاتی، معادله مارک-هوینک.*

منابع

[1] Gautam, B., Tsai, T. H., & Chen, J. T. Towards Sustainable Solutions: A Review of Polystyrene Upcycling and Degradation Techniques. *Polymer Degradation and Stability.* **2024**, 110779.

[2] Williams, P. A. (Ed.). *Handbook of industrial water soluble polymers*. Oxford: Blackwell Pub. **2007**.

[3] Neira-Velázquez, M. G., Rodríguez-Hernández, M. T., Hernández-Hernández, E., & Ruiz-Martínez, A. R. Polymer molecular weight measurement. *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing.* **2013**, 355-366.

[4] Mark, J. E. Polymer data handbook. **1999**.

ساخت غشای سرامیکی با کائولن و آلومینا برای جداسازی امولسیون نفت خام از آب

نرگس حائری نیا[۱]، مبینا موحد خلیل آباد[۲]، محمد نادر لطف اللهی[۳]*

۱و۲و۳- دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

مقدمه

در طی فرآوری‌های صنعتی مانند پتروشیمی، فرآوری شیمیایی، نساجی، چرم، فولاد و فلزات روزانه مقدار زیادی فاضلاب روغنی تولید می‌شود. با توجه به الزامات زیست‌محیطی، این فاضلاب باید به طور مناسب تصفیه شود. تاکنون فرآیندهای جداسازی مختلفی برای جداسازی روغن از آب استفاده می‌شد. با این وجود، اشکال این روش ها شامل هزینه بالای انرژی، تجهیزات جداسازی پیچیده، راندمان جداسازی پایین برای غلظت کم روغن و تولید آلاینده‌های ثانویه است. با توجه به محدودیت های اقتصادی و فنی روش های متداول تصفیه فاضلاب، بسیاری از صنایع به فناوری های غشایی روی می آورند تا تصفیه فاضلاب قابل اطمینان تری را انجام دهند. از طرفی ساخت غشاهای کم هزینه، مهم ترین چالش در حوزه فناوری غشاء و همچنین در جداسازی مواد روغنی از آب است [۱].

تحقیقات مختلفی در زمینه ساخت غشاهای سرامیکی انجام گرفته است. مالک و همکاران درسال ۲۰۱۹مطالعه ای برروی تهیه غشاهای میکروفیلتراسیون سرامیکی متخلخل از مخلوط خاکستر بادی، کائولن و دولومیت انجام دادند.در این مطالعه، غشاهای سرامیکی کم هزینه بااستحکام مکانیکی مناسب و راندمان بالای حدود ۹۷٪ و میانگین قطر منافذ ۰/۶۵میکرومتر و تخلخل ۴۶/۳٪ تهیه شد [۲]. موناش و همکاران در سال۲۰۱۱مطالعه ای برروی غشای سرامیکی کم هزینه ساخته شده از کائولن، خاک رس، فلدسپات، پیروفالیت، کوارتز، کربنات کلسیم و دی اکسید تیتانیوم برای جداسازی نفت از آب وآلبومین سرم گاوی انجام دادند. دراین مطالعه مواد کم هزینه ذکرشده با درصد معینی از پلی وینیل الکل در آسیاب گلوله ای به مدت۱۲۰۰ثانیه و دردمای۹۵۰درجه سانتیگراد ساخته شد. راندمان جداسازی این غشاء برای غلظت ۲۰۰پی پی ام امولسیون نفت خام حدود ۹۸٪ و برای غلظت ۱۰۰پی پی ام آلبومین سرم گاوی ۴۰٪ به دست آمد [۳]. داس و همکاران درسال ۲۰۱۷ مطالعه ای برروی جداسازی روغن از فاضلاب روغنی با استفاده از غشای سرامیکی کم هزینه انجام دادند.در این پژوهش از غشاهای سرامیکی کم‌هزینه مبتنی بر کائولن برای جداسازی امولسیون‌های روغن-آب پایدار در میکروفیلتراسیون استفاده شده است. هدف از این مطالعه، مشاهده تأثیر چهار فشار متمایز در غلظت‌های مختلف روغن برای جداسازی روغن و شناسایی مناسب‌ترین غشاء بر اساس پارامترهای انتخاب ارزیابی‌شده بود. حداکثر راندمان جداسازی برای غلظت ۲۵۰ پی پی ام و فشار اعمالی ۱۳۷/۸۹ کیلوپاسکال، حدود۹۵/۴٪ بود [۴].

* mnlotfollahi@yahoo.com

بخش تجربی

فرآیند ساخت غشاء، با اختلاط کامل مواد معدنی خشک و آب مقطرودرصد معینی از پلی وینیل الکل انجام شد. ترکیب درصد غشاء موردنظر در جدول۱ آورده شده است. خمیر ساخته شده در یک دیسک دایره ای به قطر ۲۱میلی متر و ضخامت۵ میلی متر ریخته شد. این غشاء به مدت۲۴ساعت دردمای اتاق خشک می شود و سپس به مدت۱۲ساعت در دمای ۱۰۰درجه سانتیگراد با هوای گرم در آون بلافاصله به مدت۱۲ساعت در دمای ۲۰۰درجه سانتیگراد خشک شد. مرحله دوم عملیات حرارتی شامل حرارت دادن غشاء از دمای۲۰۰درجه سانتیگراد تا دمای پخت موردنظر با سرعت گرمایش۲درجه سانتیگراد بردقیقه است. سپس غشاء به مدت۵ ساعت برای تف جوشی در دمای مطلوب نگه داشته می شود. در نهایت غشاء دارای بافتی سخت و متخلخل شده که با کاغذ کاربید سیلیکون (C-۲۰۰) صیقل داده می شود تا یک غشای میکروفیلتراسیون صاف و یکدست به دست آید. برای تهیه امولسیون آب-نفت از نفت خام استفاده شد. امولسیون نفت خام با غلظت ۴۰۰ppm بدون حضور سورفکتانت به مدت ۲ساعت همزده شد. بعد از۲۴ساعت مشاهده می شود امولسیون بدست آمده پایدار است.

جدول ۱. ترکیب مواد خام مورد استفاده برای ساخت غشا

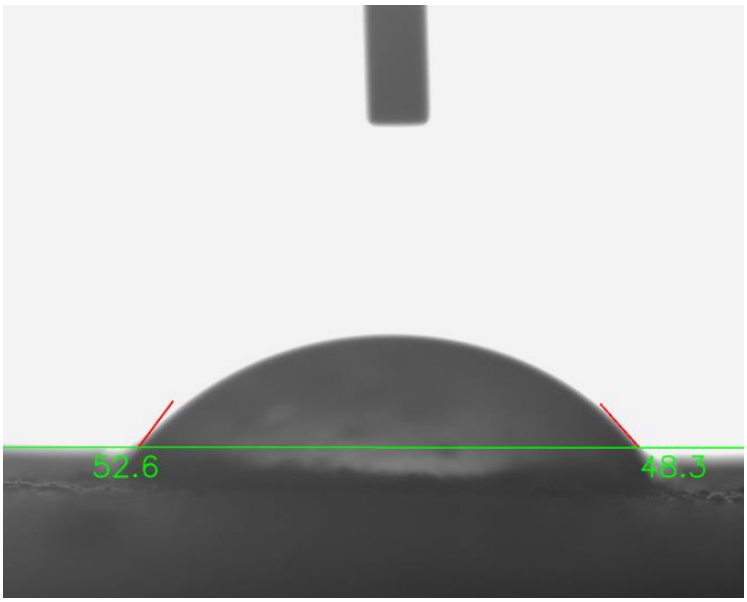
مواد	ترکیب درصد جرمی
آلومینا	۴۵
کائولن	۱۵
کوارتز	۲۵
کلسیم کربنات	۱۴
پلی وینیل الکل	۱

یافته ها

در شکل ۱ تصویر زاویه تماس قطره آب روی سطح غشای ساخته شده را نشان می دهد. با توجه به اینکه زاویه تماس قطره آب روی سطح غشاء کمتراز ۹۰ درجه است، در نتیجه سطح غشا آب دوست است، که مناسب برای عبور قطرات آب و رد قطرات روغن است. غشای ساخته شده با امولسیون نفت خام مورد آزمایش قرار گرفت.درصد جداسازی با استفاده از رابطه۱ تعیین شد.

$$R(\%) = \frac{C_{in}-C_{out}}{C_{in}} \times 100$$ رابطه (۱)

برای سنجش درصد جدایش غشای موردآزمایش، غلظت نفت خام در امولسیون اولیه و غلظت نفت خام باقی مانده در محلول عبوری بااستفاده از دستگاه Uv-Visible سنجیده شد. طبق رابطه۱ درصد جداسازی نفت خام حدود ۸۴٪ بود.



شکل۱.تصویر زاویه تماس قطره آب روی سطح غشای سرامیکی ساخته شده

نتیجه گیری

در این مطالعه، غشای سرامیکی بااستفاده از مواد ارزان قیمت طبیعی مانند آلومینا و کائولن ساخته شد. درصد جداسازی امولسیون نفت خام حدود ۸۴٪ می باشد که انعطاف پذیری بالای غشاهای سرامیکی ارزان قیمت در تصفیه فاضلاب های روغنی را نشان می دهد.این مطالعه فرصت های قابل توجهی را برای توسعه غشاهای میکروفیلتراسیون سرامیکی بامواد کم هزینه برای جداسازی آلاینده نفت خام از آب را فراهم می کند.

واژه های کلیدی: *غشای سرامیکی، نفت خام، میکروفیلتراسیون، جداسازی امولسیون روغنی، مواد ارزان قیمت.*

منابع

[۱] da Silva Biron, D., Dos Santos, V., & Zeni, M. (2017). Ceramic membranes applied in separation processes. Springer.

[۲] Malik, N., Bulasara, V. K., & Basu, S. (2020). Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. Ceramics International, 46(5), 6889-6898.

[۳] Monash, P., & Pugazhenthi, G. (2011). Effect of TiO2 addition on the fabrication of ceramic membrane supports: A study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution. Desalination, 279(1-3), 104-11

[۴] Das, B., Chakrabarty, B., & Barkakati, P. (2017). Separation of oil from oily wastewater using low cost ceramic membrane. Korean Journal of Chemical Engineering, 34, 2559-2

کاتالیستMOF بر پایه UiO-66-COOH /کیتوسان @ پلی دوپامین و تزئین شده با نانو ذرات پالادیوم به عنوان کاتالیست کارآمد، سبز و ناهمگن به منظور حذف آلاینده های شیمیایی

لیلا محمدی*[۱]، محمدرضا واعظی[۲]

۱- ایران، تهران، پژوهشگاه مواد و انرژی، گروه فناوری نانو و مواد پیشرفته
۲- ایران، تهران، پژوهشگاه مواد و انرژی، گروه فناوری نانو و مواد پیشرفته

مقدمه

در عصر حاضر، نانوکاتالیست‌ها به دلایل متعددی از جمله، تعداد سایت‌ها و مکان‌های فعال زیاد و مساحت سطح فراوان نسبت به کاتالیست-های معمولی بسیار مقرون به صرفه تر و کارامدتر عمل می‌کنند. ذرات با سایز نانو، مساحت سطح بالاتری با واکنشگرها دارند و از این لحاظ کاربردی‌تر عمل می‌کنند. نانوکاتالیست‌ها به دلایل خصوصیات خاصی که دارند مورد توجه پژوهشگران و شیمیدانان در این حوزه قرار دارند. این کار با انگیزه شناسایی نانو کاتالیست سنتز شده جدید MOF از طریق چارچوب های فلز-آلی از نوع UiO-66 با گروه‌های اسید کربوکسیلیک آزاد با کیتوسان و پلی دوپامین با تثبیت نانو ذرات پالادیوم انجام شد. به منظور تهیه کاتالیست سنتز شده بسیار کارآمد UiO- 66-COOH @ Chitosan / Polydopamine @ Pd-NPs به عنوان یک کاتالیست ناهمگن جدید به منظور اعمال حذف فلزات سنگین که مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کاتالیست بهره وری در بازدهی عالی در شرایط ملایم به دست می آید که دلیلی بر فعالیت برتر کاتالیست ناهمگن حاوی نانوذرات پالادیوم Pd-NPs است. علاوه بر این، کاتالیست پیشنهادی قابلیت استفاده مجدد و بسیار خوبی را بدون کاهش قابل توجه با فعالیت تا ۹ اجرای متوالی نشان داد. در این تحقیق خواص ساختاری، روش‌های سنتز، اصلاح پس سنتزی، نانوکاتالیست‌های چالش برانگیز با ساختارهای منحصربه‌فرد حاوی چارچوب‌های فلزی-آلی در زمینه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با توجه به ساختار خاص و منحصر به فرد چارچوب های فلزی-آلی بر روی چارچوب های فلز-آلی، مقرون به صرفه بودن، تخلخل و سطح مقطع بالا و زیست سازگاری مناسب، کامپوزیت های چارچوب فلزی-آلی پلیمری تثبیت شده با نانوذرات فلزی نجیب از جمله با بازده بالا، می‌تواند برای برنامه های کاربردی در زمینه زیست شناسی استفاده شود. در این پژوهش، سنتز موفقیت آمیزی از نانو کاتالیستUiO-66-COOH کیتوسان @Pd-NPs@Poly dopamine با طراحی بستری از چارچوب فلز-آلی UiO-66-COOH سنتز شد. این نانو کاتالیست با آنالیزهایی از جمله FT-IR، XRD، FE-SEM، TEM، EDS-Mapping، VSMو نقشه برداری عنصری و ICP مشخص و شناسایی شد. سنتز ترکیب مورد نظر با استفاده از تکنیک اصلاح پس سنتزی (PSM) post synthesis method مورد ارزیابی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل ICP کاتالیست بازیافت‌شده پس از هر چرخه استفاده مجدد برای بررسی مقدار شستشوی نانو ذرات پالادیوم انجام شد، و تنها مقدار بسیار کمی از پالادیوم کمتر از ۰/۰۳ ٪ شسته شده است.

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

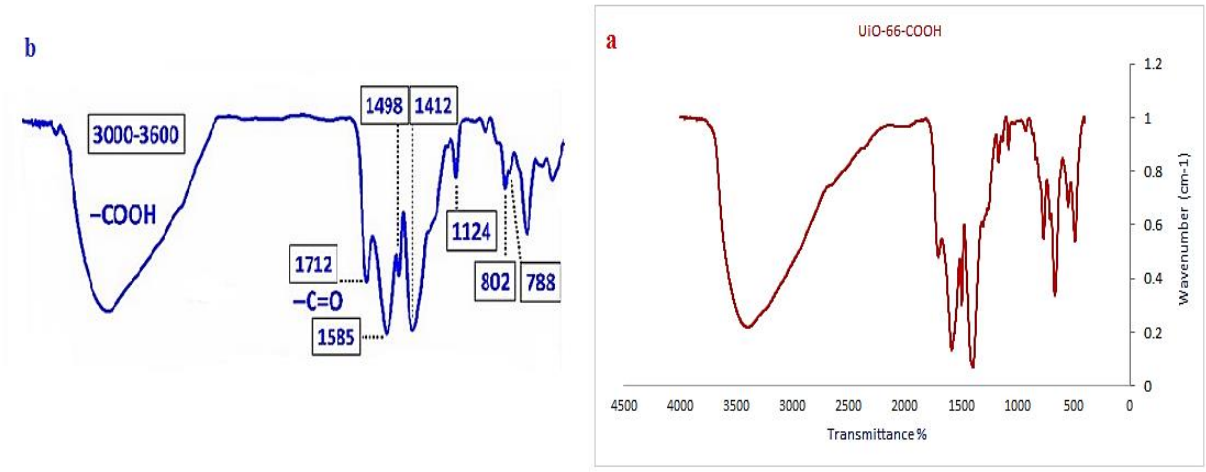
بخش تجربی

نانوکاتالیست‌ها به دلایل خصوصیات خاصی که دارند مورد توجه پژوهشگران و شیمیدانان در این حوزه قرار دارند. از مهم‌ترین حوزه‌های نانوفناوری می‌توان به نانوکاتالیست‌ها اشاره نمود. از بهترین انواع فناوری‌های موجود می‌توان اشاره کرد به حضور نانوذرات که زیرمجموعه‌ای از نانومواد می‌باشند. همچنین نقش ارزنده‌ای در حوزه‌های مختلف به خصوص در تولید نانو کاتالیست‌ها به عهده دارند. ویژگی‌های منحصر به فرد در نانوذرات، نشانگر پتانسیل بالای این ترکیبات جهت جایگزین شدن به جای کاتالیست‌های معمولی، همگن و یا ناهمگن شده است. در واقع نانوکاتالیست‌های متشکل با نانو ذرات، سیستم‌های کاتالیستی با ساختار متخلخل، با ایجاد فضای مناسب در فرایند واکنش، موجب تسریع واکنش می‌شوند. در این میان، نانوذرات پالادیوم (Pd-NPs) پایدارترین نانو ذره شناخته شده است. بنابراین در این پژوهش سعی بر آن شد تا با اصول و حفظ ساختاری بسیار مناسب و کارآمد و استفاده از ترکیبات تاثیر گذار، نانو کاتالیستی متخلخل بسیار جذاب و موثر طراحی و سنتز شود. و بر آن شدیم تا با خلاقیتی خاص بتوانیم نانوکاتالیستی از نوع نانو مواد متخلخل و جذاب از نوع چارچوب‌های فلز-آلی زیرکونیمی بپردازیم.

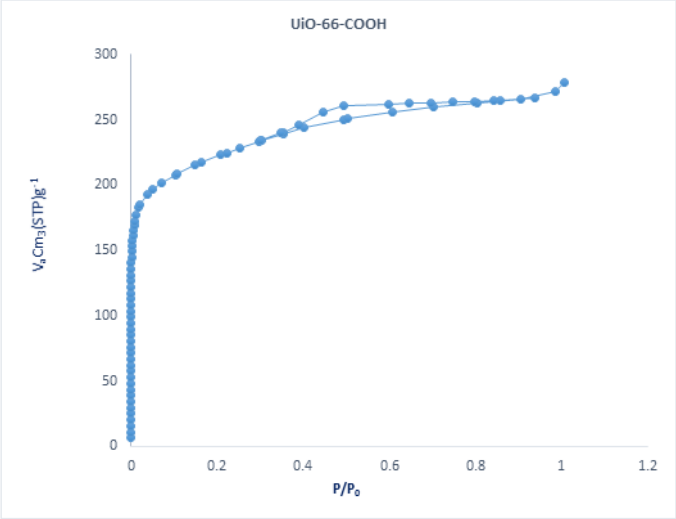
مواد متخلخل اخیراً به دلیل کاربردهای همه جانبه در صنعت، به ویژه برای جذب، جداسازی و کاتالیز مورد توجه قرار گرفته اند. چارچوب های فلزی-آلی (MOFs) مواد متخلخل معمولی هستند که از هر دو گونه معدنی و آلی تشکیل شده اند. MOF ها به دلیل سنتز آسان، تخلخل بالا، ساختارهای منفذی قابل طراحی (از مناطق ریز متخلخل تا مزوپور) ، عملکرد آسان و کاربردهای بالقوه، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. به طور خاص، یک زیرکونیوم ترفتالات MOF، UiO-66، به دلیل پایداری بالا، سنتز همه کاره، و اصلاح آسان بسیار جالب است [۲،۱]. چارچوب فلز-آلی از نوع UiO-66 با سایت های اسیدی، مانند کربوکسیلیک، برای کاتالیز اسید و جذب سنتز شده است. UiO-66 MOF با گروه‌های COOH آزاد را می‌توان با روش‌های مختلفی مانند سنتز مستقیم، تبادل لیگاند و پس‌اصلاح به دست آورد. برای سنتز مستقیم UiO-66-COOH و UiO-66-$(COOH)_2$، اسید ۱،۲،۴-بنزن تری کربوکسیلیک و ۱،۲،۴،۵-بنزن-ترا کربوکسیلیک اسید (BTEC) به ترتیب به عنوان پیوند دهنده ارگانیک این مطالعات جذب نه تنها می‌تواند کاربردهای بالقوه MOF های به‌دست‌آمده را پیشنهاد کند، بلکه وجود COOH آزاد را نیز تأیید می‌کند. در این کار، ما همچنان خود را به سیستم MOF مدل UiO-66-COOH مبتنی بر Zr عامل دار شده با اسید کربوکسیلیک، در پایداری شیمیایی و هیدروترمال برتر UiO-66 و همچنین بهبود ناشی از اصلاح COOH محدود می کنیم. ظرفیت جذب [۳، ۴].

یافته ها

در این پروژه از نانوذرات $FeCl_2.4H_2O$ ، $FeCl_3.6H_2O$، اوره، ۱،۲،۴-بنزن تری کربوکسیلیک اسید (BTEC)، پودر سفید رنگ دوپامین، زیرکونیم تتراکلرید $ZrCl_4$، اسید استیک، پالادیوم کلرید به منظور سنتز نانو کاتالیست متخلخل MOF استفاده شد. بررسی طیف FT-IR چارچوب فلزی-آلی سنتز شده UiO-66-COOH در مقایسه با منبع و منبع طیف FT-IR مربوط به UiO-66-COOH، ترکیب ساختاری MOF سنتز شده را تایید کرده است. گروه های کربوکسیلیک با یون های فلزی ترکیب می شوند که به عنوان پروب های فلزی استفاده می شوند.



مقایسه FT-IR مربوط به تجزیه و تحلیل (a) MOF سنتز شده با (b) نمونه طیف نمونه اصلی



سطح مقطع جذب BET و نتایج تخلخل کاتالیست نهایی

نتیجه گیری

در این تحقیق خواص ساختاری، روش‌های سنتز، اصلاح پس سنتزی، نانوکاتالیست‌های چالش برانگیز با ساختارهای منحصربه‌فرد حاوی چارچوب‌های فلزی-آلی در زمینه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با توجه به ساختار خاص و منحصر به فرد چارچوب های فلزی-آلی بر روی چارچوب های فلز-آلی، مقرون به صرفه بودن، تخلخل و سطح مقطع بالا و زیست سازگاری مناسب، کامپوزیت های چارچوب فلزی-آلی پلیمری تثبیت شده با نانوذرات فلزی نجیب از جمله با بازده بالا، می‌تواند برای برنامه های کاربردی در زمینه زیست شناسی استفاده شود. در این پژوهش، سنتز موفقیت آمیزی از نانو کاتالیستUiO-66-COOH کیتوسان Pd-NPs@Poly dopamine@ با طراحی بستری از چارچوب فلز-آلی UiO-66-COOH سنتز شد. این نانو کاتالیست با آنالیزهایی از جمله FT-IR، XRD، FE-SEM، TEM، EDS-Mapping، VSMو نقشه برداری عنصری و ICP مشخص و شناسایی شد. سنتز ترکیب مورد نظر با استفاده از تکنیک اصلاح پس سنتزی (PSM) post synthesis method مورد ارزیابی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل ICP کاتالیست بازیافت‌شده پس از هر چرخه استفاده مجدد برای بررسی مقدار شستشوی نانو ذرات پالادیوم انجام شد، و تنها مقدار بسیار کمی از پالادیوم کمتر از ۰/۰۳ ٪ شسته شده است.

واژه های کلیدی: *نانو کاتالیست متخلخل، UiO-66-COOH، نانو ذرات پالادیوم، پلی دوپامین،کیتوسان، حذف الاینده های شیمیایی*

منابع

[1] Ryoo, R., & Ko, C. Block-copolymer templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore–micropore network", *J. Phys. Chem. B.*, *104* (48): 11465-11471(2000).

[2] Polarz, S., & Smarsly, B. Nanoporous materials", Journal of nanoscience and nanotechnology, *2*: 581-612(2002).

[3] Yang, Q., & Jiang, H. Metal–organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, *46*: 4774–4808(2017).

[4] Wei, C., & Li, J. A highly efficient three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amines via C-H activation catalyzed by gold, *J. Am. Chem. Soc.*, *125*: 9584–9585(2003)

بررسی خواص الکترونی و طیف UV-Vis دارو های دسیتابین و آزاسیتیدین با استفاده از مکانیک کوانتومی.

زهرا رشیدی نیا* ،داوود عاجلو

دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان ، دامغان، ایران

مقدمه

سرطان نوعی بیماری است که در آن رشد غیرطبیعی سلول‌ها اتفاق میافتد و به قسمت‌های مختلف بدن انتشار می یابد. این بیماری دومین عامل مرگ و میر در سطح جهان است و بیش از ۱۰ میلیون مرگ در سال ۲۰۲۰ براثر ابتلا به سرطان گزارش شده است [۱]. این بیماری زمانی شروع می‌شود که سلول در ژن‌های کنترل کننده رشد، دچار جهش می‌شود. در حالت‌های طبیعی سلول اگر دچار جهش جبران ناپذیر شود خودش را از بین می‌برد ولی اگر نتواند خودش را نابود کند، این سلول ها ممکن است به شکل غیر قابل کنترل شده ای با اطلاعات ژنتیکی غلط تقسیم شوند. بدین ترتیب با مهار ژنهای ضد آپوپتوزی و تحریک ژنهای پیش آپوپتوزی میتوان جلوی پیشرفت سرطان و تقسیم بی رویه سلولی را گرفت [۲]. دسیتابین یکی از عوامل شیمی درمانی است که به طور عمده در درمان و کنترل نوعی سرطان خون به نام سندرم میلودیسپلاستیک استفاده میشود این دارو همچنین به نام داکوژن نیز شناخته می شود [۳]. هنگامی که دسیتابین در DNA گنجانده می شود، متیلاسیون DNA را در موقعیت ۵ مهار می کند[۴]. همچنین داروی آزاسیتیدین AZA، یک آنالوگ سیتیدین است که در دوزهای پایین DNA متیل ترانسفرازها را مهار میکند و در نتیجه منجر به هیپومتیلاسیون DNA می شود. AZA یک عامل هیپومتیل کننده (HMA) است که در حال حاضر به عنوان یک مراقبت استاندارد برای بیماران مبتلا به AML با خطر بالا و همچنین برای بیمارانی که برای شیمی درمانی فشرده و پیوند آلوژنیک واجد شرایط نیستند استفاده می‌شود [۵].

در این مطالعه، تحقیقات دقیقی در مورد خواص الکترونی، واکنش‌پذیری و طیف UV-VIS داروهای ضد سرطان دسیتابین و آزاسیتیدین با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی در فاز گاز مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

بخش نظری

در این مطالعه، ساختارهای داروهای دسیتابین و آزاسیتیدین با استفاده از نرم افزار Materials Studio رسم شد . بهینه سازی هندسی این ساختار ها با استفاده از بسته Dmol3 با تابع نظری PW91 و مجموعه پایه DND در فاز گازی در این نرم‌افزار انجام شد.

یافته ها

در این مطالعه ، خواص الکترونی و واکنش پذیری داروهای دسیتابین و آزاسیتیدین مورد بررسی قرار گرفت. رابطه بین داروها و فرآیند های بیولوژیکی مختلف بر اساس خواص الکترونی ترکیبات قابل پیش بینی هستند. شواهد محکمی وجود دارد که شکاف انرژی (Eg) شاخص

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

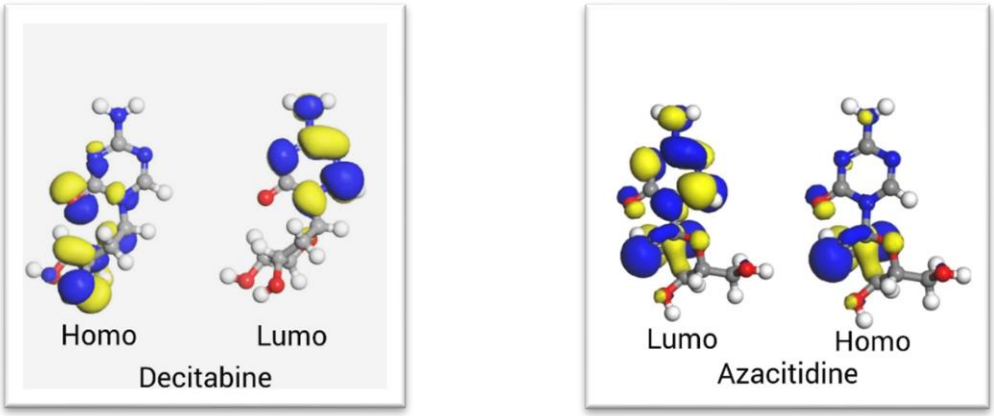
های خوبی برای قابلیت انتقال یا اتصال دارو هستند. مقادیر تغییرات شکاف انرژی به همراه توصیف کننده‌های الکترونی شامل پتانسیل یونش (I) و میل الکترونی (A) در جدول (۱) مشهود است. این تغییرات باعث تغییر خواص دارویی مورد مطالعه می شوند.

