

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی
(علمی - پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۲

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

SID.ir
ISC.gov.ir
Magiran.com
Google scholar
Linkedin

(اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر حمیدرضا آقابرگ
استاد شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر سعید تقوایی
استاد مهندسی شیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی	دکتر محمدرضا جعفری نصر
استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مرتضی خسروی
دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر رضا زادمرد
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر محمودرضا سهرابی
استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر	دکتر علی اصغر کتباب
استاد شیمی معدنی، دانشگاه تربیت مدرس	دکتر علیرضا محجوب
استاد شیمی پلیمر، دانشگاه تهران	دکتر حسین مهدوی

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان	دکتر محمدرضا احسانی
استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی	دکتر غلامرضا اسلامپور
استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان	دکتر یونس اییکچی
استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر اکبر ایرانوخت
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر فریبا تدین
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی شریف	دکتر هادی پرستار شهری
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان	دکتر حمیدرضا پوراعتدال
دانشیار شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر	دکتر سیدمهدی پورمرتضوی
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه ارومیه	دکتر سجاد پیرسا
استادیار شیمی معدنی، دانشگاه الزهرا	دکتر خانانه حیدری
دانشیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مهران دولو
استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان	دکتر فرهاد رحمانی
استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر مرتضی رضاپور
دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران	دکتر پیام زاهدی
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه خوارزمی	دکتر محسن شیدایی
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر ماندانا صابر تهرانی
استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر صدیقه صادق حسنی
استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر قدس	دکتر سجاد صداقت
دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر علی اکبر طرلانی
استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات	دکتر علی عباسیان
استادیار شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اردبیل	دکتر الهام عزت‌زاده
استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران	دکتر هومن فتوره چی
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مهین فکور
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران	دکتر محمدرضا گنجعلی
استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر محمدمجید مجتهدی
استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)	دکتر ابوالقاسم مقیمی
استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر مریم میرزاآقاییان
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم	دکتر مجتبی هادی بیداخویدی
استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	دکتر هنگامه هنر کار

- ۱ سنتز نانوذره‌های NiO دوبه‌شده با Cu (II) با آسیاب گلوله سیاره‌ای و شناسایی آن
الهام سجادی و مسیح دربندی
- ۱۰ یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفر با طیف‌سنج تحرک یونی مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا
منیژه توضیحی، نسیم نجفلو و حامد بهرامی
- ۲۴ بررسی اثرهای پادباکتری نمد نانوفیبری چندسازه پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین حاوی داروی کلیندامایسین
سارا یوسفی مقدم، حکیمه زیادی، ملک حکمتی و فاطمه السادات سیدی
- ۴۰ فعالیت الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست Pt/C پایدارشده با مقدارهای متفاوت سدیم سیترات در واکنش کاهش اکسیژن
کلثوم محرابی نژاد و مهدی خیرمند
- ۴۸ استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین بسیار سریع و دقیق نقاط تعادلی ترمودینامیکی سامانه‌های گاز-آب-هیدرات در حجم ثابت
اکبر ایران‌دوخت
- ۶۰ حذف برخی رنگ‌های کاتیونی نساجی از پساب‌های صنعتی با نانوذره‌های گاما آلومینای اصلاح‌شده
مسعود سعادت، سید ایمان موسوی و مرتضی ایران‌نقار
- ۷۶ حذف نیترات از محلول آبی با زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح‌شده
داریوش یوسف پور، آزاده جدائی و اعظم آفاقی

سنتز نانوذره‌های NiO دوبه‌شده با Cu (II) با آسیاب گلوله سیاره‌ای و شناسایی آن

الهام سجادی^۱ و مسیح دربندی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. دانشیار نانوشیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی نانومواد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲



10.30495/jacr.2023.1985094.2122

چکیده

در این پژوهش، ابتدا نانوذره‌های میان‌متخلخل نیکل هیدروکسید با روش حلال‌گرمایی سنتز؛ سپس، به‌عنوان ماده اولیه با حفظ ساختار و ریخت در یک عملیات گرمایی به نانوذره‌های نیکل اکسید تبدیل شدند. پس‌از آن، به‌وسیله یک آسیاب گلوله‌ای با مس (II) دوبه‌شده شد. از آنجایی که در طی فرایند سنتز از هیچ ماده شیمیایی سمی، گران‌قیمت و پیچیده استفاده نشد، نتیجه‌های این پژوهش می‌تواند از نظر علمی و صنعتی در تولید سایر نانومواد دوبه‌شده به‌کارگرفته شود. برای مطالعه‌های ساختاری و ترکیب شیمیایی نانومواد سنتز شده، روش‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل‌سنجی با روش جذب و واجذب نیتروژن (BET) به‌کارگرفته شد. الگوهای XRD ساختار FCC نانوذره‌های سنتز شده و عدم وجود فاز ناخالصی را نشان دادند. همچنین، اندازه‌گیری‌های BET میان‌متخلخل بودن نانوذره‌ها، سطح ویژه و حجم منافذ مناسبی را نشان داد. همچنین، رفتار کاتالیستی نانوذره‌های نیکل اکسید دوبه‌شده با مس در حذف و تخریب سونوفتوکاتالیستی آلاینده فنل تحت نور مرئی و امواج فراصوت مطالعه شد. ماده فنل محلول در آب به‌عنوان آلاینده مدل پس از افزودن کاتالیست نیکل اکسید دوبه‌شده با مس، تحت نور مرئی و امواج فراصوت در مدت ۶۰ دقیقه، حدود ۸۶/۵ درصد تخریب شد.

واژه‌های کلیدی: نیکل اکسید، سونوفتوکاتالیست، آسیاب گلوله‌ای، فنل، مس (II) اکسید، دوبه‌کردن.

مقدمه

آن‌ها، بلورینگی و شکل آن‌ها نیز بستگی دارد. به همین دلیل کوشش‌های فراوانی برای تهیه نانوذره‌های بر پایه نیکل با شکل‌ها و اندازه‌های متفاوت برای کاربردهای ویژه انجام شده است [۱] تا [۵].

امروزه سنتز نانومواد با اندازه و ریخت و تخلخل‌های ویژه مورد توجه کاربردهای علمی و صنعتی قرار گرفته است، زیرا ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانومواد نه تنها به ترکیب شیمیایی آن‌ها بلکه به فاز، ساختار، تخلخل، اندازه و توزیع

حفره شوند و برای واکنش شیمیایی برای تجزیه آلاینده‌های آلی به کربن دی‌اکسید و آب، در دسترس قرار گیرند. تولید مداوم آلاینده‌های آلی با صنایع متفاوت و تخلیه آن‌ها به محیط‌زیست یک نگرانی شدید در سراسر جهان است [۱۲]. خطرهای این آلاینده‌ها، از جمله آلاینده‌های دارویی، ترکیب‌های فنلی، رنگ‌ها و فلزهای سنگین، در بوم‌سازگان‌های طبیعی در سراسر جهان آشکار شده است [۱۲ و ۱۳]. انتشار ترکیب‌های فنل در محیط آبی به دلیل سمی بودن و جهش‌زایی، موجودات زنده را به خطر می‌اندازد. در دهه‌های اخیر چندین روش متداول تصفیه فاضلاب (شیمیایی، زیستی و فیزیکی) برای حذف آلاینده‌های آلی متفاوت برای واپایش کیفیت آب در نظر گرفته شده است. هدف اصلی این روش‌ها تبدیل مواد شیمیایی سمی به فراورده‌های بی‌ضرر است، ولی روش‌های یادشده محدودیت‌هایی مانند نیاز به زمان حذف طولانی و عملکرد کم حذف نسبت به برخی مواد آلی غیرقابل تجزیه را نشان می‌دهند [۱۴ تا ۱۷]. در سال‌های اخیر روش اکسایش پیشرفته جایگزین روش‌های معمول برای تجزیه آلاینده‌های نوظهور توجه بیشتری را به خود جلب کرده است و به‌عنوان یکی از روش‌های موثر تصفیه فاضلاب بشمار می‌رود. در این روش با تولید رادیکال‌های اکسیدکننده (OH^\bullet) و واکنش با آلاینده‌های آلی موجب تبدیل آن‌ها به ترکیب‌های بی‌خطر می‌شود [۱۸]. تولید حباب‌هایی با امواج فراصوت که پس از ترکیدن در داخل محلول به‌عنوان یک واکنش‌گاه عمل کرده و دما و فشار بالا ایجاد می‌کنند، به‌عنوان روش اکسایش پیشرفته شناخته شده است. در این روش، تولید رادیکال‌های فعال اکسیدکننده به-وسیله حباب‌های ناشی از حفره‌زایی، به‌عنوان روشی برای اصلاح و تخریب آلاینده‌های موجود در آب‌ها استفاده شده است [۱۹ تا ۲۱]. از این رو، روش سونوفتوکاتالیست تبدیل به یک زمینه جذاب با قابلیت بالا برای از بین بردن آلاینده‌ها حتی با کمترین غلظت در آب‌های سطحی شده است [۲۲].

در دهه‌های اخیر، نانوذره‌های نیکل اکسید (NiO) به دلیل ویژگی مغناطیسی، نوری و الکتریکی، سمیت کمتر، پایداری گرمایی/شیمیایی بالا، سازگار با محیط‌زیست و در دسترس بودن (در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی) به‌عنوان یکی از انواع نانومواد معدنی مهم در نظر گرفته شده‌اند. همچنین، به دلیل ویژگی بی‌همتای آن در کاربردهای متفاوتی مانند سلول خورشیدی، پیل سوختی، باتری، پنجره هوشمند، کاتالیست، دستگاه‌های الکتروکرومیک، حسگرهای شیمیایی، به‌عنوان لایه‌های پادفرومغناطیس، در اجزای ساختاری با وزن سبک در هوافضا، سرامیک‌های الکتریکی و... استفاده شده است [۶ تا ۸]. روش‌های متفاوتی برای سنتز نانوذره‌های NiO گزارش شده است که می‌توان به احتراق، سل‌ژل، رسوب همگن شیمیایی، روش پلاسمای قوس‌الکتریکی، تجزیه گرمایی، رسوب لیزری تپی، سونوشیمیایی، تف‌کافت با ریزموج، روش الکتروشیمیایی، رسوب بخار شیمیایی و ریزنامیزه^۱ اشاره کرد [۹ تا ۱۱]. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خود را دارند. در میان روش‌های یادشده فرایند آب‌گرمایی/حلال گرمایی مزایای ویژه خود را دارد. این روش‌ها قادر به ارائه نانوذره‌ها با ریخت‌ها و ساختارهای واپایش‌شده هستند که می‌توانند ویژگی فیزیکی و شیمیایی را تحت تاثیر قرار دهند.

در سنتز نانومواد، واپایش ساختار و مقدار تخلخل و سطح ویژه نانومواد اهمیت دارد. بر همین پایه، در این کار پژوهشی نیز دستیابی به ساختار و مقدار تخلخل و سطح ویژه مناسب در نظر بود. در ابتدا نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به روش حلال گرمایی با استفاده از پیش‌ساز معدنی سنتز شد. سپس، نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به دست آمده به‌عنوان پیش‌ساز برای سنتز نیکل اکسید با عملیات گرمایی ثانویه (کلسینه‌شدن) استفاده و در پایان با آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با مس (II) اکسید دوپه شدند تا موجب کاهش بازترکیب جفت الکترون-

سپس، ۵ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط افزوده و ۳۰ دقیقه دیگر هم‌زده شد. پس‌از آن، محلول به واکنشگاه آب‌گرمایی/حلال‌گرمایی منتقل و ۱۰ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. پس از سرد شدن مخلوط به دست‌آمده، به ترتیب با آب مقطر، اتانول و استون شسته و با گریزانه، نانوذره‌های سنتز شده از محلول جدا شدند. پس از تشکیل رسوب، نانوذره‌ها به مدت ۲ ساعت در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به تدریج خشک شد. بدین ترتیب نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به دست آمد.

روش تهیه نانوذره‌های نیکل اکسید

مقدار مشخصی از نانوذره‌های نیکل هیدروکسید به دست آمده در مرحله پیشین را در کوره به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی و سپس، در مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق سرد شدند. پس‌از آن، با استون شسته شدند تا کک و ناخالصی‌ها حذف شوند. نانوذره‌های نیکل اکسید به دست‌آمده درون آن به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به تدریج خشک شدند.

دوپه کردن نیکل اکسید با مس (II) اکسید به وسیله آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای

در این مرحله، مقداری نیکل اکسید به دست آمده، داخل هر کدام از جام‌های فولادی آسیاب گلوله‌ای ریخته و به مقدار ۳ درصد وزن نیکل اکسید، CuO به آن‌ها افزوده شد. باید توجه داشت که نسبت وزن گلوله‌های فولادی سخت کاری شده به ماده داخل هر کاپ باید ۱۰ به ۱ باشد. سپس، آسیاب گلوله‌ای روی سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۳ ساعت تنظیم و روشن شد. پس از این مدت، نیکل اکسید دوپه شده با Cu(II) به دست آمد. در شکل ۱ تصویری از دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای نشان داده شده است. این دستگاه دارای دو محفظه قرارگیری جام است.

در این پژوهش، سعی شد با روش حلال‌گرمایی که روشی ساده و کم هزینه است، نانوذره‌ها بر پایه نیکل با ساختار متبلور مناسب و اندازه واپایش شده و یکپارچه تهیه شود. همچنین، یک روش سونوفتوکاتالیستی سازگار با محیط‌زیست و کارآمد با قابلیت کاربرد برای تصفیه موثر آب‌های آلوده به آلاینده‌های دارویی (مانند فنل) با به‌کارگیری نانوذره‌های نیکل اکسید دوپه شده با مس (II)، بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

نیکل استات ۴ آبه ۹۹/۹۵ درصد $(\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، اولئیک اسید ۹۹ درصد، مس (II) اکسید ۹۹/۹ درصد، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد، فنل ۹۹/۷ درصد و استون ۹۹ درصد همگی از شرکت مرک و اتانول ۹۶ درصد از شرکت مجلی ایران تهیه شدند.

دستگاه‌ها

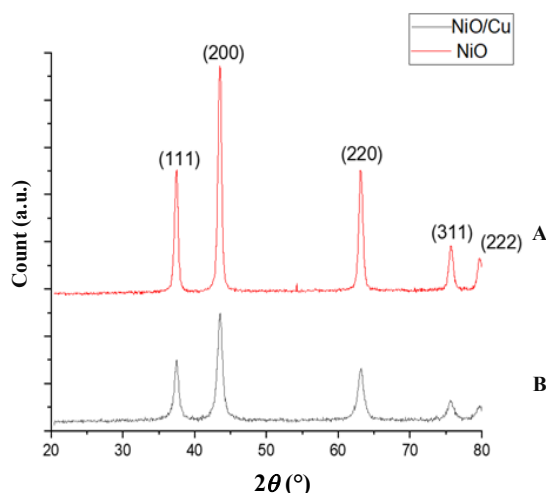
در این پژوهش، دستگاه‌های حمام فراصوت Hielscher ultrasound UP200H ساخت آلمان، گریزانه ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه ساخت ایران، همزن مغناطیسی ساخت شرکت آلفا ایران، طیف‌نورسنج UV-Vis ساخت Shimadzu ژاپن، کوره دمای بالا ساخت شرکت آتبین ایران، لامپ بخار جیوه ۱۰۰ وات، واکنشگاه (دم‌فشار) آب‌گرمایی/حلال‌گرمایی ساخت ایران، دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل Narya-MPM 2*250H ساخت شرکت امین آسیا به کار گرفته شدند.

روش تهیه نانوذره‌های نیکل هیدروکسید/اولیه

نانوذره‌های نیکل هیدروکسید با روش حلال‌گرمایی تهیه شدند. ابتدا مقدار ۳۵ میلی‌لیتر اولئیک اسید و ۲/۸۴ گرم نیکل استات چهارآبه درون یک ارلن ریخته و با دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت معینی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذره‌های نیکل اکسید با روش XRD الگوهای XRD نانوذره‌های نیکل اکسید سنتز شده و نیکل اکسید دوپه‌شده با مس (II) در شکل ۳، نشان داده شده‌اند. برای تشخیص فاز بلوری و همچنین، تعیین اندیس‌های میلر، الگوی همه نمونه‌ها با داده‌های پراش پودر استاندارد (ICDD) مقایسه شدند. قله‌های موجود در الگوهای شکل ۳، به ترتیب از سمت چپ به راست مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) هستند. همین موضوع، بیانگر این است که هر دو نمونه ساختار شبکه مکعبی و جوجه‌پر (FCC^۲) دارند. همچنین، فاز ناخالصی در این الگوها مشاهده نمی‌شود. بنابراین، نانوذره‌ها بدون ناخالصی و با ساختار FCC تهیه شده‌اند. با توجه به اینکه غلظت مس (II) خیلی پایین است. بنابراین، قله‌های الگوی مربوط به آن در ذره‌های دوپه‌شده مشاهده نشد.



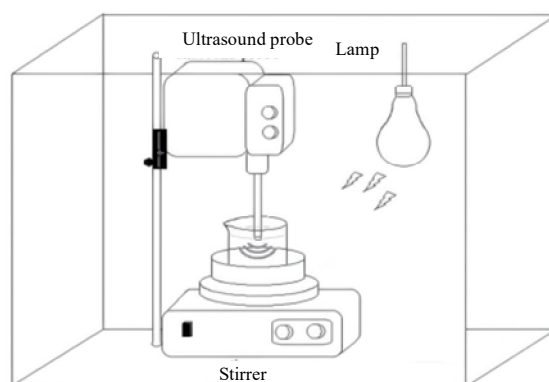
شکل ۳ الگوهای XRD نانوذره‌های سنتز شده (نیکل اکسید خالص (A) و نیکل اکسید دوپه‌شده با مس (II) (B))



شکل ۱ تصویر دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای

آزمایش سونوفتوکاتالیستی

۲۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی فنل با غلظت ۴۰ ppm تهیه و مقدار ۵۰ میلی‌گرم از نانوذره‌های نیکل اکسید دوپه‌شده به آن افزوده شد. سپس، برای رسیدن به تعادل جذب و واجذب سطحی به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی (در داخل جعبه تاریک) هم‌زده شد. پس‌از آن، تحت تابش نور لامپ بخار جیوه ۱۰۰ وات به‌عنوان منبع نور مرئی و امواج فراصوت قرار داده شد. فاصله لامپ تا واکنشگاه ۱۰ سانتی‌متر و دمای مخلوط واکنش حین فرایند تخریب ۲۵ درجه سلسیوس بود. طرحواره سامانه آزمون سونوفتوکاتالیستی در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲ طرحواره سامانه آزمون سونوفتوکاتالیست در حضور لامپ نور مرئی و دستگاه امواج فراصوت

1. International centre for diffraction data (ICDD)

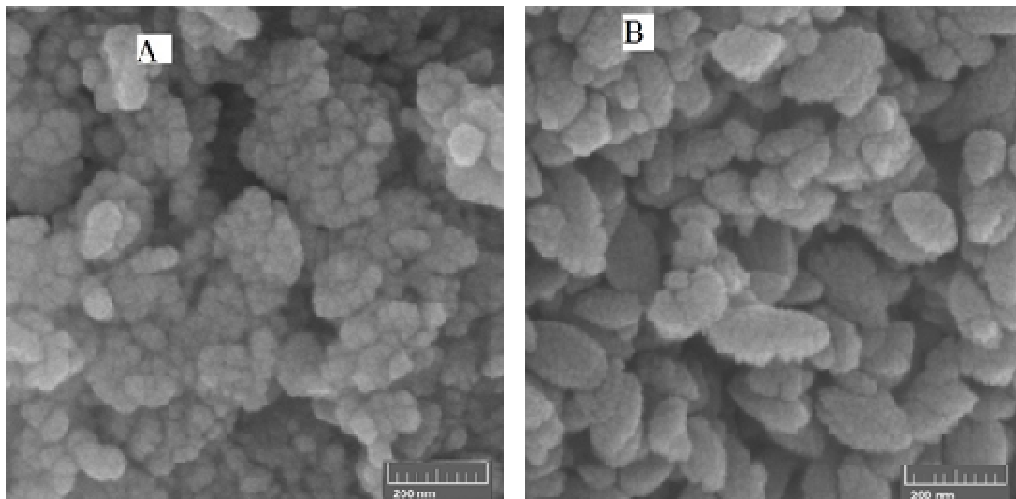
2. Face-centered cubic

سنتز نانوذره‌های NiO دوپه شده با Cu(II) با آسیاب ...