جدول شماره (۱) برخی از خواص الکترونی محاسبه شده برای دو داروی AZA و DEC.

DRUG	HOMO	LUMO	Eg(eV)	I (eV)	A (eV)
Decitabine	-۵/۷۵۸	-۲/۰۲۳	۳/۷۳۵	۵/۷۵۸	۲/۰۲۳
Azacitidine	-۵/۷۹۰	-۲/۰۵۹	۳/۷۳۱	۵/۷۹۰	۲/۰۵۹

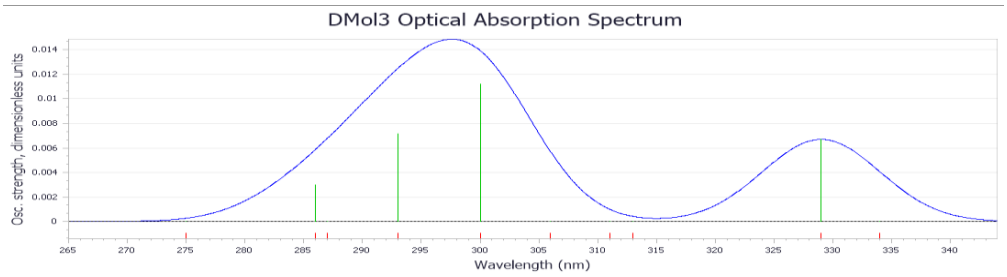
از مقایسه داده‌های جدول (۱) مشخص می‌شود که مقدار HOMO برای داروی DEC بیشتر از داروی AZA است. به عبارت دیگر، انرژی لازم برای جدا شدن یک الکترون از داروی DEC، کمتر از داروی AZA می‌باشد. با توجه به ارتباط مقادیر انرژی اوربیتال‌های HOMO با مقادیر پتانسیل یونش، نتایج به ما نشان می‌دهد با افزایش سطح انرژی HOMO جدا کردن الکترون ظرفیتی از ترکیب DEC به راحتی انجام می‌گیرد. این موضوع، میزان واکنش‌پذیری ترکیب DEC در واکنش‌های نوکلئوفیلی را نشان می‌دهد. همچنین مقدار LUMO داروی DECبه مقدار اندکی از داروی AZA بیشتر است. به عبارت دیگر، انرژی لازم برای الکترون‌خواهی DEC کمتر از AZA می‌باشد. با توجه به ارتباط اوربیتال‌های LUMO با مقادیر میل الکترونی مشخص می‌شود که با کاهش سطوح انرژی LUMO داروی DEC ، مقدار میل الکترونی این ترکیب را افزایش می‌یابد. این موضوع، میزان واکنش‌پذیری ترکیب DEC در واکنش‌های الکتروفیلی نشان می‌دهد.

همانطور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود مقدار شکاف انرژی داروی DEC از AZA به مقدار اندکی بیشتر است. به عبارت دیگر، واکنش‌پذیری فرم DEC کمتر از AZA می‌باشد. مقدار این شکاف انرژی برای فرم AZA نسبت به فرم DEC کمتر است، که این کاهش نشان‌دهنده جابه‌جایی راحت‌تر الکترون در داروی AZA ، در نتیجه انتقالات الکترونی بیشتر را نشان می‌دهد. دیاگرام اوربیتال‌های مرزی مولکولی برای دو داروی DEC و در فاز گازی در شکل (۱) نشان داده شده است.

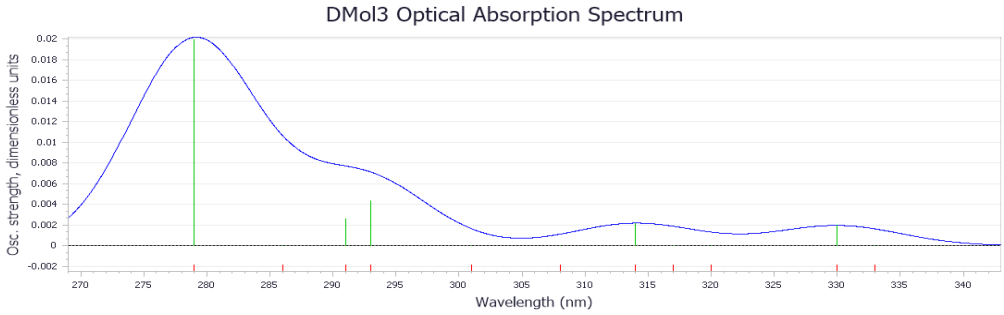


شکل (۳-۲) دیاگرام اوربیتال‌های مرزی مولکولی برای دو داروی AZA و DEC در فاز گازی.

a) Decitabine



b) Azacitidine



شکل (۲) طیف‌ها شبیه‌سازی شده UV-Vis داروهای AZA و DEC

نتایج نمودارهای شکل ۲ نشان می‌دهد که داروی AZA نسبت به داروی DEC بیشترین λ_{max} را دارد. لذا این نشان دهنده این است که جابه جایی الکترون از HOMO به LUMO در داروی AZA راحت تر صورت می گیرد که این ویژگی سبب بهبود خاصیت رسانایی و فعال تر بودن آن در در مقابسه با داروی DEC می باشد.

نتیجه گیری

خواص الکترونی و طیف UV-Vis داروی‌های دسیتابین و آزاسیتیدین با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی به روش DFT در سطح نظری PW91/DND و TD_DFT در فاز گازی انجام شد. نتایج به دست آمده از محاسبات سطوح انرژی،گپ انرژی و UV-Vis در فاز گازی انجام شد. نتایج به دست آمده از رفتار خواص الکترونی و مطالعه UV-Vis داروهای دسیتابین و آزاسیتیدین نشان می‌دهد که داروی پایدار در محیط گازی، داروی دسیتابین است و داروی آزاسیتیدین کاندیدای مناسبی برای اتصال به گیرنده‌ها و حامل‌های دارویی است.

واژه های کلیدی: *دسیتابین،آزاسیتسیدین، مکانیک کوانتومی.*

منابع

[1] Bao EL, Cheng AN, Sankaran VG. The genetics of human hematopoiesis and its disruption in disease. EMBO Mol Med. 2019;11(8):e10316

[2] Blakemore, R. (1975). Magnetotactic bacteria. Science, 190(4212), 377-379.

[3] US Food & Drug Administration. Inqovi (decitabine and cedazuridine): US prescribing information. 2020

[4] Meulenbelt-Snijders SJ, Meulenbelt F, Paalman ACA et al (1984) Formulering van 5-aza-2′ deoxycytidine, een experimenteel cytostaticum. Pharm Weekbl 119:1186–1189

[5] Loiseau C, Ali A, Itzykson R. New therapeutic approaches in myelodysplastic syndromes: Hypomethylating agents and lenalidomide. Experimental hematology. 2015;43(8):pp 661-72

کاربرد RGO/CNT بعنوان کاتالیست کاتدی در باتری های لیتیم – اکسیژن

معصومه صالحی*، داریوش شرفی،

گروه شیمی دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران.

مقدمه

در سال های اخیر استفاده از سیستم های ذخیره انرژی برای کاربرد در وسایل نقلیه الکتریکی، خودروهای هیبریدی و غیره رو به افزایش گذاشته است. سوخت های فسیلی بعلت آلودگی زیست محیطی برای مصرف در خودروها با چالش هایی روبه رو می باشد این در حالی است که انرژی الکتریکی را می توان از انرژی های تجدیدپذیر و پاک بدست آورد. افزایش تقاضا برای سامانه های ذخیره ساز انرژی باعث شده است تا توجهات جهانی به سمت سیستم های الکتروشیمیایی باشند که دارای دانسیته انرژی بالا و سازگاری مناسب با محیط زیست مانند باتری‌های پیشرفته، پیل سوختی و شبه پیل سوختی های معطوف شود[۱-7]. سامانه های ذخیره ساز انرژی مورد استفاده در خودروهای الکتریکی و هیبریدی باید چگالی انرژی بالایی داشته باشند. این در حالی است که دانسیته انرژی برای باتری های سرب اسید معمولی در حدود 30–40Wh kg-1 و برای باتری های لیتیم- یون در حدود150–250Wh kg-1 می باشد[۷-8].

در تلاش برای بهبود دانسیته انرژی، توجهات زیادی به باتری های فلز-هوا از جمله لیتیم-هوا و آلومینیم-هوا شده است که دارای بالاترین ظرفیت ذخیره سازی انرژی در میان سایر باتری‌ها و شبه پیل سوختی ها می باشند[۹-۱۳]. باتری لیتیم- هوا (اکسیژن) در این میان بیشترین دانسیته انرژی را بعلت اینکه مواد کاتدی در خود ذخیره نمی کند به خود اختصاص داده است. با این حال، باید بر چالش های بحرانی فراونی مانند ناپایداری چرخه ای، اضافه ولتاژ بالا و چند عامل دیگر که مانع از پیشرفت باتری لیتیم- هوا می شوند، غلبه نمود[6, 14-15].

در این مطالعه، کامپوزیت گرافن/CNT با روش حرارت دهی و احیاء کننده سنتز شد. کارایی الکتروشیمیایی کامپوزیت تهیه شده با استفاده ازروش های الکتروشیمیایی مانند دشارژ-شارژ و ظرفیت گیری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کامپوزیت دارای ظرفیت۹۰۰۰ mA.h/g با چگالی جریان ۱۰۰ mA.h/g می باشد.

بخش تجربی

MWCNT از پژوهشگاه شرکت نفت خریداری شد (با خلوص ۹۰٪ و قطر ۱۰-۱۵ نانومتر) ، graphite flakes (100 mesh+) از آلدریچ، KMnO4 ، H2SO4 ۹۸٪، H2O2 ۳۰٪ و HCl از مرک خریداری شدند و بدون نیاز به خالص سازی اولیه برای سنتز مورد استفاده قرار گرفت. در تمامی مراحل سنتز از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

سنتز گرافن اکسید

برای سنتز کامپوزیت CNT/rGO ابتدا گرافن اکسید به روش هامر اصلاح شده سنتز شد[۱۶].

سنتز نانوکامپوزیت CNT/GO

برای تهیه کامپوزیت، CNT ابتدا در محلول ۳:۱ از اسیدکلردریک و اسید نیتریک (به ترتیب) به مدت ۱ ساعت و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد همزده شد تا بر سطح CNT عامل های هیدروکسیل و کربوکسیل ایجاد گردد. سوسپانسیون فوق با استفاده از صافی جداسازی شده و در داخل آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. وجود این عامل ها برای تهیه کامپوزیت مهم می باشد

زیرا اجازه می دهند تا CNT بتواند به راحتی با اکسیدگرافن که دارای همین عامل ها می باشد برهمکنش داشته و در ساختار بین لایه ای گرافن قرار بگیرند.

پس از این مرحله، مقدار 0.5g از اکسیدگرافن و CNT عامل دار شده با ۱۰۰mL آب مقطر بصورت سوسپانسیون درآمد. سوسپانسیون فوق تحت امواج اولتراسونیک به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. سپس مخلوط حاصله توسط سانتریفیوژ جداسازی و برای چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شستشو داده شده و در آون خلاء خشک گردید.

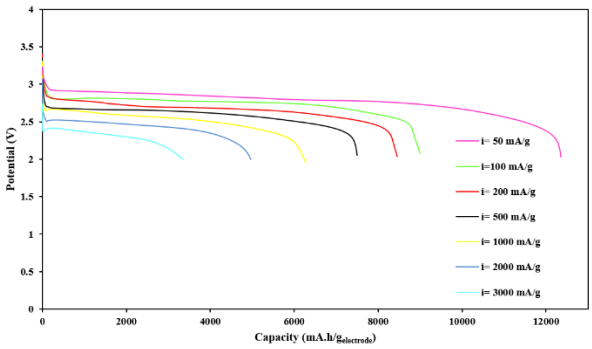
احیاء گرافن اکسید و CNT/GO

برای احیاء کامپوزیت فوق از روش حرارت دهی و عامل احیاء کننده استفاده شد. برای این منظور، مخلوط گرافن اکسید و CNT عامل دار شده در انتهای یک کوره تیوبی تحت خلاء قرار داده شد و سپس دمای آن تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه افزایش داده شد. در این لحظه گاز آرگون به مدت ۱۰ دقیقه در کوره اعمال شد و سپس نمونه به ناحیه مرکزی کوره منتقل و برای مدت ۱ دقیقه در این قسمت نگه داشته شد و نمونه ها از کوره خارج شدند. پس از این مرحله دمای کوره به ۵۰۰ درجه سانتیگراد رسانده شد. در این مرحله گازهای آرگون و هیدروژن با نسبت برابر از محفظه کوره عبور داده شدند و نمونه ها به مدت ۲ ساعت در ناحیه مرکزی کوره در این دما قرار داده شدند تا فرآیند کاهش اکسید گرافن به گرافن به طور کامل صورت بپذیرد. پس از پایان این مرحله نمونه جمع آوری گردید. همین مراحل احیاء برای گرافن اکسید تنها نیز صورت گرفت.

یافته ها

کارایی الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت CNT/rGO

کامپوزیت CNT/rGO سنتز شده بعنوان کاتالیست در باتری لیتیم- اکسیژن مورد آنالیز قرار گرفت. برای این منظور ابتدا، کاتدهای ساخته شده تحت چگالی جریان های مختلف دشارژ شدند تا عملکرد جریانی و توانایی ذخیره سازی انرژی آنها بدست آید. شکل ۱ نمودارهای دشارژ را در چگالی جریان های مختلف نشان می دهد. چگالی جریان ها از مقدار ۵۰ تا ۳۰۰۰mA/g مورد استفاده قرار گرفت. ظرفیت های بدست آمده بهمراه پتانسیل های مسطح در جدول ۱ جمع آوری شده است.



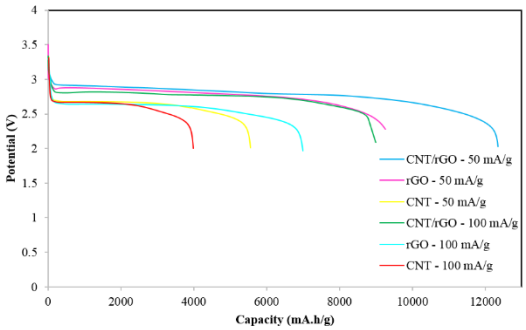
شکل۱: نمودارهای دشارژ باتری لیتیم-اکسیژن با استفاده از نانوکامپوزیت CNT/rGO در چگالی جریان های ۵۰ تا ۳۰۰۰ mA.h/gelectrode

جدول ۱: مقادیر ظرفیت و پتانسیل دشارژ در چگالی جریان های مختلف

Current density (mA/gelectrode)	*50*	*100*	*200*	*500*	*1000*	*2000*	*3000*
Discharge capacity (mA.h/gelectrode)	12350	9000	8450	7500	6280	4960	3350
Discharge voltage plateau (V)	2.81	2.78	2.72	2.62	2.56	2.44	2.35

برای مقایسه نمودارهای دشارژ کاتدهای تهیه شده با استفاده از rGO و CNT در دو چگالی جریان ۵۰ و ۱۰۰ mA/g در شکل ۲ آورده شده است. همانگونه که از شکل ۱ مشاهده می گردد ظرفیت ۱۲۳۵۰mA.h/g در چگالی جریان ۵۰ mA/g بدست آمد که نشان

دهنده افزایش ۲۵٪ و ۵۵٪ ظرفیت نسبت به rGO و CNT (به ترتیب) می باشد. این بهبود ظرفیت را می توان به ساختار متخلخل کاتالیست و همچنین اثر هم افزایی دو ماده کربنی مرتبط دانست.



شکل ۷: نمودارهای دشارژ باتری لیتیم-اکسیژن با استفاده از نمونه های GO، rGO و CNT/rGO در چگالی جریان های ۵۰ و ۱۰۰ mA.h/gelectrode

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت گرافن/CNT با روش حرارت دهی و احیاء کننده سنتز شد. کامپوزیت تهیه شده با استفاده از XPS ، TEM، AFM ، BET، XRD، EDS-SEM، SEM آنالیز و شناسایی شد. مساحت سطح ویژه کامپوزیت CNT/ اکسیدگرافن احیاء شده با روش حرارت دهی و احیاء با گاز هیدروژن 546.48 m2/g بدست آمد. نتایج نشان دادند که کامپوزیت دارای ظرفیت۹۰۰۰ mA.h/g با چگالی جریان ۱۰۰ mA.h/g می باشد.

واژه های کلیدی *باتری لیتیم-اکسیژن، کامپوزیت، ظرفیت، کاتالیست.*

منابع

[1] M. Winter, R.J. Brodd, Chemical Reviews 104 (2004) 4245–4270.
[2] B. Dunn, H. Kamath, J.M. Tarascon, Science 334 (2011) 928–935.
[3] Z. Yang, J. Zhang, M.C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Chemical Reviews 111 (2011) 3577–3613.
[4] Cairns EJ, Albertus P, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 1 (2010) 299–320.
[5] F. T. Wagner, B. Lakshmanan, M. F. Mathias, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2204–2219.
[6] X. Guo, B. Sun,aD. Su, X. Liu, H. Liu, Y. Wang, G. Wang, Science Bulletin 62 (2017) 442-452.
[7] P. Tan, H.R. Jiang, X.B. Zhu, L. An, C.Y. Jung, M.C. Wu, L. Shi, W. Shyy, T.S. Zhao, Applied Energy 204 (2017) 780–806.
[8] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz AC, Swanson S, Wilcke W. J. Phys. Chem. Lett. 2010;1:2193–203.
[9] B .Chen, D .Y.C. Leung, J. Xuan, H. Wang, Applied Energy 185 (2017)1303-1308.
[10] W.-J. Kwak, K.C. Lau, C.-D. Shin, K. Amine, L.A. Curtiss, Y.-K. Sun, ACS Nano 9 (2015) 4129–4137.
[11] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S.A. Freunberger, P.C. Ashok, B.B. Praveen, K. Dholakia, J.-M.M. Tarascon, P.G. Bruce, Nature Chemistry 6 (2014) 1091–1099.
[12] J. Wang, Y. Li, X. Sun, Nano Energy 2 (2013) 443–467.
[13] M. Salehi, Z. Shariatinia, Electrochimica Acta 222 (2016) 821-829.
[14] X. Ren, S.S. Zhang, D.T. Tran, J. Read, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 10118–10125.
[15] A. De'bart, J. Bao, G. Armstrong, P.G. Bruce, Journal of Power Sources 174 (2007) 1177–1182.
[16] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, CARBON 64 (2013) 225 – 229

بررسی تکنولوژی تغلیظ جهت تصفیه و کاهش میزان آلودگی پساب کارخانه های تولید کننده الکل

۳۴- میثم عزیزی [۱] ۲-مصطفی فضلی*[۲]
۱- مدیر تصفیه خانه شهرک صنعتی شماره ۲ استان مرکزی شهر اراک
۲- عضو هیئت علمی دانشگاه سمنان گروه شیمی

مقدمه

منبع اصلی آلودگی در صنعت تولید اتانول، پساب حاصل از واحد تخمیر ماده اولیه و واحد تقطیراست .از آنجا که ماده اولیه بیشتر واحدهای تولید اتانول در ایران ملاس می باشد، لذا ضرورت بهره گیری از فرایندهای تصفیه موثر پساب بیش از پیش نمایان می شود .به طور کلی، منظور از پساب در این تحقیق باقیمانده حاصل از دفع محلول حاوی اتانول می باشد. این پساب در مراحل مختلف از فرآیند تولید اتانول حاصل می شود و بسته به نوع ماده اولیه ی فرآیند، با دو نام متفاوت شناحته می شود .چنانچه ماده اولیه شربت خام، شربت رقیق، شربت غلیظ، ملاس نیشکر و ملاس چغندر قند (مواد اولیه قندی)باشد، پساب حاصل با نام ویناس شناخته می شود .چنانچه ماده اولیه گندم، جو ،ذرت و سایر غلات و نشاسته باشد، پساب حاصل ازواحد تولید اتانول ماده ای کم ارزش، رقیق و حاوی مقدار بسیار کمی قند می باشد .این پساب علاوه بر داشتن آلودگی بالا، حاوی عناصر دیگری نیز هست .دفع مستقیم پساب کارخانه الکل سازی در محیط به دلیل داشتن بار آلی زیاد، آلودگی محیط زیست را سبب می شود .آزمایش های COD ، TOC و BOD از متداولترین آزمایش هایی هستند که برای سنجش بار آلی نمونه های زیست محیطی مورد استفاده قرار می گیرد .آزمایش TOC معمولا برای نمونه های با آلودگی کمتر و آزمایش های COD و BOD برای ارزیابی آلودگی بیشتر در نمونه های فاضلاب و پساب مورد استفاده قرار می گیرند. [۱]

بخش نظری

این تحقیق بخشی از نتایج یک پژوهش کاربردی تحقیقی است که به صورت تجربی و در مقیاس صنعتی در کارخانه تولیدی جهان الکل طب واقع در شهرستان اراک استان مرکزی در قالب یک تحقیق انجام شده است .در این پژوهش از تکنولوژی تغلیظ چند مرحله ای ویناس برای کاهش میزان آلودگی فاضلاب کارخانه تولید اتانول استفاده شده است .این فرایند به گونه ای طراحی شده که فاضلاب خام در بدو ورود به سیستم از مرحله ای با فشار بیشتر به مرحله بعدی با فشار کمتر منتقل می شود .هر مرحله از یک ریبویلر که عمل تبخیر را انجام می دهد و یک جداکننده که فاز مایع را از بخار را جدا می کند تشکیل شده است .جریان در ریبویلر از پائین به بالاست و این عمل توسط پمپ سیرکولاسیون تشدید می شود .این نوع طراحی مانع از ایجاد رسوب روی لوله ها می شود .چنانچه عمل سیرکولاسیون انجام نشود با گذشت زمان روی لوله ها رسوب ایجاد شده و ضریب انتقال حرارت کاهش می یابد و در نتیجه راندمان تغلیظ کمتر می شود. [۲]

یافته ها

بررسی اثر دما و فشار تبخیر کنندها بر کاهش آلودگی:

بهینه سازی شرایط عملیاتی فرایند در مرحله اول:

متغیرهای دما و فشار در مرحله اول فرایند برای تبخیر کننده های اول تا سوم در دامنه عملیاتی بین ۷ تا ۱۳۰ درجه سانتی گراد با گام های دمایی ۵ درجه و در دامنه ۱ تا ۵ بار فشار با گام های ۰ / ۵ بار مورد بررسی قرار گرفت. بدنبال اجرای هر مرحله از فرایند، از پساب خروجی نمونه برداری شده و آزمون های COD وBOD مطابق روش مرجع انجام شد . همانطور که داده ها نشان میدهند مقادیر COD و BOD برای این مرحله به ترتیب ۳۴۰۰۰و ۱۱۲۰۰ میلی گرم در لیتر بوده که در مقایسه با کیفیت پساب خام حاکی از یک کاهش ۲۵و ۸۵ درصدی می باشد .اما از نظر مشخصه ظاهری در مرحله اول پساب تصفیه شده هنوز دارای رنگ و بو می باشد و همانطور که ملاحظه می شود میزان آلودگی آن همچنان بالاست.

نتیجه گیری

فاضلاب واحدهای تولید اتانول یکی از آلوده ترین فاضلاب ها در مقایسه با سایر صنایع می باشد. تصفیه و دفع آن هزینه های هنگفتی را به این واحد تولیدی که به دلیل COD وBOD زیاد تحمیل می کند .روش های متداول تصفیه مانند فرایند های بیولوژیک، فیزیکی و شیمیایی همگی هزینه بر بوده و هیچ کدام پتانسیل تولید محصول با ارزش افزوده از ویناس را ندارند .در این راستا تحقیقات زیادی به منظور بررسی قابلیت استفاده از ویناس بعنوان کود مایع صورت گرفته است .عمده این تحقیقات به منظورجایگزین کردن کودهای صنعتی وجامد با هدف کاهش هزینه ها ،کاهش آلودگی محیط زیست و افزایش ارزش افزوده ویناس انجام شده است .در برخی از کشورها مثل برزیل، مالزی و استرالیا از ویناس به عنوان کود برای مزارع نیشکر، در کشور مصر برای مزارع گندم و در کشور فرانسه برای مزارع چغندر قند استفاده شده است و نتایج مطلوبی نیز حاصل گردیده است .در نتیجه روش تغلیظ پساب را می توان به عنوان یک فرآیند مستقل تولید محصول جانبی در نظر گرفت که پتانسیل تولید دو محصول با ارزش افزوده، خوراک دام و سوخت(ویناس با غلظت بالای ٪ ۷۰)، دارد .علاوه بر تصفیه کامل فاضلاب، مزیتهای دیگر روش تغلیظ چند مرحله ای عبارتند از :برگشت آب به چرخه تولید و به دنبال آن کاهش مصرف آب، مصرف محصول به عنوان خوراک دام یا کود فسفات و بالاخره کاهش مصرف اسید در خط تولید به دلیل اسیدی بودن پساب تولیدی .طراحی چنین واحدی برای هر واحد تولید اتانول با در نظر گرفتن پارامترهای مختلف تاثیرگذار در فرآیند، شکلی متفاوت خواهد داشت و نمی توان یک دیاگرام جریان فرآیند با جزئیات و تجهیزات مشخص را برای واحدهای مختلف پیشنهاد داد و به عبارت دیگر، برای هر واحد مستقل باید مطالعه فنی و اقتصادی ویژه همان واحد انجام شود. شایان ذکر است که ویناس تغلیظ شده دارای مقادیر قابل توجهی از ترکیبات مورد نیاز برای رشد گیاهان می باشد که درصورت اضافه شدن به خاک می تواند موجب بهبود خصوصیات خاک و افزایش راندمان مزارع ونیز کاهش آلودگی محیط زیست شود .ویناس مایع دارای ارزش کودی فراورانی است و محلول بودن کامل آن در آب، مناسب بودن pH و سازگاری با خاک، دارا بودن مقادیر مناسبی از عناصر لازم برای رشد گیاهان مثل پتاسیم، کلسیم، منیزیم، فسفر و ازت، داشتن مقادیر زیاد ترکیبات آلی مناسب برای میکروارگانیسم های موجود در خاک که به تجزیه بقایای گیاهان کمک می کنند، عدم ایجاد بوی بد لجن، بازیابی آب و کاهش مصرف آن در صنعت و بالاخره حل قطعی و نهایی مشکل فاضلاب به نحوی که هیچ آلاینده ای به محیط زیست تخلیه نشود از جمله مزیت های قابل توجه آن هستند.

واژه های کلیدی: تغلیظ،پساب الکل،دکستروز،ویناس .

منابع

[۱] کرد، کاشی ؛ بررسی فرایند تولید بیواتانول از ملاس و ضایعات کشاورزی، نشریه محیط شناسی۴۸، ۴۸۱ تا ۴۹۶ (۱۴۰۱).

[۲] کاظمی، بدلیانس ؛ امکان سنجی استفاده از لجن تصفیه خانه آب برای ارتقاء کارآمدی فرآیند تغلیظ لجن تصفیه خانه فاضلاب، سومین همایش ملی دانش و فناوری علوم کشاورزی، منابع طبیعی و محیط زیست ایران، (۱۳۹۷).