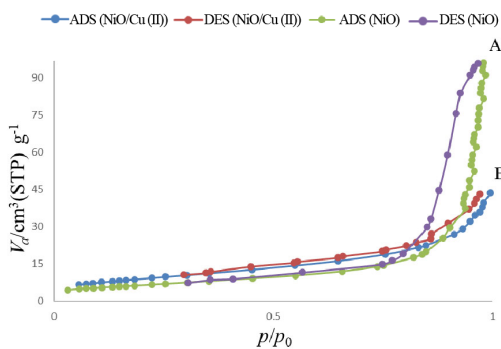
کوچک نانوذره‌ها با انرژی سطحی بالای آن‌ها نسبت داد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هر دو حالت نانوذره‌ها هم شکل و هم اندازه هستند و پراکندگی یکنواخت دارند.

بررسی نانوذره‌های سنتز شده با SEM

تصویرهای SEM نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۴ قابل مشاهده است. در تصاویر SEM به دست آمده کلوخه‌ای بودن نانوذره‌ها مشاهده می‌شود که می‌توان دلیل آن را به ابعاد بسیار



شکل ۴ تصاویر SEM نانوذره‌های NiO خالص (A) و نانوذره‌های NiO دوپه شده با Cu (II) (B)

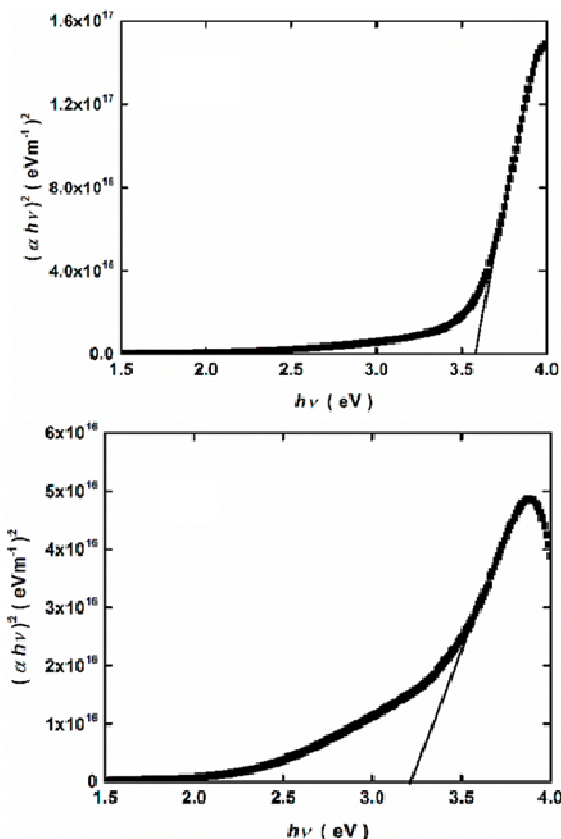


شکل ۵ هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن در نانوذره‌های NiO خالص (A) و نانوذره‌های NiO دوپه شده با Cu (II) (B)

تخلخل سنجی به روش جذب - واجذب نیتروژن (BET)

تخلخل و سطح مؤثر مربوط به نانوذره‌ها با روش برونر - امت - تیلر (BET) بررسی شد. هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن برای نانوذره‌های NiO خالص و برای نانوذره‌های دوپه شده با مس (II) در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود که هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن برای هر دو از نوع IV است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است نانوذره‌های نیکل اکسید پیش از دوپه شدن و در مقایسه با نانوذره‌های دوپه شده با مس (II) تخلخل بیشتری دارند. در جدول ۱ توزیع اندازه حفره‌ها، سطح ویژه و حجم حفره‌های نانوذره‌های نیکل اکسید پیش و پس از فرایند دوپه شدن ارائه شده‌اند.

1. Brunauer-Emmett-Teller (BET)



شکل ۶ کاف انرژی نانوذره‌های خالص (بالا) و نانوذره‌های دوپه‌شده (پایین)

بررسی فعالیت سونوفتوکاتالیستی نانوذره‌های نیکل اکسید پس از دوپه‌شدن

در این آزمون از نور مرئی و امواج فراصوت به‌طور هم‌زمان استفاده شد. مخلوط فیل، آب مقطر و کاتالیست با همزن مغناطیسی به‌مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم‌زده شد و پیش از شروع آزمون، هیدروژن پراکسید (۱۰ میلی‌مولار) به آن افزوده شد. سپس، مخلوط در جعبه به‌طور هم‌زمان تحت نور لامپ مرئی و امواج فراصوت قرار داده شد. در مدت ۶۰ دقیقه و به فاصله‌های زمانی ۱۰ دقیقه از محلول نمونه‌برداری و سپس، با گریزانه، کاتالیست از محلول جدا و جذب نمونه با دستگاه طیف‌نورسنج اندازه‌گیری شد. در شکل‌های ۷ و ۸ نمودار

جدول ۱ مقایسه توزیع اندازه حفره‌ها، سطح ویژه و حجم حفره‌های نانوذره‌های نیکل اکسید پیش و پس از دوپه‌شدن

نیکل اکسید		ویژگی
دوپه‌شده با مس (II)	خالص	
۷,۸۷	۲۵,۹۳	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
۲۲,۹۲	۳۳,۱۵	مساحت سطح ویژه حفره‌ها (m ² /g)
۵,۲۶	۷,۶۱	حجم حفره‌ها (cm ³)

بررسی طیف‌های EDS

در طیف نانوذره‌های NiO خالص، عناصر Ni و O و در طیف نانوذره‌های NiO دوپه‌شده با Cu (II)، عناصر Ni و O و Cu تشخیص داده شدند.

جدول ۲ درصد وزنی عناصر نانوذره‌های سنتز شده نیکل اکسید خالص و نیکل اکسید دوپه شده با مس (II)

درصد وزنی		عنصر
NiO دوپه‌شده با مس (II)	NiO خالص	
۳۳,۲۵	۳۳,۲۵	O
۶۳,۷۷	۶۶,۷۵	Ni
۲,۹۸	---	Cu
۱۰۰	۱۰۰	Total

کاف انرژی نانوذره‌های مربوط برپایه رابطه بین جذب و انرژی فوتون تخمین زده شد (شکل ۶). کاف انرژی نانوذره‌های خالص ۳,۶۳ eV و نانوذره‌های دوپه‌شده ۳,۲۱ eV بود که نشان می‌دهد پس از دوپه‌شدن، کاف انرژی به سمت انرژی پایین‌تر منتقل شده است.

سنتز نانوذره‌های NIO دوپه شده با $Cu(II)$ با آسیاب ...

مقایسه عملکرد سونوفتوکاتالیستی و فتوکاتالیستی نانوذره‌های متفاوت در تجزیه آلاینده

در این کار پژوهشی مشاهده شد که نانوذره‌های NiO دوپه شده در تجزیه آلاینده فنل عملکرد بسیار خوب و مؤثری از خود نشان دادند. در جدول ۳، کارایی دیگر نانوذره‌ها برای تخریب فنل طی فرایند فتوکاتالیستی و سونوفتوکاتالیستی نشان داده شده است.

جدول ۳ مقایسه کارایی روش‌های سونوفتوکاتالیستی و فتوکاتالیستی با نانوذره‌های متفاوت در تجزیه آلاینده‌ها

مراجع	درصد تخریب	نوع آزمایش و آلاینده	نوع کاتالیست
[۲۳]	۸۰/۰ (۴۵ دقیقه)	فتوکاتالیست - کلروفنل	NiO/TiO ₂
[۲۴]	۴۲/۰ (۱۸۰ دقیقه)	فتوکاتالیست - کلروفنل	NiO/Ag/ZnO
این پژوهش	۸۶/۵ (۶۰ دقیقه)	سونوفتوکاتالیست - فنل	NiO/Cu (II)

نتیجه‌گیری

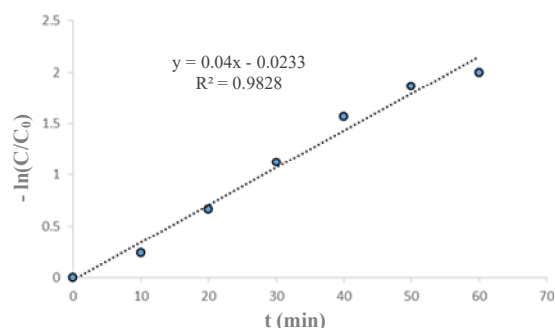
در این پژوهش با روش سریع و ساده حلال‌گرایی ابتدا نانوذره‌های میان‌متخلخل نیکل هیدروکسید سنتز و سپس با عملیات گرمایی به نانوذره‌های میان‌متخلخل نیکل اکسید تبدیل شدند. برای افزایش فعالیت نوری، نانوذره‌های نیکل اکسید با مس (II) اکسید دوپه شدند. تصاویر SEM، پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های سنتز شده و اندازه‌گیری‌های BET ماهیت میان‌متخلخل نانوذره‌ها و سطح ویژه و حجم منافذ مناسبی را نشان دادند. همچنین، نانوذره‌های نیکل اکسید دوپه شده با مس (II) برای حذف آلاینده فنل با روش سونوفتوکاتالیستی که سازگار با محیط‌زیست و کارآمد با قابلیت کاربرد برای تصفیه موثر آب‌های آلوده است، به کار گرفته شد. حذف ۸۶/۵ درصد فنل در کمترین زمان (۶۰ دقیقه)، بیانگر موفقیت این پژوهش است.

سپاسگزاری

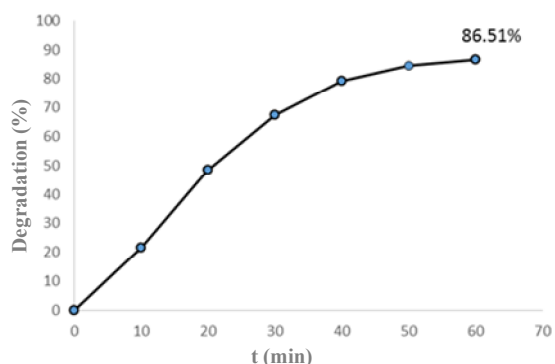
بدین وسیله از حمایت‌های مالی دانشگاه تبریز در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داریم.

سال هفدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۲

تغییرهای لگاریتم بهنجار نسبت غلظت‌ها بر حسب زمان و درصد تخریب فنل در حالت سونوفتوکاتالیست نشان داده شده است. برپایه این شکل‌ها، فنل با کاتالیست نیکل اکسید دوپه- شده پس از ۶۰ دقیقه ۸۷ درصد تخریب شده است. همچنین، تغییرهای لگاریتم نرمال نسبت غلظت‌ها بر حسب زمان با ثابت سرعت ۰/۰۴ است.



شکل ۷ نمودار تغییر $\ln(C/C_0)$ سونوفتوکاتالیستی بر حسب زمان



شکل ۸ نمودار درصد تخریب فنل طی فرایند سونوفتوکاتالیستی بر حسب زمان

سینتیک تجزیه فنل در همه فرایندها شبه مرتبه اول است. همچنین، لگاریتم تغییرهای غلظت نسبت به زمان بر حسب قدرمطلق محاسبه شد. ثابت سرعت k واکنش شبه درجه اول را می‌توان با معادله ۱ محاسبه کرد.

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (1)$$

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

- [1] Guozhang Cao (University of Washington). Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London: Imperial College Press; 2004. In: Brock SL. Journal of the American Chemical Society. 2004;126(44):14679. doi: **10.1021/ja0409457**
- [2] Babanzadeh S, Mehdipour-Ataei S, Mahjoub AR. Preparation and characterization of novel polyimide/SiO₂ nano-hybrid films by in situ polymerization. Journal of inorganic and organometallic Polymers and Materials. 2012;22(6):1404-12. doi: **10.1007/s10904-012-9764-y**
- [3] Gaur APS, Zhang B, Lui YH, Tang X, Hu S. Morphologically tailored nano-structured MoS₂ catalysts via introduction of Ni and Co ions for enhanced HER activity. Applied Surface Science. 2020;516:146094. doi: **10.1016/j.apsusc.2020.146094**
- [4] Yasin G, Khan MA, Arif M, Shakeel M, Hassan TM, Khan WQ, et al. Synthesis of spheres-like Ni/graphene nanocomposite as an efficient anti-corrosive coating; effect of graphene content on its morphology and mechanical properties. Journal of Alloys and Compounds. 2018;755:79-88. doi: **10.1177/0021998312461822**
- [5] Zhang Y, Zhang P, Xu Y, Song X, Wang H, Ma T. Synthesis of pomegranate-shaped micron ZnMn₂O₄ with enhanced lithium storage capability. Journal of Materiomics. 2021;7(4):699-707. doi: **10.1016/j.jmat.2021.01.005**
- [6] Abdallah A, Basma H, Awad R. Preparation, characterization, and application of nickel oxide nanoparticles in glucose and lactose biosensors. Modern Applied Science. 2019;13:99. doi: **10.5539/mas.v13n6p99**
- [7] Manna I, Sahoo S, Bandyopadhyay M. Effect of engineered nickel oxide nanoparticle on reactive oxygen species-nitric oxide interplay in the roots of Allium cepa L. Front Plant Sci. 2021;12:586509. doi: **10.3389/fpls.2021.586509**
- [8] Narender SS, Varma VVS, Srikar CS, Ruchitha J, Varma PA, Praveen BVS. Nickel oxide nanoparticles: A brief review of their synthesis, characterization, and applications. Chemical Engineering & Technology. 2022;45(3):397-409. doi: **10.1002/ceat.202100442**
- [9] Abuzeid HM, Julien CM, Zhu L, Hashem AM. Green synthesis of nanoparticles and their energy storage, environmental, and biomedical applications. Crystals. 2023;13(11):1576. doi: **10.3390/cryst13111576**
- [10] Hong S-J, Mun H-J, Kim B-J, Kim Y-S. Characterization of nickel oxide nanoparticles synthesized under low temperature. Micromachines. 2021; 12(10):1168. doi: **10.3390/mi12101168**
- [11] Muhammed A, Asere TG, Diriba TF. Photocatalytic and antimicrobial properties of ZnO and Mg-doped ZnO nanoparticles synthesized using Lupinus albus leaf extract. ACS Omega. 2024;9(2):2480-90. doi: **10.1021/acsomega.3c07093**
- [12] Xia P, Song Y-J, Liu Y-Z, Long M-X, Yang C, Zhang X-Y, et al. Advances in the optical and electronic properties and applications of bismuth-based semiconductor materials. Journal of Materials Chemistry C. 2024; Advance Article. doi: **10.1039/D3TC03329E**
- [13] Shabani M, Haghghi M, Kahfroushan D, Haghghi A. Mesoporous-mixed-phase of hierarchical bismuth oxychlorides nanophotocatalyst with enhanced photocatalytic application in treatment of antibiotic effluents. Journal of Cleaner Production. 2019;207:444-57. doi: **10.1016/j.jclepro.2018.10.042**
- [14] Mousavi M, Habibi-Yangjeh A, Poursan SR. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts. Journal of Materials Science: Materials in

- electronics. 2018;29(3):1719-47. doi: **10.1007/s10854-017-8166-x**
- [15] Mousavi M, Moradian S, Pourhakkak P, Zhang G, Habibi MM, Madadi M, et al. Fabrication of S-scheme heterojunction g-C₃N₄-nanosheet/ZnMoO₄ nanocomposite with high efficiency in photocatalytic N₂ fixation and Cr (VI) detoxification. *Journal of Materials Science*. 2022;57:9145-9163. doi: **10.1007/s10853-022-07225-5**
- [16] Khaksar AM, Nazif S, Taebi A, Shahghasemi E. Treatment of phenol in petrochemical wastewater considering turbidity factor by backlight cascade photocatalytic reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*. 2017;348:161-7. doi: **10.1016/j.resconrec.2006.11.003**
- [17] Tiandho Y, Afriani F, Evi J, Lingga R, Handoyo. Kinetic evaluation of methylene blue decolorization by CuO as a Fenton-like catalyst. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021;926(1):012103. doi: **10.1088/1755-1315/926/1/012103**
- [18] Chan S, Wu T, Juan JC, Teh C. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2011;86:1130-58. doi: **10.1002/jctb.2636**
- [19] Pirsahab M, Moradihamadani N. Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway – a systematic review. *RSC Advances*. 2020;10:7396-423. doi: **10.1039/C9RA11025A**
- [20] Joseph CG, Li Puma G, Bono A, Krishnaiah D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009;16(5):583-9. doi: **10.1016/j.ultsonch.2009.02.002**
- [21] Peterson MW, Turner JA, Nozik AJ. Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of titania: Particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions. *The Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(1):221-5. doi: **10.1021/j100154a044**
- [22] Dinesh GK, Anandan S, Sivasankar T. Sonophotocatalytic treatment of Bismarck Brown G dye and real textile effluent using synthesized novel Fe(0)-doped TiO₂ catalyst. *RSC Advances*. 2015;5(14):10440-51. doi: **10.1039/C4RA07685K**
- [23] Al-Hamdi AM, Sillanpää M, Bora T, Dutta J. Efficient photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by SnO₂:Sb nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;370:229-36. doi: **10.1016/j.apsusc.2016.02.123**
- [24] Jiang R-H, Liang S-Q, Wu F, Tang L-M, Qin B, Chen Y-Y, et al. Phylogenomic analysis, cryptic species discovery, and DNA barcoding of the genus *Cibotium* in China based on plastome data. *Frontiers in Plant Science*. 2023;14. doi: **10.3389/fpls.2023.1183653**

یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفر با طیف‌سنج تحرک یونی مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا

منیژه توضیحی^{۱*}، نسیم نجفلو^۲ و حامد بهرامی^۳

۱. استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۳. دانشیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۲ بازنگری: شهریور ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

doi 10.30495/jacr.2023.1987357.2127

چکیده

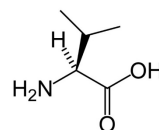
در این پژوهش، یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفری از راه برهم‌کنش آن با یون‌های هیدرونیوم و آمونیم با طیف‌سنج تحرک یونی مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در حضور هیدرونیوم به‌عنوان یون واکنشگر و آمونیم به‌عنوان دوپه‌کننده، یونش اسید آمینه والین از راه پروتونه‌شدن آن و تکه‌تکه‌شدن مولکول پروتونه‌شده و نیز تشکیل یون‌های افزایشی صورت می‌گیرد. دست‌کم شش گونه یونی به‌عنوان فرآورده شناسایی شد. در طیف تحرک یونی والین دو نشانک به‌ترتیب به والین پروتونه‌شده و دوپار متقارن با مرز پروتون نسبت داده شد. تعیین دو نشانک دیگر از راه مقایسه طیف تحرک یونی والین و ایزوبوتیل‌آمین صورت گرفت. با معادله ارتباط جرم-تحرک بر پایه دو جرم استاندارد دو نشانک دیگر شناسایی شد. یکی از آن‌ها به یک خوشه یونی که از پیوند تکه یونی به مولکول خنثی والین به‌دست‌آمده، نسبت داده شد و دیگری به یک کربوکاتیون ناشی از تکه‌تکه‌شدن والین پروتونه از راه حذف آب مرتبط شد. با مطالعه تحول زمانی یون‌های فرآورده و واکنشگر و نیز تغییر دمای محفظه دستگاه، منشاء پیشنهادی نشانک‌ها تایید شد. به این ترتیب بدون نیاز به جفت‌شدن دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی به دستگاه طیف‌سنج جرمی، شناسایی فرآورده‌های یونش انجام شد.

واژه‌های کلیدی: اسید آمینه والین، طیف‌سنجی تحرک یونی، پروتونه‌شدن، تکه‌تکه‌شدن، یون‌های افزایشی.

مقدمه

زمینی و پروتئین سویا یافت می‌شود. ساختار فضایی اسید آمینه والین با فرمول مولکولی $C_5H_{11}NO_2$ در شکل ۱ نشان داده است.

L-والین یکی از اسیدهای آمینه لازم برای انسان و حیوان است که در غلات، فرآورده‌های لبنی، قارچ، گوشت، بادام



شکل ۱ ساختار فضایی اسید آمینه L والین

[۱۱]. امکان تشکیل خوشه‌های یونی مثل دوپار^۶ با مرز پروتون (MH⁺M)، مولکول‌های پروتونه‌شده هیدراته (MH⁺(H₂O)_n) نیز وجود دارد [۱۲ و ۱۳]. اگرچه ES و CD روش‌های یونش نرم به حساب می‌آیند. گاهی نشانک‌ها در IMS مربوط به تکه‌های یونی کوچک‌تر هستند [۱۴ تا ۱۶]. تکه‌تکه شدن^۷ مولکول‌های پروتونه‌شده اولیه بستگی به ساختار مولکول M، بازیگی^۸ آن و برخوردی یون-مولکول در ناحیه یونش و رانش دارد [۱۷]. افزون‌براین، احتمال شکسته شدن مولکول اولیه در ناحیه تزریق در اثر گرما و پروتونه شدن آن در ناحیه یونش و تشکیل تکه^۹ یونی وجود دارد. یون‌های افزایشی^{۱۰} از پیوست تکه‌های یونی یا یون‌های واکنشگر موجود در محیط به مولکول خنثی به وجود می‌آیند [۱۸]. پژوهش‌های زیادی مرتبط با شکست اسیدهای آمینه پروتونه‌شده وجود دارد. مشخص شده است که اسید آمینه والین پس از پروتونه شدن با روش یونش شیمیایی در فشار اتمسفر و نیز با روش واجذبی سطحی جفت-شده با یونش شیمیایی در فشار اتمسفر تکه [M+H-H₂O]⁺ CO با جرم ۷۲ را تولید می‌کند [۱۹ و ۲۰]. طیف جرمی^{۱۱} Ms/Ms اسید آمینه والین با منبع یونش تخلیه کرنا در طیف جرمی اول غیر از نشانک با جرم ۱۱۸، نشانک‌های دیگری نیز نشان می‌دهد. در طیف جرمی دوم که فرآورده‌های به دست آمده از شکست یون‌های MH⁺ را نشان می‌دهد، حاکی از وجود دو تکه اصلی با جرم‌های ۷۲ و ۵۵ است. بنابراین، در اثر شکست اسید آمینه والین پروتونه‌شده با برخورد ذره‌های پر انرژی دو تکه با ساختار MH⁺-H₂O-CO-NH₃ و MH⁺-H₂O-CO-NH₃ محتمل‌ترین فرآورده‌ها هستند [۲۱ و ۲۲]. مخلوط سه ترکیب والین، آسپارژین و تترائیل آمونیم با طیف-سنج تحرک یونی جفت‌شده با طیف‌سنج جرمی با منبع یونش

L-والین به عنوان یکی از اسیدهای آمینه شاخه‌دار، در صنایع متفاوت مانند تهیه مکمل فرآورده‌های غذایی انسان و دام، مرطوب‌کننده در لوازم آرایشی، علف‌کش‌ها و داروهای پادویروسی کاربردهای فراوانی دارد. از این رو، تعیین و اندازه‌گیری این ترکیب اهمیت زیادی دارد. اندازه‌گیری اسید آمینه والین با طیف‌سنجی تحرک یونی^۱ (IMS) در گذشته انجام شده است. برای نمونه، برامول^۲ و همکارانش طیف تحرک یونی چندین اسید آمینه از جمله اسید آمینه والین را با طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش نانواسپری به دست آورده‌اند. تحرک کاهش یافته برای والین پروتونه‌شده در این پژوهش ۱/۷۴۸ گزارش شده است [۱]. در پژوهش دیگر تحرک یونی کاهش یافته برای والین پروتونه‌شده در طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش الکترواسپری ۱/۷۲۱ به دست آمده است [۲]. طیف‌سنجی تحرک یونی یک روش سریع، حساس و ارزان است که برای تعیین اسیدهای آمینه، داروها، مواد مخدر و گونه‌های دیگر در قالب نمونه جامد یا محلول به کار گرفته می‌شود [۲ تا ۵]. در مورد گونه‌های جامد، نمونه بدون نیاز به به فرایند آماده‌سازی به طور مستقیم به دستگاه تزریق می‌شود [۶]. طبیعت به وجود آمدن یون‌ها در IMS بستگی به منبع و سازوکار یونش دارد. بیشتر دستگاه‌های IMS مجهز به منبع یونش الکترواسپری (ES) [۷ و ۸] و تخلیه کرنا^۳ (CD) [۹ و ۱۰] هستند. با این دو منبع یونش در قطبایی^۴ مثبت، فرایند یونش از طریق پروتونه شدن نمونه، M، و تشکیل MH⁺ صورت می‌گیرد

1. Ion mobility spectrometry	2. Bramwell	3. Crona discharge	4. Polarity
5. Cluster	6. Dimer	7. Fragmentation	8. Basicity
9. fragment	10. Adduct ions	11. Mass spectrometry	

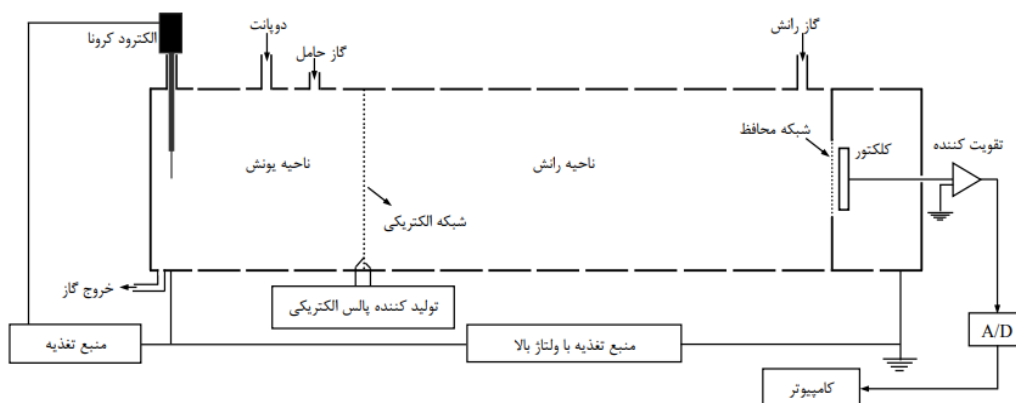
شد. گاز نیتروژن به‌عنوان گاز حامل و گاز رانش با سرعت جریان 500 ml min^{-1} برای هر دو استفاده شد. نمای چیدمان اجزای دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی مورد استفاده در این پژوهش، در شکل ۲ نمایش داده شده است. آزمایش‌ها در قطبایی مثبت منبع یونش تخلیه کرونا انجام شد. در این شرایط یون هیدرونیوم، H_3O^+ ، یون واکنشگر اصلی به حساب می‌آید. برای تولید NH_4^+ به‌عنوان یون واکنشگر دیگر از دوپه‌کننده آمونیم استفاده شد. به این صورت که از یک محفظه کوچک حاوی آمونیم کربنات به‌طور پیوسته مقدار جزیی (در حد ppm) گاز آمونیاک تولید شد. این گاز از راه لوله رابط با فشار گاز اصلی با سرعت جریان 20 ml min^{-1} به منطقه یونش دستگاه تزریق شد. تمام طیف‌های تحرک یونی والین ارائه‌شده در این پژوهش با تزریق مستقیم نمونه جامد به دست آمد. در تزریق به این روش مقدار ناچیزی از نمونه در نوک کاوند^۲ تزریق قرار گرفت و به‌طور مستقیم وارد محفظه تزریق شد. این روش تزریق فقط برای تجزیه کیفی مواد کاربرد دارد چرا که مقدار ماده تزریق شده به دستگاه، واپایش شده نیست و به‌طور معمول مقادیر به نسبت زیادی از نمونه وارد دستگاه می‌شود. از آنجایی که فقط شناسایی همه فراورده‌های یونی به دست آمده از یونش شیمیایی والین در نظر بود و نیز برای مشاهده فراورده‌های کم‌تر محتمل، نیاز بود تا مقدار مطلق ماده تزریق شده به دستگاه زیاد باشد، والین به‌صورت نمونه جامد به دستگاه تزریق شد. برای تزریق ایزوبوتیل‌آمین، کاوند تزریق برای حدود ۳ ثانیه بالای ظرف حاوی ایزوبوتیل‌آمین قرار گرفت. در این شرایط بخار نمونه جذب کاوند تزریق و سپس کاوند تزریق وارد محفظه تزریق شد. این روش تزریق برای تجزیه کیفی نمونه‌های فرار کاربرد دارد. اسید آمینه L- والین و ماده ایزوبوتیل‌آمین از شرکت مرک تهیه و به کار گرفته شدند.

الکترواسپری مطالعه شد. در این پژوهش، مشخص شد که افزودن متانول به گاز رانش می‌تواند مشکل تداخل نشانک‌های والین و اسپارژین در طیف تحرک یونی را برطرف کند. به این صورت که تمایل والین پروتونه‌شده به تشکیل خوشه با متانول از دو ترکیب دیگر بیشتر بوده و نشانک آن به زمان رانش بالاتری جابه‌جا می‌شود [۲۳]. به‌طور معمول شناسایی نشانک‌ها در طیف‌سنج تحرک یونی با طیف‌سنج جرمی انجام می‌شود [۲۳].

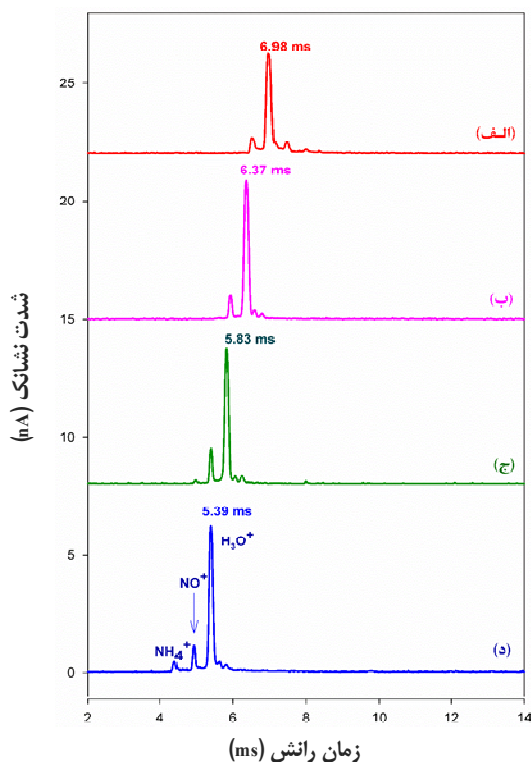
در این کار پژوهشی، با بررسی تحول زمانی نشانک‌ها، تغییر شدت نسبی نشانک‌ها در طیف تحرک یونی تحت تاثیر عاملی‌هایی مانند دمای نواحی تزریق، یونش و رانش دستگاه و همچنین، نوع یون واکنشگر، منشاء آن‌ها مشخص شد. طیف تحرک یونی والین با طیف تحرک یونی ایزوبوتیل‌آمین مقایسه شد و با تبدیل طیف تحرک یونی به طیف جرمی، منشاء نشانک‌ها در طیف تحرک یونی والین شناسایی شد.

بخش تجربی

دستگاه IMS مورد استفاده در این پژوهش مدل IMS-300 مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا ساخت شرکت تاف-فناورپارس مستقر در شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان، ایران، بود. محفظه IMS از یک منطقه یونش و لوله رانش تشکیل شده است که با یک دریچه یونی یا شبکه الکتریکی^۱ از هم جدا شده‌اند و زمان بازبودن آن ۳۰ میکروثانیه در هر ۲۰ میلی‌ثانیه است. ولتاژ بالای ۸ kV در محفظه IMS به کار گرفته شد تا میدان الکتریکی 500 V cm^{-1} را ایجاد کند. دمای لوله رانش با ترموستات از دمای محیط تا ۲۰۰ درجه سلسیوس قابل تنظیم است. آزمایش‌ها در گستره دمایی ۱۱۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. دمای محفظه تزریق را می‌توان تا ۲۶۰ درجه سلسیوس بالا برد. در این پژوهش، بیشترین دمای محفظه تزریق برای رسیدن به بالاترین کارایی تبخیر به کار برده



شکل ۲ نمای چیدمان اجزای دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی

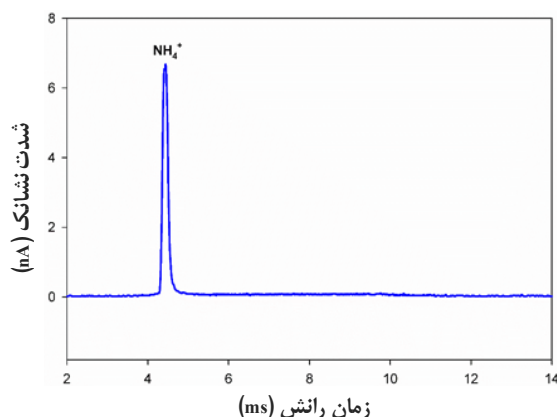


شکل ۳ طیف تحرک یونی در غیاب نمونه در دماهای متفاوت محفظه دستگاه (۱۱۰ (الف)، ۱۴۰ (ب)، ۱۷۰ (ج) و ۲۰۰ (د) درجه سلسیوس)

نتیجه‌ها و بحث

طیف تحرک یونی در غیاب نمونه

در روش یونش شیمیایی با تخلیه کرونا که در این پژوهش به کار رفته است، یونش نمونه از طریق برخورد مولکول‌های تبخیر شده آن با یون‌های واکنشگر اتفاق می‌افتد. بنابراین، نشانک‌های یون‌های واکنشگر باید به‌طور کامل شناخته شده باشند. شکل ۳، طیف تحرک یونی را در غیاب نمونه با گاز نیتروژن به‌عنوان گاز رانش در چند دمای محفظه متفاوت نشان می‌دهد. سه نشانک در شکل به‌ترتیب مربوط به یون‌های آب-پوشیده NH_4^+ ، NO^+ و H_3O^+ است که یون‌های واکنشگر نامیده می‌شوند [۲۴]. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نشانک مربوط به یون‌های H_3O^+ بیشترین شدت را دارد. این مشاهده بدین معنی است که در بین یون‌های واکنشگر، یون‌های H_3O^+ بیشترین مقدار را دارند. همچنین، با افزایش دمای محفظه از ۱۱۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس زمان رانش نشانک‌ها در طیف کاهش یافته است. دلیل این نتیجه افزایش تحرک یون‌ها با افزایش دما و در نتیجه کاهش زمان رانش آن‌ها در لوله رانش است [۲۵].



شکل ۴ طیف تحرک یونی در غیاب نمونه با تزریق بخار آمونیاک به عنوان دوپه کننده در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس

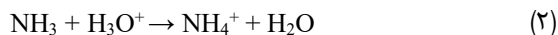
طیف تحرک یونی اسید آمینه والین

تعداد و شدت نسبی نشانک‌های مشاهده شده در طیف تحرک یونی در دماهای متفاوت سل، متفاوت است. به همین دلیل آزمایش‌ها در چهار دمای سل، ۱۱۰، ۱۴۰، ۱۷۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. با توجه به اینکه به طور معمول با کاهش دمای سل، طیف‌های تحرک یونی پیچیده تر می‌شوند، تفسیر طیف‌ها از بالاترین دما شروع شد. برای شناسایی همه فرآورده‌های ممکن از یونش اسید آمینه والین، نمونه جامد به طور مستقیم با کاوند تزریق به محفظه یونش دستگاه تزریق شد. شکل ۵ طیف تحرک یونی اسید آمینه والین را در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس با یون واکنشگر غالب هیدرونیوم و آمونیم نشان می‌دهد. به طور کلی در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، غیر از نشانک‌های یون‌های واکنشگر، پنج نشانک برای والین مشاهده می‌شود که با شماره‌های یک تا پنج مشخص شده‌اند. البته نشانک شماره ۵ بسیار ضعیف است و تنها در صورتی که غلظت نمونه در ناحیه یونش خیلی بالا باشد، مشاهده می‌شود.

در واقع برپایه معادله ۱، تحرک یون‌ها با دما رابطه مستقیم دارد [۲۶].

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{2\pi}{\mu kT} \right)^{1/2} \frac{1 + \alpha}{\Omega} \quad (1)$$

که در این معادله q بار یون، μ جرم کاهش یافته جفت یون-گاز رانش، k ثابت بولتزمن، N چگالی عددی گاز بافر، α یک ضریب تصحیح و Ω سطح مقطع برخورد یون و مولکول‌های خنثی است. با توجه به اینکه زمان رانش با تحرک یون‌ها رابطه عکس دارد ($K = L/(t_d E)$). بنابراین، افزایش دما منجر به کاهش زمان رانش می‌شود. زمان رانش نشانک مربوط به یون‌های H_3O^+ در هر طیف بر حسب ms مشخص شده است. اگر در این شرایط بخار آمونیاک به محفظه دستگاه تزریق شود، با توجه به اینکه آمونیاک پروتون‌خواهی بیشتری نسبت به آب دارد، واکنش ۲ اتفاق می‌افتد.

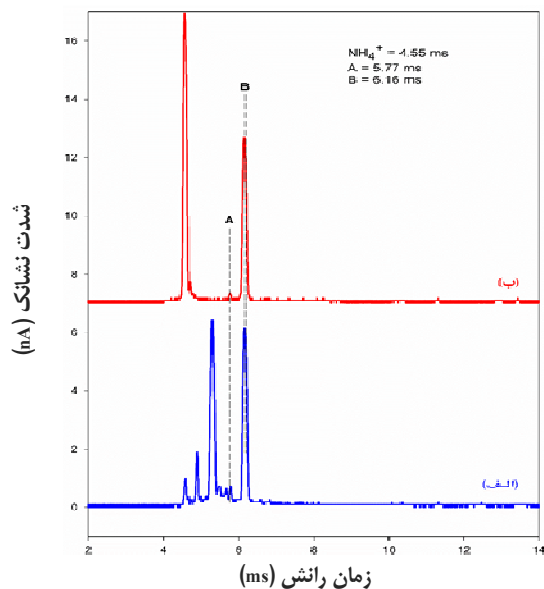


در نتیجه یون‌های هیدرونیوم مصرف شده و یون‌های آمونیم تولید می‌شوند و تعداد یون‌های آمونیم افزایش می‌یابد. شکل ۴ طیف تحرک یونی را با گاز رانش نیتروژن و در حضور بخار آمونیاک در ناحیه یونش نشان می‌دهد. بخار آمونیاک به کاررفته در این حالت را دوپه کننده^۱ می‌نامند.

با توجه به بیشتر بودن پروتون‌خواهی آمونیاک نسبت به آب، در فرایند یونش با یون‌های واکنشگر آمونیم، به طور معمول گونه‌های کمتری شانس یونش می‌یابند و در نتیجه طیف تحرک یونی خلوت‌تری به دست می‌آید. از طرفی با توجه به اینکه گونه‌های مزاحم به طور معمول پروتون‌خواهی کمتری از آمونیاک دارند در صورت به کاربردن یون‌های آمونیم به عنوان یون واکنشگر در دستگاه، نشانک‌های کمتری از گونه‌های مزاحم در طیف تحرک یونی پدیدار می‌شود.