تهیه الکترود آبدوست منگنز اکسید روی گرافیت آندایز شده برای اکسیداسیون فوتوالکتروشیمیایی آب

پویا عابدی[۱]، محمدکاظم‌زاده[۱]، خلیل فرهادی*[۱]، سیدعلی حسینی[۲]، خدیجه هوشیاری[۲]، نادیا خلقتی[۱]

[۱] گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگله ارومیه، ارومیه، ایران

[۲] گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

مقدمه

تولید هیدروژن به روش فوتوکاتالیستی به دلیل پایین بودن سنتیک فرآیند، همچنان توانایی کافی در فاز صنعتی ندارد، همچنین مقدار بالایی از H_2 تولیدی از آب، از روش الکترولیز آب تولید می‌شود که در این روش مشکل مصرف انرژی می‌باشد. برای کاهش این مشکل، محققان از ترکیب فوتوکاتالیست‌ها با الکترولایزر برای بهبود فرآیند تولید H_2 استفاده می‌کنند. انواعی از فوتوالکترودهای اکسید نیمه‌رسانا وجود دارد WO_3، $BiVO_4$، Fe_2O_3 وMnO_2. این مواد به دلیل ساختار الکترونیکی، جذب نور قوی، حمل بار کارآمد و طول عمر حالت برانگیخته طولانی، سودمند هستند. در این مطالعه، ما تهیه یک فوتوآند با الکتروسنتز نانوذرات MnO_2 بر روی گرافن‌های تراز عمودی Vertically (Aligned Graphene)، را گزارش می‌کنیم. در این روش با استفاده از آندایزینگ گرافیت در محلول ۰/۵ مولار پتاسیم سولفات، لایه‌ای از گرافن روی سطح ورق گرافیتی ایجاد می‌شود [۱]. گرافن‌های تراز عمودی بر روی سطح الکترود، از تجمع مجدد صفحات گرافن جلوگیری می‌کند و انتشار یون را افزایش می‌دهد، در مرحله بعد پوشش MnO_2 به عنوان یک لایه فعال نوری وآبدوست می‌تواند به طور موثر سینتیک انتقال بار را تسهیل کرده و در عین حال با جلوگیری از نوترکیبی الکترون–حفره فعالیت الکترود را ارتقا دهد. در نتیجه، فوتوآند $VAG@MnO_2$ ساخته شده، چگالی جریان نوری ۸۵ $mA.cm^2$ در ۱/۲۳ ولت در برابر الکترود هیدروژن برگشت‌پذیر (RHE) نشان می‌دهد.

بخش تجربی

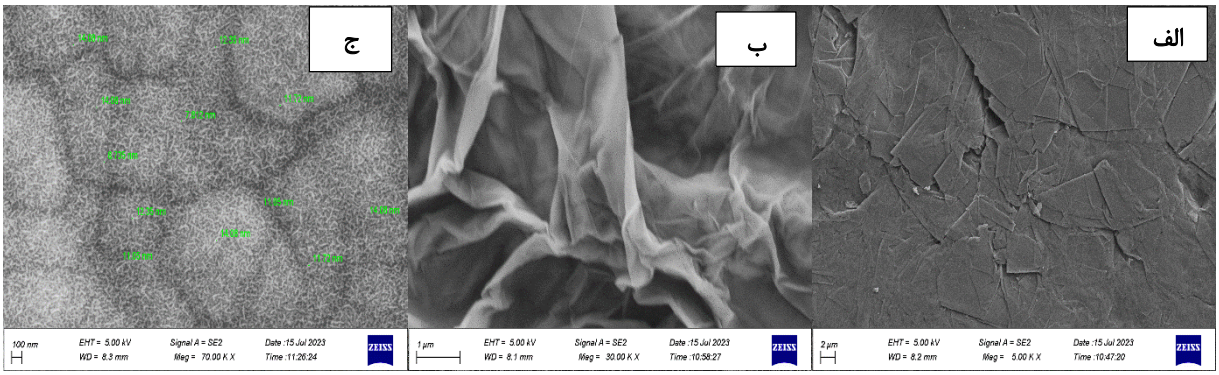
الکتروسنتز $VAG@MnO_2$ بر روی‌های گرافیت آندایز شده و تست‌های فوتوالکتروشیمیایی

به‌این منظور ۱×۳ cm^2 از ورق‌های گرافیت نسوز ۹۹٪ در محلول ۰/۵ مولار پتاسیم سولفات به مدت ۲دقیقه با پتانسیل ۱۰V و جریان ۰/۲A آندایز شدند، تا صفحات گرافن عمود برهم بر روی سطح گرافیت ایجاد شود. به اینصورت که ورق گرافیت به عنوان کاتد و ورق پلاتین به عنوان آند انتخاب شده و بصورت موازی در فاصله ۵ سانتی‌متری از هم در محلول آندایز قرار گرفتند. سپس برای ترسیب الکتروشیمیایی MnO_2 بر روی الکترود گرافیت آندایز شده به روش الکتروشیمیایی ۰/۶ گرم از نمک ($MnSO_4$) در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد و به عنوان محلول الکترولیت بکار گرفته شد. الکترود گرافیت آندایز شده به‌عنوان الکترود کار عمل کرد و پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود رفرنس بودند. فرآیند رسوب‌گذاری الکترود در ولتاژ ۱/۴ ولت به مدت ۲۰۰ثانیه توسط کرونوآمپرومتری انجام شد. الکترودهای $graphite@MnO_2$ و $VAG@MnO_2$ پس از شستشوی نمونه آماده شده و خشک شدن در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت با موفقیت بدست آمدند [۲, ۳]. الکترود آماده شده در محلول ۰/۵مولار از Na_2SO_4 به عنوان فوتوآند استفاده شد و آنالیز LSV در بازه‌ی پتانسیلی (۱ تا ۱- ولت) در برابر الکترود رفرنس کالومل با سرعت اسکن ۲۰ mV/s در حضور نور و تاریکی انجام شد. همچنین آنالیزهای امپدانس الکتروشیمیایی در 100 kHz–100 mHz با جریان متناوب در پتانسیل ۰/۶ V انجام گرفت.

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

یافته ها

در شکل ۱ (الف-ج)، به ترتیب (الف) الکترود گرافیتی، (ب) گرافیت آندایز شده و (ج) الکترود آندایز شده‌ای که نانوساختارهای MnO_2 الکتروسنتز شده را نشان می‌دهد که تمام سطح الکترود رو پوشش داده و سطح بسیار متخلخلی را ایجاد کرده‌اند. همچنین شکل ۱الف ورق گرافیتی را نشان میدهد که سطحی صاف دارد و صفحات گرافن بر روی هم با اعمال فشار قرار گرفته‌اند. شکل ۱ب، سطح ورق‌های گرافیتی آندایز شده را نشان می‌دهد که صفحات گرافن ایجاد شده در سطح گرافیت به صورت صفحات عمود بر ورق گرافیتی هستند. برای بررسی آبدوستی PG، Anodized graphite (AG) و VAG@MnO_2 از زاویه تماس سطح الکترود با قطره آب استفاده گردید. شکل ۱د تصاویری از قطره‌های آب برروی الکترودها را نشان می‌دهد. میانگین زاویه تماس در الکترود PG ۷۲^{o} و در AG ۵۰^{o} می‌باشد. کاهش ۲۲٪ زاویه تماس به دلیل وجود تخلخل و ساختار شبکه‌ای 2D حاصل از صفحات گرافن در سطح گرافیت است. همچنین بعد از ترسیب نانوذرات بر روی الکترود آندایز شده زاویه تماس تا ۱۲^{o} کاهش یافت. این کاهش در حضور نانوذرات به دلیل آبدوستی گروه‌های حاوی اکسیژن می‌باشد [۴]. الگوهای XRD نمونه ها در شکل ۱ر برای آشکار ساختن ساختار فاز آن‌ها ارائه شده است. قله‌های تیز ۲θ= ۲۶ و ۵۵ موجود در همه الگوها متعلق کربن گرافیت است. همچنین پس از الکتروسنتز MnO_2 بازتاب جدید در ۲θ= ۱۳،۳۸،۴۲،۵۰،۶۵ با فاز MnO_2 مطابقت دارد [۵]. فعالیت فوتوالکترودهای آماده شده برای تقسیم آب با منحنی‌های LSV در یک 0.5 مولار Na_2SO_4 به عنوان الکترولیت تحت تابش لامپ (زنون، ۶۰mW cm^{-2}) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱از منحنی‌های LSV فوتوالکترودها را در غیاب و حضور نور نشان می‌دهد. چگالی جریان تمام نمونه‌ها در زیر نور در سطح بالایی در مقایسه با مقادیر تاریک آنها قرار دارد، که نشان‌دهنده ویژگی حساس به نور مواد الکترود آماده‌شده است. کمترین چگالی جریان نوری مربوط به الکترود Pure graphite (PG) است. آندایز سطح گرافیت (AG) و الکتروسنتز MnO_2 بر روی آن در مواد الکترود به ترتیب نشان دهنده بهبود ۴ و ۱۲ برابری چگالی جریان فوتوالکترودها است، در حالی که این افزایش در تولید اکسیژن نیز قابل توجه بود. نمودارهای ۱س و ۱ش نیز به ترتیب مربوط به محاسبه درصد بازدهی تولید O_2 و H_2 در سل نوری نشان می‌دهد که تا ۲۸٪ برای تولید O_2 وتا ۷۲ ٪ برای تولید H_2 کارایی افزایش یافته که نسبت به حالت تاریکی تولید H_2 تا ۱۰٪ و تولید O_2 تا ۵۰٪ افزایش نشان میدهد. نمودارهای Nyquist فوتوالکترودها در نور و تاریکی در شکل ۱ض نشان داده شده است. تمام نمودارهای Nyquist از ناحیه دو نیم دایره ای تشکیل شده اند. واضح است که شعاع نیم دایره‌های آنها با ادغام نانوصفحات VAG و MnO_2 کاهش می‌یابد. صفحات گرافن رسانایی بالایی داشته و همچنین نانوذرات MnO_2 در کنار گرافن با کاهش نوترکیبی الکترون-حفره به اکسیداسیون موثرتر آب میپردازد. داده‌های EIS فوتوالکترودها با یک مدار معادل دو ثابت زمانی در قسمت داخلی شکل ۱ض مطابقت دارد.



شکل۱: (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح گرافیت، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح گرافیت آنداید شده، (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی از MnO_2@VAG، (د) تصاویر زاویه تماس با آب دیونیزه از گرافیت، گرافیت آنداید شده و MnO_2@VAG ، (ر) منحنی پراش اشعه ایکس برای گرافیت آنداید شده و VAG@MnO_2، (ز) ولتامتری خطی از الکترود گرافیت، گرافیت آنداید شده و VAG@MnO_2 در تاریکی و روشنایی، (س) درصد کارایی محاسبه شده برای تولید هیدروژن با الکترودهای مختلف در تاریکی و روشنایی، (ش) OER درصد کارایی محاسبه شده برای تولید اکسیژن با الکترودهای مختلف در تاریکی و روشنایی، (ض) امپدانش از الکترودهای گرافیت، گرافیت آنداید شده و VAG@MnO2 در تاریکی و روشنایی

نتیجه گیری

MnO2 به روش الکتروشیمیایی بر روی گرافیت آنداید شده به جهت تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب رسوب داده شد. آنالیز زاویه تماس آب نشان دهنده¬ی بهبود آبدوستی الکترودها بود همچنین آنالیز LSV نشان داد احیای H2 و O2 بصورت الکتروکاتالیستی و فوتوالکتروکاتالیستی بصورت قابل توجهی بهبود یافته است همچنین آنالیز امپدانس تایید کرد که مقاومت بین الکترود و الکترولیت بسیار کاهش یافته است. در نتیجه ما معتقدیم فوتوالکترود VAG@MnO2 می تواند بطور موثر در فرآیندهای فوتوالکتروکاتالیستی استفاده شود.

واژه های کلیدی: *فوتوالکتروشیمی، فوتوآند، تولید هیدروژن، تقسیم آب، MnO_2، گرافن* .

منابع

[1] V. Abalyaeva, M. Efimov, O. Efimov, G. Karpacheva, N. Dremova, E. Kabachkov and D. Muratov, Electrochimica Acta, 2020, 354, 136671

[2] X. Li, Z. Lin, Y. Wei, W. Luo, J. Ding, T. Li and Y. Ma, Journal of Energy Storage, 2022, 55, 105668.

[3] T. N. J. I. Edison, R. Atchudan, N. Karthik, D. Xiong and Y. R. Lee, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 97, 414-423.

[۴] R. Dadashi, M. Bahram and M. Faraji, Journal of Energy Storage, 2022, 52, 104775.

[۵] S. Wu, J. Zhang, C. Sun and J. Chen, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 30, 3179-3187.

بررسی مهارخوردگی استیل ضدزنگ ۲۰۲ با استفاده از بیوپلیمر سبز در محیط نمکی ۳/۵ ٪ سدیم کلرید

محمد کاظم زاده[۱]، نازیلا خرم مسلک[۲]، پویا عابدی[۱]، خلیل فرهادی[۱*]

[۱]دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ایران

[۲]دانشگاه صنعتی ارومیه، بند ارومیه، ایران

مقدمه

ورق ضد زنگ استیل ۲۰۲ به دلیل خواص عالی و هزینه پایین آن نسبت به دیگر ورق‌های استیل، در صنایع زیادی استفاده می‌شود وعلاوه بر این، به دلیل داشتن مقاومت بالا در برابر خوردگی، درصنایع دریایی، دارویی و تجهیزات غذایی هم به کار می‌رود. با این حال حضور در محیط های خورنده نمکی، میتواند طول عمر مفید این آلیاژ را کاهش دهد [۱]. این پژوهش به دنبال بهره‌گیری از یک مهارکننده سبز به نام بیوپلمر زئین(پروتئین اصلی ذخیره ای ذرت) می‌باشد[۲] که هم بتواند مخاطرات محیط زیستی اندکی داشته باشد و هم بتواند سرعت خوردگی استیل ضدزنگ۲۰۲ را در محیط ۳/۵٪ سدیم کلرید کاهش دهد. غلظت‌های مختلفی از این بازدارنده می‌تواند سطح استیل ضدزنگ را همچون لایه ای نازک بپوشاند. نتایج حاصل از طریق طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، نمودارهای تافل و تصاویر میکروسکوپ الکترونی در بازه زمانی۶ ساعت تا ۶۰ روز مورد مطالعه قرار گرفت که حاکی از کاهش جریان خوردگی استیل از $۱/۱۵ \times ۱۰^{-۷}$ (A/cm^2) در حالت بدون پوشش به $۷/۲۵ \times ۱۰^{-۹}$ (A/cm^2) بعد از یک هفته قرارگیری در محیط ۳/۵٪ NaCl در مقایسه با حالت پوشش دار رسید. این بازدارنده همچنین از نوع مختلط بوده و پتانسیل را هم به سمت آندی و هم به سمت کاتدی جا به جا کرده است.

بخش تجربی

مطالعات الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیواستات -گالوانواستات مدل PGSTAT-30 ساخت شرکت Metroohm کشور هلند انجام گرفت. الکترود استیل۲۰۲ مورداستفاده به‌عنوان الکترود کار استفاده شد که درصد عناصر آن طبق گزارش سایت‌های فروش در جدول۱ مشخص شده است:

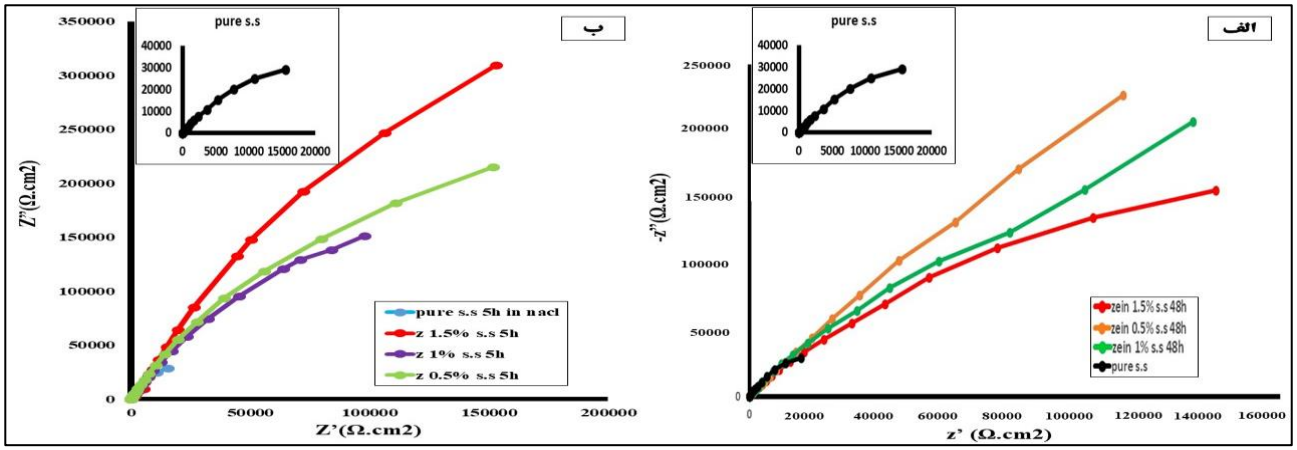
جدول ۱. درصد ترکیبات استیل ضدزنگ

اجزای سازنده	C	S	N	Mn	Fe	P	Si	Ni	Cr
درصد عنصر	۰/۱۵	۰/۰۳	۰/۲۵	۱۰	۶۸	۰/۰۶	۱	۶	۱۷

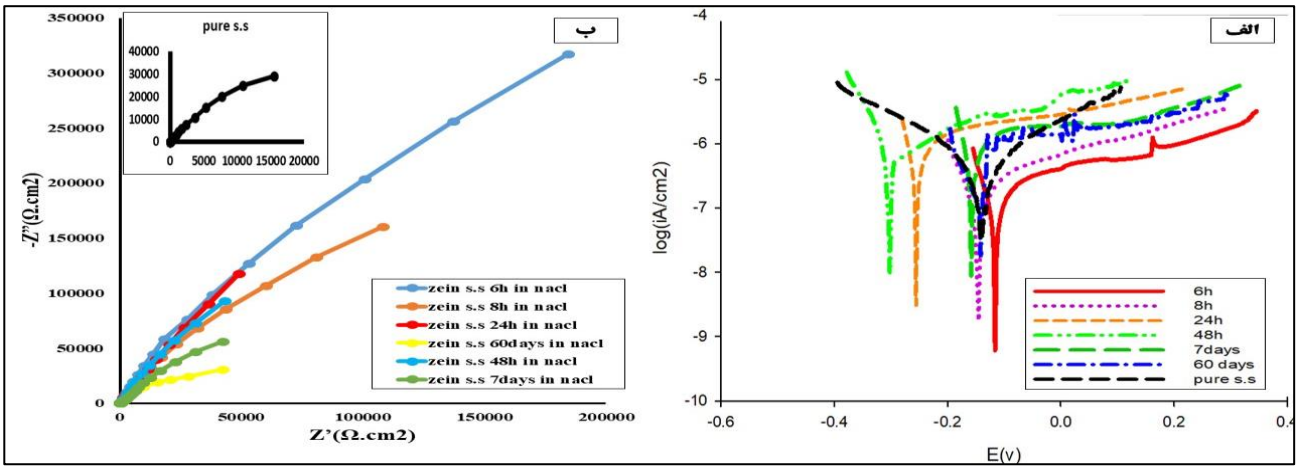
الکترود استیل ۲۰۲ خریداری شده از بازار به شکل ورقه‌هایی در ابعاد ۰/۵ × ۰/۳ سانتی متر با قیچی اهرمی برش داده شد سپس به طور مکانیکی با کاغذ سمباده ۱۵۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ درجه، صاف و صیقلی شدند و با مقدار زیادی آب مقطر و آب دیونیزه شسته و در نهایت به مدت ۱۵ دقیقه در حلال استون در اولتراسونیک قرار داده می‌شود تا هر گونه آلودگی و چربی از سطح آنها پاک شوند پس از اینکه الکترود کاملا تمیز و صیقلی شد، از محلول های زئین با نسبت ۷ به ۳ الکل به آب در غلظت ۰/۵٪، ۱٪ و ۱/۵٪ وزنی-وزنی(W/W)روی آنها با سمپلر به صورت قطره‌ای قرار داده شد و اجازه داده شد تا در محیط خشک شده و در نتیجه یک لایه نازک به دلیل چسبندگی عالی این پلیمر در سطح الکترود ایجاد شود تا در محیط ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید در بازه زمانی ۲ ساعت تا ۶۰ روزه مورد مطالعه قرار گیرند.

یافته ها

جهت انتخاب غلظت بهینه از زئین ابتدا سه غلظت مختلف ۰/۵٪ ، ۱٪ و ۱/۵٪ روی الکترود استیل لایه نشانی شد، این الکترودهای پوشش دار در محلول خورنده سدیم کلرید قرار گرفته و در بازه های زمانی مختلف تحت مطالعات مختلف خوردگی در شکل۱ قرار گرفتند.



شکل۱. الف) مقایسه غوطه‌وری غلظت های مختلف در ۵ ساعت اول ب) مقایسه غلظت های مختلف بعد از ۴۸ ساعت در محیط خورنده

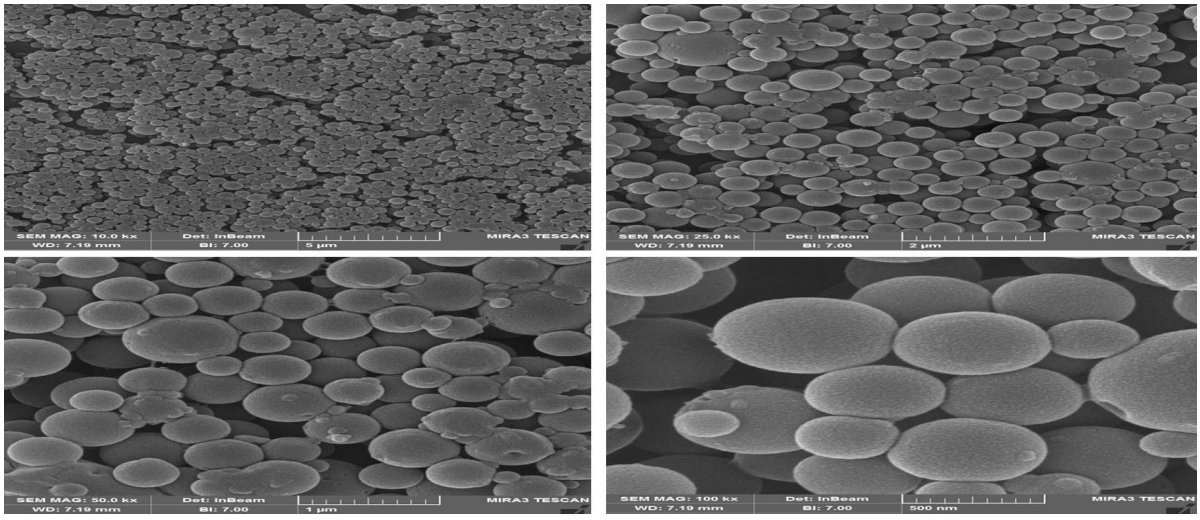


شکل۲. الف) نمودار تافلی برای بازه ۶ ساعت تا ۶۰ روزه پوشش زئین ب) نمودار مقایسه امپدانسی برای بازه ۶ ساعت تا ۶۰ روزه پوشش زئین در محیط نمکی

نتایج حاصله در شکل۲ نشان می‌دهد که با غوطه‌وری الکترود دارای پوشش در محلول سدیم کلرید، مقاومت ابتدا در ساعت‌های اولیه غوطه‌وری بالاست که با گذر زمان در ساعت‌های متمادی تا روزها و حداکثر دو ماه بعد از قرارگیری نمونه در محیط خورنده، این مقاومت به دلیل ازبین‌رفتن تدریجی پوشش زئین روبه‌کاهش می‌رود؛ ولی بااین‌حال بعد از دو ماه پوشش توانسته ماهیت خود را حفظ کند. نتایج حاصل از بررسی و فیت نمودارهای تافلی در جدول۲ ارائه شده است. باتوجه‌به جدول۲ شدت‌جریان خوردگی الکترود استیل ضدزنگ در محلول NaCl از ۱/۱۵ ×۱۰ $^{-7}$ (A/cm^2) در عدم حضور بازدارنده به ۵/۲۱ ×۱۰ $^{-9}$ (A/cm^2) در طول ۲۴ ساعت بعد از بارگذاری بازدارنده کاهش‌یافته است که نشان‌دهنده عملکرد بسیار خوب این بازدارنده در کاهش جریان خوردگی و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی است. شکل۳ مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح الکترود استیل دارای زئین با غلظت ۰/۵٪ تهیه شده است.

جدول۲. دادهای کمی حاصل از مطالعات نمودار تافل

پ‌نمونه	βa (mV.dec^{-1})	βc (mV.dec^{-1})	Icorr (A cm^{-2})	Ecorr (mV/SCE)
استیل بدون پوشش	۴۱۰	۵۶۰	۱/۱۵ ×۱۰$^{-۷}$	−۲۵۰
۶ ساعت	۶۲۵	۴۱۷	۱/۴۸ ×۱۰$^{-۹}$	−۱۰۰
۸ ساعت	۳۵۹	۳۸۷	۵/۰۱ ×۱۰$^{-۹}$	−۸۷
۱ روز	۳۶۹	۳۱۸	۵/۲۱ ×۱۰$^{-۹}$	−۷۴
۲ روز	۳۲۱	۲۷۴	۸/۰۹ ×۱۰$^{-۹}$	−۱۲۴
۷ روز	۳۶۷	۲۰۴	۷/۲۵ ×۱۰$^{-۹}$	−۱۵۹
۲ ماه	۲۱۴	۱۵۴	۶/۱۲ ×۱۰$^{-۷}$	−۲۱۰



شکل۳. تصویر SEM زئین در فاصله ۵ میکرون تا ۵۰۰ نانومتر

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر، حفاظت از خوردگی استیل ضدزنگ۲۰۲ در محیط خورنده سدیم کلرید ۳/۵ ٪ با استفاده از مهارکننده (بازدارنده) طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر به نام زئین به روش لایه نشانی مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی نتایج حاصل از داده‌های امپدانسی و تافلی در مورد غلظت انتخابی از زئین، موثرین غلظت (۰/۵٪) برای لایه‌گذاری انتخاب شد. پوشش زئین در غلظت‌های پایین‌تر اثر مهارکنندگی پایدارتر با عمر بیشتری را به دلیل حفظ ساختار و عدم ریزش پوشش نشان داد. مزیت ترکیب انتخاب شده در این کار پژوهشی نسبت به سایر بازدارنده‌های رایج، غیرسمی بودن و زیست‌تخریب‌پذیری آن است، به‌گونه‌ای که استفاده از این بازدارنده‌ها به محیط‌زیست و اکوسیستم موجود هیچ صدمه و آسیبی وارد نمی‌کنند.

واژه های کلیدی: *خوردگی، استیل ضدزنگ۲۰۲، زئین، بیوپلیمر* .

منابع

[1] F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Corrosion behaviour of low temperature nitrided nickel-free, AISI 200 and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution, Corrosion Science, 136 (2018) 352-365.