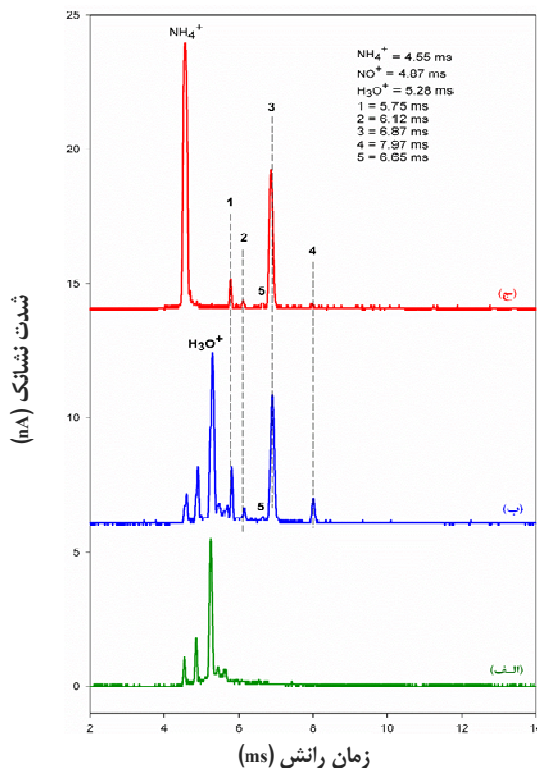
طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین

با توجه به این که محتمل ترین مسیر برای شکست اسیدهای آمینه پروتونه شده، حذف H_2O و CO است [۱۹] و ۲۰٪، با احتمال زیاد یکی از نشانک های ۱ یا ۲ مربوط به این تکه $MH^+ - H_2O - CO$ است. برای اثبات این ادعا طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین به دست آمد و با طیف تحرک یونی اسید آمینه والین مقایسه شد. طیف تحرک یونی بخار ایزوبوتیل آمین با دو یون واکنشگر هیدرونیوم و آمونیم که در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای تزریق ۲۶۰ به دست آمده، در شکل ۶ نمایش داده شده است.



شکل ۶ طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین با یون واکنشگر هیدرونیوم (الف) و با یون واکنشگر آمونیم (ب) (طیف ها در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس به دست آمده اند.)

در طیف تحرک یونی ایزوبوتیل آمین دو نشانک مشاهده می شود که با نمادهای A و B نمایش داده است. نشانک B مربوط به ایزوبوتیل آمین پروتونه شده (IH^+) است. نشانک A که در زمان کمتری پدیدار شده است، باید مربوط به تکه ای باشد

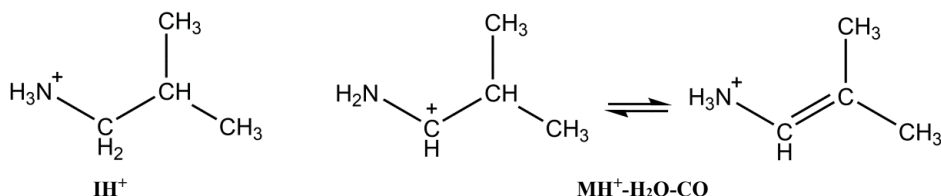


شکل ۵ طیف تحرک یونی زمینه (الف)، طیف تحرک یونی والین با یون واکنشگر هیدرونیوم (ب) و آمونیم (ج) (دمای محل تزریق نمونه و محفظه دستگاه به ترتیب ۲۶۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس بود.)

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، شدت نسبی نشانک ها در حضور دو یون واکنشگر تفاوت چندانی ندارد. نظریه اینکه سازوکار یونش چیره در تخلیه کرنا انتقال پروتون از یون های واکنشگر به گونه خنثی و تولید یون پروتونه شده (MH^+) است، می توان نشانک ۳ را به گونه یونی MH^+ نسبت داد. چرا که نشانک ۳، بیشترین شدت را نسبت به نشانک های دیگر در طیف تحرک یونی دارد. از طرفی سایر نشانک هایی که در زمان رانش کمتر از نشانک ۳ پدیدار شده اند (نشانک های ۱، ۲ و ۵) ناشی از گونه های یونی هستند که جرم کمتری از MH^+ دارند و با احتمال زیاد در نتیجه شکست MH^+ به وجود آمده اند.

پدیدار شوند. نشانک شماره ۱ اسید آمینه والین با نشانک A در زمان رانش یکسانی پدیدار شده است. این نشانک به احتمال از یک تکه با ساختار یکسان از دو ترکیب والین و ایزوبوتیل آمین به وجود می آید.

با توجه به این که محتمل ترین راه شکست آمین های نوع اول پروتونه شده، حذف یک NH_3 است، می توان نشانک A را به تکه ای با ساختار IH^+-NH_3 نسبت داد. با این استدلال می توان نشانک ۲ در طیف اسید آمینه والین را به تکه ای نسبت داد که در آن MH^+ پس از حذف H_2O و CO یک NH_3 هم از دست داده است.



شکل ۷ ساختار فضایی ایزوبوتیل آمین پروتونه شده (IH^+) و تکه به دست آمده از حذف آب و کربن منوکسید از اسید آمینه والین پروتونه شده ($\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$)

آب پوشیده هستند و یک نشانک مشخص در طیف تحرک یونی از مخلوطی از یون ها با تعداد مولکول های آب افزوده شده متنوع به وجود می آید. مقدار آب پوشی یون ها با مقدار رطوبت موجود در محیط رابطه مستقیم و با دمای سل رابطه عکس دارد. همچنین، ماهیت یون ها و اندازه آن ها نیز بر مقدار آب پوشی موثر است. به طور کلی با بزرگ تر شدن اندازه یون ها آب پوشی کاهش می یابد. برای مثال، در رطوبت ثابت برابر با ۱۰ ppm، میانگین تعداد مولکول های آب افزوده شده به یون های H_3O^+ ، NH_4^+ و Cl^- در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر ۲/۷، ۱/۸ و ۰/۷۵ است در حالی که در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس این تعداد به ترتیب به ۱/۵، ۰/۶ و ۰ کاهش می یابد [۲۷]. بنابراین، در صورتی که طیف به دست آمده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس برای تبدیل به طیف جرمی انتخاب شود، می توان از آب

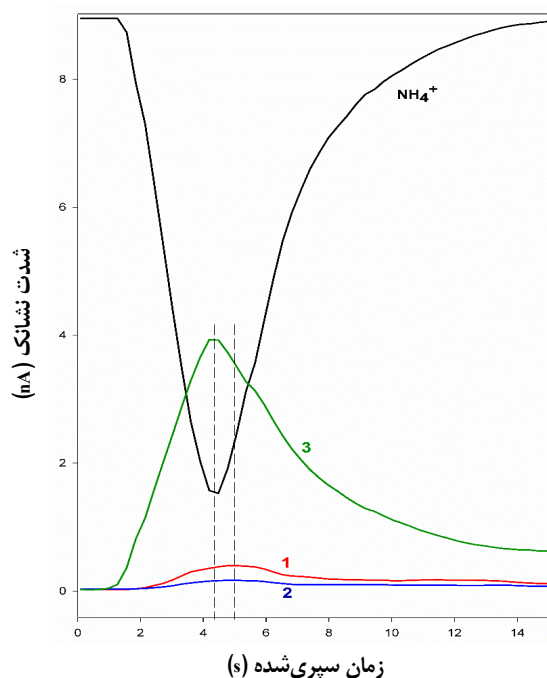
که از شکست ایزوبوتیل آمین پروتونه شده به وجود آمده است. از مقایسه زمان های رانش نشانک ها در طیف تحرک یونی والین و ایزوبوتیل آمین مشخص می شود که نشانک های ۱ و ۲ در طیف اسید آمینه والین زمان رانشی یکسان با نشانک های A و B در طیف ایزوبوتیل آمین دارند. ساختار فضایی ایزوبوتیل آمین پروتونه شده (IH^+) و فرگمنت به دست آمده از حذف H_2O و CO از والین ($\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$) در شکل ۷ نمایش داده شده است. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود، تکه به دست آمده از شکست اسید آمینه والین ($\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO} : \text{B}^+$) در واقع تنها دو پروتون کمتر از ایزوبوتیل آمین دارد و در نتیجه، نشانک های مربوط به این دو گونه یونی باید در زمان رانش نزدیک به هم

تبدیل طیف تحرک یونی در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس به طیف جرمی نشانک ۴ را می توان به یک خوشه به دست آمده از پیوند گونه های سازنده نشانک های ۲ و ۳ نسبت داد. یک راه برای شناسایی نشانک ها در طیف تحرک یونی، استفاده از معادله ارتباط بین جرم و تحرک یونی بر پایه دو جرم استاندارد (روش دو مرجعی) است، به گونه ای که می توان طیف تحرک یونی را به طیف جرمی تبدیل کرد [۱۸]. البته به شرطی که جرم مربوط به دو نشانک با قطعیت معلوم باشد.

یک چالش برای پیش بینی جرم یون ها از روی طیف تحرک یونی آن ها، عدم اطلاع دقیق از مقدار آب پوشی یون ها در داخل محفظه دستگاه است. زیرا یون ها در طیف سنجی تحرک یونی بیشتر

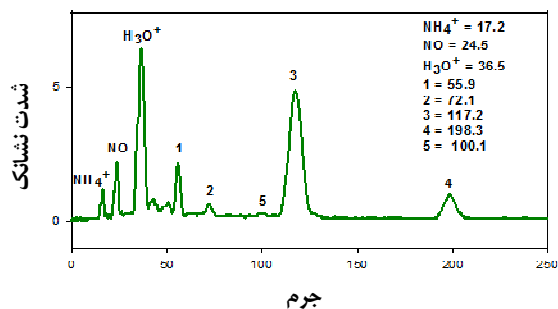
یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفر با طیف ستج ...

یک روش استخراج اطلاعات در مورد ماهیت گونه‌های یونی از طیف تحرک یونی بررسی تحول زمانی نشانک‌ها است. در واقع طیف‌های نمایش داده در شکل‌های ۳ تا ۵ طیف‌های با شدت نشانک بیشینه هستند، ولی از لحظه تزریق نمونه به دستگاه، ابتدا شدت نشانک‌های نمونه افزایش یافته، به بیشینه رسیده و سپس کاهش می‌یابد تا این که همه نمونه تزریق شده وارد ناحیه یونش شود و تجزیه به پایان برسد. دستگاه در هر ثانیه چندین طیف ثبت می‌کند. اگر شدت نشانک‌ها را بر حسب زمان سپری شده رسم کنیم، چگونگی تحول نشانک‌ها با گذشت زمان مشخص می‌شود. برای توضیح بیشتر چگونگی استفاده از تحول زمانی نشانک‌ها در تفسیر طیف تحرک یونی، تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف والین با یون واکنشگر آمونیم (شکل ۵-ج) در شکل ۹ نمایش داده شده است.



شکل ۹ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی والین با دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر آمونیم (مرتبط با شکل ۵-ج)

پوشی یون‌هایی با جرم بیشتر از یون‌های واکنشگر چشم‌پوشی کرد. به همین دلیل دو گونه یونی ایزوبوتیل‌آمین پروتونه‌شده و والین پروتونه‌شده به‌عنوان مرجع انتخاب و طیف تحرک یونی در شکل ۵-ب با روش دومرجعی به طیف جرمی تبدیل شد (شکل ۸).

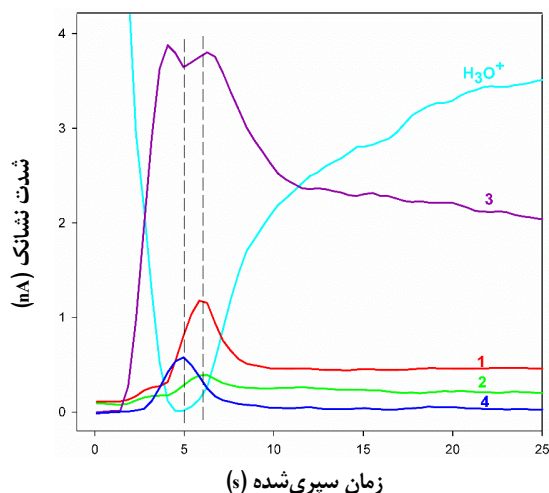


شکل ۸ طیف جرمی به‌دست‌آمده از طیف تحرک یونی اسید آمینه والین در دماهای ۲۰۰ و ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر هیدرونیوم به روش دومرجعی

در روش دومرجعی با نسبت‌دادن جرم‌های ۷۲ و ۱۱۸ به نشانک‌های ۲ و ۳، جرم‌های ۵۵/۹ و ۱۰۰/۱ به‌ترتیب برای نشانک‌های ۱ و ۵ به‌دست آمد. بنابراین، با روش دومرجعی با خطای حدود ۱ درصد می‌توان نشانک‌های ۱ و ۵ را به‌ترتیب به گونه‌های یونی $C_4H_7^+$ و MH^+-H_2O نسبت داد. برای نشانک ۴، جرم پیش‌بینی شده با روش دومرجعی ۱۹۸/۳ است. در نتیجه می‌توان این نشانک را با ۴ درصد خطا به گونه یونی B^+M نسبت داد. به این ترتیب نشانک‌های ۱، ۲، ۵، ۳ و ۴ شناسایی و به‌ترتیب به گونه‌های یونی $MH^+-H_2O-CO-NH_3$ (B^+)، (NH_3) ، MH^+-H_2O-CO (B^+)، MH^+-H_2O ، MH^+ و B^+M نسبت داده شد. برای تایید پیشنهاد‌های ارائه‌شده در مورد ماهیت گونه و به‌ویژه نشانک ۴، تحول زمانی نشانک‌ها استفاده شد که در ادامه شرح داده می‌شود.

بررسی تغییر شدت نشانک‌ها در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس با گذشت زمان

رائش نشانک ۴ (شکل ۵) تشکیل خوشه یونی B^+M محتمل تر است.



شکل ۱۰ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی والین با دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر هیدرونیوم (مرتبط با شکل ۵-ب)

اثر دمای محفظه بر طیف تحرک یونی اسید آمینه والین

یک مجموعه کامل طیف‌گیری با تغییر دمای محفظه از ۲۰۰ تا ۱۱۰ درجه سلسیوس انجام شد که برخی از نتیجه‌ها به شرح زیر است. شکل ۱۱ طیف‌های تحرک یونی والین را در دماهای محفظه ۱۷۰، ۲۰۰، ۱۴۰ و ۱۱۰ درجه سلسیوس با یون واکنشگر آمونیم نشان می‌دهد. در تمام موارد دمای ناحیه تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس بود. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، با کاهش دمای محفظه، زمان رائش یون‌ها افزایش می‌یابد و نشانک‌ها در زمان‌های بالاتری پدیدار می‌شوند.

دلیل این مشاهده این است که تحرک یون‌ها به دما وابسته است. از طرفی با کاهش دمای ناحیه رائش، شدت نشانک‌ها نیز تا حدودی کاهش می‌یابد. این مشاهده به این علت است که با افزایش زمان رائش، مقدار از بین رفتن یون‌ها در داخل محفظه دستگاه افزایش می‌یابد و تعداد یون‌هایی که به جمع‌کننده می‌رسد، کم می‌شود. افزون

با ورود نمونه به ناحیه یونش شدت نشانک ۳ شروع به افزایش کرده و هم‌زمان شدت نشانک یون‌های واکنشگر کاهش می‌یابد. بیشینه‌شدن شدت نشانک ۳ معادل است با کمینه‌شدن شدت نشانک یون‌های واکنشگر (NH_4^+) . این مشاهده بیانگر این حقیقت است که یون‌های MH^+ ، با دریافت پروتون از NH_4^+ به وجود آمده‌اند. همچنین، بیشینه شدت نشانک‌های ۱ و ۲ زمانی بوده است که نشانک ۳ رو به نزول می‌گذارد. از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که نشانک‌های ۱ و ۲ با گونه‌هایی مرتبط است که پایداری کمتری نسبت به گونه سازنده نشانک ۳ دارند. نتیجه دیگری که از تحول زمانی نشانک‌ها می‌توان گرفت این است که نشانک‌های ۱ و ۲ ناشی از گونه‌هایی هستند که از شکست MH^+ (نشانک ۳) به وجود آمده‌اند (و نه در ناحیه تزریق). چون اگر این گونه‌ها در محل تزریق و در اثر شکست M (گونه والین خنثی) به وجود آمده بودند، با در نظر گرفتن سبک‌تر بودن، باید اندکی زودتر از M وارد ناحیه یونش شده و در لحظه‌های اولیه (پیش‌پدیدار شدن نشانک ۳) برای آن شدت قابل‌توجهی دیده می‌شد. شکل ۱۰ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی اسید آمینه والین با یون واکنشگر هیدرونیوم (شکل ۵-ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با ورود نمونه به ناحیه یونش، شدت نشانک یون واکنشگر پس از گذشت ۵ ثانیه به صفر رسیده است. صفر شدن شدت نشانک یون‌های واکنشگر هم زمان با پدیدار شدن نشانک ۴ و همچنین، کاهش موقتی شدت نشانک ۳ شده است. نشانک ۴ در زمانی که غلظت M در ناحیه یونش به بیشترین مقدار خود رسیده و یون واکنشگر نیز در محیط تمام شده، پدیدار شده است. این مشاهده تایید می‌کند که نشانک ۴ مربوط به گونه یونی است که دست‌کم یک واحد M دارد. دو حالت ممکن برای چنین خوشه‌ای وجود دارد. (۱) یک گونه M خنثی به یک MH^+ متصل شود و دوپار با مرز پروتون ایجاد کند و (۲) یک گونه M خنثی به یک تکه به دست آمده از شکست MH^+ متصل شود و یک خوشه یونی به صورت B^+M ایجاد کند. با توجه با زمان

یونش شیمیایی اسید آمینه والین در فشار اتمسفر با طیف ستج ...

بر موارد فوق، با کاهش دمای محفظه تعداد نشانک‌های پدیدار شده و همچنین، شدت نسبی آن‌ها تغییر کرده است.

در دمای محفظه ۲۰۰ درجه سلسیوس نشانک‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ مشاهده می‌شوند. با کاهش دمای محفظه به ۱۷۰ درجه سلسیوس، نشانک ۶ هم پدیدار می‌شود. با کاهش دما به ۱۴۰ درجه سلسیوس، شدت نشانک ۶ به طور قابل توجهی افزایش و به همان نسبت شدت نشانک ۳، کاهش می‌یابد. این روند در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس نیز مشاهده می‌شود به طوری که نشانک ۶ شدت بیشتری نسبت به سایر نشانک‌ها در این دما دارد. این مشاهده‌ها نشان می‌دهد که نشانک ۶ مربوط به گونه‌های دوپار با مرز پروتون است. در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، نشانک‌های ۱ و ۴ ناپدید شده‌اند. چندین نتیجه از این مشاهده می‌توان گرفت.

نشانک ۱ به حذف NH_3 از تکه مشابه با ایزوبوتیل آمین (B^+) نسبت داده شده است. عدم مشاهده این نشانک در دمای پایین اثبات می‌کند که حذف NH_3 از تکه یونی B^+ تحت تاثیر دما است و با افزایش دما حذف NH_3 راحت تر صورت می‌گیرد. نشانک ۴ به یک خوشه به دست آمده از پیوستن تکه یونی B^+ به مولکول خنثی والین نسبت داده می‌شود که با ساختار B^+M نشان داده شده است.

در دمای پایین مقدار تولید این تکه یونی کم می‌شود و در نتیجه این خوشه کمتر تولید می‌شود. عدم مشاهده این نشانک در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس را می‌توان ناشی از همین نکته دانست. دلیل دیگر می‌تواند به ماهیت رقابتی واکنش‌ها برای تشکیل خوشه‌های یونی (دوپار متقارن MH^+M و خوشه B^+M) در ناحیه یونش مربوط باشد. البته محاسبه‌های ترمودینامیکی مرتبط با تشکیل این خوشه‌های یونی که در بخش انتهایی مقاله آمده است نشان می‌دهد که ماهیت رقابتی این واکنش‌ها در این مورد چندان اهمیتی ندارد.

به نظر می‌رسد در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس، شدت نشانک ۵ اندکی افزایش یافته است. با توجه به اینکه این نشانک به گونه $\text{MH}^+-\text{H}_2\text{O}$ نسبت داده شده و یک گونه به نسبت ناپایدار است و به-طور معمول در پی حذف آب از MH^+ ، یک CO هم از آن جدا

می‌شود، کاهش دما شانس باقی ماندن این گونه در جمع فراورده‌های یونش را افزایش می‌دهد.

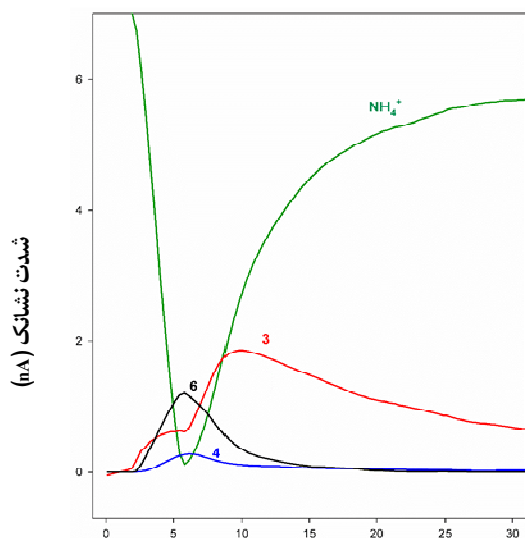
بررسی تغییر شدت نشانک‌ها در دمای معینی از محفظه با گذشت زمان

در ادامه برای تایید ادعاهای بیان شده، تحول زمانی نشانک‌ها در دمای محفظه ۱۴۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتیجه‌های نمایش داده شده در شکل ۱۱-ج، در شکل ۱۲ ارائه شده‌اند.

همان طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، در شرایطی که غلظت نمونه در دستگاه بیشترین مقدار را دارد (زمان سپری شده برابر با ۳ تا ۷ ثانیه)، نشانک‌های ۴ و ۶ پدیدار شده‌اند. پیدایش نشانک‌های ۴ و ۶ شدت نشانک ۳ را کاهش داده است. این مشاهده تایید می‌کند که گونه‌های سازنده نشانک‌های ۴ و ۶ حاوی M یا MH^+ هستند و به ترتیب مربوط به خوشه یونی B^+M و دوپار متقارن MH^+M هستند.

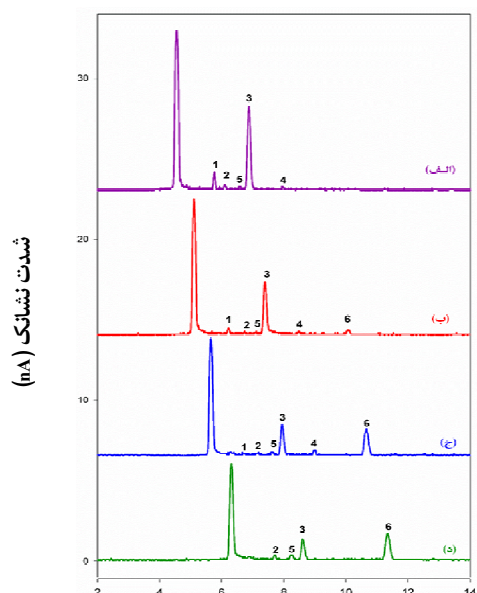
ساختار خوشه‌های یونی

ساختار بهینه برای همپارهای ممکن خوشه‌های یونی MH^+M (دوپار متقارن) و B^+M در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) [۲۸] با نرم افزار گوسین ۰۹ [۲۹] به دست آمد که در شکل ۱۳ آورده شده است. بررسی ساختارها نشان داد که این خوشه‌ها از راه پیوندهای هیدروژنی بین اجزاء خود تشکیل و پایدار شده‌اند. انرژی‌های نسبی (آورده شده در شکل) بیان می‌کند که خوشه با پیوند هیدروژنی $\text{NH}\dots\text{N}$ پایدارتر از خوشه با پیوند هیدروژنی $\text{NH}\dots\text{O}$ است. ΔH° و ΔG° برای تشکیل دوپار متقارن MH^+M و خوشه B^+M در جدول ۱ گزارش شده است. این داده‌ها نشان می‌دهند که تشکیل این خوشه‌های یونی از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است.



زمان سپری شده (s)

شکل ۱۲ تحول زمانی نشانک‌های پدیدار شده در طیف تحرک یونی والین با دمای محفظه ۱۴۰ درجه سلسیوس و دمای محل تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و با یون واکنشگر آمونیم (مرتبط با شکل ۱۱-ج)



زمان رانش (ms)

شکل ۱۱ طیف‌های تحرک یونی اسید آمینه والین با یون واکنشگر آمونیم، دمای ناحیه تزریق ۲۶۰ درجه سلسیوس و در دمای محفظه ۲۰۰ (الف)، ۱۷۰ (ب)، ۱۴۰ (ج) و ۱۱۰ درجه سلسیوس (د)

بررسی شد. فرآورده‌های به‌دست‌آمده از یونش شامل مولکول‌های پروتونه‌شده، تکه‌های یونی و خوشه‌های به‌دست‌آمده از آن‌ها، با استفاده از نتیجه‌های تجربی شناسایی شدند. روش تجربی به‌کاررفته، طیف‌سنج تحرک یونی بود که یک ابزار ارزان و قدرتمند برای تعیین مقادیر ناچیز بسیاری از ترکیب‌های شیمیایی است. در این پژوهش، کاربرد متداول این طیف‌سنج یعنی اندازه‌گیری ترکیب‌های شیمیایی در نظر نبود، بلکه برای دنبال کردن یک فرایند شیمیایی (یونش والین) به‌کار گرفته شد که یک کاربرد ویژه این دستگاه است. نتیجه آزمایش‌های تجربی در مورد یونش والین در اثر واکنش با یون‌های هیدرونیوم و آمونیم نشان داد که دست کم شش فرآورده از این واکنش به‌دست خواهد آمد که ماهیت یونی

جدول ۱ ΔH° و ΔG° محاسبه‌شده برای تشکیل خوشه‌های یونی B^+M و MH^+M در دمای ۲۹۸ K با سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p)

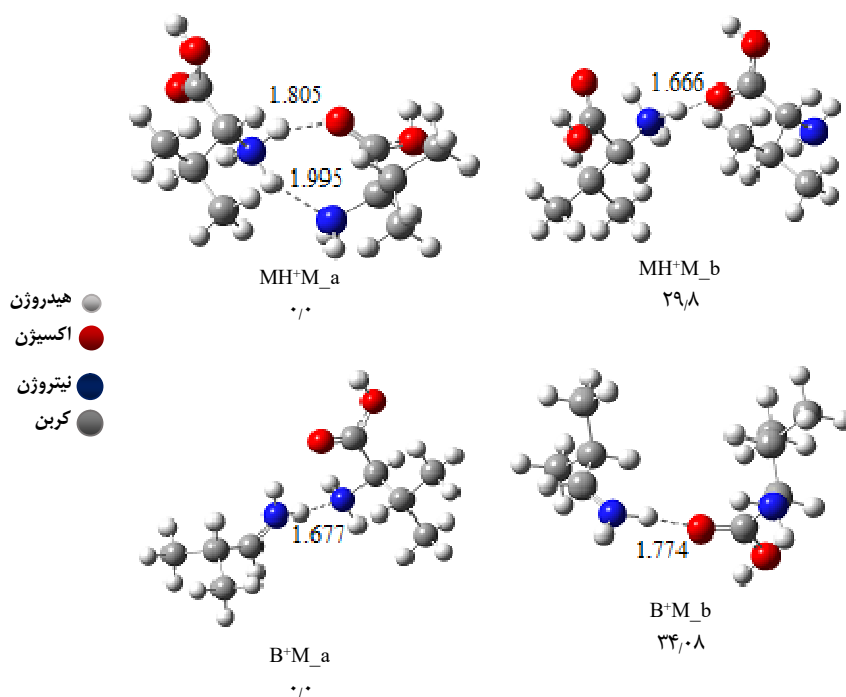
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	واکنش تشکیل خوشه
-۵۵/۱۸	-۱۰۰/۵۴	$MH^+M \rightarrow MH^+M_a$
-۳۳/۹۴	-۷۴/۸۰	$MH^+M \rightarrow MH^+M_b$
-۵۶/۵۳	-۱۰۰/۶۳	$B^+M \rightarrow B^+M_a$
-۳۲/۶۷	-۶۷/۲۷	$B^+M \rightarrow B^+M_b$

نتیجه‌گیری

یونش شیمیایی اسید آمینه والین در تخلیه کرونا از راه برهم‌کنش مولکول‌های والین با یون‌های هیدرونیوم و آمونیم

داشته و قابل شناسایی‌اند. یکی از نشانک‌ها مربوط به والین پروتونه‌شده (MH^+) و یکی دیگر به دوپار با مرز پروتون (MH^+M) نسبت داده شد. سه نشانک مربوط به گونه‌های یونی بودند که در اثر شکست مولکول والین پروتونه‌شده به دست آمدند. نتیجه‌ها نشان داد که یکی از گونه‌های یونی، می‌تواند با حذف H_2O از والین پروتونه‌شده (MH^+-H_2O) به دست آمده باشد. در ادامه با حذف یک مولکول CO ، گونه یونی MH^+ -

حذف H_2O-CO به وجود آمد (B^+). حذف یک مولکول NH_3 از تکه یونی B^+ منجر به ایجاد گونه یونی B^+-NH_3 شد. نتیجه مهم به دست آمده، شناسایی یک خوشه یونی است که از افزایش تکه یونی B^+ به یک مولکول خنثی به دست آمد. این گونه یونی تنها در دماهای پایین محفظه شناسایی شد که نشان دهنده تولید کم تکه یونی سازنده آن (B^+) و به عبارتی احتمال کمتر شکسته- شدن MH^+ و حذف H_2O و CO در دمای پایین است.



شکل ۱۳ ساختار بهینه خوشه‌های یونی MH^+M و B^+M در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) (طول پیوندها بر حسب Å و انرژی‌ها بر حسب kJ mol^{-1})

سپاسگزاری

اجرای این پروژه قدردانی می‌کنند.

نویسندگان از حمایت‌های مالی دانشگاه زنجان در

مراجع

[1] Bramwell CJ, Colgrave ML, Creaser CS, Dennis R. Development and evaluation of a nano-electrospray ionisation source for

atmospheric pressure ion mobility spectrometry. *Analyst*. 2002;127(11):1467-70. doi: 10.1039/b206847h

- [2] Asbury GR, Hill Jr HH. Separation of amino acids by ion mobility spectrometry. *J Chromatogr A*. 2000;902(2):433-7. doi: **10.1016/S0021-9673(00)00799-8**
- [3] O'Donnell RM, Sun X, Harrington PdB. Pharmaceutical applications of ion mobility spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2008;27(1):44-53. doi: **org/10.1016/j.trac.2007.10.014**
- [4] McCooeye MA, Ells B, Barnett DA, Purves RW, Guevremont R. Quantitation of morphine and codeine in human urine using high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) with mass spectrometric detection. *J Anal Toxicol*. 2001;25(2):81-7. doi: **10.1093/jat/25.2.81**
- [5] Khayamian T, Tabrizchi M, Jafari MT. Quantitative analysis of morphine and noscipine using corona discharge ion mobility spectrometry with ammonia reagent gas. *Talanta*. 2006;69(4):795-9. doi: **10.1016/j.talanta.2005.11.016**
- [6] Weston DJ, Bateman R, Wilson ID, Wood TR, Creaser CS. Direct analysis of pharmaceutical drug formulations using ion mobility spectrometry/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry combined with desorption electrospray ionization. *Analytical Chemistry*. 2005;77(23):7572-80. doi: **10.1021/ac051277q**
- [7] Beegle LW, Kanik I, Matz L, Hill HH. Electrospray ionization high-resolution ion mobility spectrometry for the detection of organic compounds, 1. amino acids. *Analytical Chemistry*. 2001;73(13):3028-34. doi: **10.1021/ac001519g**
- [8] Zhang F, Guo S, Zhang M, Zhang Z, Guo Y. Characterizing ion mobility and collision cross section of fatty acids using electrospray ion mobility mass spectrometry. *J Mass Spectrom*. 2015;50(7):906-13. doi: **10.1002/jms.3600**
- [9] Tabrizchi M, Khayamian T, Taj N. Design and optimization of a corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry. *Review of Scientific Instruments*. 2000;71(6):2321-8. doi: **10.1063/1.1150618**
- [10] Borsdorf H, Schelhorn H, Flachowsky J, Döring H-R, Stach J. Corona discharge ion mobility spectrometry of aliphatic and aromatic hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta*. 2000;403(1):235-42. doi: **org/10.1016/S0003-2670(99)00567-X**
- [11] Sunner J, Nicol G, Kebarle P. Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1988;60(13):1300-7. doi: **10.1021/ac00164a012**
- [12] Ewing RG, Eiceman GA, Stone JA. Proton-bound cluster ions in ion mobility spectrometry. *Int J Mass Spectrom Ion Process*. 1999;193(1):57-68. doi: **10.1016/S1387-3806(99)00141-4**
- [13] Valadbeigi Y, Farrokhpour H, Tabrizchi M. Effect of hydration on the kinetics of proton-bound dimer formation: Experimental and theoretical study. *J Phys Chem A*. 2014;118(36):7663-71. doi: **10.1021/jp506140m**
- [14] Maziejuk M, Puton J, Szyposzyńska M, Witkiewicz Z. Fragmentation of molecular ions in differential mobility spectrometry as a method for identification of chemical warfare agents. *Talanta*. 2015;144:1201-6. doi: **10.1016/j.talanta.2015.07.039**
- [15] Amo-González M, Carnicero I, Pérez S, Delgado R, Eiceman GA, Fernández de la Mora G, et al. Ion Mobility Spectrometer-Fragmenter-Ion Mobility Spectrometer Analogue of a Triple Quadrupole for High-Resolution Ion Analysis at Atmospheric Pressure. *Analytical Chemistry*. 2018;90(11):6885-92. doi: **10.1021/acs.analchem.8b01086**
- [16] Bohnhorst A, Kirk AT, Yin Y, Zimmermann S. Ion fragmentation and filtering by alpha function in ion mobility spectrometry for improved compound differentiation. *Analytical Chemistry*. 2019;91(14):8941-7. doi: **10.1021/acs.analchem.9b00810**

- [17] Valadbeigi Y, Ilbeigi V, Michalczuk B, Sabo M, Matejcek S. Effect of basicity and structure on the hydration of protonated molecules, proton-bound dimer and cluster formation: An ion mobility-time of flight mass spectrometry and theoretical study. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. 2019;30(7):1242-53. doi: [org/10.1007/s13361-019-02180-z](https://doi.org/10.1007/s13361-019-02180-z)
- [18] Tozihi M, Bahrami H, Farajmand B, Tabrizchi M. Ion mobility spectrometry and theoretical study for investigation of thermal decomposition, chemical ionization, and dimer formation of proline. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2020;448:116272. doi: [org/10.1016/j.ijms.2019.116272](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116272)
- [19] Choi SS, Song MJ, Kim OB, Kim Y. Fragmentation patterns of protonated amino acids formed by atmospheric pressure chemical ionization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2013;27(1):143-51. doi: [org/10.1002/rcm.6411](https://doi.org/10.1002/rcm.6411)
- [20] Chen H-W, Lai J-H, Zhou Y-F, Huan Y-F, Li J-Q, Xie Z, et al. Instrumentation and characterization of surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2007;35(8):1233-40. doi: [org/10.1016/S1872-2040\(07\)60079-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(07)60079-6)
- [21] Piraud M, Vianey-Saban C, Petritis K, Elfakir C, Steghens J-P, Morla A, et al. ESI-MS/MS analysis of underivatized amino acids: A new tool for the diagnosis of inherited disorders of amino acid metabolism. Fragmentation study of 79 molecules of biological interest in positive and negative ionisation mode. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2003;17(12):1297-311. doi: [10.1002/rcm.1054](https://doi.org/10.1002/rcm.1054)
- [22] Zhang P, Chan W, Ang IL, Wei R, Lam MMT, Lei KMK, et al. Revisiting Fragmentation Reactions of Protonated α -Amino Acids by High-Resolution Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry with Collision-Induced Dissociation. *Scientific Reports*. 2019;9(1):6453. doi: [org/10.1038/s41598-019-42777-8](https://doi.org/10.1038/s41598-019-42777-8)
- [23] Fernandez-Maestre R, Wu C, Hill H. Separation of asparagine, valine and tetraethylammonium ions overlapping in an ion mobility spectrum by clustering with methanol introduced as a modifier into the buffer gas. *Analytical Methods*. 2015;7(3):863-9. doi: [10.1039/c4ay01814a](https://doi.org/10.1039/c4ay01814a)
- [24] Carroll D, Dzidic I, Stillwell R, Horning E. Identification of positive reactant ions observed for nitrogen carrier gas in plasma chromatograph mobility studies. *Analytical Chemistry*. 1975;47(12):1956-9. doi: [org/10.1021/ac60362a029](https://doi.org/10.1021/ac60362a029)
- [25] Tabrizchi M, Rouholahnejad F. Comparing the effect of pressure and temperature on ion mobilities. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005;38(6):857-62. doi: [10.1088/0022-3727/38/6/012](https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/6/012)
- [26] Mason E. Ion mobility: Its role in plasma chromatography. New York: Plenum Press; 1984.
- [27] Wolańska I, Piwowarski K, Budzyńska E, Puton J. Effect of humidity on the mobilities of small ions in ion mobility spectrometry. *Analytical Chemistry*. 2023;95:8505-8511. doi: [org/10.1021/acs.analchem.3c00435](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c00435)
- [28] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988;37(2):785-9. doi: [org/10.1103/PhysRevB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785)
- [29] Gwt MF, Frisch H, Schlegel G, et al. Gaussian 09, Revision A. 01. Wallingford: Gaussian Inc.; 2009.

بررسی اثرهای پادباکتری نمد نانوفیبری چندسازه پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین حاوی داروی کلیندامایسین

سارا یوسفی مقدم^۱، حکیمه زبیدی^{۲*}، ملک حکمتی^۳ و فاطمه السادات سیدی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، مرکز تحقیقات مواد اولیه دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، تهران، ایران.
۲. استادیار گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، تهران، ایران.
۲. دانشیار گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، تهران، ایران.
۴. دانشجوی دکتری شیمی آلی، مرکز تحقیقات مواد اولیه دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1402>

چکیده

با توجه به گسترش و اهمیت نانوفیبرها در زمینه علوم دارویی و قابلیت استفاده از آن‌ها به‌عنوان بچ‌های پوستی حاوی داروهای موضعی، در این پژوهش، با افزودن کلیندامایسین به بسپارهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین و سپس الکترورسی محلول بسپار، نانوفیبرهای حامل کلیندامایسین به‌دست آمد. نانوفیبرهای به‌دست‌آمده با طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، نگاشت عنصری و آزمون زاویه تماس بررسی شدند. بررسی ماهیت پیوند بین داروی کلیندامایسین با بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین با نظریه کوانتومی اتم در مولکول (QTAIM) انجام شد. اثرهای پادباکتری محلول بسپار الکترورسی‌نشده و نمدهای نانوفیبری به‌دست‌آمده بر سوبه‌های استاندارد باکتری‌های سودوموناس آئروجینوزا، آسیتوباکتر و استافیلوکوکوس اورئوس بررسی شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده باکتری سودوموناس آئروجینوزا در برابر محلول بسپار الکترورسی‌نشده و نیز نمد نانوفیبری کلیندامایسین مقاوم است. باکتری آسیتوباکتر در برابر محلول بسپار مقاوم است، ولی نانوفیبر کلیندامایسین بر آن اثر متوسطی دارد. نمد نانوفیبری کلیندامایسین و محلول بسپار الکترورسی‌نشده بر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس بسیار موثر هستند. بنابراین، نمد نانوفیبری کلیندامایسین به‌عنوان چسب پوستی برای درمان عفونت‌های ناشی از باکتری استافیلوکوکوس اورئوس و آسیتوباکتر می‌تواند به‌کار رود. همچنین، محلول بسپار به‌عنوان یک محلول دارویی در درمان موضعی عفونت ناشی از باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس می‌تواند مفید واقع شود.

واژه‌های کلیدی: نانوفیبر، کلیندامایسین، استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروجینوزا، آسیتوباکتر.