[2] R. Shukla, M. Cheryan, Zein: the industrial protein from corn, Industrial crops and products, 13 (2001) 171-192

Ni- Zr-Co-X (X: S, Se) مشتق شده از چارچوب فلز–آلی بر روی فوم نیکل برای ساخت ابرخازن‌های نامتقارن

فرزانه نصیری[۱]،لیدا فتوحی*[۲]، سعید شاهرخیان[۳]، محمد زیرک[۴]

۱- گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران، ایران
۲- گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران، ایران
۳- گروه شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
۴- گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

مقدمه

بحران انرژی و آلودگی زیست‌محیطی چالش‌های بزرگی هستند که جامعه بشری در این قرن با آن‌ها روبرو است. بنابراین ضروری است که منابع انرژی جدیدی به‌جای انرژی فسیلی جایگزین شوند [1]. تحقیق و توسعه فناوری‌های شیمیایی با پیل سوختی[۷۱] و سایر فناوری‌های انرژی پاک مانند باتری‌ها و ابرخازن‌ها[۷۲] برای تحقق بخشیدن به تبدیل و ذخیره انرژی‌های تجدیدپذیر راه مؤثری برای حل این مشکل است. در بین دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی، باتری‌ها بدون شک جایگزینی رایج برای سایر دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی هستند [2]. باتری‌ها می‌توانند مقدار زیادی انرژی ذخیره کنند اما دارای محدودیت‌هایی ازجمله چگالی توان کم، نگرانی‌های ایمنی و حساسیت به دما هستند [3]. ابرخازن‌ها یک دستگاه ذخیره انرژی الکتریکی هستند که بسیار شبیه باتری مونتاژ می‌شوند. برخی از مشکلات باتری‌ها را می‌توان با استفاده از ابرخازن‌ها برطرف کرد. ابرخازن‌ها را می‌توان سریع شارژ کرد. آن‌ها هم‌چنین دارای راندمان بالا، عمر طولانی، وزن سبک و چگالی توان خوبی هستند. چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل ساختار منظم، سطح بزرگ، تخلخل بالا برای استفاده در ابرخازن‌ها به کار گرفته می‌شوند. همچنین با بهره‌مندی از سطح ویژه و تخلخل بالای آن، چارچوب‌های فلز-آلی در نتیجه به عنوان الگو برای تهیه نانوساختار متخلخل با سطح بالا برای ابرخازن‌های با ظرفیت بالا استفاده شده‌اند، زیرا می‌توانند مکان فعال بیشتری را ارائه دهند[4]. هدف از این پروژه استفاده از کالکوژنیدهای فلزات واسطه مشتق شده از ماف‌ها به منظور سنتز مواد فعال الکترودی برای کاربرد در قطب مثبت در ابرخازن‌ها و همچنین بررسی مواد سنتز شده به وسیله تست‌های مختلف الکتروشیمیایی از جمله روش‌های ولتامتری چرخه‌ای[۷۳]، شارژ-دشارژ گالوانواستات[۷۴] و طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد. علاوه‌براین، برای مشخصه‌یابی و شناسایی نانوساختارهای سنتز شده از آنالیزهای SEM, TEM, XRD, XPS, BET استفاده شد.

بخش تجربی

مطالعات الکتروشیمیایی در دو بخش سه الکترودی و دو الکترودی انجام شد. ابتدا الکترودهای اماده شده در سیستم سه الکترودی به عنوان الکترود کار، صفحه پلاتین به عنوان الکترود مخالف و الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع استفاده شدند، سپس برای انجام آنالیزهای

---

[۷۱] Fuel Cell
[۷۲] Supercapacitors
[۷۳] Cyclic voltammetry
[۷۴] Galvanostatic charge-discharge

الکتروشیمیایی این ترکیبات از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای[۷۵]، شارژ-دشارژ گالوانواستات[۷۶] و طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی[۷۷] در محلول ۳ مولار پتاسیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت استفاده شد. در قسمت دوم بهترین الکترود انتخاب شد و همراه با الکترودی که از کربن فعال ساخته شده بود سیستم دو الکترودی نامتقارن ساخته شد و با استفاده از تکنیک‌های گفته شده مورد برررسی قرار گرفت.

سنتز نمونه بر روی فوم نیکل به عنوان قطب مثبت به صورت مستقیم و بدون نیاز به چسب با روش هیدروترمال انجام شد. به منظور تهیه الکترود قطب منفی، پودر کربن فعال، کربن سیاه و پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) با نسبت ۱:۲:۷ در محلول N-متیل-۲-پیرولیدین (NMP) مخلوط شدند. خمیر به‌دست آمده روی الکترود فوم نیکل نشانده و بعد از خشک شدن برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت همچنین به منظور ساخت دستگاه نامتقارن با استفاده از الکترودهای مثبت و منفی، بعد از انجام آزمایش‌های سیستم سه الکترودی و اطمینان از عملکرد الکترودها، ماده سنتز شده بر روی بستر فوم نیکل به عنوان الکترود مثبت و کربن فعال به عنوان قطب منفی به وسیله کاغذ سلولزی از یکدیگر جدا شدند و سپس توسط یک پوشش مقاوم به هم متصل شدند و در نهایت الکترولیت را بین آن‌ها توسط یک سرنگ تزریق می‌کنیم.

ظرفیت الکترودها در سیستم سه الکترودی براساس نمودارهای GCD به صورت زیر محاسبه شد[5, 6].

$$C\ (mA\ h\ g^{-1}) = \frac{I \int V dt}{m \times 3.6 \times V}$$ معادله۳-۱

$$C\ (C\ g^{-1}) = \frac{I \int V\, dt}{m\, V}$$ معادله۳-۲

$$C\ (F\ g^{-1}) = \frac{I \times \Delta t}{M \times \Delta V}$$ معادله۳-۳

C ظرفیت ویژه خازنی است که به ترتیب دارای واحدهای میلی‌آمپر ساعت بر گرم ($mA\ h\ g^{-1}$)، کولن بر گرم ($C\ g^{-1}$) و فاراد بر گرم ($F\ g^{-1}$) است. I چگالی جریان برحسب ($mA\ g^{-1}$)، $\int V dt$ سطح زیر منحنی دشارژ، m جرم مواد سنتز شده بر سطح الکترود برحسب گرم (g)، ΔV پنجره پتانسیل الکترود برحسب ولت (V) را بیان می‌کند.

برای ساخت سیستم دو الکترودی و دستیابی به عملکرد بالا نسبت جرم قطب الکترود مثبت و منفی توسط معادله زیر محاسبه شد[7].

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \times \Delta V^-}{C^+ \times \Delta V^+}$$ معادله۳-۴

در اینجا ΔV^+ و ΔV^- و C^+ و C^- پنجره پتانسیل و ظرفیت کاتد و آند و m^+ و m^- به ترتیب جرم الکترود مثبت و منفی هستند.

چگالی انرژی ($E,\ w\ h\ kg^{-1}$) و چگالی توان ($P,\ w\ kg^{-1}$) ابرخازن نامتقارن ساخته شده توسط معادلات زیر محاسبه شد[8].

$$E = \frac{C\ \Delta V^2}{7{,}2}$$ معادله۳-۵

---

[۷۵] Cyclic voltammetry
[۷۶] Galvanostatic charge-discharge
[۷۷] Electrochemical impedance spectroscopy

$$P = \frac{3600\,E}{\Delta t}$$

معادله۳-۶

C ظرفیت سیستم دو الکترودی و ΔV پنجره پتانسیل و Δt زمان دشارژ هستند.

بازده کلمبی (η) الکترود نیز از معادله زیر محاسبه شد[9].

$$\eta=\frac{t_d}{t_c}$$

t_c و t_d به ترتیب زمان شارژ و دشارژ هستند.

C ظرفیت سیستم دو الکترودی و ΔV پنجره پتانسیل و Δt زمان دشارژ هستند.

بازده کلمبی (η) الکترود نیز از معادله زیر محاسبه شد[9].

$$\eta=\frac{t_d}{t_c}$$

t_c و t_d به ترتیب زمان شارژ و دشارژ هستند.

نتیجه گیری

نانو مواد مشتق شده از چارچوب‌های فلز-آلی دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی از جمله سطح وسیع، مکان‌های فعال متعدد، ساختارهای متخلخل مناسب و خواص ابرخازنی استثنایی در مقایسه با نانوساختارهای معمولی هستند. در دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی، چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان الگو برای بدست آوردن خواص مطلوب نانو مواد فعال استفاده شدند. در اینجا Ni-Zr-Co-X (X=S, Se) مشتق شده از چارچوب فلز-آلی مبتنی بر Zr و Co به عنوان پیش‌ساز بر روی فوم نیکل از طریق رشد درجا، تبادل یونی هیدروترمال، سلنیزه شدن و سولفیداسیون سنتز می‌شود. هنگامی‌که الکترودهای Ni-Zr-Co-Se و Ni-Zr-Co-S به عنوان الکترود مثبت در ابرخازن نامتقارن استفاده شدند ظرفیت‌های ۳۸۸ $mA\ h\ g^{-1}$ و ۱۵۱ $mA\ h\ g^{-1}$ در چگالی جریان ۲ $A\ g^{-1}$ نشان دادند. همچنین ابرخازن‌های نامتقارن Ni-Zr-Co-Se//AC و Ni-Zr-Co-S//AC، ساخته شده از کربن فعال به عنوان الکترود منفی و Ni-Zr-Co-Se و Ni-Zr-Co-S به عنوان الکترود مثبت به ترتیب چگالی انرژی ۶۷/۴ $W\ h\ kg^{-1}$ در چگالی توان ۸۹۴ $W\ kg^{-1}$ و چگالی انرژی ۵۰ $W\ h\ kg^{-1}$ در چگالی توان ۸۷۸ $W\ kg^{-1}$ نشان دادند..

واژه های کلیدی: *چارچوب فلز-آلی، کربن فعال، ابرخازن نامتقارن، فوم نیکل ، کالکوژنیدهای فلزات واسطه*

منابع

[1] Alnaqbi, H.; El-kadri, O.; Abdelkareem, MA., Recent Progress in Metal-Organic Framework-Derived Chalcogenides (MX; X = S, Se) as Electrode Materials for Supercapacitors and Catalysts in Fuel Cells, Energies 2022, 15: 8229 .

[2] Hussain, I.; Lamiel, C.; Sahoo, S.; Javed, MS.; Ahmad, M.; Chen, X.; et al., Animal - and Human - Inspired Nanostructures as Supercapacitor Electrode Materials, Nano-Micro Letters 2022, 14: 199.

[3] Zou, R.; Abdel-fattah, AI.; Xu, H.; Hickmott, DD., Storage and separation applications of nanoporous metal – organic frameworks, CrystEngComm 2010, 12: 1337–53.

[3] Peng B., Zhang Z., Tang L., Ouyang X., Zhu X., Chen L., Fan X., Zhou Z., Wang J. Self-Powered Photoelectrochemical Aptasensor for Oxytetracycline Cathodic Detection Based on a Dual Z-Scheme WO_3/g-C_3N_4/MnO_2 Photoanode, *Anal. Chem*., 93 (26): 9129-9138(2021).

[4] Lamiel, C.; Hussain, I.; Rabiee, H.; Richard, O.; Zhang, K., Metal-organic framework-derived transition metal chalcogenides (S , Se , and Te): Challenges , recent progress , and future directions in electrochemical energy storage and conversion systems, Coord Chem Rev, 2023, 480:215030.

[5] Hekmat, F.; Shahrokhian, S.; and Hosseini, H., Direct growth of nickel-cobalt oxide nanosheet arrays on carbon nanotubes integrated with binder-free hydrothermal carbon for fabrication of high performance asymmetric supercapacitor, Compos. Part B Eng. 2019, 172: 41–53.

[6] Zhou, Q,; Gong, Y.; Tao, K., Calcination/phosphorization of dual Ni/Co-MOF into NiCoP/C nanohybride with enhanced electrochemical property for high energy density asymmetric supercapacitor, Electrochim. Acta 2019, 320: 134582.

[7] Shahi, M.; Hekmat, F.; Shahrokhian, S., 3D flower-like nickel cobalt sulfide directly decorated grassy nickel sulfide and encapsulated iron in carbon sphere hosts as hybrid energy storage device, Appl. Surf. Sci. 2021, 558: 149869.

[8] Zhang, Y.; Cao, J.; Li, J.; Yuan, Z.; Li, D.; Wang, L.; Han, W., Self-assembled Cobalt-doped NiMn-layered double hydroxide (LDH) /V_2CT_x Mxene hybrids for advanced aqueous electrochemical energy storage properties,Chem. *Eng. J.* **2022**, 430: 132992.

[۹]Ameri, B.; Zardkhoshoui, AM.; Davarani, S., Ni3S4 nanoparticle decorated Mn doped Co(OH)2 nanosheets as electrodes of hybrid supercapacitors with high energy density and long-term cycle stability, Dalton Trans. 2021, 50: 8372–8384.

سنتز کربن فعال از پوست گردو و بررسی جذب سطحی تتراسایکلین توسط آن

نرگس صمدانی لنگرودی[*۱]، زهرا جهانی[2]، مهناز خلفی[۳]، علی مختاری[۴]
۱-گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
۲-گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
۳-گروه آمار، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران
۴- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

مقدمه

تتراسایکلین پرمصرف‌ترین آنتی بیوتیک به دلیل استفاده گسترده و دفع مستقیم آن در محیط، اغلب در خاک و آب وارد می‌شود. با استفاده از مواد سازگار با محیط زیست می‌توانیم آلودگی‌ها را برطرف کرده و آینده‌ای سالم‌تر را رقم بزنیم [۲و۱]. هدف از این تحقیق سنتز کربن فعال از پوست گردو و بررسی توانایی آن برای جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین است.

بخش تجربی

۵ گرم پودر حاصل از پوست گردو با ۵۰ میلی لیتر محلول $ZnCl_2$ مخلوط شده و پس از هم زدن و خشک شدن در آون در کوره تحت گاز نیتروژن قرار داده شد [۳] و در نهایت تعیین ساختار گردید. آزمایش‌های جذب با هم زدن مقادیر متفاوتی از جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۵۰ mg/L تتراسایکلین در گستره معینی از pH و زمان انجام شد. غلظت تتراسایکلین باقیمانده در محلول توسط دستگاه UV-Vis در طول موج ۲۷۶ nm تعیین شد. درصد جذب (R %) و ظرفیت جذب (q_t) با استفاده از روابط ویژه‌ای به دست آمدند.

یافته ها

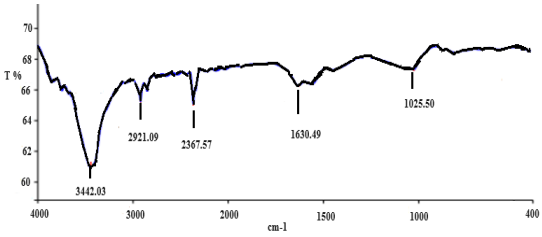
آنالیز طیف‌سنجی FT-IR

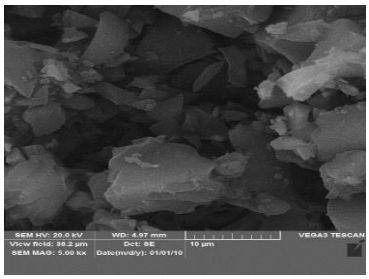
گروه‌های عاملی مهم روی سطح کربن فعال عمدتاً گروه‌های اکسیژن‌دار مانند C-O ($۱۰۲۵/۵۰ cm^{-۱}$)، C=O ($۱۶۳۰/۴۹ \ cm^{-۱}$) و O-H، ($۳۵۰۰ cm^{-۱}$) می‌باشند. گروه‌های عاملی دیگری نیز مانند C-H در ناحیه ($۲۸۰۰-۳۰۰۰ cm^{-۱}$) مشاهده می‌شوند (شکل ۱). گروه‌های قطبی در مولکول تتراسایکلین مثل گروه‌های فنلی، آمینی و الکلی می‌توانند با گروه‌های عاملی در کربن فعال برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی برقرار کرده و یا با تشکیل پیوند هیدروژنی برهم‌کنش داشته باشند.

آنالیز تصویر SEM

بر اساس شکل ۱ سطح جاذب دارای حفرات و منافذ نامنظم فراوانی می‌باشد که این ساختار برای نفوذ تتراسایکلین و جذب آن مفید است. همچنین نتایج حاصل از آنالیز BET نشان داده است که جاذب تهیه شده دارای مساحت سطح بسیار بالا برابر با $۲۳۶۱/۲ \ m^2/g$ با میانگین قطر منافذ حدود 3/4341 nm است

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir





شکل ۱- طیف FT-IR و تصویر SEM کربن فعال

بررسی اثر وزن جاذب، pH محیط و زمان تماس روی درصد جذب تتراسایکلین

نتایج حاصل از آزمایش های جذب سطحی نشان داد که با افزایش وزن جاذب میزان جذب افزایش یافته و با ۰/۱ گرم از جاذب ماکزیمم جذب مشاهده شد. با افزایش pH درصد جذب افزایش یافته و بیشترین درصد جذب در pH برابر با ۷/۰۰ مشاهده شد. همچنین با افزایش زمان تماس درصد جذب تتراسایکلین افزایش یافته و در نهایت تقریباً در زمان ۶۰ دقیقه به تعادل رسید.

نتیجه گیری

در این مطـالعه کربن فعال حاصل از پوست گردو با مساحت سطح بسیار بالا و حجم منافذ قابل توجه تهیه شد. در شرایط بهینه حاصل، درصد جذب تتراسایکلین حدود ۱۰۰٪ به دست آمد. همچنین نتایج حاصل از بازیابی جاذب نشان‌دهنده کارآیی بسیار بالای آن با ظرفیت حدود ۴۰۰ mg/g می‌باشد.

واژه های کلیدی: *جذب سطحی، تتراسایکلین، کربن فعال، پوسته گردو.*

منابع

[1] Cui M., et al. Nanofunctionalized composite-crosslinked epoxy resin for eco-friendly and robust superhydrophobic coating against contaminants, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., 633 (2):128466 (2022).

[2] Shi Q., et al. Porous biochar derived from walnut shell as an efficient adsorbent for tetracycline removal, Bioresour Technol., 383: 129213 (2023).

[3] Albatrni H., et al. Walnut shell-based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application, J. Water Process Eng., 45 (4): 102527 (2022).

پیش تغلیظ مقادیر ناچیز طلا در خاک با میکرو استخراج مایع–مایع پخشی سرنگ در سرنگ

محمد اسدی عراقی [۱]، طاهره مومنی اصفهانی*[۱]، معصومه عبدلی سنجانی [۱]

۱دانشکده علوم پایه، واحد اراک ، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

مقدمه

طلا یکی از سازگارترین فلزات جهان است و در صورت استفاده در بدن انسان، تأثیرات منفی از خود نشان نمی‌دهد. این ویژگی‌ها باعث شده است که طلا جایگاه ویژه‌ای در علم پزشکی امروز پیدا کند. طلا فلزی گرانبها و دوستدار محیط زیست است، بنابراین اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آن در نمونه‌های واقعی ضروری است. روش‌های تجزیه‌ای مختلفی برای اندازه‌گیری طلا استفاده شده‌اند، اما به دلیل مزاحمت‌های ماتریسی پیچیده و غلظت کم گونه‌ها، انجام مراحل استخراج و پیش‌تغلیظ نمونه الزامی است.

تلاش‌های زیادی برای ساده‌سازی روش‌های آماده‌سازی، کوچک کردن حجم نمونه و به حداقل رساندن میزان حلال استخراجی صورت گرفته است که به معرفی روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) منجر شده است. اساس این روش بر پایه پخش حلال استخراج‌کننده در محلول نمونه است.

در مطالعه حاضر، برای جداسازی و پیش‌تغلیظ طلا از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با استفاده از روش سرنگ به سرنگ (SS-DLLME)و تشکیل زوج یون برای ایجاد گونه‌ای خنثی استفاده شده است. یون طلا معمولاً به شکل یک ترکیب آنیون هیدراته $AuCl_4^-$در محلول آبی حضور دارد که تمایل کم و حتی بی تمایل به فاز استخراج‌کننده آلی است. استخراج - $AuCl_4$ از محلول آبی در به کمک Aliquat 336 ، که یک نمک آمونیوم چهارتایی است و به عنوان عامل زوج یون‌ساز عمل می‌کند، انجام می‌شود.

به منظور بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در استخراج و برای حصول نتایج مطمئن‌تر، صرفه‌جویی در زمان، کاهش قابل ملاحظه در تعداد آزمایش‌ها و همچنین در نظر گرفتن برهم‌کنش بین فاکتورها، از روش طراحی آزمایش (DOE) استفاده شده است. فرآیند استخراج با استفاده از روش جابجایی سرنگ به سرنگ و طراحی ظرف استخراجی مناسب برای استفاده از حلال با چگالی کمتر از آب انجام شده است و سپس مقدار طلا با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله و لوله کوارتز شکاف‌دار برای اولین بار اندازه‌گیری شده است.

بخش تجربی

تشکیل زوج یون Aliquat 336-$AuCl_4^-$ و استخراج آن با راندمان بالا با استفاده از دو سرنگ طبی انجام شد. برای آماده‌سازی نمونه، ۲۲ میلی‌لیتر محلول نمونه وpH محلول استاندارد طلا با غلظت مشخص (تنظیم شده با استفاده از محلول اسید کلریدریک ۱ مول در لیتر) در pH =۲ تنظیم شد. سپس این محلول به داخل سرنگ اول (S1)کشیده شد. ۲۱۳ میکرولیتر از اکتانول (به عنوان حلال استخراج‌کننده) که حاوی ۱۵۵۰ میکروگرم Aliquat 336 بود، توسط سرنگ هملتون به محلول سرنگ اول اضافه و در آن پراکنده شد. سپس سرنگ دوم (S2) به وسیله یک رابط سیلیکونی به سرنگ S1 متصل گردید. مخلوط (شامل نمونه آبی و حلال آلی) در سرنگ S1 به سرعت به سرنگ S2 تزریق شد. این تزریق متوالی ۶ بار بین دو سرنگ تکرار شد تا حلال به‌طور کامل در فاز آبی پخش شده و تعادل حاصل شود.

سپس محلول ابری همگن به ظرف استخراج با گردن باریک، به حجم ۲۵ میلی‌لیتر و مناسب برای انجام سانتریفوژ منتقل شد. انتقال فاز آلی به قسمت باریک بالای ظرف استخراج، با تزریق حجم مناسبی از آب مقطر انجام شد. نمونه به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه برای جداسازی فاز آلی و آبی سانتریفوژ شد. فاز آلی حاوی $AuCl_4^-$ که در بالا ظرف استخراج به کمک یک میکروسرنگ

(هملتون) استخراج و در یک ویال جمع‌آوری گردید، سپس با متانول به حجم ۳۰۰ میکرولیتر رقیق شد و برای تعیین مقدار طلا به دستگاه جذب اتمی شعله (FAAS) مجهز به سیستم SQT تزریق شد.

روش SS-DLLME ارائه‌شده در این مطالعه برای آنالیز نمونه‌های خاک به کار گرفته شد. نمونه‌های خاک از مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران و جاده‌های اطراف اراک جمع‌آوری و طبق دستورالعمل زیر آماده شدند. مقدار ۲/۱ گرم از هر نمونه پودر شده وزن شد و ۲۲ میلی‌لیتر تیزاب به آن اضافه گردید. مخلوط به مدت ۴ ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت. بعد از رفلاکس، محلول به مدت ۲۲ دقیقه تا نزدیک به خشک شدن حرارت داده شد. سپس باقی‌مانده نهایی در دمای اتاق خشک شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد pHمحلول حاصل تنظیم شد و سپس با روش پیشنهادی انجام گردید.

یافته ها

پارامترهای تجزیه‌ای روش پیشنهادی SS-DLLME با برخی روش‌های گزارش‌شده برای اندازه‌گیری طلا مقایسه شده است. این مقایسه نشان داد که روش پیشنهادی دارای حد تشخیص پایین، گستره خطی وسیع، انحراف استاندارد نسبی پایین و فاکتور غنی‌سازی بالایی است. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که در بسیاری از موارد، این روش بهتر یا حداقل قابل مقایسه با سایر روش‌های گزارش‌شده باشد. نتایج به‌وضوح نشان می‌دهند که تکنیک SS-DLLME روشی ساده، حساس، سریع و با تکرارپذیری بالا برای اندازه‌گیری طلا در نمونه‌های خاک است.

نتیجه گیری

مطالعه حاضر یک روش حساس و مؤثر برای تعیین مقادیر کم طلا ارائه می‌دهد. این روش دارای مزایای بسیاری است، از جمله سادگی، مقرون‌به‌صرفه بودن، سهولت استفاده، حداقل مصرف حلال‌های آلی، گزینش‌پذیری و حساسیت عالی، حد تشخیص پایین، محدوده دینامیکی وسیع و ضریب غنی‌سازی بالا. علاوه بر این، در این تحقیق، با ساخت و سفارشی‌سازی لوله متمرکزکننده اتم کوارتز با هزینه کم و نصب آن بر روی مشعل دستگاه جذب اتمی معمولی که در اکثر آزمایشگاه‌های تجزیه عناصر فلزی موجود است، نیاز به استفاده از تجهیزات آنالیز بسیار گران‌قیمت برطرف می‌شود. این تکنیک قابلیت توسعه برای اندازه‌گیری مقادیر کمی از سایر فلزات سنگین را نیز داراست.

واژه های کلیدی: طلا، میکرواستخراج مایع مایع، روش سرنگ به سرنگ، جذب اتمی.

منابع

[1] Hassan J., Zari N., Tabar-Heydar K., Ahmadi S.H. Ion-association dispersive liquid–liquid microextraction of ultra-trace amount of gold in water samples using Aliquat 336 prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry determination, J. Anal. Sci. Technol., 7: 22-29 (2016).

[2] Das N.R., Bhattacharyya S.N. Solvent extraction of gold, Talanta, 23: 535-540 (1976).

بررسی تاثیرات PH و دماهای مختلف بر اینورته شدن قند

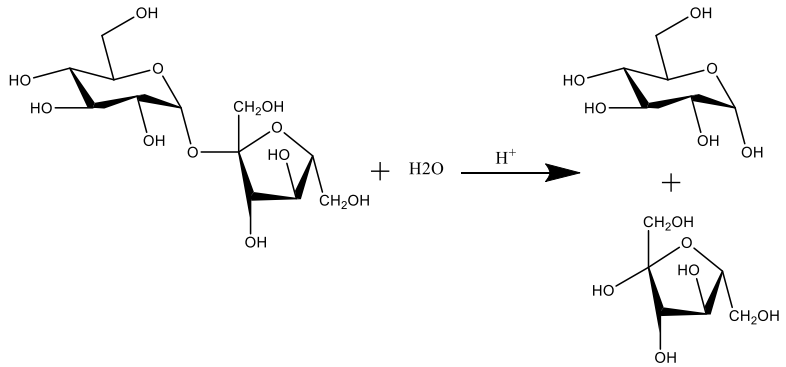
مجتبی حسام*، محسن سرگلزایی، حسین نیکوفرد

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

مقدمه

قند مایع به محلول قندی در آب اشاره دارد که می‌تواند ترکیبات مختلفی از جمله ساکارز، قند انورت، گلوکز و فروکتوز را شامل شود. این قند به‌صورت یک محلول اشباع تولید می‌شود و به عنوان نیمه‌فرآوری‌شده برای استفاده در صنایع غذایی مناسب است. قندهای مایع دارای مدت زمان ماندگاری محدودی هستند و به عنوان شیرین‌کننده‌های طبیعی در صنایع غذایی بسیار کاربرد دارند. ویژگی‌هایی چون جذب رطوبت، کنترل تبلور و کاهش فعالیت آبی این شیرین‌کننده‌ها باعث بهبود کیفیت و ماندگاری محصولات می‌شود. به طور کلی، قندهای مایع نقش مهمی در حفظ طراوت و بهبود خواص بافتی محصولات غذایی دارند [۱]. قند مایع به چندین نوع مختلف تقسیم‌بندی می‌شود : ۱.قند مایع ۲. قند مایع انورت ۳. شربت انورت ۴.شربت انورت کریستاله ۵. شربت گلوکز-فروکتوز [۲]. قند مایع انورت یک ترکیب از قندهای گلوکوز، ساکاروز و فروکتوز است که به نسبت‌های متفاوتی بسته به نیاز مصرف‌کننده تولید می‌شود و ویژگی‌های گوناگونی دارد. به علت شباهت‌های ساختاری، گاهی به این نوع قند «شربت اینورت عسل مصنوعی» نیز گفته می‌شود. تولید قند اینورت از طریق هیدرولیز ساکارز صورت می‌گیرد که در این فرآیند، ساکارز به گلوکز و فروکتوز تبدیل می‌شود. نام‌گذاری این قند به این خاطر است که ساکارز به‌عنوان قند راست‌گرد شناخته می‌شود، اما پس از هیدرولیز به شکل چپ‌گرد تبدیل می‌گردد [۳]. هیدرولیز ساکارز در شکل ۱ نشان داده شده است. تکنیک تولید قند انورته از طریق هیدرولیز ساکارز با استفاده از محلول‌های اسیدی انجام می‌شود، که در این فرآیند، افزایش دما و کاهش PH منجر به افزایش سرعت هیدرولیز می‌گردد. برای تولید تجاری قند انورته، سه روش اصلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ۱. روش اسیدی گرم ۲. روش آنزیمی ۳. استفاده از رزین‌های کاتیونی اسید قوی. فرآیند انورسیون ساکارز به‌طور سنتی به وسیله حرارت بالا و شرایط اسیدی انجام می‌شد و هنوز هم در تولید مواد غذایی مانند مربا و کیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند هدفش دستیابی به درجه انورسیون بالا با حداقل تولید رنگ و مواد جانبی مضر است. واکنش انورسیون ساکارز با اضافه کردن اسید، تحت تأثیر عواملی مثل دما و غلظت اسید صورت می‌گیرد. افزایش دما و غلظت اسید سرعت واکنش را بالا می‌برد، اما ممکن است منجر به تشکیل مواد ناخواسته و عدم پایداری فروکتوز گردد. به همین دلیل، در عمل از شرایط حرارتی و اسیدی شدید پرهیز می‌شود [۴].