مقدمه

اختصاص داده‌اند. این بسپار به‌عنوان پیچ پوستی مزیت‌هایی چون چسبندگی یکنواخت بر پوست، برداشتن آسان بدون تخریب بافت را دارد و به جرات می‌توان گفت به سرعت پوست آسیب دیده را بازسازی می‌کند [۱۷ و ۱۸]. پژوهشگرانی نانوالیاف چندسازه کلسیم آلژینات/پلی‌وینیل الکل را برای تولید زخم‌پوش پادباکتری سنتز کردند [۱۹]. در پژوهشی، نانوفیبر کیتوزان/پلی‌وینیل الکل و سریسین سنتز و اثر نیترات نقره در فعالیت پادباکتری آن بررسی شد [۲۰]. از نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل برای حمل کافئین^۱، ریوفلاوین^۲، سیپروفلاکسین^۳، سیکلودکسترین^۴، سرم آلبومین و کتوپروفن نیز استفاده شده است [۲۱ تا ۲۵]. افزون‌برآن، از نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل در دارورسانی داروهای کورکومین^۵، [۲۶] دونپزیل^۶، [۲۷] و کراتوز^۷ [۲۸] نیز استفاده شده است. داروی کلیندامایسین^۸ یک پادزیست باکتریواستاتیک از خانواده لینکوزامید است و از بیوسنتز پروتیین با باکتری جلوگیری می‌کند. از این دارو برای عفونت گوش میانی، عفونت‌های استخوانی یا مفصلی، بیماری التهابی لگن، گلودرد، سینه‌پهلو و غیره استفاده می‌شود. فرم موضعی آن برای درمان آکنه و فرم واژینال آن برای عفونت‌های زنان کاربرد دارد. فرم خوراکی و تزریقی آن به‌دلیل عوارض جانبی جدی، مصرف محدود دارد [۲۹ تا ۳۲]. در کارهای قبلی این گروه نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین (PVA/PVP) حاوی داروی بوپرونورفین تهیه و رهایش آن اندازه‌گیری شده است [۳۳]. نانوفیبر هسته-پوسته پلی‌کاپرولاکتون/زینین حامل اریترومایسین نیز به‌روش الکتروریسندگی تهیه و ویژگی‌های پادباکتری آن نیز بررسی شده است [۳۴]. همچنین، بهینه‌سازی تهیه و الکتروریسندگی

نانوفیبرها^۱ از گروه مواد تک بعدی هستند که به‌دلیل قطر بسیار کوچک سطح گسترده‌ای دارند. این مواد تخلخل بسیار زیادی دارند که موجب پیوندهای بینابین زیادی می‌شود. این ویژگی خاص نانوفیبرها و همچنین، ویژگی بسیار که برای تهیه نانوفیبر به‌کار می‌رود، نانوفیبرها را تبدیل به فراورده‌های مطلوب برای استفاده در کاربردهای پیشرفته کرده است [۱]. روش‌های متنوعی برای تولید نانوفیبرها وجود دارد که شامل الکتروریسندگی، سنتز بر پایه الگو، جدایی فاز، خودارایی و دمش در ماده مذاب هستند که روش الکتروریسندگی به‌دلیل ساده‌بودن، ارزان‌بودن، امکان تولید از مواد متفاوت و قابلیت صنعتی‌شدن از دیگر روش‌ها بیشتر به‌کار می‌رود [۲ و ۳]. نانوفیبرهای تولیدشده به‌روش الکتروریسندگی به‌دلیل آسانی روش و قابلیت صنعتی‌شدن در صنایع و حوزه‌های متفاوت از جمله مهندسی بافت، صافش، حسگرها و صنایع غذایی کاربرد دارند [۴ تا ۸]. در سال‌های اخیر استفاده از نانوفیبرهای بسپار در دارورسانی هدفمند، رهایش واپایش‌شده دارو، پوشش زخم و پیچ پوستی بسیار چشمگیر بوده است [۹ تا ۱۲]. انواع متفاوتی از بسپارهای سنتزی وجود دارند که با روش الکتروریسندگی تبدیل به نانوفیبر مربوط می‌شوند که برای مثال، می‌توان به پلی‌کاپرولاکتون^۲، پلی‌وینیل الکل (PVA^۳) و ژلاتین^۴ اشاره کرد [۱۳ تا ۱۵]. پلی‌وینیل الکل زیست‌سازگار، زیست تخریب‌پذیر، ارزان‌قیمت و قابل انحلال در آب و بسیار آب-دوست است. برپایه مطالعه‌های انجام‌شده غشاهای آب‌دوست نسبت به آب‌گریز اثرهای بهتری در درمان‌های پوستی دارند [۱۶]. تهیه صنعتی نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل با هزینه کم و سازگار با محیط‌زیست است. از این‌رو، جایگاه پژوهشی مهمی را در سامانه حامل دارو به‌ویژه در زمینه پیچ پوستی به خود

1. Nanofibers	2. Polycaprolactone	3. Poly (vinyl alcohol)	4. Gelatin
5. Caffeine	6. Riboflavin	7. Ciprofloxacin	8. β -cyclodextrin
9. Curcumin	10. Donepezil	11. Keratose	12. Clindamycin

افزوده شد تا بدین وسیله محلول ۱۰ درصد حاوی ۵۰:۵۰ از پلی وینیل الکل: پلی وینیل پیرولیدین به دست آید. پس از شفاف شدن محلول مذکور، مقدار ۰/۰۱ گرم پودر کلیندامایسین به آن افزوده شد و سی دقیقه دیگر با سرعت قبلی چرخید در حالی که دمای بشر نزدیک دمای اتاق بود. محلول پلی وینیل الکل/ پلی وینیل پیرولیدین حاوی داروی کلیندامایسین به دست آمده از مرحله پیشین به داخل سرنگ کشیده و در شرایط الکتروریسی قرار داده شد. شرایط لازم شامل ولتاژ برابر با ۲۰ کیلوولت، فاصله نازل تا جمع کننده برابر با ۱۲ سانتی متر، سرعت تزریق محلول برابر با ۱ میلی لیتر بر ساعت و جمع کننده در حالت خاموش بود. در مدت ۱۲ ساعت، ۱۲ میلی لیتر از کل محلول الکتروریسی شد. برای جلوگیری از هرگونه برهم کنش، ورقه آلومینیمی حاوی نانوفیبر با محیط کشت و باکتری و نیز تقلیل مقدار خطا، نانوفیبر بر پارچه تترن الکتروریسی و نمد بسیار مورد نظر ساخته شد.

تهیه محیط کشت جامد مولر هیتتون آگار

ابتدا مقدار ۳۸ گرم از پودر جامد مولر هیتتون آگار در یک ارلن ریخته و ۱ لیتر آب به آن افزوده شد. سپس، روی شعله به طور مداوم گرمادهی و تکان داده شد تا محیط کشت همگن شود. پس از آن، به مدت ۲۰ دقیقه در دم فشار با دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس سترون شد. پس از رسیدن به دمای اتاق، ماده مذکور داخل پلیت های سترون ریخته و در گرم خانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند.

آزمون تک کلنی برای تهیه باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس، آسیتوباکتر، سودوموناس آنروجینوزا

برای هر کدام از باکتری های مذکور سه پلیت به صورت تک کلنی کشت شد، بدین صورت که ابتدا لوپ با شعله آتش سترون و با آن از محیط کشت باکتری یک جزء کوچک برداشته و بر روی یک پلیت منتقل شد. چندین پلیت حاوی محیط کشت با این روش آماده شد. سپس، پلیت ها در داخل گرم خانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند.

نانوفیبرهای پلی وینیل الکل حاوی کلیندامایسین و اندازه گیری مقدار رهایش آن انجام شده است [۳۵]. در ادامه کارهای پیشین و با توجه به اهمیت استفاده از کلیندامایسین در فرم پیچ، ماسک یا چسب پوستی برای درمان عفونت های موضعی مانند جوش و آکنه، در این پژوهش، نانوفیبرهای چندسازه پلی وینیل الکل/ پلی وینیل پیرولیدین حامل داروی کلیندامایسین به روش الکتروریسندگی تهیه و اثر بخشی آن بر سویه های استاندارد سودوموناس آنروجینوزا، آسیتوباکتر^۱ و استافیلوکوکوس اورئوس بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

مواد و حلال های به کار رفته در مرحله ساخت نانوفیبر شامل کلیندامایسین، پلی وینیل الکل، پلی وینیل پیرولیدین همگی با خلوص آزمایشگاهی و ساخت شرکت سیگما بودند. باکتری های استفاده شده در آزمون میکروبی شامل استافیلوکوکوس اورئوس، آسیتوباکتر و سودوموناس آنروجینوزا از مرکز ذخایر ژنتیکی و زیستی ایران تهیه شدند. سرم کاراندام شناسی^۲ و محیط کشت مولر هیتتون آگار نیز در آزمایشگاه تهیه شدند.

تهیه نمد نانوفیبری پلی وینیل الکل/ پلی وینیل پیرولیدین حاوی داروی کلیندامایسین

پلی وینیل الکل به عنوان بستر بسیار برای ساخت نمد استفاده شد. برای تهیه محلول ابتدا ۲۰ میلی لیتر آب یون زدوده در یک بشر ریخته و بر گرمکن مجهز به همزن مغناطیسی تا دمای ۵۰ درجه سلسیوس گرمادهی شد. سپس، یک گرم از پودر پلی وینیل الکل کم کم در بشر ریخته و تا همگن شدن هم زده شد. پس از شفاف شدن محلول پلی وینیل الکل، گرم کن خاموش و پس از سرد شدن، یک گرم پلی وینیل پیرولیدین به آن

1. Acinetobacter

2. Physiology

برای مشاهده قطر هاله عدم رشد، سه تکه از پارچه سترون شده حاوی نمد نانوفیبری به ابعاد ۱×۱ بر محیط کشت قرار داده و دوباره در داخل گرمخانه ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و سپس قطر هاله عدم رشد اندازه گیری شد.

آماده سازی تعلیقه میکروبی ۰/۵ مک فارلند

مقداری سرم زیستی را داخل لوله آزمایش سترون ریخته و پس با کمک یک سوپ مقدار کمی از محیط کشت به داخل لوله آزمایش انتقال داده و حل شد. کدورت تعلیقه به دست آمده با کدورت محلول ۰/۵ درصد مک فارلند استاندارد مقایسه شد.

کشت چمنی پلیت های دیگر

سوپ سترون در تعلیقه میکروبی فرو برده و اضافه محلول با فشار دادن سوپ به دیواره لوله آزمایش گرفته شد. سپس، در سطح پلیت سه مرتبه در زاویه ۶۰ درجه کشت چمنی شد. پس از آن، سوپ در قسمت داخلی پلیت چرخانده شد تا تمام محیط کشت آلوده به باکتری شود.

آزمایش تعیین حساسیت به پادزیست

شش پلیت به طور چمنی کشت داده شدند. برای هر پلیت چهار دیسک پادزیستی متفاوت در نظر گرفته شد. هر دیسک می بایست حدود یک چهارم از مساحت پلیت را اشغال می کرد. پلیت ها داخل گرمخانه با دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. سپس، قطر هاله عدم رشد بر حسب میلی متر با خط کش اندازه گیری و مقدار حساسیت باکتری نسبت به پادزیست به صورت حساس، نیم حساس و مقاوم گزارش داده شد.

محتویات پلیت ها

پلیت ۱: باکتری سودوموناس آئروجینوزا/دیسک های جنتامایسین-پنی سیلین-کلیندامایسین-نیتروفوران توئین
پلیت ۲: باکتری سودوموناس آئروجینوزا/دیسک های

سیپروفلوکساسین-آموکسی سیلین-آزیترومایسین-ایمی پنم
پلیت ۳: باکتری استافیلوکوکوس اورئوس/دیسک های

جنتامایسین-ونکومایسین-آموکسی سیلین-کلیندامایسین
پلیت ۴: باکتری استافیلوکوکوس اورئوس/دیسک های

پنی سیلین-تترا سایکلین-مروپنم-سفتو تاکسیم
پلیت ۵: باکتری آسیتوباکتر/دیسک های

سیپروفلوکساسین-آزیترومایسین-آموکسی سیلین-ایمی پنم
پلیت ۶: باکتری آسیتوباکتر/دیسک های جنتامایسین-

کلیندامایسین-پنی سیلین-نیتروفوران توئین
آزمون های MIC^1 و MBC^2 بر محلول بسیار کلیندامایسین
الکترورسی نشده

پیش از شروع آزمون باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس، آسیتوباکتر، سودوموناس آئروجینوزا به طور جداگانه کشت و در گرمخانه قرار داده شدند. ابتدا با نمونه بردار به مقدار ۱۰۰ لاندا از محیط کشت برات برداشته و با آن، پلیت ۹۶ خانه (۸ ردیف و هر ردیف شامل ۱۲ خانه) به قرار زیر پر شد:

دو ردیف برای گونه استافیلوکوکوس اورئوس، دو ردیف برای گونه آسیتوباکتر، دو ردیف برای گونه سودوموناس آئروجینوزا و دو ردیف از پلیت خالی باقی ماند. ردیف های ۷ تا ۱۰ با محلول بسیاری کلیندامایسین الکترورسی نشده با غلظت های متفاوت پر شدند و خانه های ۱۱ و ۱۲ بدون محلول بسیار باقی ماندند.

در سه لوله آزمایش مقداری سرم زیستی ریخته و به هر کدام یکی از سه باکتری را که روز قبل کشت داده شده بود، با لوپ انتقال داده و خوب هم زده شد. پس از آن، کدورت هر یک با محلول ۰/۵ مک فارلند مقایسه شد. برای تهیه محلول ۰/۵ مک فارلند به نسبت یک به بیست (۱۹۰۰ لاندا سرم زیستی، ۱۰۰ لاندا باکتری)، در سه لوله آزمایش از محلول ۰/۵ مک فارلند انتقال داده شد. سپس، با نمونه بردار مقدار ۱۰۰ لاندا از لوله های آزمایش سری اول محلول برداشته، خوب هم زده و کدورت آن

1. Minimal inhibitory concentration (MIC)

2. Minimum bactericidal concentration (MBC)

با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM^۳)، میکروسکوپ NT-MDT مدل TD150، به کار گرفته شد و نمونه‌های نمد تهیه شده از نانوفیبر در ابعاد ۲ در ۲ سانتی متر بریده شدند. دستگاه دیو نایزر Youglin مدل max aqua ساخت کره جنوبی، دم فشار ۱۰ لیتری ریحان طب مدل دیجیتال ساخت ایران و گرمخانه MEMMERT مدل IN ۱۱۰ ساخت آلمان به کار گرفته شد.

نرم‌افزارهای به کار گرفته شده

برای اندازه‌گیری قطر نانوفیبرها از روی تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی، نرم‌افزار measurement microstructure و برای بررسی چگونگی توزیع و میانگین قطرهای هر سطح، نرم‌افزار Origin به کار گرفته شد. ماهیت پیوند بین داروی کلیندامایسین و بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین با نظریه کوانتومی اتم در مولکول (QAIM^۴) و به کارگیری نرم‌افزارهای Gaussian09 و Aim 2000 بررسی شد.

نتیجه‌ها و بحث

آزمون رسانندگی الکتریکی محلول پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین

رسانندگی الکتریکی محلول‌های پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین با و بدون دارو به ترتیب اعداد ۳/۲ و ۱/۷ ms را نشان دادند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که افزودن کلیندامایسین به محلول، رسانندگی آن را تا ۱/۵ ms افزایش می‌دهد. به دلیل قطبیت کلیندامایسین، رسانندگی محلول پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/دارو بیشتر از محلول پلی‌وینیل الکل/پیرولیدین بود. عدددهای به دست آمده در بازه مناسب برای الکترورسی است.

با کدورت ۰/۵ مک فارلند یک به بیست استاندارد مقایسه شد. در صورت مشاهده کدورت مشابه، مقدار ۱۰ لاند از هر لوله در خانه ۱ تا ۱۱ مربوط به آن گونه باکتری ریخته و پلیت برای ۲۴ ساعت در گرمخانه قرارداد شده. خانه ۱۲ در تمام ردیف‌ها فقط حاوی محیط کشت برات به عنوان شاهد بود. پس از گذشت ۲۴ ساعت پلیت حاوی ۹۶ خانه از گرمخانه خارج و هر ردیف زیر نور چراغ بررسی شد. آخرین خانه از هر ردیف گونه باکتری که شفاف است MIC و خانه کدر پس از خانه شفاف MBC بود.

دستگاه‌های مورد استفاده و آزمون‌های انجام شده

الکترورسیندگی محلول‌های حاضر با دستگاه الکترورسی مدل ۹۱۰۰ ساخت شرکت فناوران نانومقیاس (FNM Ltd.) ایران انجام گرفت. این دستگاه الکترورسی خودکار، قابلیت تنظیم همه شرایط مربوط به الکترورسی (ولتاژ ۱ تا ۳۰ کیلوولت)، سرعت تزریق ۰/۱ تا ۱۰۰ میلی‌متر بر ساعت)، سرعت چرخش جمع‌کننده (۱ تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه) و فاصله نازل تا جمع‌کننده (۱ تا ۲۰ سانتی‌متر) به صورت واپایش شونده) را داشت. اندازه‌گیری قابلیت رسانندگی جریان الکتریکی محلول‌های بسیار حاوی دارو با آزمون رسانندگی الکتریکی با دستگاه (AZ ساخت تایوان) انجام گرفت و نتیجه‌های آن ثبت شد. ریخت‌شناسی سطحی نانوفیبرها با میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی (FESEM) مدل SIGMA VP, Zeiss ساخت آلمان انجام شد. بدین منظور، نمدهای تهیه شده در ابعاد ۱ در ۱ سانتی‌متر بریده شد. سپس، با طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS^۱) و نگاشت، تجزیه عنصری انجام شد. برای بررسی ساختار مولکول‌ها و برهم‌کنش‌های شیمیایی و اثبات حضور دارو در داخل نانوفیبرهای تهیه شده، طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه Shimadzu مدل S-۸۴۰۰ ساخت ژاپن به کار گرفته شد. آزمون زاویه تماس^۲ نمونه‌ها با دستگاه Contact Angle (Microscope Veho USB) انجام شد. برای بررسی نمونه‌ها

1. Energy dispersive X-ray spectroscopy

2. Contact angel

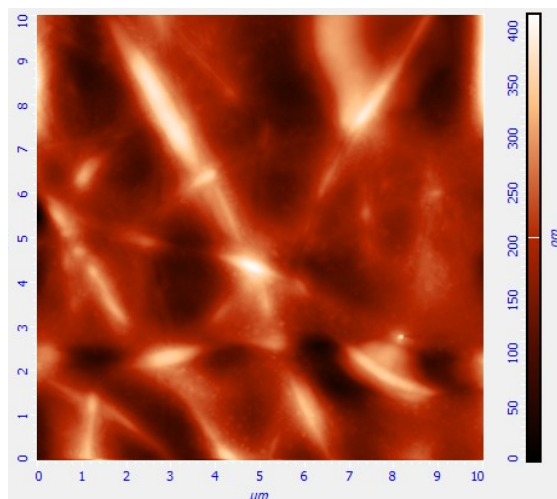
3. Atomic Force Microscopy (AFM)

4. Quantum theory of atoms in molecules (QAIM)

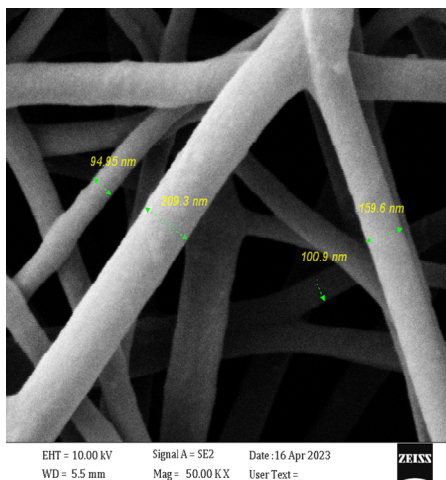
بررسی اثرهای پادباکتری نمد نانوفیبری چندسازه پلی وینیل ...

بررسی تصویر FESEM نانوفیبرها

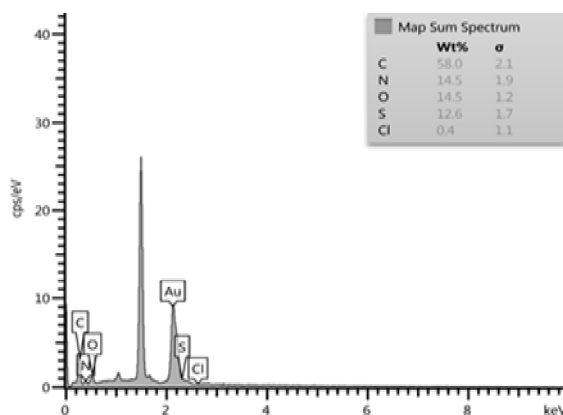
شکل ۱ تصویر FESEM نمد نانوفیبری تهیه شده به روش الکتروریسندگی پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدن/کلیندامایسین را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، نانوفیبرهای به دست آمده بدون گره و چسبندگی هستند. بنابراین، غلظت های دارویی به کاررفته گران روی کافی برای تهیه یک کیف تیلور مناسب را دارند و نانوفیبرهای همگن با موفقیت ساخته شده اند. توزیع قطر نانوفیبرهای یادشده در گستره ۳۰ تا ۲۳۰ نانومتر و میانگین قطر آن ها ۱۰۹ نانومتر بود.