با توجه به اهمیت دما و PH بر روی انورته شدن قند، در این تحقیق به بررسی قند انورت شده در کارخانه قند شاهرود پرداخته شد.



شکل ۱-هیدرولیز ساکار

* M.hesam63@yahoo.com

بخش تجربی

همان‌طور که در بخش قبلی اشاره شد، هدف از انجام این پژوهش، بررسی اهمیت دما و PH بر روی انورته شدن قند در کارخانه قند شاهرود است. این پژوهش در سطح آزمایشگاهی در کارخانه قند شاهرود انجام گرفت.

۱. اندازه‌گیری میزان PH

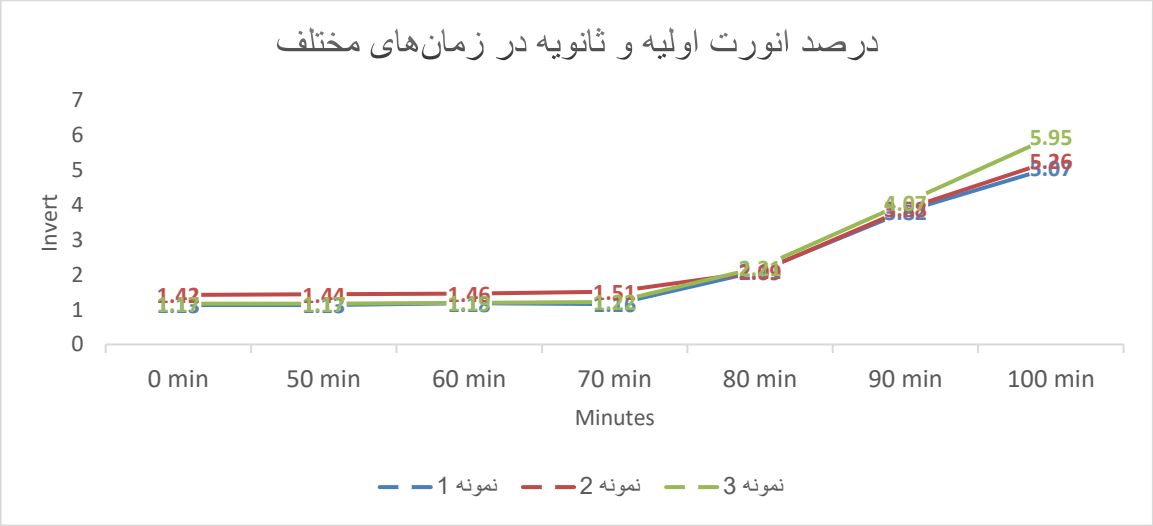
برای اندازه‌گیری میزان PH نمونه‌های شربت، به روش الکترومتری، ۱۰ گرم از شربت خام به درون یک لوله ریخته شده و الکترود دستگاه PH متر که با محلولهای بافر ۷ و ۴ تنظیم شده است در نمونه قرار گرفته و میزان PH به طور مستقیم در دمای آزمایشگاه (۳ ± ۲۵ درجه سانتی‌گراد) در زمان های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ دقیقه قرائت گردید.

۲. اندازه‌گیری دما

دمای نمونه ها در (۲۵، ۴۰، ۶۰،۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) درجه سانتی‌گراد هنگام شروع آزمایش اندازه گیری و ثبت شد.

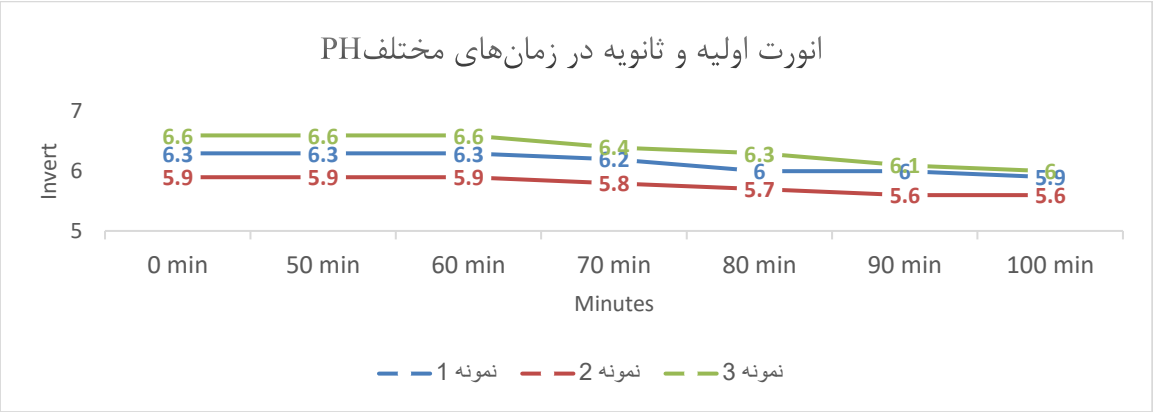
یافته ها

در نخستین مرحله، شروع به دیفوزیون از چغندر قند به صورت عصاره‌گیری انجام شد. این عمل را در دماهای متفاوت (۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، PH های مختلف و زمان‌های مختلف برای ۳ نمونه انجام شد. تحلیل دقیق‌تری از داده‌ها و نتایج به دست آمده در این آزمایش‌ها می‌تواند به درک بیشتر تأثیر دما، زمان و PH بر روی تبدیل قند و ویژگی‌های مختلف آن کمک کند. داده‌های بدست آمده از درصد انورت اولیه و ثانویه در دماهای مختلف در نمودار شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲- نمودار درصد انورت اولیه و ثانویه در زمان‌های مختلف.

با توجه به نمودار شکل ۲ هر نمونه دارای درصد انورت اولیه و ثانویه است که نشان‌دهنده تغییراتی است که در طول فرآیند انورسیون اتفاق افتاده است. با افزایش دما از ۴۰ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، درصد انورت ثانویه (نسبت به اولیه) به تدریج افزایش می‌یابد، به‌خصوص در نمونه‌های دماهای ۷۰ و ۸۰ درجه این افزایش قابل توجه است. با افزایش دما، مقادیر انورت اولیه و ثانویه به وضوح افزایش می‌یابند. این نشان‌دهنده تأثیر مثبت دما بر فرآیند انورسیون است. برای مثال، در دمای ۴۰ درجه، انورت ثانویه ۰.۹۹٪ و در دمای ۸۰ درجه به ۱.۴۴٪ می‌رسد. همچنین داده‌های بدست آمده از PH انورت اولیه و ثانویه در دماهای مختلف در نمودار شکل ۳ قابل مشاهده است.



شکل ۳. **نمودار PH انورت اولیه و ثانویه در زمان‌های مختلف.**

با توجه به نمودار شکل ۳ مقادیر PH در دماهای مختلف متفاوت است. همچنین، با افزایش دما معمولاً PH کاهش یافته‌است. این نکته نشان‌دهنده شرایط اسیدی‌تر در دماهای بالاتر است که ممکن است به تسریع فرآیند انورسیون کمک کند.

نتیجه گیری

داده‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما درصد انورت افزایش می‌یابد، اما با افزایش دما در این پژوهش PH کاهش یافته است که نشان‌دهنده شرایط اسیدی‌تر در دماهای بالاتر است. همچنین با توجه به PH و پایداری محصولات نهایی نیز بسیار اهمیت دارد. تغییرات PH ممکن است نشان‌دهنده تشکیل محصولات جانبی و یا تغییر در کیفیت نهایی محصول باشد. برای بهینه‌سازی فرآیند، باید به دما، PH و ترکیب نهایی دقت کرد تا از بدست آوردن نتیجه مطلوب و جلوگیری از تولید مواد ناخواسته اطمینان حاصل شود.

واژه های کلیدی: *ساکارز، قند مایع انورت، دیفوزیون، چغندر، دما*

منابع

[1] Sundborn, G., et al., *Are liquid sugars different from solid sugar in their ability to cause metabolic syndrome?* Obesity, 2019. **27**(6 :(p. 879-887.

[۲] آشنایی با انواع شربت ها و قندهای مایع جهت مصارف خوراکی. گل چین, ۱۳۸۸. سال بیست و چهارم(۲۵۷): p. 38-.

[۳] خلیل. مزایای تولید ومصرف شکر مایع. in سی امین سمینار های سالانه کارخانه های قند و شکر ایران. ۲۰۰۸.

[۴] الهی, رضوی, براتیان قرقی, پزشکی, & پرنیان. (۲۰۱۰). تغییرات خصوصیات فیزیکی و کیفی شربت ساکارز انورته شده. نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران, ۶(۲).

بررسی فرآیند تولید ترکیب شیمیایی کینولین

فاطمه اسدی*[۱]، مهدی روزبهانی[۲]

۱- کارشناس پژوهشی گروه پژوهشی طراحی فرآیندهای شیمیایی، سازمان جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران، دانشکده فنی، دانشگاه تهران.
۲- کارشناس پژوهشی، گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی، سازمان جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران، دانشکده فنی، دانشگاه تهران.

مقدمه

کینولین (Quinoline) با فرمول شیمیایی C_9H_7N (۱-بنزوپیریدین، ۱-آزانفتالن) یک ترکیب شیمیایی با شناسه پاب‌کم ۷۰۴۷ است که جرم مولی آن ۱۲۹/۱۶گرم بر مول می‌باشد. کینولین مایع بی‌رنگ با بوی عجیب و شدید است. این ماده در نوشیدنی‌های الکلی یافت می‌شود و همچنین در کاکائو و چای سیاه وجود دارد. کینولین می‌تواند برای ایجاد رنگ زرد تا زرد مایل به سبز در بسیاری از خوراکی‌ها مورد استفاده قرار بگیرد. این ماده در آب سرد تنها کمی محلول است، اما به راحتی در آب گرم و اکثر حلال‌های آلی قابل حل است. روش‌های متعددی برای تهیه آن شناخته شد ه‌است اما تولید کینولین مصنوعی بیشتر از پودر زغال‌سنگ می‌باشد. همچنین می‌توان آن را از متیل نفتالین نیز بدست آورد. کینولین را می‌توان با روش اسکراب نیز سنتز کرد، در این روش با استفاده از انیلین و گیلیسرول در حضور یک عامل دهیدروژنیشن، ترکیب شیمیایی کینولین تولید می‌شود. از جمله روش‌های دیگر می‌توان به واکنش کاتالیزوری فاز گازی آنیلین و استالدهید با فرمالدهید-متانول، پیرولیز دی‌فنیل پروپان دیامین اشاره کرد. این سنتزها هنوز اهمیت صنعتی ندارند زیرا مقدار کافی کینولین را می‌توان از قطران زغال سنگ (coal tar) بازیابی کرد [۱]. کینولین عمدتا به عنوان واسطه در تولید سایر محصولات استفاده می‌شود. کینولین مایعی جاذب رطوبت است که به عنوان عامل شیمیایی واسطه و ضد کف در پتروشیمی‌ها استفاده می‌شود. همچنین به عنوان فاز ثابت کروماتوگرافی گازهای ترکیبی، کاتالیزور، بازدارنده خوردگی، در تولید رنگ‌ها، در پلیمرها و مواد شیمیایی کشاورزی و به عنوان حلال برای رزین‌ها و ترپن‌ها، همچنین به عنوان داروی ضد مالاریا استفاده می‌شود. کاربرد اصلی آن به عنوان پیش ساز ترکیب شیمیایی ۸ -هیدروکسی کینولین است که پیش ساز آفت کش‌ها می‌باشد.

کینولین برای اولین بار در سال ۱۸۳۴ توسط شیمیدانان آلمانی از قطران زغال سنگ استخراج شد. آن‌ها این ماده را کینولین لوکول (به زبان یونانی "روغن سفید") نامیدند. زغال سنگ همچنان منبع اصلی کینولین تجاری در جهان است. زغال سنگ که یکی منابع انرژی است که بزرگترین معادن آن در چین، هند، آمریکا و استرالیا قرار دارد. چین با تولید حدود ۳۴۱۱ میلیون تن زغال سنگ در سال ۲۰۱۶، در صدر فهرست بزرگترین تولیدکنندگان زغال سنگ جهان قرار دارد. شرکت زغال سنگ پروده به عنوان نخستین بهره بردار معادن مکانیزه زغال سنگ ایران از سال ۱۳۸۷ فعالیت خود را در منطقه پروده طبس آغاز کرده است و این مجموعه در سال گذشته نیز برای ششمین سال متوالی به عنوان بزرگترین تولیدکننده زغال‌سنگ شناخته شده است.

* ایمیل نویسنده مسئول: m.zirak@hsu.a.ir

بخش تجربی

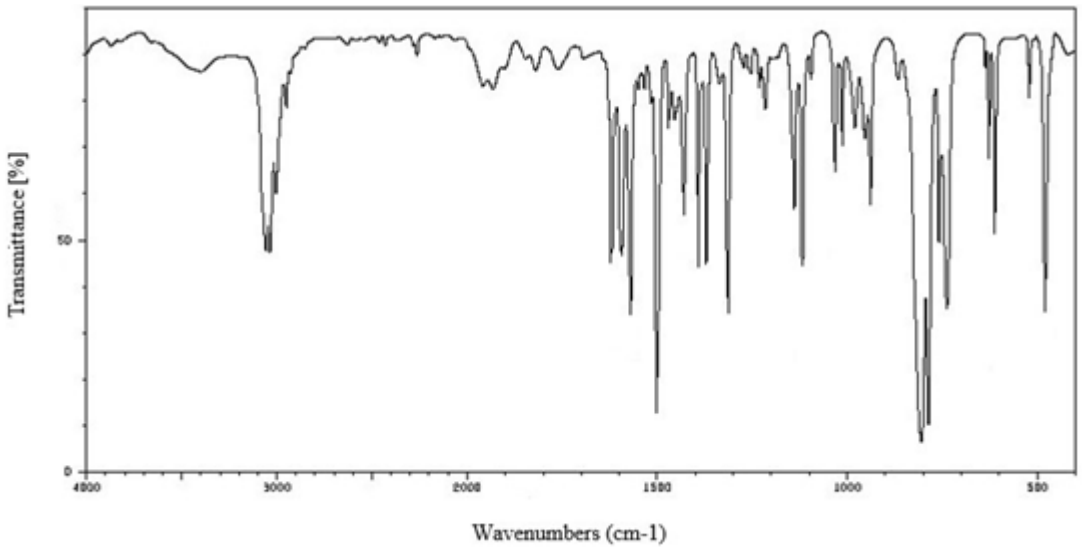
در این مطالعه بر اساس روش تجاری موجود در جهان بر آن شدیم که با کمک گرفتن از قطران زغال سنگ بتوانیم کینولین موجود در قطران زغال سنگ را که یک محصول تولید شده در کشورمان است، با استفاده ازروش تقطیر جدا بنماییم. به طور معمول برای تقطیر کینولین از قطران زغال سنگ از یک برج تقطیر شیشه‌ای، دما وفشار بالا استفاده می‌شود [۲]. بنابراین در این مصالعه، جداسازی کینولین از قطران زغال سنگ (coal tar) مورد بررسی قرار می‌گیرد که در ادامه به مراحل انجام کار اشاره می‌شود. قطران زغال سنگ مایع غلیظ تیره‌ای است که محصول جانبی تولید کک و گاز زغال سنگ است که کاربردهای گوناگونی در صنعت دارو، پزشکی، حمل و نقل، صنایع شیمیایی و غیره دارد. [۳]

در این روش ۲۰۰ میلی‌لیتر قطران زغال سنگ را به بالن شیشه‌ای ۵۰۰ میلی‌لیتری که به آن یک کندانسور تقطیر متصل است می‌افزاییم. اجازه می‌دهیم تا مخلوط داخل بالن تا دمای ۲۳۵ تا ۲۴۰ درجه سانتیگراد گرم و سپس فرآیند تقطیر را در این دما تحت فشار ۲ bar به مدت ۳ ساعت ادامه می‌دهیم که در انتها یک بخش غنی از کینولین به کمک تقطیر از قطران زغال سنگ بدست می‌آید.

در مرحله‌ی بعد مقدار ۴ $mol.L^{-1}$ آمونیوم بی‌سولفات را به مخلوط جدا شده توسط فرآیند تقطیر می‌افزاییم و آن را به مدت ۱۰ دقیقه هم می‌زنیم. سپس مخلوط بدست آمده را داخل دکانتور ریخته و صبر می‌کنیم تا دو فاز کامل جدا شوند و لایه آب را از لایه نفتی جدا می‌کنیم. یک مقدار مناسب آمونیاک آبی ۲۵٪ را به مخلوط نفتی داخل دکانتور می‌افزاییم تا PH برابر با ۷ شود. صبر می‌کنیم تا مجدد دو فاز از هم جدا شوند که در نهایت لایه نفتی حاصل، محصول کینولین خام می‌باشد.

یافته ها

طیف FTIR بدست آمده از محصول تقطیر شده در شکل (۱) نشان داده شده است. این طیف FTIR نمونه تهیه شده نیز با طیف استاندارد کینولین مطابقت دارد.



شکل ۱. طیف FTIR کینولین بدست آمده.

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از طیف FTIR نشان می‌دهد که با استفاده از تقطیر قطران زغال سنگ امکان رسیدن به ترکیب شیمیایی ارزشمند کینولین وجود دارد اما مقدار خالص بدست آمده از این ترکیب شیمیایی بسیار ناچیز است و راندمانی برابر با ۱۵ درصد می‌باشد. این میزان کینولین بدست آمده به دلیل حضور ناچیز کینولین در زغال سنگ موجود در ایران می‌باشد. اما کشور چین که بزرگترین تولیدکننده کینولین در جهان است کینولین را به صورت صنعتی از تقطیر زغال سنگ بدست می‌آورد که این موضوع به دلیل حضور درصد فراوان کینولین در زغال سنگ موجود در چین می‌باشد. بنابراین جداسازی خالص همین میزان کم کینولین موجود در قطران زغال سنگ کمک شایانی برای صنعت داخلی کشور می‌باشد.

واژه های کلیدی: *کینولین، قطران زغال سنگ، زغال سنگ، تقطیر.*

منابع

[1] Collin, G; Hartmut Höke, H; Quinoline and Isoquinoline. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 16239.

[2] Guangling, X; Method for extracting quinoline and isoquinoline from coal tar washing oil, CN103641778, (2014).

[3] Kumar, R; Thakur, A; Chandra, D; Dhiman, A; Verma, K; Quinoline-based metal complexes: Synthesis and applications; Coordination Chemistry Reviews; 499; (2024).

سنتز دمولسیفایر محلول در آب و بررسی عملکرد بر روی نفت خام سکوی رشادت

سعید ایرانپور*[۱]، امید شجاعی[۲]، مهدی روزبهانی [۳]

۱- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی فرآیندهای شیمیایی
۲- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی فرآیندهای شیمیایی
۳- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی فرآیندهای شیمیایی

مقدمه

جداسازی آب و نمک از نفت خام یکی از فرآیندهای اصلی صنعت نفت است. در واحدهای فرآوری و نمکزدایی ، علاوه بر گوگرد زدایی، عملیات جداسازی آب و نمک نیز بر روی نفت خام استخراج شده از چاه انجام می شود. برای این جداسازی روش هایی مانند تغییرات دمای امولسیون، میدان الکتریکی ، جداسازی ثقلی ، فرآیند غشایی و استفاده از مواد تعلیق شکن وجود دارند[۱]. مواد تعلیق شکن دمولسیفایرها ترکیبات شیمیایی هستند که برای جداسازی آب و نمک از امولسیون های نفت خام استفاده می شوند. این ترکیبات با شکستن امولسیون نفت خام باعث جداسازی آب و نمک از نفت خام می شوند. دمولسیفایرها بر اساس ساختار، عملکرد، سرعت جداسازی و انحلال پذیری طبقه بندی میشوند. رایج ترین دسته بندی دمولسیفایرها بر اساس انحلال پذیری در آب است. بر این اساس دمولسیفایرها به دو نوع دمولسیفایرهای محلول در آب و دمولسیفایرهای نامحلول در آب (محلول در روغن) طبقه بندی میشوند. دمولسیفایرهای محلول در آب اغلب در امولسیون های نفت خام با آب همراه که امولسیون حاوی درصد بالایی از آب است استفاده می شود. یکی از مزیت های اصلی دمولسیفایرهای محلول در آب، توانایی آنها در امولسیون های نفت خام با محتوای آب بالا است. آنها در شکستن امولسیون های پایدار موثر هستند و می توانند به بهبود کارایی فرآیند جداسازی کمک کنند. کار با دمولسیفایرهای محلول در آب نیز نسبتاً آسان است و آنها را به انتخابی مناسب برای بسیاری از کاربردها تبدیل می کند. با این حال، دمولسیفایرهای محلول در آب نیز معایبی دارند. آنها ممکن است در سیستم‌های امولسیون نفتی که امولسیون حاوی درصد بیشتری از روغن است، مؤثر نباشند. علاوه بر این، آنها می توانند در شکستن امولسیون های بسیار پایدار، که نیاز به دوزهای بالاتر یا زمان درمان طولانی تری دارند، تاثیر کمتری داشته باشند. دمولسیفایرهای محلول در آب نیز ممکن است به دما و شرایط pH حساس تر باشند و نیاز به نظارت و کنترل دقیق دارند. از سوی دیگر، دمولسیفایرهای محلول در روغن به گونه ای طراحی شده اند که در حلال های آلی غیر قطبی محلول باشند . هنگامی که این نوع مواد تعلیق شکن به امولسیون نفتی اضافه می شوند، دمولسیفایرهای محلول در روغن با بی ثبات کردن قطرات امولسیون، باعث جداسازی بهتر آب میشوند. این نوع دمولسیفایر اغلب در سیستم‌های امولسیون نفت خام که امولسیون حاوی درصد بالایی از روغن است استفاده می‌شود. یکی از مزیت های اصلی دمولسیفایرهای محلول در روغن، توانایی آنها در کار در سیستم هایی با محتوای روغن بالا است. آنها در شکستن امولسیون های پایدار موثر هستند و می توانند به بهبود کارایی فرآیند جداسازی کمک کنند. دمولسیفایرهای محلول در روغن نیز نسبت به شرایط دما و pH حساسیت کمتری دارند و در محیط‌های مختلف عملیاتی متنوع‌تر می‌شوند. با این حال، دمولسیفایرهای محلول در روغن نیز دارای معایبی هستند. آنها ممکن است در سیستم‌های امولسیون نفت خام که امولسیون حاوی درصد بیشتری از آب است، مؤثر نباشند. دمولسیفایرهای محلول در روغن نیز ممکن است تأثیر زیست محیطی بیشتری داشته باشند، زیرا حذف آنها از فاز آب جدا شده دشوارتر است[۲]. در نتیجه، هر دو نوع دمولسیفایر محلول در آب و محلول در روغن مزایا و معایب خاص خود را دارند. انتخاب بین این دو نوع به ویژگی های خاص امولسیون نفت خام و شرایط عملیاتی بستگی دارد. دمولسیفایرهای محلول در آب برای سیستم‌های مرطوب در آب با محتوای آب بالا مناسب هستند، در حالی که دمولسیفایرهای محلول در روغن برای سیستم‌های مرطوب در روغن با محتوای روغن بالا مناسب‌تر هستند. مهم است که این عوامل را به

دقت در هنگام انتخاب یک دمولسیفایر برای یک کاربرد خاص در نظر بگیرید تا بازده جداسازی بهینه و به حداقل رساندن اثرات زیست محیطی حاصل شود. در صنعت انتخاب دمولسیفایر مناسب پس از انجام تست های متعدد آزمایشگاهی و تست های میدانی صورت میگیرد. همچنین در طراحی دمولسیفایر های صنعتی معمولا از مواد محتلف با قابلیتهای متفاوت جهت رسیدن به محصول بهینه استفاده میشود[۳]،[۴]. هدف از این پژوهش بررسی اثر دمولسیفایر آکریلاتی سنتزی محلول در آب در جداسازی آب و نمکزدایی از نفت خام سکوی نفتی رشادت است.

بخش تجربی

در فعالیت تجربی این پژوهش در ابتدا سنتز دمولسیفایر محلول در آب آکریلاتی انجام شد. مواد اولیه سنتز و مقدار مصرف هر یک از اجزا در جدول (۱) آورده شده است. در مرحله اول واکنش سه ماده ردیف ۱ تا ۳ در دمای ۸۰ درجه مخلوط و سپس هیدروژن پراکساید را به آرامی اضافه شد. بعد از اضافه کردن هیدوژن پراکساید با گذشت زمان ۲۰ دقیقه تری اتانول اضافه و با کنترل دما در ۹۵ درجه سانتی گراد واکنش به مدت ۱۲۰ دقیقه ادامه یافت . با توجه به ساختار ترکیب سنتز شده، تعیین جرم ملکولی این ماده با روش تیتراسیون انجام شد. سپس جهت سنجش عملکرد دمولسیفایر محلول در آب سنتز ی ، بررسی این ماده به عنوان دمولسیفایر بر روی نفت خام سکوی رشادت(R109)انجام و از لحاظ عملکرد در جداسازی آب و نمک از نفت خام با نمونه مرجع مصرفی در سکوی رشادت مقایسه شد. در این آزمایش به نمونه نفت خام در لوله های استاندارد، ۱۰ درصد آب اضافه گردید و دمولسیفایر به میزان PPM ۱۰۰ تزریق شد. سپس با قراردادن نمونه ها در حمام آب گرم دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه مقایسه جداسازی آب بین نمونه نفت حاوی دمولسیفایر سنتزی و نمونه حاوی دمولسیفایر مرجع انجام شد. سپس اندازه گیری نمک نفت خام با روش استاندارد ASTM D3230انجام شد.

جدول(۱)- اجزا و مقدار مواد اولیه دمولسیفایر آکریلاتی سنتزی

ردیف	ماده اولیه	مقدار (گرم)
۱	منومر آکریلیک اسید	۵۳
۲	سدیم لوریل سولفات	۴/۲
۳	آب	۱۳۰
۴	هیدروژن پراکساید	۳
۵	تری اتانول آمین	۰/۲

یافته ها

یافته های حاصل از این تحقیق نشان می دهد دمولسیفایر محلول در آب بر پایه اکریلات میتواند عملکرد مناسبی در جداسازی آب و نمک در این نوع نفت داشته باشد. جدول (۲) نتایج حاصل از بررسی عملکرد این نوع دمولسیفایر نسبت به دمولسیفایر مرجع را نشان می دهد. در مقایسه سرعت جداسازی دمولسیفایر مرجع نسبت به دمولسیفایر سنتزی عملکرد بهتری داشته و جداسازی آب سریعتر انجام شد.

جدول (۲)- مقایسه عملکرد دمولسیفایرهای مرجع و سنتزی در جداسازی آب و نمک نفت خام سکوی رشادت

ردیف	نمونه	جداسازی آب (درصد)	نمک(PTB)	توضیحات
۱	دمولسیفایر سنتزی	۴۰	۵	محلول در آب (جرم ملکولی ۴۸۰۴)
۲	دمولسیفایر مرجع	۳۸	۱۰	نامحلول در آب

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می دهد، هر دو نوع دمولسیفایر محلول در آب و محلول در روغن مزایا و معایب خاص خود را دارند. انتخاب بین این دو نوع به ویژگی های خاص امولسیون نفت خام و شرایط عملیاتی بستگی دارد. در حالت کلی میتوان گفت، دمولسیفایرهای محلول در آب برای سیستم‌های با میزان آب بالا مناسب هستند، در حالی که دمولسیفایرهای محلول در روغن برای سیستم‌های که با میزان آب کم مناسب‌تر هستند. بر اساس نتایج این تحقیق افزودن آب به این نوع نفت خام تاثیر مثبتی بر عملکرد دمولسیفایر محلول در آب (دمولسیفایر سنتزی) نسبت به دمولسیفایر مرجع (نامحلول در آب) می گذارد. افزایش میزان آب باعث نفوذپذیری بیشتر دمولسیفایرهای محلول در آب در نفت خام شده و عملکرد آن را در مواردی که نفت خام حاوی آب همراه باشد افزایش میدهد. بطور کلی میتوان نتیجه گرفت برای انتخاب یک دمولسیفایر عوامل مهمی همچون نوع نفت ، میزان آب همراه، ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی از اهمیت بالایی برخوردار است. جهت بهبود عملکرد دمولسیفایرها در صنعت از ترکیبات مختلف جهت افزایش کارایی بصورت فرمولاسیون استفاده میشود. دمولسیفایرهای صنعتی معمولا حاوی چند ترکیب مختلف با خصوصیات عملکردی متفاوت هستند و هر کدام از اجزای موجود در فرمولاسیون باعث هم افزایی عملکرد نهایی دمولسیفایر میشوند. نتایج این تحقیق نشان میدهد ترکیبات پلیمری برپایه آکریلاتها میتوانند عملکرد مناسبی در بهبود جداسازی آب وکاهش نمک نفت خام، خصوصا در مواردی که نفت خام دارای آب همراه است، داشته باشند. بررسی عملکرد استفاده از این نوع دمولسیفایر در فرمولاسیونهای مختلف و با انواع نفت خام میتواند زمینه ای برای تحقیقات آینده باشد.

واژه های کلیدی: *دمولسیفایر، تعلیق شکن، سکوی رشادت ، نفت خام، پلی اکریلات.*

منابع

[۱] مهدوی، حسین ، ایرانپور، سعید ، بررسی عملکرد افزودنی نانو سیلیس در مواد تعلیق شکن نفتی، *اولین همایش بین المللی علوم و فناوری نانو*، دانشگاه تهران، (۱۳۹۹).

[2] Fink J. K.,Oil field Chemicals,Gulf Perfessional Publishing,(2003).

[3] CRODA oil and gas catalogue, demulsifiers providing optimum performance in production and refinery process with Kemelix, (2019)

[4] Dow oil & gas catalogue, DEMTROL™ High Performance Crude Oil Demulsifier Bases, U.S. August (2012)

[5] ASTM D3230-19 Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method).(2019).

استفاده از نانومواد در ساخت و اصلاح غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب و پساب

وحید وطن پور [۱*]

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

مقدمه

در دهه گذشته، استفاده از نانومواد با ساختارهای داخلی متنوع و عملکردهای سطحی تنظیم شده در غشاهای پلیمری نوید بزرگی برای توسعه غشاهای با کارایی بالا نشان داده است. ایده کلی برای توسعه غشاهای نانوکامپوزیت القای خواص حرارتی، الکتریکی، آبدوست و ضد باکتریایی نانومواد به غشای بکر بوده است [۱]. به عنوان مثال، نانوذرات TiO_2 به طور موثری رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار اکسیدکننده تولید می‌کنند که به آسانی به آلاینده‌های آلی در آب حمله کرده و تجزیه می‌کنند [۲]. بار سطحی غشاهای نانوکامپوزیت تهیه شده توسط فلز رسانا و نانوذرات اکسید فلزی مانند اکسید قلع ایندیم را می توان با اعمال میدان الکتریکی خارجی برای جلوگیری از جذب عوامل گرفتگی بر اساس دافعه الکترواستاتیک تنظیم کرد [۳]. افزودن نانومواد میله ای یا لوله ای، مانند نانولوله های CNT و نانومیله های TiO_2، با نسبت طول به قطر بالا، باعث بهبود پایداری حرارتی غشاها بیش از نانوذرات کروی گزارش شده است [۴]. نانوصفحات و نانوروبان‌های GO فرصتی هیجان‌انگیز برای ادغام همه این ویژگی‌های مطلوب ارائه می‌کنند [۵]. با این حال، ادغام نانومواد به یک فیلم پلیمری برای ساخت یک غشای نانوکامپوزیت مقاوم ممکن است عملکرد مورد نظر را به پلیمر القا نکند و حتی خواص نفوذ آن را بدتر کند. چالش اصلی تجمع شدید این نانومواد است که حفره‌های غیرانتخابی را در زمینه پلیمری تشکیل می‌دهد و گزینش پذیری غشاء را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. این مشکل زمانی شدیدتر می شود که نانومواد با نسبت ابعاد بالاتر مانند GO و CNT به بستر پلیمری اضافه شوند. اگرچه غشاهای نانوکامپوزیتی توسعه‌یافته برای فرآیند غشاء، نفوذپذیری، ترشوندگی سطح، نیاز به شستشوی کمتر و تمایل ضدگرفتگی بهبود یافته را نشان داده‌اند، توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی مقاوم و بدون نقص به‌ویژه در غشاهای TFC هنوز یک زمینه تحقیقاتی باز است.

همراه با پیشرفت چشمگیر فناوری نانو، نانومواد چند منظوره به عنوان افزودنی های قوی در توسعه مواد غشایی گنجانده شده اند. اهداف کلی بهبود نفوذپذیری و انتخاب پذیری غشا، تنظیم آب دوستی و عملکرد شیمیایی، کنترل توپوگرافی سطح و افزایش قابلیت ضدگرفتگی غشاهای نانوکامپوزیتی است [۶-۸]. نانوپرکننده‌ها به پنج روش کلی در ساختار غشایی گنجانده شده‌اند: (۱) ادغام توده‌ای در لایه انتخابگر بالایی، (۲) ادغام حجیم در لایه ساپورت، (۳) پوشش در سطح لایه انتخابگر بالایی، (۴) ادغام به عنوان لایه میانی، بین لایه بالایی و زیرلایه، و (۵) استفاده به عنوان لایه انتخابگر یا پشتیبان بالا ایستاده. با بررسی سیستماتیک خواص سطحی نانومواد، و بهینه‌سازی دقیق مسیرهای سنتز، می‌توان غشاهای نانوکامپوزیتی جدید و یکپارچه را برای کاربردهای تصفیه آب و فاضلاب طراحی کرد.

واژه های کلیدی: *نانومواد، غشاهای بستر آمیخته، تصفیه آب و پساب، نانوفیتراسیون، اسمز معکوس.*

منابع

[1] X. Sui, Z. Yuan, Y. Yu, K. Goh, Y. Chen, 2D material based advanced membranes for separations in organic solvents, Small. 16 (2020) 2003400.

[2] B. Khorshidi, I. Biswas, T. Ghosh, T. Thundat, M. Sadrzadeh, Robust fabrication of thin film polyamide-TiO2 nanocomposite membranes with enhanced thermal stability and anti-biofouling propensity, Sci. Rep. 8 (2018) 784.

[3] B. Khorshidi, J. Hajinasiri, G. Ma, S. Bhattacharjee, M. Sadrzadeh, Thermally resistant and electrically conductive PES/ITO nanocomposite membrane, J. Membr. Sci. 500 (2016) 151–160.

[4] Y. Zhang, P. Liu, Polysulfone (PSF) composite membrane with micro-reaction locations (MRLs) made by doping sulfated TiO2 deposited on SiO2 nanotubes (STSNs) for cleaning wastewater, J. Membr. Sci. 493 (2015) 275–284.

[5] A. Karkooti, A.Z. Yazdi, P. Chen, M. McGregor, N. Nazemifard, M. Sadrzadeh, Development of advanced nanocomposite membranes using graphene nanoribbons and nanosheets for water treatment, J. Memb, Sci, 2018.

[6] E.M.V. Hoek, M.T.M. Pendergast, A.K. Ghosh, Nanotechnology-based membranes for water purification, in: Nanotechnology Applications for Clean Water, 2nd Ed., 2014, 133–154,

[7] J.R. Aguilar Cosme, R. Castro-Munoz, V. Vatanpour, Recent Advances in Nanocomposite Membranes for Organic Compound Remediation from Potable Waters, ChemBioEng Rev 2023, 10, No. 2, 1–22.

[8] W. Sun, J. Shi, C. Chen, N. Li, Z. Xu, J. Li, H. Lv, X. Qian, L. Zhao, A review on organic–inorganic hybrid nanocomposite membranes: a versatile tool to overcome the barriers of forward osmosis, RSC Adv. 8 (2018) 10040–10056.

سنتز نانوکاتالیزور جدید Fe3O4@Saponin/Ni و کاربرد آن در واکنش های بتاامینوکتون ها

ام البنین علیدادی[1*]، ستار علیدادی[2]

۱- گروه شیمی، واحد گچساران، دانشگاه پیام نور، گچساران، ایران
۲- گروه شیمی ، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

مقدمه

کاتالیزورهای هتروژن به خاطر فواید خاص آن ها از جمله ذخیره سازی، کارکرد ساده، جدا پذیری و بکارگیری چند مرتبه ای آن ها همواره مورد توجه زیاد شیمیدانان بوده است. بررسی های زیادی نشان داده اند که در واکنش های شیمیایی برای سنتز مواد با این کاتالیزورها جزء زیادی از آنها در درون مواد حمل کننده و یا محافظت کننده قرار دارند و لذا مواد واکنشگر برای انجام فعالیتشان دسترسی کاملی به آن ها ندارند، اما با کاربرد مواد نانو، سطح فعال این کاتالیزورها افزایش زیاد یافته و به خوبی می توانند در حالت محلول کاملا پخش شده و شرایط هموژنی را بوجود آورند. بر این اساس توجه به نانو کاتالیزورهای مغناطیسی (MNPS) به خاطر خواص یگانه آن ها نظیر تماس حداکثری واکنشگرها با سطوح آن ها، سنتز راحت این مواد، عاملدار کردن آنها، پایداری زیاد و جداسازی راحت آن ها از درون مخلوط، بوسیله ی مغناطیس های خارجی نظیر آهنربا، توجه را به آن ها زیاد کرده است (۲-۱).

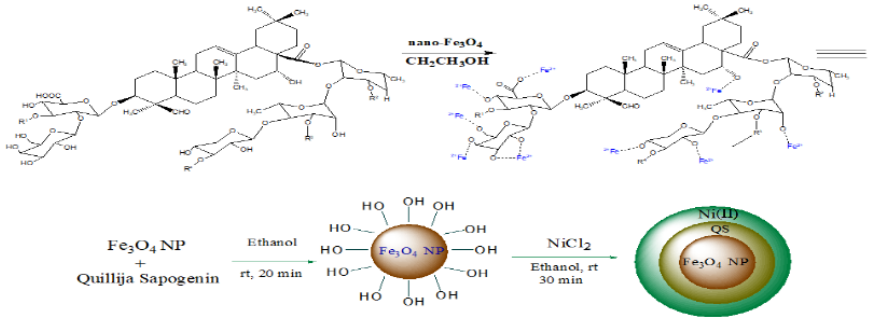
ساپونین ها موادی هستند طبیعی که در گیاهان یافت می شوند تنوع ساختارهای ساپونین ها باعث مصارف مختلف آنها در صنایع شیمیایی و دارویی می باشد. ساپونین ها که در گیاهان به مقدار زیاد پراکنده می باشند شامل گروهی از ترکیبات متنوع هستند که با ساختارهای گوناگون خود حاوی حلقه های با گروه های OH فراوان که دارای دو سر نفت دوست و آب دوست می باشند (۳).

ساپونین ها بخاطر داشتن عوامل OH در بافت پلیمری خود از آن به عنوان پوششی موثر برای نانوذرات آهن استفاده خواهد شد و سپس با درگیر کردن یک هالید فلزی فعال در سطح Core-shell بدست آمده، انتظار داریم کاتالیزور موثر و فعالی برای کاربرد در سنتز ترکیبات چند جزئی از قبیل ترکیبات B-آمینوکتون ها از نقطه نظر سنتزی و بیولوژیکی بسیار مهم هستند(۴).

بخش تجربی

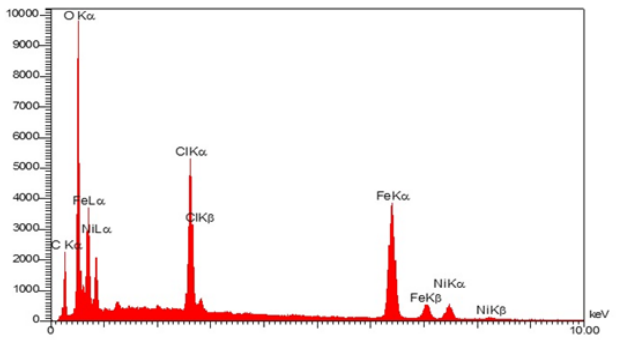
روش تهیه ساپونین و نانو ذرات مغناطیسی و نیکل (nano-Fe3O4@Saponin/Ni(II))

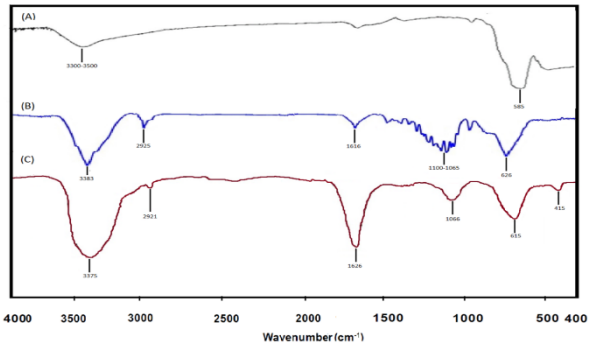
مقدار ۰.۱۵ گرم از پودر Fe_3O_4 به دست آمده را با مقدار ۰.۲۵ گرم از پودر ساپونین را با ۰.۷۵ گرم نیکل کلراید شش آبه (۱:۱ وزنی/وزنی) در ۵۰ میلی لیتر اتانول به مدت نیم ساعت در دمای محیط میکس شد. پس از پایان واکنش جهت به دست آمدن محصول با بازده زیاد حلال در دمای محیط تبخیر شد پس از آن خاصیت مغناطیسی محصول مورد بررسی قرار گرفت و جهت بدست آمدن محصول خالص کاتالیست دوبار با اتانول شسته و در دمای محیط خشک گردید .طرح (۳-۱)



یافته ها

اثر زمان جذب – واجذب گلوکز برمیزان عملکرد حسگر $Mo\text{-}BiVO_4$ تحت تاریکی در محلول الکترولیت سدیم سولفات(Na_2SO_4) مورد مطالعه قرار گرفت. از تکنیک کرنو آمپرومتری برای تجزیه وتحلیل استفاده شد.طبق نتایج به دست آمده در شکل۱ الف وب ، با افرایش متوالی زمان جذب ماده بر روی سطح فوتوالکترود تا ۳دقیقه، اختلاف چگالی جریان نوری ناشی از اکسیداسون گلوکز وتحت روشنایی افرایش می یابد (ΔJ = اختلاف بین چگالی جریان نوری محلول الکترولیت با گلوکز و محلول الکترولیت بدون گلوکز). درحالی که با افزایش بیشتر زمان جذب شدت جریان نوری کاهش می یابد که ممکن است به دلیل اشباع سطح فتوالکترود با گونه هدف باشد که موجب کاهش جریان نوری شده است.همچنین در شکل۱ ب، به وضوح می توان دیدکه با افزایش زمان جذب آنالیت تا ۳ دقیقه چگالی جریان نوری نیز رو به افزایش می رود وپس از آن روند نزولی را طی می کند. بنابراین زمان ۳ دقیقه به عنوان بهینه انتخاب گردید .





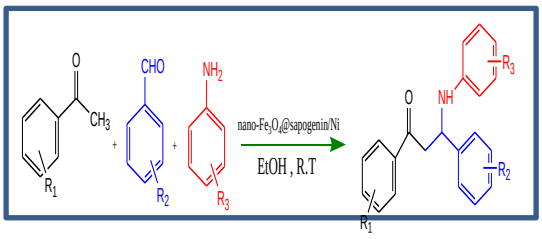
در ابتدا واکنش بنزآلدهید با استوفنون و آنیلین به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد و پارامترهای بهینه‌سازی بر روی این واکنش مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی شرایط واکنش با در نظر گرفتن اثر حلال، دما و مقدار کاتالیزور انجام شد ابتدا حلال های متفاوت در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت که مشخص گردید که استفاده از حلال اتانول بهترین بازده و کمترین زمان واکنش را دارد، پس از آن مقادیر مختلف کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت که مشخص گردید در غیاب کاتالیزور بعد از ۱۰ ساعت هیچگونه محصولی بدست نیامد اما بعد

از استفاده از کاتالیزور در مقادیر مختلف مشخص گردید با افزایش میزان آن از ۰.۰۱ تا ۰.۰۷ گرم میزان بازده افزایش پیدا کرد که این مقدار تا ۰.۱ گرم مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید بیش از ۰.۰۷ گرم میزان بازده هیچ گونه افزایشی پیدا نکرده است.

پس از آن تاثیرات دما مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که افزایش دما هیچ گونه تاثیری بر روی افزایش بازده محصول ندارد و افزایش زیاد دما باعث تولید محصولات جانبی می شود. بنابراین بهترین حالت مقدار ۰.۰۷ گرم از کاتالیست در حلال اتانول در دمای اتاق می باشد.

بعد از به دست آوردن شرایط بهینه، به جهت گسترش دامنه کاربرد این کاتالیزور در سنتز ترکیبات بتاآمینوکتون ها، با استفاده از آلدهید های مختلف (۱ میلی مول)، کتون های مختلف (۱/۱ میلی‌مول)، آمین های مختلف (۱میلی مول) با (۰.۰۷ میلی‌گرم) از کاتالیزور در دمای اتاق در ۱۵ میلی لیتر حلال اتانول واکنش داده شد که جدول ۴-۳ بدست آمد. موارد ۴h الی ۴m ترکیبات جدیدی می باشند که برای اولین بار توسط این کاتالیزور به دست آمدند .

ردیف	کتون	R_1	R_2	زمان (ساعت)	بازده (%)	anti/syn	نقطه ذوب (°C)	مرجع (°C)
۴a	Acetophenone	H	H	۲.۳۰	۹۳	-	۱۶۴-۱۶۵	۱۶۵-۱۶۸ (۸۷)
۴b	Acetophenone	$4\text{-}OCH_3$	$4\text{-}CH_3$	۴	۹۱	-	۱۶۱-۱۶۲	۱۶۰-۱۶۱ (۸۰)
۴c	Acetophenone	$4\text{-}OCH_3$	H	۳	۹۰	-	۱۶۷–۱۶۸	۱۶۵-۱۶۸(۱۰۱)
۴d	Acetophenone	H	4-Cl	۲.۳۰	۹۳	-	۱۷۱–۱۷۲	۱۷۰-۱۷۱(۱۰۲)
۴e	1,3-diphenylpropan-2-one	H	H	۲.۲۰	۹۱	۹۹/۱	۱۶۷-۱۶۹	۱۶۸-۱۷۰(۱۰۳)
۴f	1,3-diphenylpropan-2-one	4-F	H	۲	۸۲	۹۱/۹	۱۴۶-۱۴۸	۱۴۸-۱۵۰(۱۰۳)
۴j	1,3-diphenylpropan-2-one	$4\text{-}OCH_3$	H	۳	۸۴	۹۹/۱	۱۳۱-۱۳۳	۱۳۲-۱۳۳(۱۰۳)
۴h	Acetophenone	H	4-Br	۲.۳۰	۹۵	-	۱۷۷-۱۷۹	[تحقیق حاضر]
۴i	Acetophenone	4-Cl	4-Br	۲.۴۰	۹۰	-	۱۷۱-۱۷۳	[تحقیق حاضر]
۴j	Acetophenone	$4\text{-}CH_3$	4-Br	۳	۸۸	-	۱۷۵-۱۷۷	[تحقیق حاضر]
۴k	Acetophenone	$4\text{-}CH_3$	$4\text{-}NO_2$	۳	۸۶	-	۱۶۳–۱۶۵	[تحقیق حاضر]
۴l	1,3-diphenylpropan-2-one	4-Br	H	۲.۳۰	۸۵	۹۲/۸	۱۲۴-۱۲۶	[تحقیق حاضر]
۴m	1,3-diphenylpropan-2-one	4-Cl	H	۲.۲۰	۸۶	۸۲/۱۸	۱۷۰-۱۷۱	[تحقیق حاضر]



نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا نانو کاتالیزور جدید حاوی فلز واسطه Ni تثبیت شده بر روی سطح نانو حفره‌های nano-Fe_3O_4@Saponin سنتز شده و با روش‌های FT-IR، TGA، SEM، EDS، HR-TEM، XRD، VSM و ICP شناسایی شدند، سپس از این کاتالیزورها به عنوان کاتالیزور ناهمگن قابل بازیافت در واکنش مانیخ سه جزیی تک ظرفی بتاآمینوکتونها با استفاده از آلدهید، کتون و آمین استفاده شد.

از مزایای این کاتالیزورمی‌توان به شرایط ملایم برای انجام واکنش، سهولت انجام واکنش، سبز و دوستار محیط زیست بودن حلال و کاتالیزور، زمان کوتاه، خاصیت بازیابی ساده با استفاده از مگنت و استفاده از مواد اولیه مناسب، ارزان و در دسترس و همچنین راندمان بالا اشاره کرد. برخی محصولات سنتز شده در این پژوهش جدید می باشند که این محصولات می توانند به‌عنوان حدواسط برای سنتز داروها، پلیمرها، ترکیبات طبیعی و فعال بیولوژیکی بکار برده شوند. نانوکاتالیزور استفاده شده در این تحقیق، فعالیت کاتالیزوری بهتری نسبت به کاتالیزور گزارش شده قبلی داشته و محصولات مورد نظر در با بازده بالا، زمان کوتاه و خلوص زیاد به‌دست آمدند.

واژه های کلیدی: شیمی سبز، واکنش سه جزیی، ساپونین، بتاآمینوکتونها ، نیکل کلرید..

منابع

[1] Y.Li, G.A. Somorjai, Nano Lett, 2010,2,365.

[2] X.Zheng, S.Luo, Green Chem,2009,11,445.

[3] K. Ghodrati, E.Dezfoolinezhad, R. Badri, New J. Chem,2016,40,458۷.

[4] N. Kakesh, S. Sayyahi, R. Badri, C. R. Chimie,2018,21,1028.

طراحی و سنتز هتروجانکشن نانوتیتانیوم‌دی‌اکسید و نانوزیرکونیوم‌دی‌اکسید و کاربرد آن در حذف رنگ متیل رد

آنیتا روشن[۱]، علی عموزاده[۱*]، مهرنوش بیطرف[۱]، مهدی اصغری[۱]، علیرضا مومنی[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

از مهم‌ترین مسائلی که رشد جمعیت در پی داشته، افزایش صنایع در جهت تامین نیازهای روزافزون جوامع بوده است. افزایش صنایع، منجر به ایجاد آلاینده‌های مختلف در تمام سطوح شده است. رشد جمعیت و افزایش آلاینده‌های ناشی از صنایع، منجر به افزایش میزان آلاینده‌های منابع آبی شده است. از این رو، فرایندهای تصفیه و پالایش آب از مهم‌ترین چالش‌های دهه‌های اخیر است.[1] به طور کلی، آلودگی آب عبارت است از افزایش مقدار هر معرف (فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی) به میزانی که موجب تغییر خواص آب شود. آلاینده‌های آب، به دو گروه اصلی آلاینده‌های میکروبی (میکروارگانیسم‌ها) و آلاینده‌های شیمیایی (آنیون‌های معدنی، رنگ‌ها، کاتیون‌های فلزات سنگین) قابل تقسیم هستند[2]. رنگ‌ها استفاده‌های گسترده‌ای در صنایع دارند و سالانه از چندین هزار تن رنگ مورد مصرف در صنایع، ۲۰٪ آن وارد فاضلاب و پساب می‌شود. حذف این ترکیبات، پیش از ورود به محیط زیست و منابع آبی، از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های حذف رنگ، به طور کلی، به سه دسته شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی، تقسیم می‌شوند. دو روش آخر، فرایندهای ایمن‌تر و سازگارتری هستند، در صورتی که از روش‌های شیمیایی حذف رنگ، برای حذف و یا تخریب کامل رنگ استفاده می‌شود[3]. از روش‌های جدید برای حذف ترکیبات آلی و به ویژه رنگ‌ها، استفاده از کاتالیزورهای نوری است. در این روش، که از دهه ۷۰ میلادی مورد استفاده قرار گرفته، از مواد نیمه‌رسانا، به عنوان کاتالیزور نوری استفاده می‌شود. نیمه‌رسانا در اثر تابش نور فعال شده و جفت الکترون/حفره ایجاد می‌کند. این جفت الکترون/حفره، با مواد آلی جذب شده بر سطح نیمه‌رسانا واکنش داده آن‌ها را اکسید می‌نماید. نیمه‌رساناها از نظر شیمیایی ایمن و غیر سمی هستند، و همینطور هزینه تولید و دستیابی به آن‌ها پایین است. پرکاربردترین نیمه‌رساناها، CdS، ZrO_2، TiO_2، WO_3 و SnO_2 هستند[4]. تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO_2) پرکاربرد ترین کاتالیزور نوری است و به دلیل خواص خوب، مطالعات زیادی بر روی آن انجام پذیرفته است. با این وجود، TiO_2 مشکلاتی هم دارد که استفاده از آن را محدود می‌سازد. تیتانیوم‌دی‌اکسید باندگپ بالایی دارد و در نتیجه تنها در طول موج‌های فرابنفش فعال می‌گردد و در نتیجه، در نور مریی و نور خورشید قابل استفاده نخواهد بود. همچنین نرخ ترکیب الکترون/حفره‌ی بالایی دارد که عملا آن را در انجام واکنش‌های اکسایش/احیا ناتوان می‌سازد[5]. در نتیجه، نیاز است تا اصلاحاتی در ساختار تیتانیوم‌دی‌اکسید صورت پذیرد و بتواند کارایی بهینه‌ی خود را به عنوان کاتالیزور نوری نشان دهد. روش‌های اصلاح سطح متعددی در این راستا مورد مطالعه قرار گرفته است، از جمله: دوپ کردن، حساس‌سازی، کامپوزیت و ایجاد ساختارهای هتروجانکشن[6]. در این مطالعه، در ادامه کارهای پیشین گروه[7]، مبنی بر استفاده از لینکرهای آلی جهت اتصال دو نانوذره، و با توجه به ویژگی‌های خوب زیرکونیوم‌دی‌اکسید (ZrO_2) به عنوان نیمه‌رسانا، کاتالیزوری بر پایه هتروجانکشن نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و زیرکونیوم‌دی‌اکسید طراحی و سنتز شد و در حذف رنگ متیل رد مورد بررسی قرار گرفت.

m.zirak@hsu.a.ir :

بخش تجربی

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوذرات استفاده شده از کمپانی US nano تهیه شدند به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش طیف‌سنجی فرابنفش استفاده شد.