شکل ۲ تصویر AFM نانوفیبرهای پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدن/کلیندامایسین



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمد نانوفیبری پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدن/کلیندامایسین



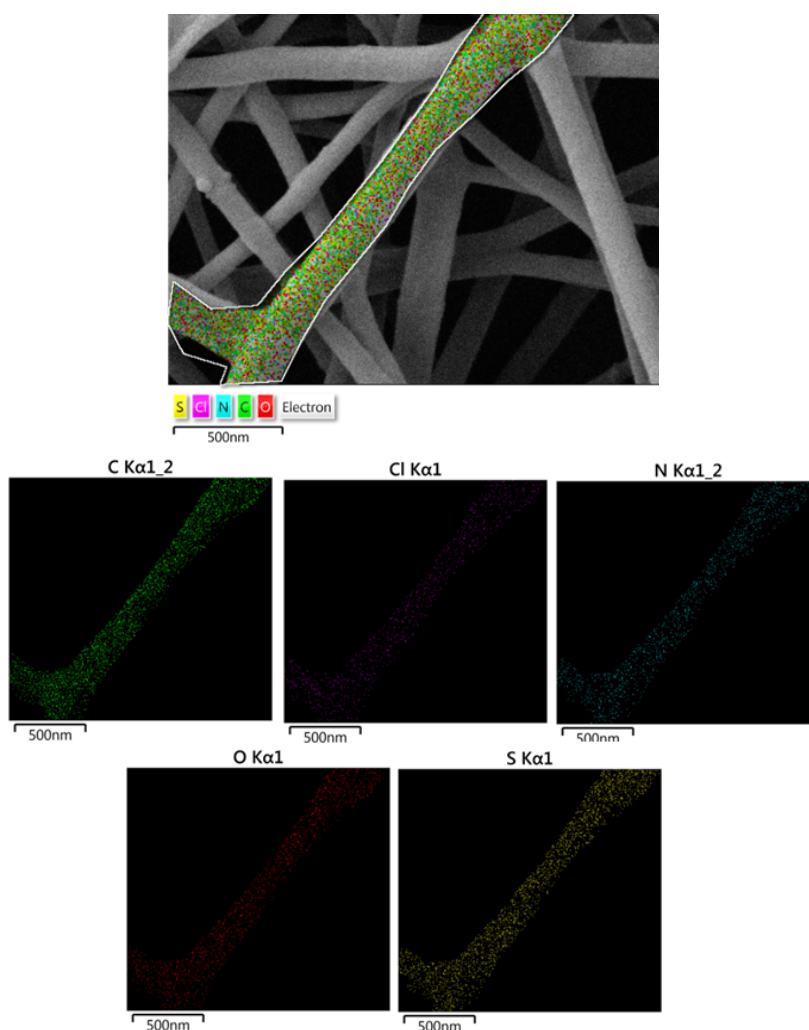
شکل ۳ طیف EDS و تجزیه عنصری نانوفیبرهای پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدن/کلیندامایسین

آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی نانوفیبرهای پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدن/کلیندامایسین برای بررسی سختی و ابعاد سه بعدی نانویی، نمد نانوفیبری پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدن/کلیندامایسین، با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی با دقت نانومتری از سطح نمونه (محورهای X - Y) و آنگسترومی در جهت Z انجام گرفت که نتیجه های آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

زیادی و همکاران

که در شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، نمونه نانوفیبری حاوی عناصر C، N، O، S و Cl به ترتیب با درصد ترکیب وزنی ۵۸/۰، ۱۴/۵، ۱۴/۵، ۱۲/۶ و ۰/۴ است. بنابراین، همه عنصرهای موجود در بسپارها و دارو شناسایی شده است. حضور عناصر S و Cl شاهد خوبی بر حضور دارو در داخل نانوفیبرها است.

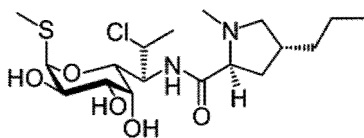
تجزیه عنصری نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین برای تعیین عنصرهای موجود در نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و نگاشت عنصری به کار گرفته شد. همان‌گونه



شکل ۴ نگاشت عنصری نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین

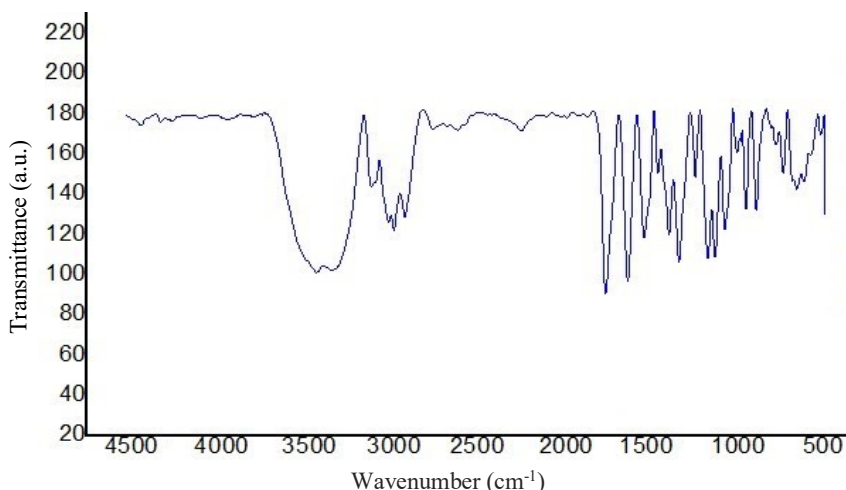
ساختار گسترده مولکولی و طیف FTIR داروی کلیندامایسین به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده‌اند.

طیف FTIR نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین



شکل ۵ ساختار مولکولی کلیندامایسین

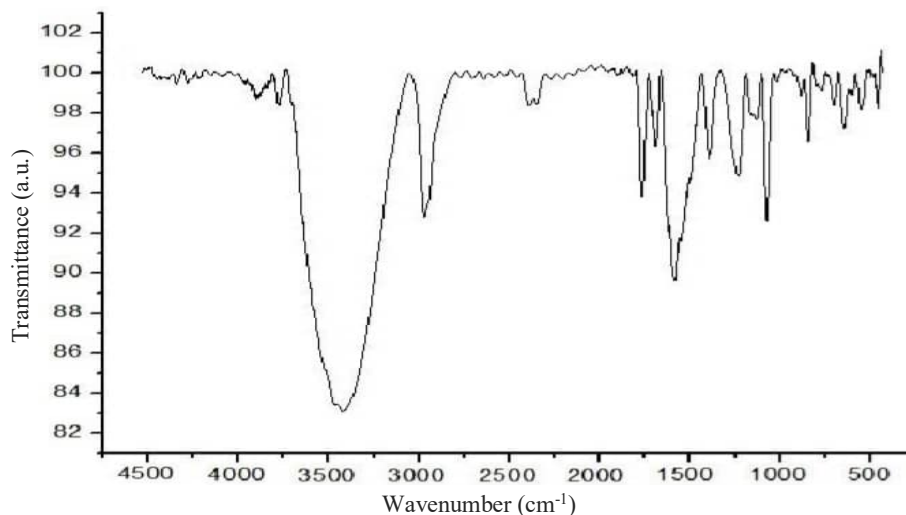
همان گونه که مشاهده می شود، ارتعاش های کششی مربوط به پیوندهای O-H و N-H در ناحیه جذبی 3377 cm^{-1} و ارتعاش های کششی مربوط به پیوندهای C-H در ناحیه جذبی 2925 تا 2995 cm^{-1} و 1683 cm^{-1} C=O آمیدی در C-N و 1460 و 1313 cm^{-1} S-CH به ترتیب در ناحیه های جذبی پدیدار شده اند.



شکل ۶ طیف FTIR داروی کلیندامایسین

پیرولیدین اثر مخرب بر دارو نداشته و موجب آب کافت یا تغییر در ساختار نشده است؛ همان طور که الکتروسی هیج تأثیری بر ساختار مولکولی ندارد که به عنوان یک نکته مثبت در نظر گرفته می شود. در مقایسه با طیف FTIR دارو، لرزش های مربوط به دارو به موج کمتر تغییر یافته است که نشان دهنده پیوند بین مولکولی مناسب دارو با بستر بسیار است. افزون بر آن، ارتعاش های کششی مربوط به بسپارهای PVA و PVP در ناحیه های جذبی 1043 ، 1245 و 1731 cm^{-1} در ارتباط با پیوندهای C-N، C-O، C=O نشان دهنده وجود بسیار است.

طیف FTIR نمد نانوفیبری تهیه شده پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدین حاوی داروی کلیندامایسین در شکل ۷، ارایه شده است. ارتعاش های کششی ارتعاش های کششی مربوط به پیوندهای O-H و N-H در ناحیه جذبی 3390 cm^{-1} و ارتعاش های کششی مربوط به پیوندهای C-H در ناحیه جذبی 2937 cm^{-1} و C=O آمیدی در 1660 cm^{-1} C-N و S-CH به ترتیب در ناحیه های جذبی 1440 و 1311 پدیدار شده اند. وجود ارتعاش های کششی پیوندهای S-CH/ C-N/C-H حضور دارو در ساختار نانوفیبر را اثبات می کند. به بیان دیگر، مخلوط کردن پلی وینیل الکل و پلی وینیل



شکل ۷ طیف فروسرخ نمد نانوفیبری پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین

(BCP) از جمله ρ_{BCP} , $\nabla^2 \rho_{BCP}$, G_{BCP} , V_{BCP} و H_{BCP} با نظریه کوانتومی اتم در مولکول محاسبه شد. وجود نقاط بحرانی پیوند بین داروی کلیندامایسین و بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین (شکل ۹) شواهدی برای برهم‌کنش بین دارو و نانوحامل بسپار است. عامل‌های توپولوژی کمپلکس کلیندامایسین با بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین (جدول ۱) ($\nabla^2 \rho > 0$ و مقدار چگالی بار $\rho > 0$) نشان‌دهنده وجود برهم‌کنش‌های هیدروژنی است [۳۶ تا ۳۹].

در پیوند هیدروژنی ρ و $\nabla^2 \rho$ باید در گستره ۰/۰۲۴ تا ۰/۱۵ a.u. باشد و هرچه ρ بیشتر و $\nabla^2 \rho$ مثبت‌تر باشد پیوند هیدروژنی قوی‌تر است. پیوند هیدروژنی O87-H61 نسبت به سایر پیوندها بیشترین مقدارهای ρ (۰/۰۴۱۵۸۴۵۸) و $\nabla^2 \rho$ (۰/۱۷۲۸۸۳۳۱۷) را دارد. پس نسبت به سایر پیوندها قوی‌تر است. در کمپلکس کلیندامایسین با بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین با توجه به نتیجه‌های ارائه‌شده در جدول ۱ و بررسی برهم‌کنش‌های دارو با نانوحامل، وجود پیوند هیدروژنی در کمپلکس دارو-نانوحامل اثبات می‌شود و چون $\nabla^2 \rho > 0$ و مقدار چگالی بار بیش از ۰/۰۰۶ تا ۰/۱۷۲ است، نشان‌دهنده

آزمون زاویه تماس سیال با سطح نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین

نمد نانوفیبری تهیه‌شده برای تعیین زاویه تماس سیال با سطح و میزان آبدوستی، تحت آزمون زاویه تماس قرارگرفت و زاویه تماس سیال با سطح نانوفیبری مقدار ۳۴ درجه گزارش شد. با توجه به اینکه آزمون زاویه تماس برای شناسایی مقدار آبدوستی بر روی نمد نانوفیبری پلی‌وینیل الکل/کلیندامایسین انجام پذیرفته و مقدار ۳۳ درجه به‌دست آمده بود [۳۵]، نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/کلیندامایسین و نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین در مقدار آبدوستی تفاوت چندانی نداشتند. این مقدار از آبدوستی حد متوسطی از آبدوستی است که برای پیچ پوستی رهاکننده دارو مناسب است.

بررسی ماهیت پیوند بین داروی کلیندامایسین با بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین با به‌کارگیری نظریه کوانتومی اتم در مولکول

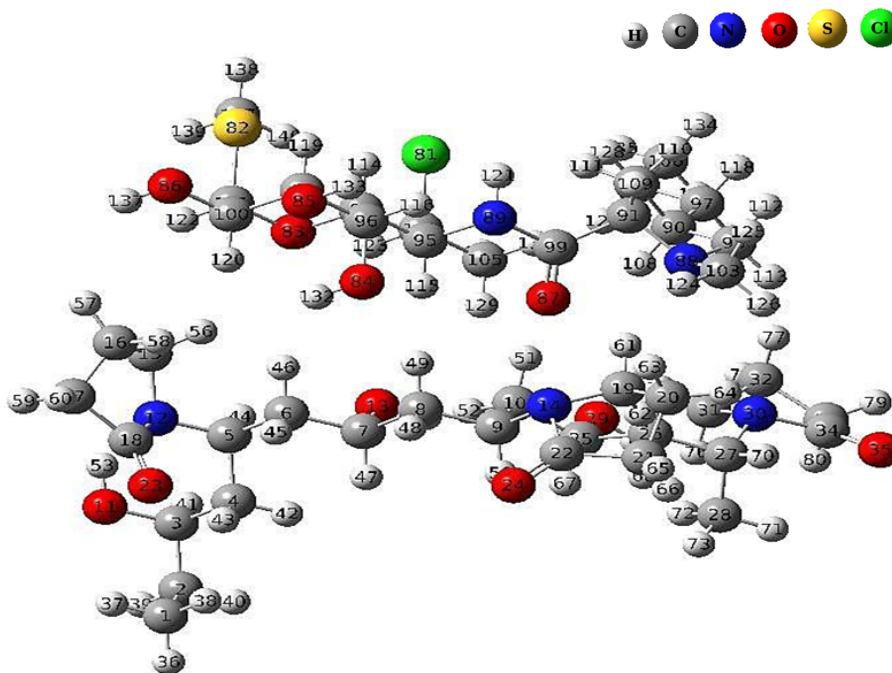
برای بررسی ماهیت پیوند و برهم‌کنش بین داروی کلیندامایسین و بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین (شکل ۸) مقادیر مؤلفه‌های توپولوژی در نقاط بحرانی پیوند

بررسی اثرهای یادباکتری نمذ نانوفیبری چندسازه پلی وینیل ...

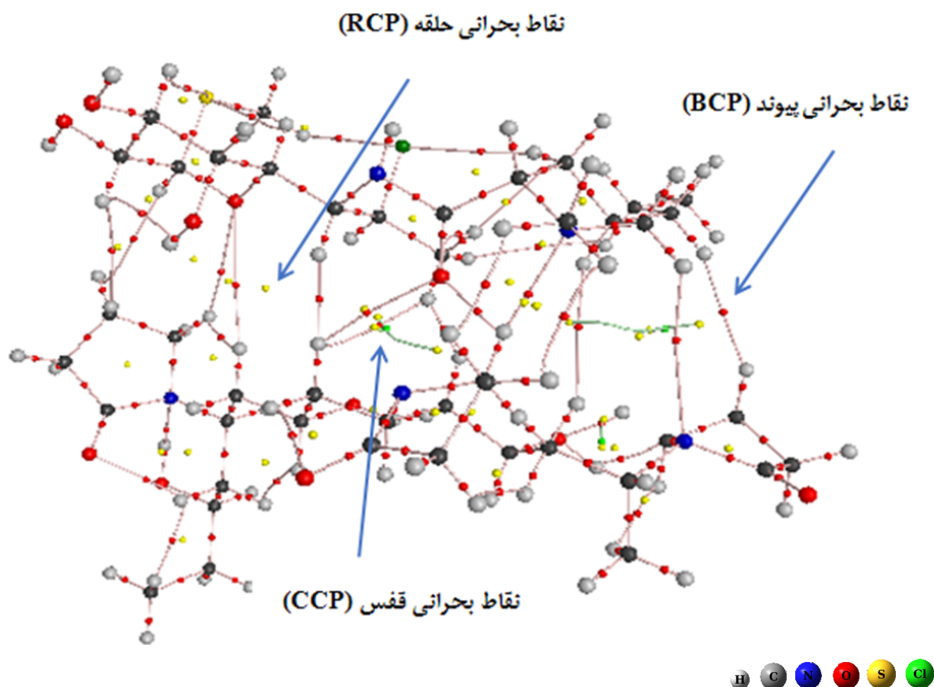
برهم کنش های هیدروژنی قوی بین داروی کلیندامایسین و بستر پلی وینیل الکل / پلی وینیل پیرولیدین است.

جدول ۱ عامل های توپولوژی نقاط بحرانی پیوند بر حسب a.u. (بدست آمده از QTAIM) در کمپلکس کلیندامایسین با بستر پلی وینیل الکل / پلی وینیل پیرولیدین

$\rho(BCP)$ a.u.	$L(BCP)$ a.u.	$\nabla^2\rho(BCP)$ a.u.	$V(BCP)$ a.u.	$G(BCP)$ a.u.	$H(BCP)$ a.u.	$-E_{loc}$ (kJ/mol)	$\frac{ V(r) }{G(r)}$	ϵ	Bond
0.0102832	-0.01647019	0.0688077	-0.00630209	0.01161114	0.005059	0.0031760	-0.056673	0.91198134	O82-H81
0.0102934	-0.01701376	0.07000000	-0.00733184	0.01242031	0.005088	0.00377842	-0.0904709	1.013093173	O82-H86
0.00522222	-0.005474089	0.021898309	-0.003317831	0.004392211	0.0010783	0.001608916	-0.0547026	0.481008769	O87-H49
0.04108408	-0.042220829	0.172883317	-0.039509474	0.041491051	0.017306	0.01989737	-0.082870	0.10074901	O87-H11
0.00346816	-0.002877119	0.011008477	-0.001400788	0.002177198	0.0007109	0.000727639	-0.7198120	0.820017010	H122-H07
0.00180721	-0.001057070	0.006100281	-0.000776770	0.001057173	0.0003803	0.000388388	-0.7192703	1.971174994	H120-H08
0.0126921	-0.011099991	0.044799177	-0.008664237	0.009877014	0.0012027	0.004332119	-0.8781012	0.01648111	H110-H49
0.00406041	-0.004072764	0.018300088	-0.002374037	0.003470501	0.0011011	0.001187019	-0.7831670	4.103724004	H129-H49
0.03769119	-0.023401474	0.093700899	-0.029076113	0.026889044	0.009124	0.012788307	-0.9700044	0.077077094	H129-H01
0.01894370	-0.014058762	0.083100051	-0.014138192	0.014308727	0.002201	0.007093467	-0.867608	0.243062069	N88-H11
0.001269461	-0.001927058	0.004771033	-0.000483188	0.000838188	0.0003050	0.000241809	-0.0769811	0.081934714	H113-N20
0.0177174	-0.011793622	0.07174201	-0.007104799	0.009474181	0.0023193	0.0030774	-0.7001928	0.440979791	H124-H13
0.009087070	-0.009410611	0.037772720	-0.004801473	0.007130777	0.0022821	0.0024207	-0.7800998	1.109970380	H126-H64
0.01269461	-0.001927058	0.004771033	-0.000483188	0.000838188	0.0003050	0.0002418	-0.0769811	0.081934714	H108-H19
0.002824918	-0.002317220	0.009200881	-0.000987678	0.001600194	0.0006720	0.0004938	-0.0980160	0.00464022	H117-H77



شکل ۸ کمپلکس کلیندامایسین با بستر پلی وینیل الکل / پلی وینیل پیرولیدین



شکل ۹ نقاط بحرانی پیوند در کمپلکس کلیندامایسین با بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین

قطر هاله عدم رشد برای دیسک‌های پادزی‌نگاره^۱ و مقدار حساسیت برپایه آزمون پادزی‌نگاره و بررسی قطر هاله رشد (جدول ۲)، بهترین پادزیست برای درمان عفونت‌های ناشی از باکتری سودوموناس آئروجینوزا، ای‌می‌پنم و سیپروفلوکساسین است و جنتامایسین در رتبه بعدی قرار دارد. پنی‌سیلین، نیتروفوران-توئین، آزیترومایسین، آموکسی‌سیلین بی‌اثر هستند و داروی کلیندامایسین اثربخشی متوسطی دارد. پس می‌توان نتیجه گرفت کلیندامایسین بر سویه منفی باکتری مذکور اثر متوسطی دارد و زمانی که با محلول بسپار الکتروریسی می‌شود اثر خود را از دست می‌دهد. بنابراین، پیچ پوستی حاوی کلیندامایسین برای درمان مشکل‌های پوستی درگیر با باکتری سودوموناس آئروجینوزا کاربردی ندارد.