سنتز نانوذره تیتانیوم‌دی‌اکسید اصلاح شده با لینکر اپی‌کلروهیدرین ($n\text{-}TiO_2\text{-}P25@ECH$). بر اساس دستورالعمل گزارش شده[6]، مقدار یک گرم نانوذره تیتانیوم‌دی‌اکسید در ۶ میلی‌لیتر اپی‌کلروهیدرین دیسپرس شد و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد تحت رفلاکس قرار گرفت. پس از ۲۴ ساعت، نانوذره توسط سانتریفیوژ جدا شد و به خوبی با تولوئن خشک شسته شد تا اپی‌کلروهیدرینِ واکنش نداده خارج شود. نانوذره‌ی عاملدار شده، سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در آون خشک شد.

سنتز هتروجانکشن نانوتیتانیوم‌دی‌اکس‌ید و نانوزیرکونیوم‌دی‌اکسید ($n\text{-}TiO_2\text{-}P25@ECH@n\text{-}ZrO_2$). نانوذره به دست آمده از مرحله قبل (یک گرم)، در ۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک دیسپرس شد. سپس، ۰/۳ گرم نانوذره زیرکونیوم‌دی‌اکسید به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت رفلاکس قرار گرفت. هت‌روجانکشنِ حاصل، سپس سانتریفیوژ و در آون خشک شد.

سنتز نانوکاتالیزور نوری اسیدی ($n\text{-}TiO_2\text{-}P25@ECH@n\text{-}ZrO_2\text{-}SO_3H$). هتروجانکشن به دست آمده از مرحله قبل در تولوئن خشک دیسپرس شد و درون حمام یخ قرار گرفت. در مرحله بعد ۰/۴ میلی‌لیتر کلروسولفونیک اسید به صورت قطره قطره اضافه شد در حالی که مخلوط به صورت مغناطیسی همزده می‌شد. پس از تکمیل واکنش، نانوذره توسط سانتریفیوژ جدا شد و پس از شستشو با اتانول، در آون خشک شد.

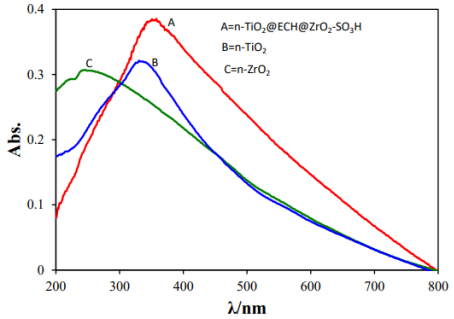
تخریب رنگ با استفاده از نانوکاتالیزور نوری اسیدی. درون بالنی، به ۲۵ میلی‌لیتر محلول ppm ۲۰ رنگ متیل رد، ۰/۱۵ گرم کاتالیزور نوری اضافه شد. مخلوط حاصل، در دمای اتاق، تحت تابش لامپ LED آبی (4×3w) قرار گرفت. در فواصل زمانی ۲ ساعته، از محلول نمونه‌گیری شد. پس از جدانمودن نانوذرات کاتالیزوری محلول در دستگاه طیف‌سنج فرابنفش قرار داده شد و میزان پیشرفت واکنش بر حسب میزان تخریب رنگ، به دست آمد.

یافته ها

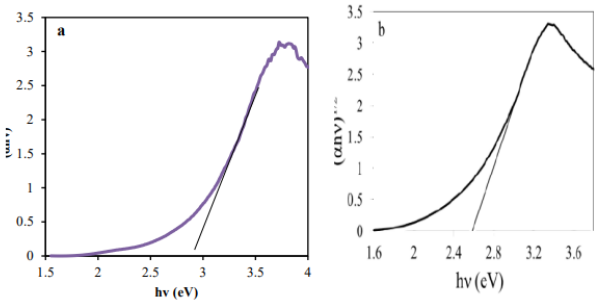
در این تحقیق، نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و زیرکون‌یوم‌دی‌اکسید، با استفاده از لینکر اپی‌کلروهیدرین (با بهره‌گیری از دانسته‌های شیمی آلی و طی واکنش نوکلئوفیلی)، به درستی به هم متصل شدند. در انتها، هتروجانکشنِ به وجود آمده با واکنش سولفوناسیون، اسیدی شد.

خواص نوری کاتالیزورِ سنتز شده از اهمیت بالایی برخوردار است. نانوذره‌ای که در نور مریی فعالیت خوبی داشته باشد، در شرایط محیطی، قادر به تخریب و حذف آلاینده‌ها خواهد بود. بر همین اساس و به منظور بررسی خواص نوریِ هتروجانکشن اسیدی، طیف مریی-فرابنفش آن، به دست آمد و با طیف نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و زیرکونیوم‌دی‌اکسید مقایسه شد. بنابر طیف به دست آمده (شکل ۱)، جذب بیشینه $n\text{-}TiO_2\text{-}P25@ECH@n\text{-}ZrO_2\text{-}SO_3H$ برابر با ۳۴۹ نانومتر است که نسبت به جذب دو نانوذره $TiO_2\text{-}P25$ و ZrO_2 به ترتیب در ۳۳۸ و ۲۴۸ نانومتر، ردشیفت نسبی داشته است. همچنین میزان باند گپ کاتالیزور نوریِ به دست امده اندازه‌گیری و محاسبه شد. این مقدار برای

$n\text{-}TiO_2\text{-}P25@ECH@n\text{-}ZrO_2\text{-}SO_3H$ برابر با ۲/۶ الکترون ولت محاسبه شد و در مقایسه با باندگپ $n\text{-}TiO_2\text{-}P25$ برابر با ۲/۹۵ الکترون ولت، کاهش چشمگیری نشان داد (شکل ۲).

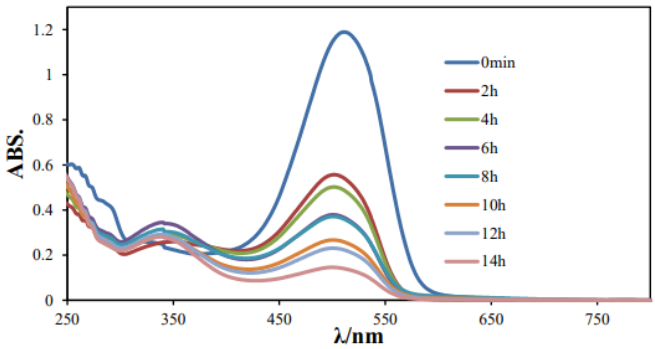


شکل ۱ طیف مریی-فرابنفش نانوذرات



شکل ۲باندگپ محاسبه شده a) $n\text{-}TiO_2\text{-}P25$ و b) $n\text{-}TiO_2\text{-}P25@ECH@n\text{-}ZrO_2\text{-}SO_3H$

کاتالیزور به دست آمده با ویژگی‌های نوری قابل توجه، توانست در زمان ۱۴ ساعت، رنگ متیل رد را تا حد چشمگیری تخریب (۸۷٪) کند. این واکنش، با میزان ۰/۱۵ گرم از کاتالیزور نوری اسیدی و تحت نور آبی با طول موج $\lambda>420$ نانومتر انجام شد و مراحل تخریب رنگ با رسم نمودار طیف فرابنفش دنبال شد (شکل۳).



شکل ۳. نمودار طیف مریی-فرابنفش رنگ متیل رد، در فواصل زمانی مختلف، در حضور ۰/۱۵ گرم کاتالیزور نوری

نتیجه گیری

در این تحقیق، با بهره‌گیری از خواص کاتالیزوری نیمه‌رساناهای تیتانیوم‌دی‌اکسید و زیرکونیوم‌دی‌اکسید، یک هتروجانکشن نیمه‌رسانا سنتز شد. این دو نانوذره، با استفاده از لینکر موثر و کارامد اپی‌کلروهیدرین، به صورت کووالانسی به یکدیگر متصل شدند. هتروجانکشنِ حاصل، در نهایت برای بهبود خواصِ کاتالیزوری، اسیدی شد. باند گپ کاتالیزور نوری n-TiO_2-P25@ECH@n-ZrO_2-SO_3H، نسبت به تیتانیوم‌دی‌اکسید اولیه، کاهش پیدا کرد و همچنین، ایجاد ساختار هتروجانکشن، منجر به جدایی الکترون/حفره‌های ایجاد شده گشت و نرخ ترکیب الکترون/حفره را کاهش داد. این کاتالیزور نوری اسیدی، توانست تحت نور مریی، رنگ متیل رد را با موفقیت، تا درصد بالایی تخریب نماید. همچنین، کاتالیزور نوری، تا سه بار قابلیت بازیابی و استفاده مجدد داشت که نشان از پایداری خوب آن در واکنش‌های نوری دارد.

واژه های کلیدی: *نانو تیتانیوم‌دی‌اکسید، نانو زیرکونیوم‌دی‌اکسید، کاتالیزور نوری، حذف رنگ، هتروجانکشن.*

منابع

[1] Kesari K.K., Soni R., Jamal, Q.M.S., Tripathi P., Lal J. A., Jha N. K., Siddiqui M.H., Kumar P., Tripathi V., Ruokolainen J. Wastewater treatment and reuse: a review of its applications and health implications, Water, Air, Soil Pollut., 232: 1-28 (2021).

[2] Jain K., Patel A.S., Pardhi V.P., Flora S.J.S., Nanotechnology in Wastewater Management: A New Paradigm Towards Wastewater Treatment, Molecules, 26(6): 1797-1823(2021).

[3] Mehta M., Sharma M., Pathania, K., Degradation of synthetic dyes using nanoparticles: a mini-review, Environ. Sci. Pollut. Res., 28: 49434-49446 (2021).

[4] Ahmad I., Zou Y., Yan J., Liu Y., Shukrullah S., Naz M.Y., Hussain H., Khan W.Q., Khalid N.R., Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications, Adv. Colloid Interface Sci., 311: 102830 (2023).

[5] Peiris S., de Silva H.B., Ranasinghe K.N., Bandara S.V., Perera I.R., Recent development and future prospects of TiO2 photocatalysis., J. Chin. Chem. Soc., 68(5): 738-769 (2021).

[6] Park H., Park Y., Kim W., Choi W., Surface modification of TiO2 photocatalyst for environmental applications, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 15: 1-20(2013).

[7] Bitaraf M., Amoozadeh A., The first report of covalently grafted semiconductors; n-TiO2-P25@ ECH@ WO3 as a new, efficient, robust and visible-light-responsive photocatalyst., J. Chem. Technol. Biotechnol., 96(4): 963-970(2021).

تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط کامپوزیت TiO2/WO3/g-C3N4 در یک راکتور کروی تحت تابش نور خورشید

مهدی جمشیدی،[۱] علی عموزاده*[۱]

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

مقدمه

در سال‌های اخیر، رشد جمعیت و نیازهای افزایش‌یافته آن منجر به توسعه‌های صنعتی زیادی شده است و این موضوع به افزایش آلودگی‌ها انجامیده است. به عنوان مثال، صنایع نساجی از رنگ‌های مختلفی مانند متیلن بلو، قرمز اسید ۱۴، و زرد متیل استفاده می‌کنند. استفاده از این رنگ‌های مختلف به یک منبع عمده آلودگی محیط‌زیست تبدیل شده است. این امر منجر به آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود[۱-۳]. در قرن گذشته، رشد سریع صنعتی در سراسر جهان تأثیر آلودگی محیط‌زیست بر سلامت عمومی را نشان داده است[4, 5]. فوتوکاتالیزورهای مبتنی بر نیمه‌هادی ها به عنوان یک راهکار نویدبخش برای پاسخگویی همزمان به نیازهای انرژی و آلودگی‌های محیط زیست شناخته می‌شود. دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل هزینه پایین، غیرسمی بودن و پایداری شیمیایی بالا برای چنین کاربردهایی مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، TiO2خالص همچنان با مشکل بهره‌وری پایین از نور مرئی و نرخ بالای بازترکیب حامل‌های بار تولید شده توسط نور مواجه است. اخیراً، فوتوکاتالیست‌های TiO2 که با کاتالیزورهای کمکی و با عملکردهای مختلف اصلاح شده‌اند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این به دلیل جذب نور گسترش‌یافته، جذب بهبود یافته واکنش‌دهنده‌ها، و افزایش کارایی جداسازی حامل‌های بار است که توسط کاتالیزورهای کمکی مختلف فراهم می‌شود [6, 7]. نانومواد نیمه‌هادی به عنوان فوتوکاتالیزور بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند تا واکنش‌های آلی دوستدار محیط‌زیست را ترویج کنند. TiO2 پرکاربردترین کاتالیزگر فوتوکاتالیستی نیمه‌هادی است. با این حال، باندگپ وسیع TiO2 محدودیت‌هایی در کاربرد آن ایجاد می‌کند. اتصال دو نانو ذره و ایجاد هتروجانکشن که بین n-TiO2 و n-WO3 توسط اپی کلرو هیدرین تشکیل شده است، به طور قابل توجهی عملکرد جذب نور را بهبود بخشید و تغییرات قابل ملاحظه‌ای به سمت ناحیه مرئی طیف ایجاد کرد. همچنین، فوتوکاتالیست سنتزی نشان داد که نسبت به نیمه‌هادی‌های فردی فعالیت بیشتری دارد [۸].

در این مطالعه، در ادامه پروژه های تحقیقاتی گروه، مبنی بر استفاده از نانوکامپوزیت جهت اتصال نانوذرات و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی، یک نانوکامپوزیت سبز سه جزیی بدون حلال آلی از دی‌اکسید تیتانیوم ، تری‌اکسید تنگستن و کربن نیترید گرافیتی که توسط حلال آب و امواج التراسوندکامپوزیت شده ساخته شد، که بازدهی بالایی در حذف رنگ متیلن بلو در نور مرئی را از خود نشان داد. مضافا اینکه این کار در یک فوتو راکتور کروی با سیستم جریان بچ و حداقل میزان مصرف انرژی جهت نور دهی به واسطه استفاده از نور خورشید انجام گردید.

بخش تجربی

در این پژوهش، تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک (Merck) و آلدریچ (Aldrich) خریداری شدند و بدون انجام هیچ‌گونه فرآیند خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. نانوذرات مورد نیاز نیز از شرکت US nano تهیه شدند. هدف اصلی این پژوهش، سنتز و بهینه‌سازی نانوکامپوزیت TiO2/WO3/g-C3N4 بود به منظور دستیابی به خواص فوتوکاتالیستی بهینه تر، لذا نسبت ها و غلظت های متفاوتی از این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفتند.

در گام نخست، نانوذراتTiO2 ، WO3و g-C3N4 با نسبت‌های گوناگون ترکیب شدند تا کامپوزیت‌های مختلفی تهیه شود. سپس عملکرد این ترکیبات در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها نشان داد که نسبت ۳:۱:۱از نانوذراتTiO2 ، WO3

و g-C3N4 ، به ترتیب، بهترین عملکرد را در بین ترکیبات مختلف از خود نشان داده است. این نسبت بهینه به عنوان مبنا برای مراحل بعدی آزمایش‌ها انتخاب شد. برای ارزیابی دقیق‌تر و بهینه‌سازی عملکرد فوتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت، تأثیر غلظت‌های مختلف از ترکیب بهینه نیز مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، غلظت‌های ۰.۵، ۱ و ۱.۵ گرم بر لیتر از نانوکامپوزیت تهیه و آزمایش‌ها در شرایط یکسان انجام شد. نتایج حاصل نشان داد که غلظت ۱.۵ گرم بر لیتر از نانوذرات، بیشترین بازدهی فوتوکاتالیستی را به همراه داشته و به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

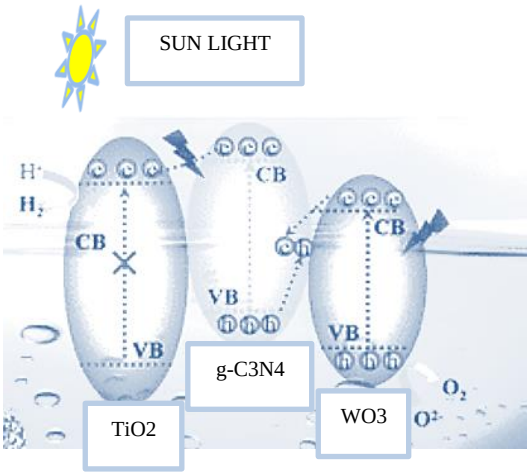
این مطالعه با ارائه نتایج حاصل از بهینه‌سازی نسبت نانوذرات و غلظت آن‌ها، تأثیر مستقیم این پارامترها بر عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت TiO2/WO3/g-C3N4 را نشان داد. نتایج به دست آمده می‌تواند به عنوان پایه‌ای برای تحقیقات بیشتر در زمینه توسعه مواد فوتوکاتالیستی با کارایی بالا مورد استفاده قرار گیرد و راهنمایی برای بهبود عملکرد در کاربردهای مختلف زیست‌محیطی و صنعتی فراهم آورد. استفاده از نانوذرات با نسبت‌ها و غلظت‌های بهینه‌شده، می‌تواند منجر به افزایش راندمان فرایندهای تخریب آلودگی‌ها و تولید انرژی پاک شود.

یافته ها

ترکیب TiO2/WO3/g-C3N4 به‌طور برجسته‌ای در فعالیت نوری خود عملکردی عالی از خود نشان داد.همانطور که در شکل شماره ۱ می بینید این کامپوزیت توانست ۱۰۰ درصد رنگ متیلن بلو را تحت تابش نور خورشید در مدت زمان ۶۰ دقیقه حذف کند و به طور کامل آن را در عرض ۱۲۰ دقیقه تخریب نماید. لازم به ذکر است که بین تخریب و حذف رنگ تفاوت‌هایی وجود دارد. درک تفاوت بین حذف و تخریب در واکنش‌های فوتوکاتالیستی برای طراحی و بهینه‌سازی فرآیندهای تصفیه محیط زیست بسیار مهم است. در حالی که حذف ممکن است به عنوان یک راه‌حل موقت برای کاهش سطح آلاینده‌ها مفید باشد، تخریب شیمیایی کامل آلاینده‌ها تضمین می‌کند که آن‌ها به مواد بی‌ضرر تبدیل شده‌اند و خطر طولانی‌مدت برای محیط زیست و سلامت انسان‌ها از بین رفته است.

علاوه بر این، تأثیر عواملی چون غلظت اولیه رنگ، pH و مقدار کاتالیزور بر عملکرد فوتوکاتالیستی کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییرات در این متغیرها می‌توانند تأثیر قابل توجهی بر کارایی حذف رنگ داشته باشند. برای مثال، با تغییر غلظت اولیه رنگ، تغییرات در نرخ تخریب و حذف مشاهده شد که بهینه‌سازی این پارامترها می‌تواند منجر به بهبود قابل توجهی در کارایی فرآیند فوتوکاتالیست گردد. همچنین، بررسی تأثیر pH نشان داد که pH محیط می‌تواند بر کارایی فوتوکاتالیست‌ها تأثیر بگذارد، به‌طوری‌که شرایط pH مناسب می‌تواند راندمان واکنش را افزایش دهد. به علاوه، میزان کاتالیزور نیز به عنوان یک عامل مهم در بهینه‌سازی فرآیند شناسایی شد که می‌تواند بر سرعت و میزان تخریب رنگ تأثیر مستقیم داشته باشد. این مطالعه به وضوح نشان می‌دهد که کامپوزیت TiO2/WO3/g-C3N4 به دلیل ویژگی‌های نوری و کاتالیزوری خود، پتانسیل بالایی در کاربردهای تصفیه آب و حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی دارد و نیاز به تحقیقات بیشتر در زمینه بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و بررسی مکانیزم‌های دقیق‌تر تخریب دارد.

شکل ۴ مراحل حذف و تخریب رنگ در فواصل زمانی ۳۰ دقیق



شکل ۲ فعالیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سه جزئی و تولید گونه های اکسنده

توضیحات (تخریب و حذف)	بازده تخریب/ حذف رنگ متیلن بلو	زمان تماس	غلظت نانوکامپوزیت	فوتوکاتالیست
حذف به صورت جذب انجام شده	6%	90دقیقه	0.5گرم بر لیتر	TiO2
حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از TiO2 وWO3	28%	90دقیقه	0.5گرم بر لیتر	TiO2/WO3
حذف رنگ متیلن بلو در شرایط بهینه و با غلظت بهینه	38%	90دقیقه	0.5گرم بر لیتر	TiO2/WO3/g-C3N4
حذف به صورت جذب انجام شده	12%	90دقیقه	1گرم بر لیتر	TiO2
حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از TiO2 وWO3	35%	90دقیقه	1گرم بر لیتر	TiO2/WO3
حذف رنگ متیلن بلو در شرایط بهینه و با غلظت بهینه	68%	90دقیقه	1گرم بر لیتر	TiO2/WO3/g-C3N4
حذف به صورت جذب انجام شده	15%	90دقیقه	1.5گرم بر لیتر	TiO2
حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از TiO2 وWO3	51%	90دقیقه	1.5گرم بر لیتر	TiO2/WO3
حذف رنگ متیلن بلو در شرایط بهینه و با غلظت بهینه	90%	90دقیقه	1.5گرم بر لیتر	TiO2/WO3/g-C3N4 (بهینه)

جدول۱ مقایسه تاثیر غلظت و درصد های مختلف از نانو کامپوزیت بر کارایی نانو کامپوزیت

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیتTiO2/WO3/g-C3N4 به عنوان یک ماده مؤثر برای حذف رنگ متیلن بلو از پساب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفته است. این نانوکامپوزیت با عملکرد قابل توجه خود در حذف رنگ، مزایای زیادی از جمله عدم نیاز به مصرف انرژی اضافی یا هزینه‌های فعال‌سازی را ارائه می‌دهد. به‌ویژه، استفاده از راکتور کروی که در معرض مستقیم نور خورشید قرار دارد، به عنوان یک روش پایدار و دوستدار محیط زیست، به کار رفته است. این رویکرد نه تنها به بهره‌برداری از منابع انرژی طبیعی و تجدیدپذیر، یعنی نور خورشید و آب به عنوان حلال می‌پردازد، بلکه به کاهش آلودگی‌های شیمیایی و صرفه‌جویی در انرژی نیز کمک می‌کند. برای تحقیقات آتی، پیشنهاد می‌شود که مقیاس‌پذیری و کارایی نانوکامپوزیت TiO2/WO3/g-C3N4 در حذف دیگر آلاینده‌های آلی مورد ارزیابی قرار گیرد. همچنین، بررسی تأثیر شرایط محیطی مختلف، از جمله شدت تابش نور خورشید و مدت زمان قرارگیری نانوکامپوزیت در معرض آن، می‌تواند به بهینه‌سازی عملکرد این سیستم و توسعه کاربردهای صنعتی پایدار کمک کند. این اقدامات به بهبود فرآیندهای تصفیه پساب و کاهش آلاینده‌های محیط زیست منجر خواهد شد.

واژه های کلیدی: *نانوکامپوزیت TiO2/WO3/g-C3N4 ، حذف رنگ متیلن بلو، راکتور کروی، نور خورشید، پساب‌های آلوده.*

منابع

[1] Ding, N., et al., *Enhanced ofloxacin degradation in water by a novel integrated photocatalysis and rotating magnetic field system.* Journal of Water Process Engineering, 2024. **65**: p. 105874.

[2] Gupta, V.K., et al., Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. Materials Science and Engineering: C, 2011. 31(5): p. 1062-1067.

[3] Basumatary, B., et al., Evaluation of Ag@TiO2/WO3 heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic activity towards methylene blue degradation. Chemosphere, 2022. 286: p. 131848.

[4] Sathiyavimal, S., et al., Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite from fish bones: Photocatalytic degradation of industrial dyes (crystal violet and Congo red). Progress in Organic Coatings, 2020. 148: p. 105890.

[۵] م. امین, بررسی حذف مواد هیومیکی آب از طریق فرایند اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فوتوکاتالیتیکی UV/TiO2. and خرسندی, ح., ب. بینا, 1387.

[6] Aiyun Meng, L.Z., Bei Cheng, and Jiaguo Yu*, Dual Cocatalysts in TiO2 Photocatalysis. ADVANCED MATERIALS, 2019Dual Cocatalysts in TiO2 Photocatalysis.

[7] Ibrahim, Y.O. and M.A. Gondal, Visible-light-driven photocatalytic performance of a Z-scheme based TiO2/WO3/g-C3N4 ternary heterojunctions. Molecular Catalysis, 2021. 505: p. 111494.

[8] Bitaraf, M. and A. Amoozadeh, The first report of covalently grafted semiconductors; n-TiO-P25@ECH@WO as a new, efficient, robust and visible-light-responsive photocatalyst. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2021. 96(4): p. 963-970

بررسی موردی کاربرد هوش مصنوعی در فرمولاسیون مایعات شوینده ، مزایا و چالش ها

سعید ایرانپور*[۱]، رامین حسنان[۲]

۱- دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی فرآیندهای شیمیایی
۲- تهران، اداره آموزش و پرورش منطقه ۸

مقدمه

در حوزه شیمی کاربردی، هوش مصنوعی می تواند به عنوان ابزار ارزشمندی برای تسریع تحقیقات، بهینه سازی فرآیندها و طراحی مواد جدید عمل کند. از موارد کلیدی که هوش مصنوعی می تواند در آن سهم قابل توجهی داشته باشد، پیش‌بینی خواص و واکنش‌های شیمیایی و فرمولاسیون ترکیبات شیمیایی از جمله فرمولاسیون مواد شوینده است[۱]. مواد شوینده مایع ظرفشویی با ترکیبی از مواد فعال فرموله می شوند تا چربی، باقی مانده مواد غذایی و سایر آلودگی ها را از ظروف پاک کنند[۲]. در فرمولاسیونهای استاندارد ضمن رعایت ملاحظات ایمنی و سمیت مواد، از افزودنی های دیگر مانند سورفکتانتهای کمکی، حلال، پایدار کننده کف، عوامل کی لیت کننده، مواد مرطوب کننده، رنگ و اسانس نیز استفاده میشود[۲] ، [۳]، . با توجه به اهمیت فرمولاسیون مواد شوینده، در این مقاله، ضمن بررسی کاربرد هوش مصنوعی در فرمولاسیون شوینده‌های مایع (مایع ظرفشویی مخصوص دست) به مزایا ، معایب و چالش های مرتبط نیز پرداخته ایم.

بخش تجربی

در این تحقیق با استفاده از هوش مصنوعی (GPT-40) بررسی چند فرمولاسیون پیشنهادی این ابزار در مقایسه با فرمولاسیون های کتب مرجع و استانداردهای موجود انجام شد [۳]، [۴]. با توجه به پیشنهادهای ابزار هوش مصنوعی، ضمن بررسی نقش هر یک از اجزای فرمولاسیون ارائه شده، معایب هر فرمولاسیون با توجه به استانداردهای موجود و مشکلات احتمالی محصول تولیدی با این فرمولاسیون ها مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا چند فرمول از مواد شوینده مایع ظرفشویی به همراه نقش هر یک از مواد و درصد آنها در فرمولاسیون آورده شده است:

فرمول ۱: با استفاده از هوش مصنوعی	معایب فرمولاسیون
– سدیم لوریل اتر سولفات :(SLES) ۱۵٪	- میزان اکتیو مواد فعال سطحی بیش از حد استاندارد - میزان کلرید سدیم بیش از ۱ درصد نه تنها باعث افزایش ویسکوزیته نمیشود بلکه میتواند باعث رقت بیشتر محصول شود. (حداکثر مجاز ۱ درصد است) - فاقد مواد پایدار کننده کف
– کوکامیدوپروپیل بتائین: ۵٪	
– کلرید سدیم: ۳٪	
– اسید سیتریک: ۲٪	
– نگهدارنده: ۰.۱٪	
– اسانس: ۰.۳%	
– آب: q.s.	

در این فرمولاسیون، SLES به عنوان سورفکتانت اولیه مسئول حذف چربی و باقی مانده مواد غذایی عمل می کند. کوکامیدوپروپیل بتائین به عنوان یک سورفکتانت عمل می کند و به افزایش کف و عملکرد تمیز کنندگی کمک می کند. کلرید سدیم برای تنظیم ویسکوزیته

مواد شوینده استفاده می شود، در حالی که اسید سیتریک به کنترل pH فرمول کمک می کند. این ماده نگهدارنده برای جلوگیری از رشد میکروبی گنجانده شده است و رایحه ای نیز برای داشتن رایحه دلپذیر به آن اضافه شده است.

فرمول ۲: با استفاده از هوش مصنوعی	معایب فرمولاسیون
-آلکیل بنزن سولفونات خطی :(LABS) ۱۰٪	- میزان مناسب کوکونات فتی اسید دی اتانول آمید ۲ درصد است.
-سدیم لورت سولفات :(SLES) ۸٪	- استفاده از آنزیم برای مایع ظرفشویی دست نامناسب است .
-کوکونات فتی اسید دی اتانول آمید : ۳٪	- عدم وجود ماده نگهدارنده میتواند باعث ناپایداری و آلودگی محصول شود.
-ترا سدیم EDTA :۰/۱٪	
-هیدروکسید سدیم: ۰.۵٪	
-آنزیم ها (پروتئاز، آمیلاز): ۰.۲٪	
-رنگ: ۰.۰۵٪	
-آب.q.s :	

در این فرمول، آلکیل بنزن خطی به عنوان سورفکتانت اولیه عمل می‌کند و قابلیت‌های برش گریس عالی را ارائه می‌کند. SLES به عنوان یک سورفکتانت ثانویه برای افزایش عملکرد تمیز کردن عمل می کند. کوکونات فتی اسید دی اتانول آمید به عنوان تقویت کننده کف و تثبیت کننده موجود است. Na_4 EDTA یک عامل کی لیت است که به بهبود عملکرد مواد شوینده در آب سخت کمک می کند. هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH استفاده می شود و آنزیم هایی مانند پروتئاز و آمیلاز برای تجزیه پروتئین و باقی مانده های نشاسته در آن گنجانده شده است.قرار دادن رنگ در فرمولاسیون جهت تمایز محصول و برای جلب مشتری اضافه می شود.

فرمول ۳: با استفاده از هوش مصنوعی	معایب فرمولاسیون
-آلکیل پلی گلوکوزید (APG)۱۲٪	- نبود عوامل تنظیم کننده pH
-دسیل گلوکوزید: ۶%	- عدم پیشنهاد رنگ در فرمولاسیون
-گلیسیرین: ۳٪	
-سیترات سدیم: ۲٪	
-متیل ایزوتیازولینون: ۰.۰۵٪	
-اسانس لیمو: ۰.۳٪	
-آب.q.s :	

در این فرمولاسیون APG و دسیل گلیکوزید به عنوان سورفکتانت های ملایم مناسب برای پوست های حساس عمل می کنند. گلیسیرین به دلیل خاصیت مرطوب کنندگی آن اضافه می شود، در حالی که سیترات سدیم به نرم شدن آب و جلوگیری از ایجاد رسوب کمک می کند. متیل ایزوتیازولینون نگهدارنده ای است که پایداری مواد شوینده را تضمین می کند. اسانس لیمو به دلیل ایجاد رایحه مطلوب در فرمولاسیون قرار داده شده است.

یافته ها

یافته های این تحقیق نشان داده علی رغم مزایایی همچون افزایش کارایی فرمولاسیون، توسعه سریع محصول و تولید محصول سفارشی در استفاده از هوش مصنوعی در فرمولاسیون ترکیبات شیمیایی، معایب و چالش هایی نیز وجود دارد.یافته های این تحقیق نشان داد استفاده از هوش مصنوعی متواند منجر به چالشهایی نظیر رقت و عدم پایداری کف (فرمولاسیون ۱)، پایداری نامناسب کف و ایجاد مشکلات در سلامتی به علت انتخاب اشتباه آنزیم در فرمولاسیون (فرمولاسیون ۲) و عدم تثبیت pHمناسب (فرمولاسیون ۳) گردد. بطور کلی از چالش های مرتبط با استفاده از هوش مصنوعی در فرمولاسیون مواد شوینده میتوان به مواردی همچون دسترسی و کیفیت داده ها، انطباق با مقررات، تفسیرپذیری الگوریتم، اشاره کرد. دسترسی مناسب و با کیفیت داده ها یکی از همترین چالش های مرتبط با استفاده از هوش مصنوعی در فرمولاسیون شوینده ها است. بطوریکه میتوان گفت کاربرد موفقیت آمیز هوش مصنوعی بر دسترسی به داده های جامع و با کیفیت متکی است. در مورد فرمول شوینده مایع، به دست آوردن داده های قابل اعتماد در مورد فعل و انفعالات شیمیایی، هم افزایی مواد، رفتار مصرف کننده و اثرات زیست محیطی می تواند چالش برانگیز باشد و به طور بالقوه کارایی الگوریتم های هوش مصنوعی را محدود می کند. یافته های این تحقیق نشان داد انطباق با مقررات میتواند چالش دیگری در استفاده از هوش مصنوعی در فرمولاسیون شوینده ها باشد. الزاماتی نظیر عدم استفاده از برخی از مواد شیمیایی در فرمولاسیون میتواند چالشی در استفاده از هوش مصنوعی در فرمولاسیون شوینده ها باشد. به عنوان مثال برای تولید مایع ظرفشویی در ایران استانداردهایی وضع شده که تولیدکنندگان موظف به رعایت آن هستند. عدم انطباق هوش مصنوعی با این مقرارت میتواند باعث بروز مشکلاتی گردد. همچنین مدل‌های هوش مصنوعی که در فرمول‌بندی مواد شوینده مایع استفاده می‌شوند، اغلب شامل شبکه‌های عصبی پیچیده و الگوریتم‌های یادگیری ماشین هستند. اطمینان از تفسیرپذیری این مدل‌ها برای درک چگونگی رسیدن آنها به توصیه‌های فرمول‌بندی خاص و برای حفظ شفافیت در فرآیندهای تصمیم‌گیری بسیار مهم است.

نتیجه گیری

استفاده هوش مصنوعی در فرمولاسیون شوینده‌های مایع فرصت‌های قانع‌کننده‌ای را برای نوآوری و افزایش بهره‌وری ارائه می‌دهد. با این حال، تحقق این مزایا مستلزم پرداختن به چالش‌های مرتبط، مانند دسترسی به داده‌ها، انطباق با مقررات، قابلیت تفسیر الگوریتم است. با پیمایش دقیق این موانع، صنعت می‌تواند از پتانسیل کامل هوش مصنوعی برای تولید شوینده‌های مایع استفاده کند. با توجه به تاثیر مستقیم ترکیبات شوینده در سلامت و بهداشت، عدم توجه به چالش ها و رفع معایب استفاده از هوش مصنوعی در اینوع کاربردها میتواند باعث ایجاد مشکلات گردد. بررسی همزمان و مقایسه از چند ابزار هوش مصنوعی جهت فرمولاسیون مواد شوینده، میتواند زمینه ای برای فعالیت در این زمینه باشد.

واژه های کلیدی: *هوش مصنوعی،مایعات شوینده، فرمولاسیون، مایع ظرفشویی.*

منابع

[1] Baum. Z. J, Yu. X, Artificial Intelligence in Chemistry: Current Trends and Future Directions, Journal of Chemical Information and Modeling, 2021, 61, 7.

[2]ایرانپور، سعید؛ ایرانپور، فرحناز؛ مقدمه ای بر مواد فعال سطحی (سورفکتانت ها)، انتشارات میعاد اندیشه، ۱۳۹۸ .

[3]استاندارد شماره ۲۲۸۸ ، مایع ظرفشویی، ویژگیها و روش آزمون، سازمان ملی استاندارد ایران، ۱۴۰۲ .

[۴]Flick. E.W, Advanced Cleaning Product Formulations, Vol.1, Elsevier Science, 2013

حذف رنگ راکتیو از پساب صنایع نساجی توسط کربن فعال اصلاح شده

شایا محمودیان*

استادیار گروه مهندسی نساجی، واحد کاشان، دانشگاه آزاد اسلامی، کاشان، ایران
مرکز تحقیقات فرش ماشینی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کاشان، کاشان، ایران

مقدمه

آلودگی آب در سالهای اخیر به یکی از جدی ترین مسائل زیست محیطی تبدیل شده است. رنگها جزء مهمترین آلاینده های مصنوعی فاضلاب صنایع نساجی محسوب می شوند. رنگ های راکتیو بخش مهمی از رنگهای سنتتیک تجاری می باشد که بصورت گسترده در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می گیرند و به دلیل اثرات سوء بهداشتی و زیست محیطی مورد توجه جدی هستند. در فرآیندهای رنگرزی با رنگ های راکتیو، به دلیل هیدرولیز ناخواسته بخشی از رنگ ، کل رنگ نمی تواند توسط الیاف یا پارچه جذب و تثبیت شود و پساب حاصل از رنگرزی و شستشوی بعدی حاوی مقادیر زیادی رنگ است. جداسازی این آلاینده های رنگی از فاضالب خروجی از صنایع نساجی، قبل از تخلیه به محیط زیست امری بسیار ضروری است. از میان روشهای مختلف تصفیه، روش جذب به دلیل امکان عملیاتی ساده، انعطاپذیری سیستم، اقتصادی بودن، مصرف انرژی کم و عدم آلودگی ثانویه، بیشترین استفاده را دارد [۱].

کربن فعال به علت سطح متخلخل و مساحت سطح ویژه بالا، توانایی ویژه ای در جذب انواع جذب شونده‌ها از مایعات و گازها دارد. امروزه کربن‌فعال به علت در دسترس بودن و ارزان بودن مواد اولیه جهت سنتز، که از پسماند کشاورزی و یا صنعتی تهیه می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. کربن‌فعال دارای گروه‌های عاملی مختلفی از جمله گروه‌های اسیدی شامل گروه‌های کربوکسیل، گروه الکتونها ،گروه‌های فنولیک و گروه‌های بازی می‌باشد که این گروه‌ها در کنار تخلخل و مساحت سطح ویژه بالا، یکی دیگر از عوامل ظرفیت جذب بالای کربن فعال می‌باشد.یکی دیگر از مزیت‌های کربن‌فعال امکان اصلاح و بهبود ظرفیت جذب آن است [۲,۳]

هسته زیتون تلخ از جاذبهای طبیعی ارزان قیمتی است که جایگاه مهمی را در تصفیه پساب نساجی پیدا کرده است [۴]. در این پژوهش توانایی کربن فعال سنتز شده از پوست هسته زیتون و اصلاح آن با گروه‌های عاملی آهن‌دار جهت حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول آبی بررسی شده است.

بخش تجربی

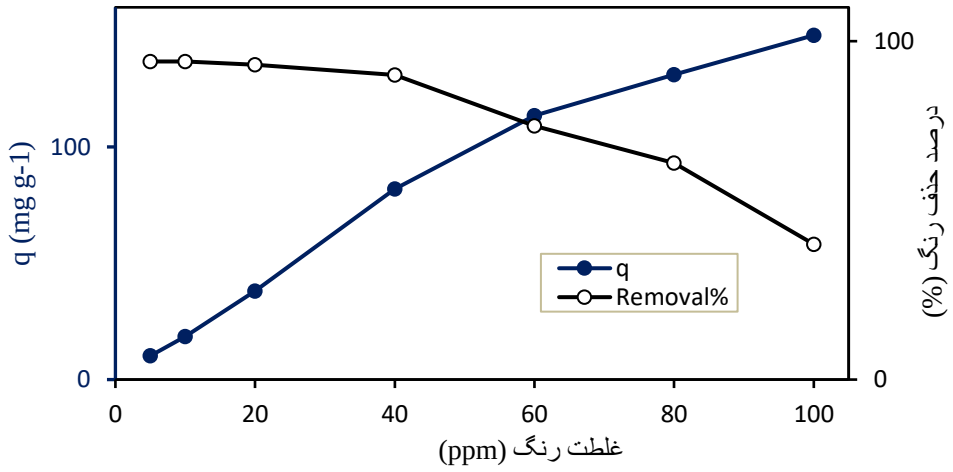
پودر هسته زیتون تهیه شده، جهت فعالسازی با فسفریک اسید آغشته شد و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت روی هیتراستیرر در دمای ۴۰ °C هم زده شد و بعد از فیلتراسیون، در آون تحت شرایط دمایی ۱۰۵ °C قرار گرفت. ماده اولیه خشک شده در ظرف اتوکالو فولادی ضد زنگ ریخته شد و به مدت ۱ ساعت در تماس با گاز نیتروژن، قرار گرفت. سپس با قرار دادن اتوکالو در کوره الکتریکی در دمای ۴۰۰ ° C به مدت ۲ ساعت فرآیند کربونیزاسیون انجام شد. به منظور اصلاح کربن فعال با گروههای آهنی در ابتدا ۵ گرم کربن فعال و به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار کلرید آهن سه ظرفیتی(III) اضافه شد، و مخلوط حاصل سپس به مدت ۶۰ دقیقه دردمای محیط تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. سپس کربن فعال آغشته به آهن با کاغذ صافی جدا شده و پس از چندین بار شستشو با آب مقطر، در آون قرار داده شد.

در این تحقیق، تأثیر متغیرهای مختلفی شامل مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت رنگ و pH محلول بر کارایی جذب، بررسی شد. اپس از تنظیم شرایط مورد نظر برای هر آزمایش ، مقدار مشخص از ماده جاذب به محلول رنگ اضافه شد، بعد از رسیدن به تعادل،

جاذبهای مغناطیسی با استفاده از آهنربا و جاذبهای غیرمغناطیسی با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، از محلول نهایی جدا شدند و غلظت باقیمانده رنگزا در محلول پس از فرایند جذب، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج بیشینه جذب ۵۹۰nm اندازه‌گیری شد.

یافته ها

تاثیر غلظت رنگ، دوز جاذب، زمان تماس و pH بر روی درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، میزان حذف رنگ با افزایش میزان دوز جاذب و زمان تماس افزایش یافت . افزایش pH از ۲ تا ۱۰ باعث افزایش جذب رنگ شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با فزایش غلظت اولیه رنگ از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب افزایش و درصد جذب رنگ کاهش یافت. ماکزیمم حذف رنگ در شرایط غلظت رنگ ۱۰ ppm ، دوز جاذب ۰/۷ g/L، زمان تماس ۶۰ دقیقه و pH ۸ حاصل شد. حداکثر ظرفیت جذب جاذبهای کربن فعال و کربن فعال اصلاح یافته به ترتیب برابر با ۹۸ mg/g و ۱۴۸ mg/g می باشد که این افزایش ظرفیت جذب بعد از اصلاح به دلیل ایجاد مکانهای جذب مثبت آهن در سطح جاذب اصلاح شده است که با مکانیسم جذب الکترواستاتیک رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ را جذب می کنند. همچنین مکانیسم جذب فیزیکی به دلیل ساختار متخلخل جاذب در جذب رنگ راکتیوقرمز بر جاذب کربن فعال اصلاح یافته موثر است.



شکل ۱. تاثیر غلظت رنگ بر درصد حذف رنگ و ظرفیت جذب

نتیجه گیری

کربن فعال اصلاح یافته حاصل از هسته زیتون به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان قیمت توانایی حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ را دارا است. با توجه به این که pH بهینه حذف این رنگ توسط این جاذب در محدوده قلیایی می باشد و اکثر فاضالب های نساجی دارای pH قلیایی می‌باشند لذا می توان گفت، این جاذب، جاذبی مناسب جهت حذف رنگ از فاضالب صنایع نساجی می باشد.

واژه های کلیدی: حذب سطحی، کربن فعال، هسته زیتون، کلرید آهن، رنگ راکتیو رد ۱۹۸

منابع

[1] Lu, J., Y. Zhou, and Y. Zhou, Recent advance in enhanced adsorption of ionic dyes from aqueous solution: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 53(19): p. 1709-1730 (2023.).

[2[Hosny, N.M., I. Gomaa, and M.G. Elmahgary, Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review. Applied Surface Science Advances, 15: p. 100395 (2023).

[3] چهارکام و همکاران، بررسی عملکرد جاذب کربن فعال اصلاح‌شده با نانوذرات اکسید آهن در حذف کریستال ویولت از آب. علوم و فناوری رنگ, ۱۷(۴):۳۰۳-۳۲۴ (۱۴۰۲).

[4] .Al-Sareji, O.J., et al., A sustainable and highly efficient fossil-free carbon from olive stones for emerging contaminants removal from different water matrices. Chemosphere, 351: p. 141189 (2024).

.

سنتز کامپوزیتی جدید از پلیمری ازت دار در نانوTiO_2P25 وکاربرد آن درواکنش اکسیداسیون انتخابی بنزیل الکل ها

علی عموزاده*[۱]، لیلا م عبدی[۲]

۳۵- دانشگاه سمنان،دانشگاه سمنان

مقدمه

اکسیداسیون فوتوکاتالیستی الکل ها یک روش امیدوار کننده در سنتز آلی سبز است.که آلدهیدهای مربوطه را تولید می کند.آلدهیدهای آروماتیک و مشتقات آنها یکی از باارزش ترین واسطه ها در شیمی آلی هستند[۱].همچنین به طور گسترده در صنایع غذایی،نوشیدنی ها وداروسازی و به عنوان مواد خام برای بسیاری از مواد شیمیایی مفید مانند رنگ ها ،رزین ها و عطر ها استفاده می شوند[۲]فناوری فوتوکاتالیستی ناهمگن را می توان تحت شرایط ملایم مانند دما وفشار محیط در حضور نیمه هادی های ارزان وغیر سمی به عنوان فوتوکاتالیست انجام داد[۳].در میان اکسیدهای فلزی شناخته شده دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواص ذاتی آن مانند پایداری نوری بالاتر،غیرسمی، نامحلول در محیط های آبی،بی اثری شیمیایی وبیولوژیکی، ارزان ودسترسی آسان به طور گسترده برای تبدیل های آلی استفاده می شود.در سال های اخیر پلیمرهای مزدوج مانند پلی آنیلین (PANI) ،پلی تیوفن(PPTH) ومشتقات آنها به دلیل جذب نور مرئی، پایداری بالاترو تحرک بهتر حامل های بارمورد توجه قرار گرفته اند.علاوه براین پلیمرها به طور موثری برای ترکیب با نیمه هادی های معدنی با باند گپ بزرگ مانند TiO_2 برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی وتغییر جذب طیفی به سمت ناحیه مرئی استفاده شده اند . ساختار مزدوج چنین پلیمرهایی می توانند فوتوالکترون های برانگیخته بیشتری را جذب کنند تا باز ترکیب جفت الکترون-حفره را به تاخیر بیندازد[۴]. علاوه براین بسیاری از این پلیمرها در حالت های دوپ شده یا بدون دوپ شده خود،اهدا کننده الکترون کارآمد و حفره های انتقال دهنده خوبی بر تحریک نور مرئی هستند.[۵]

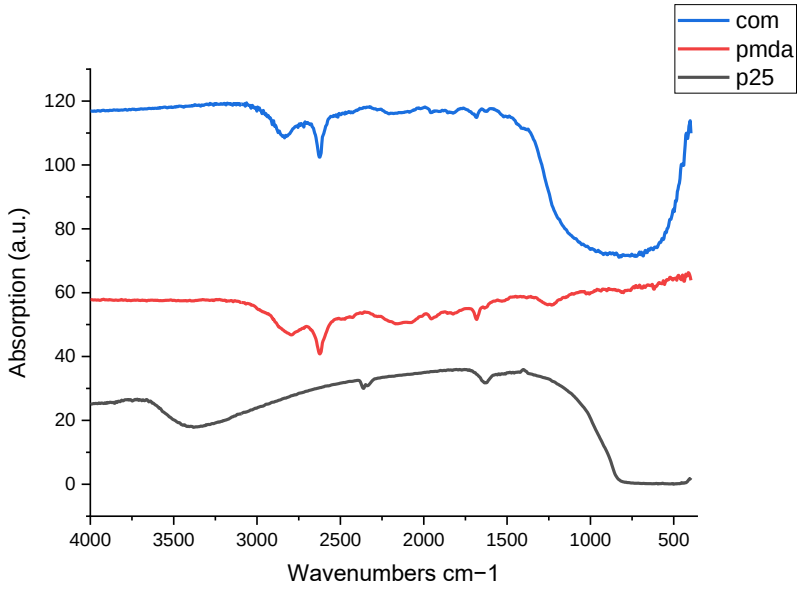
بخش تجربی

۵میلی مول از ماده ۴و'۴ متیلن دی آنیلین MDA را در ۳۰میلی لیتر محلول یک به یک حجمی اتانول/آب حل شد وبه آن ۴میلی مول آمونیوم پرسولفات اضافه شد به مدت ۲ ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت.رسوب حاصل ۳مرتبه با آب مقطر شستشوودر دمای اتاق خشک شد..۰.۱گرم دی اکسید تیتانیومTiO_2P25 رادر ۱۰میلی لیتر آب دیونیزه پراکنده شد ۰.۱گرم پلیمر MDA به آن اضافه شد به مدت۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرارداده شد رسوب حاصل ۳ مرتبه با آب مقطر شستشو ودر دمای اتاق خشک شد.کامپوزیت MDA/ TiO_2P25 بانسبت ۲ و۳برابری مقدار TiO_2 به پلیمر سنتز شد .و در واکنش فوتوکاتالیستی استفاده شد. آزمایش فوتوکاتالیستی،۰.۰۰۵گرم ازکامپوزیت MDA/TiO_2P25 به محلولی از ۰.۱میلی مول بنزیل الکل، ۰.۱ میلی مول $NaNO_3$ به عنوان اکسنده و۵میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال در یک لوله آزمایش اضافه شد. تابش مصنوعی از طریق لامپ های LED آبی ($400<\lambda$ nm) به سمت لوله آزمایش مخلوط واکنش انجام شد.وهمزدن محلول از طریق همزن مغناطیسی ادامه یافت.در طول انجام آزمایش در فواصل زمانی معین از شروع تابش نور از محلول نمونه گیری انجام شد وپیشرفت واکنش از طریق کروماتوگرافی لایه نازیک TLC بررسی شد

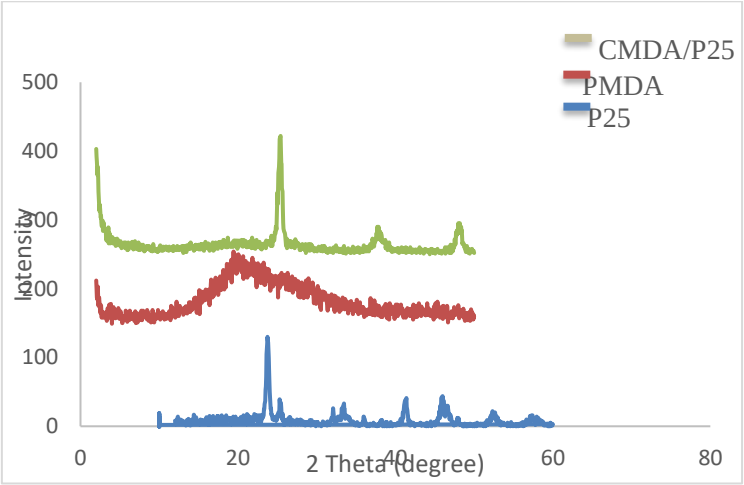
.aamozadeh@semnan.ac.ir

یافته ها

کامپوزیت MDA/TiO_2P25 به روش ساده سنتز شد.ساختار کامپوزیت حاصل با استفاده از FT-IR و XRD مورد تجزیه وتحلیل قرار گرفت. طیف $FT\text{-}IR\text{-}nTiO_2$ پیک جذبی زیر $1200\ cm^{-1}$ ارتعاش Ti-O-Ti وپیک جذبی در $1623\ cm^{-1}$ و۳۳۵۵ مربوط به گروه OH روی سطح TiO_2 می باشد.طیف FT-IR-PMDA پیک جذبی در ۳۳۵۰ ارتعاش NH، پیک جذبی در $1512\ cm^{-1}$ و۱۶۱۳ارتعاش کششی پیوند دوگانه کربن- کربن وپیک جذبی $1101\ cm^{-1}$ارتعاش کششی C-N می باشد.طیف $MDA\backslash TiO_2$ پیک جذبی زیر $1200cm^{-1}$ ارتعاش کششی Ti-O-Ti پیک $1512cm^{-1}$ و۱۶۱۸ارتعاشات کششی کربن-کربن آروماتیک و $3422\ cm^{-1}$ ارتعاش OH روی TiO_2 می باشد.



الگوی XRD نانوذرات TiO_2 P25 در 2θ برابر ۲۵.۲،۳۷.۳،۳۷.۸،۴۸.۲،۵۴،۵۵.۱،۶۲.۸ را می توان به پراش نانوذرات TiO_2 با فاز کریستالی آناتاز تطابق داد.الگوی XRD برای پلیمر نشان دهنده ساختار آمورف برای این پلیمر است.کامپوزیت MDA/TiO_2 دارای پیک پراش مربوط به TiO_2 است. پیک آمورف پلیمر را به علت ماهیت کریستالی بالای TiO_2 نمی توان در کامپوزیت مشاهد کرد.از نتایج XRD می توان نتیجه گرفت که کامپوزیت آرایش منظم تری با ساختار کریستالی خوب دارد.



نتیجه گیری

در این پژوهش کامپوزیت MDA/TiO_2 با روش ساده وارزان سنتز شد.از آن عنوان یک فوتوکاتالیست برای اکسیداسیون بنزیل الکل تحت نور مرئی استفاده شد. علاوه براین واکنش در زمان بسیار کوتاه انجام شد.و زمانی که نسبت TiO_2 به پلیمر بیشتر باشد فوتوکاتالیست عملکرد بهتری نشان می دهد.

واژه های کلیدی: *فوتوکاتالیست،TiO_2،۴و'۴ متیلین دی آنیلین ،کامپوزیت.*

منابع

[1]. Hosseini, S., A. Amoozadeh, and Y. Akbarzadeh؛ *Nano-WO3-SO3H as a new photocatalyst insight through covalently grafted brønsted acid: highly efficient selective oxidation of benzyl alcohols to aldehydes*، Photochemistry and Photobiology, **2019**. 95(6): p. 1320-1330.

[2]. Zhao, L., et al., *Roles of the active species involved in the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde on TiO2 under UV light: Experimental and DFT studies*، Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2016**. 420: p. 82-87.

[3]. Xiao, X., J. Jiang, and L. Zhang؛ *Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light: The case of Bi12O17Cl2 nanobelts*،Applied Catalysis B: Environmental, **2013**. 142: p. 487-493.

[4]. Panwar, V. and S.L. Jain؛ *Ternary hybrid TiO2-PANI-AuNPs for photocatalytic A3-coupling of aldehydes, amines and alkynes: First photochemical synthesis of propargyl amines*، Materials Science and Engineering: C, **2019**. 99: p. 191-201.

An investigation on synthesis and photocatalytic activity ؛. Min, S., F. Wang, and Y. Han]5[Journal of Materials Science, **2007**. ،*of polyaniline sensitized nanocrystalline TiO2 composites* 42(24): p. 9966-9972