آزمون نمود نانوفیبری بر سه سویه استفاده‌شده برپایه شکل ۱۰، تصویرهای مربوط به بررسی هاله عدم رشد هر کدام از سویه‌ها بر نمود نانوفیبر مشاهده می‌شود. بر پلیت حاوی سودوموناس آئروجینوزا استاندارد هیچ هاله‌ای مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۰-الف). بنابراین، نمود نانوفیبر کلیندامایسین بر این سویه بی‌اثر است. قطر هاله عدم رشد استافیلوکوکوس اورئوس ۳۵ (شکل ۱۰-ب) و برای آسینوباکتر ۱۷ میلی‌متر است (شکل ۱۰-ج). به بیان دیگر، اثر نمود نانوفیبری کلیندامایسین بر سویه استاندارد استافیلوکوکوس اورئوس حدود دو برابر اثر بخشی بر سویه استاندارد آسینوباکتر است. پس تا حدودی می‌توان نتیجه گرفت که اثر بخشی نانوفیبر کلیندامایسین بر باکتری‌های گرم مثبت بیشتر از گرم منفی است.

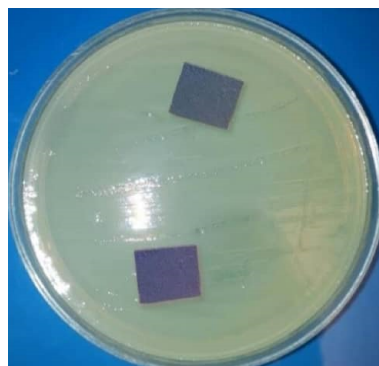
جدول ۲ اثر داروهای متفاوت بر باکتری سودوموناس
اُتروچینوزا

مقدار حساسیت	قطر هاله عدم رشد (میلی متر)	نوع دیسک پادزی نگاره
حساس	۱۵	جتنامایسین
مقاوم	مشاهده نشد	پنی سیلین
نیم حساس	۱۷	کلیندامایسین
مقاوم	مشاهده نشد	نیتروفوران توپین
حساس	۲۵	سیپروفلوکساسین
حساس	۲۰	ایمی پنم
مقاوم	۶	آزیترومایسین
مقاوم	مشاهده نشد	آموکسی سیلین

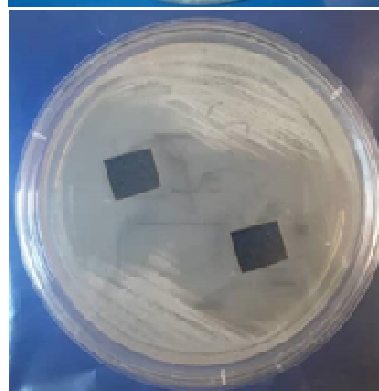
بر پایه نتیجه‌های به دست آمده (جدول ۳)، نتیجه نانوفیبر بسیار کلیندامایسین بر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس اثر بخشی مشابه پنی سیلین دارد (شکل ۱۰ و ۳۵ میلی متر). در نتیجه نانوفیبر بسیار کلیندامایسین برای درمان عفونت‌های پوستی ناشی از استافیلوکوکوس اورئوس کارآمد خواهد بود.

جدول ۳ اثر داروهای متفاوت بر باکتری
استافیلوکوکوس اورئوس

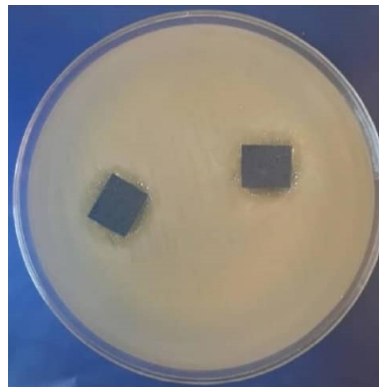
میزان حساسیت	قطر هاله عدم رشد (میلی متر)	نوع دیسک پادزی نگاره
حساس	۳۸	پنی سیلین
حساس	۲۵	تتراسایکلین
مقاوم*	۲۰	سفوناکسیم
مقاوم	مشاهده نشد	مروپنم
حساس	۱۵	جتنامایسین
مقاوم	۱۴	ونکومایسین
حساس	۲۰	آموکسی سیلین
حساس	۳۵	کلیندامایسین



الف



ب



ج

شکل ۱۰ هاله عدم رشد باکترهای سودوموناس اُتروچینوزا (الف)، استافیلوکوکوس اورئوس (ب) و آسینتوباکتر (ج) بر نمذ نانوفیبری پلی وینیل الکل/پلی وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین

جدول ۵ نتیجه‌های کمی آزمون‌های میکروبی

MBC (درصد)	MIC (درصد)	تعداد کلنی‌ها		سویه
		برای MIC	برای MBC	
ندارد	ندارد	مشاهد نشد	مشاهد نشد	سودوموناس آئروجینوزا
۶۴٪	۱۰٪	۶۴	۱۰	استافیلوکوکوس اورئوس
مشاهد نشد	مشاهد نشد	مشاهد نشد	۸	آسیتوباکتر

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین حاوی داروی کلیندامایسین به‌روش الکتروریسندگی از مخلوط بسیار تهیه شد. برپایه تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی، نانوفیبرهای پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین/کلیندامایسین با ریخت صاف و بدون گره و با اندازه میانگین ۱۰۹ نانومتر به‌دست آمد. طیف EDS و نگاشت عنصری نمونه نانوفیبری نشان‌دهنده حضور عناصر C, N, O, S و Cl در نمونه بود. بررسی ماهیت پیوند بین داروی کلیندامایسین با بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین با نظریه کوانتومی اتم در مولکول نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های هیدروژنی قوی بین داروی کلیندامایسین و بستر پلی‌وینیل الکل/پلی‌وینیل پیرولیدین بود. طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه وجود داروی کلیندامایسین در نانوفیبرهای به‌دست‌آمده و عدم تغییر ساختار دارو در حین الکتروریسندگی را تایید کرد. برپایه آزمون‌های پادباکتری صورت گرفته، به‌طور مطمئن باکتری سودوموناس آئروجینوزا نسبت به محلول بسیار کلیندامایسین الکتروریسندگی شده و نشده مقاوم است. باکتری آسیتوباکتر به محلول بسیار الکتروریسی نشده مقاوم، ولی به نانوفیبر بسیار حساس بود. محلول بسیار کلیندامایسین الکتروریسی شده و نشده بر استافیلوکوکوس اورئوس اثربخش بود. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، نانوفیبرهای بسیار کلیندامایسین هم به‌صورت محلول و هم پیچ پوستی در درمان عفونت‌های پوستی کارآمد هستند.

آسیتوباکتر به بسیاری از پادزیست‌ها مقاوم است که نتیجه‌های آزمون هم این مطلب را تایید می‌کند (جدول ۴). کلیندامایسین به این باکتری اثر متوسطی دارد، ولی نانوفیبر بسیار حاوی کلیندامایسین اثر خوبی دارد و هاله عدم رشد به‌نسبت خوبی را نشان می‌دهد (شکل ۱۰، ۱۷ میلی‌متر). بنابراین، برای بسیاری از عفونت‌های پوستی ناشی از آسیتوباکتر می‌تواند کاربرد داشته باشد.

جدول ۴ اثر داروهای متفاوت بر باکتری

آسیتوباکتر

نوع دیسک پادزی‌نگاره	قطر هاله عدم رشد (میلی‌متر)	میزان حساسیت
جنتامایسین	مشاهده نشد	مقاوم
پنی‌سیلین	مشاهده نشد	مقاوم
کلیندامایسین	۱۷	نیمه‌حساس
نیتروفوران‌توبین	مشاهده نشد	مقاوم
سیپروفلوکساسین	مشاهده نشد	مقاوم
آزیترومایسین	مشاهده نشد	مقاوم
ایمی‌پنم	مشاهده نشد	مقاوم
آموکسی‌سیلین	مشاهده نشد	مقاوم

نتیجه‌های آزمون MBC و MIC بر محلول بسیار کلیندامایسین الکتروریسی نشده

با توجه به نتیجه‌های انجام آزمون MBC و MIC (جدول ۵)، محلول‌های بسیار الکتروریسی شده و الکتروریسی نشده حاوی کلیندامایسین اثری روی باکتری سودوموناس آئروجینوزا ندارند، ولی اثرگذاری خوبی بر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس دارند.

مراجع

- [1] Li Y, Dong T, Li Z, Ni S, Zhou F, Alimi OA, Chen S, Duan B, Kuss M, Wu S. Review of advances in electrospinning-based strategies for spinal cord regeneration. *Mater Today Chem.* 2022;24:100944. doi: **10.1016/j.mtchem.2022.100944**
- [2] Han WH, Wang MQ, Yuan JX, Hao CC, Li CJ, Long YZ, Ramakrishna S. Electrospun aligned nanofibers: A review. *Arab J Chem.* 2022;15(11):104193. doi: **10.1016/j.arabjc.2022.104193**
- [3] Kanjwal MA, Ghaferi AA. Hybrid nanofibers opportunities and frontiers – A review. *J Environ Chem Eng.* 2022;10(6):108850. doi: **10.1016/j.jece.2022.108850**
- [4] Sakpal D, Gharat S, Momin M. Recent advancements in polymeric nanofibers for ophthalmic drug delivery and ophthalmic tissue engineering. *Biomater Adv.* 2022;141:213124. doi: **10.1016/j.bioadv.2022.213124**
- [5] Kumar R, Badogu K, Kour K, Farooq S, Singh R. Hydrogel-Nanofiber composites for tissue reconstruction applications: A state of the art review. In: Hashmi MSJ, editor. *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers.* Amsterdam: Elsevier; 2022. p. 306-316.
- [6] El-Aswar EI, Ramadan H, Elkik H, Taha AG. A comprehensive review on preparation, functionalization and recent applications of nanofiber membranes in wastewater treatment. *J Environ Manag.* 2022;301:113908. doi: **10.1016/j.jenvman.2021.113908**
- [7] Min T, Zhou L, Sun X, Du H, Zhu Z, Wen Y. Electrospun functional polymeric nanofibers for active food packaging: A review. *Food Chem.* 2022;391:133239. doi: **10.1016/j.foodchem.2022.133239**
- [8] Yan J, Su Q, Xiao W, Wu Z, Chen L, Tang L, Zheng N, Gao J, Xue H. A review of nanofiber membranes for solar interface evaporation. *Desalination,* 2022;531:115686. doi: **10.1016/j.desal.2022.115686**
- [9] Braghirolli DI, Steffens D, Pranke P. Electrospinning for regenerative medicine: A review of the main topics. *Drug Discov. Today.* 2014;19(6):743-753. doi: **10.1016/j.drudis.2014.03.024**
- [10] Balusamy B, Celebioglu A, Senthamizhan A, Uyar T. Progress in the design and development of “fast-dissolving” electrospun nanofibers based drug delivery systems-A systematic review. *J Control Release.* 2020;326:482-509. doi: **10.1016/j.jconrel.2020.07.038**
- [11] Wu S, Dong T, Li Y, Sun M, Qi Y, Liu J, Kuss MJ, Chen S, Duan B. State-of-the-art review of advanced electrospun nanofiber yarn-based textiles for biomedical applications. *Appl Mater Today.* 2022;27:101473. doi: **10.1016/j.apmt.2022.101473**
- [12] Ghafoor B, Aleem A, Najabat MA, Mir M. Review of the fabrication techniques and applications of polymeric electrospun nanofibers for drug delivery systems. *J Drug Deliv Sci Technol.* 2018;48:82-87. doi: **10.1016/j.jddst.2018.09.005**
- [13] Aynali F, Balci H, Doganci E, Bulus E. Production and characterization of non-leaching antimicrobial and hydrophilic polycaprolactone based nanofiber mats. *Eur Polym J.* 2021;149:110368. doi: **10.1016/j.eurpolymj.2021.110368**
- [14] Houang ZM, Zhang YZ, Ramakrishna S, Lim CT. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers. *Polymer.* 2004;45(15):5361-5368. doi: **10.1016/j.polymer.2004.04.005**
- [15] Hulupi M, Haryadi H. Synthesis and characterization of electrospinning PVA nanofiber-crosslinked by glutaraldehyde. *Mater Today: Proc.* 2019;13:199-204. doi: **10.1016/j.matpr.2019.03.214**

- [16] Aslam M, Kalyar MMA, Zulfigar AR. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. *Polym Eng Sci.* 2018;58(12):2119-2132. doi: **10.1002/pen.24855**
- [17] Yu H, Xu X, Chen X, Hao J, Jing X. Medicated wound dressings based on poly(vinyl alcohol)/poly(*N*-vinyl pyrrolidone)/chitosan hydrogels. *J Appl Polym Sci.* 2006;101(4):2453-2463. doi: **10.1002/app.23344**
- [18] Sill TJ, Von Recum HA. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomater.* 2008;29:1989-2006. doi: **10.1016/j.biomaterials.2008.01.011**
- [19] Tarun K, Gobi N. Calcium alginate/PVA blended nanofibre matrix for wound dressing. *Indian J Fibre & Textile Res.* 2012; 37:127-132.
- [20] Hadipour-Goudarzi E, Montazer M, Latifi M, Ghare Aghaji AA. Electrospinning of chitosan/sericin/PVA nanofibers incorporated with in situ synthesis of nano silver. *Carbohydr Polym.* 2014;113:231-239. doi: **10.1016/j.carbpol.2014.06.082**
- [21] Li X, Kanjwal MA, Lin L, Chronakis IS. Electrospun polyvinyl-alcohol nanofibers as oral fast-dissolving delivery system of caffeine and riboflavin. *Colloids Surf B: Biointerfaces.* 2013;103:182-188. doi: **10.1016/j.colsurfb.2012.10.016**
- [22] Mabrouk M, Mostafa AA, Oudadesse H, Mahmoud AA, El-Gohary MI. Effect of ciprofloxacin incorporation in PVA and PVA bioactive glass composite scaffolds. *Ceram Inter.* 2013;40(3):4833-4845. doi: **10.1016/j.ceramint.2013.09.033**
- [23] Zhang W, Chen M, Diao G. Electrospinning β -cyclodextrin/poly(vinyl alcohol) nanofibrous membrane for molecular capture. *Carbohydr Polym.* 2011;86(3): 1410-1416. doi: **10.1016/j.carbpol.2011.06.062**
- [24] Won JJ, Nirmala R, Navamathavan R, Kim HY. Electrospun core-shell nanofibers from homogeneous solution of poly(vinyl alcohol)/bovine serum albumin. *Int J Biol Macromol.* 2012;50(5):1292-1298. doi: **10.1016/j.ijbiomac.2012.04.007**
- [25] Kenawy ER, Abdel-Hay F, El-Newehy MH, Wnek GE. Controlled release of ketoprofen from electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers. *Mater Sci Eng.* 2007;459(1-2):390-396. doi: **10.1016/j.msea.2007.01.039**
- [26] Sun XZ, Williams GR, Hou XX, Zhu LM. Electrospun curcumin-loaded fibers with potential biomedical applications. *Carbohydr Polym.* 2013;94(1):147-153. doi: **10.1016/j.carbpol.2012.12.064**
- [27] Nagy ZK, Nyúl K, Wagner I, Molnár K, Marosi Gy. Electrospun water soluble polymer mat for ultrafast release of Donepezil HCl. *Express Polym Lett.* 2010;4(12):763-772. doi: **10.3144/expresspolymlett.2010.92**
- [28] Wang J, Hao S, Luo T, Zhou T, Yang X, Wang B. Keratose/poly(vinyl alcohol) blended nanofibers: Fabrication and biocompatibility assessment. *Mater Sci Eng: C.* 2017;72:212-219. doi: **10.1016/j.msec.2016.11.071**
- [29] Sanki UK, Mandai BK, Chandrakala V. Comparative pharmacokinetics study of two different clindamycin capsule formulations: A randomized, two-period, two-sequence, two-way crossover clinical trial in healthy volunteers. *Arzneimittel-forschung.* 2011;61(9):538-543. doi: **10.1055/s-0031-1296241**
- [30] Oertel R, Schubert S, Muhlbauer V, Buttner B, Marx C, Kirch W. Determination of clindamycin and its metabolite clindamycin sulfoxide in diverse sewage samples. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2014;21(20):11764-11769. doi: **10.1007/s11356-013-2333-2**
- [31] Raney PM, Tenover FC, Carey RB, MCGowan JE, Pater JB. Investigation of inducible clindamycin and telithromycin resistance in isolates of β -hemolytic streptococci. *Diagn Microbiol Infect Dis.*

- 2006;55(3):213-218. doi: 10.1016/j.diagmicrobio.2006.01.013
- [32] Mark G, Papich. Saunders handbook of veterinary drugs, Fourth ed. North Carolina: Elsevier; 2016.
- [33] Rahmani F, Ziyadi H, Baghali M, Luo H, Ramakrishna S. Electrospun PVP/PVA nanofiber mat as a novel potential transdermal drug-delivery system for buprenorphine: A solution needed for pain management. Appl Sci. 2021;11(6):2779-28000. doi: 10.3390/app11062779
- [34] Baghali M, Ziyadi H, Faridi Majidi R. Fabrication and characterization of core-shell TiO₂-containing nanofibers of PCL-zein by coaxial electrospinning method as an erythromycin drug carrier. Polym Bull. 2021;79(3):1729-1749. doi: 10.1007/s00289-021-03591-3
- [35] Nadem S, Ziyadi H, Hekmati m, Baghali M. Cross-linked poly(vinyl alcohol) nanofibers as drug carrier of clindamycin. Polym Bull. 2020;77(11):5615-5629. doi: 10.1007/s00289-019-03027-z
- [36] Desiraju GR. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders. Acc Chem Res. 2002;35(7):565-573. doi: 10.1021/ar010054t
- [37] Bader RFW. Atoms in Molecular: A Quantum Theory. Oxford: Oxford University Press; 1990.
- [38] Bushmarinov IS, Lyssenko KA, Antipin M. Atomic energy in the 'Atoms in Molecules' theory and its use for solving chemical problems. Russ Chem Rev. 2009;78(4):283-292. doi: 10.1070/RC2009v078n04ABEH004017
- [39] Popelier PLA. Atoms in Molecules: An Introduction. Harlow: Prentice Hall, 2000.

فعالیت الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست Pt/C پایدارشده با مقادارهای متفاوت سدیم سیترات در واکنش کاهش اکسیژن

کلتوم محرابی نژاد^۱ و مهدی خیرمند^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور اردکان، مرکز یزد، ایران.

۲. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران.

دریافت: اسفند ۱۴۰۱ بازنگری: آبان ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲



doi.org/10.30495/JACR.2023.1978750.2093

چکیده

در پژوهش حاضر، به منظور دستیابی به کارایی بیشتر و استفاده کمتر از الکتروکاتالیست پلاتین برای واکنش کاهش اکسیژن در کاتد پیل سوختی، فعالیت الکتروکاتالیستی نانوذره‌ها با ۲۰ درصدوزنی پلاتین بر کربن (Pt(20wt%)/C) با نسبت‌های متفاوت، ماده پایدارکننده تری‌سدیم سیترات برای واکنش کاهش اکسیژن سنتز شد. نسبت‌های ۱:۱۲، ۱:۹، ۱:۶، ۱:۳ از پلاتین و تری‌سدیم سیترات (Pt/C:TC) به‌عنوان عامل پایدارکننده با روش اشباع-کاهش آماده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM برای ریخت شناسی نانوکاتالیست و روش‌های ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (CV)، ولت‌آمپرسنجی با روبش خطی پتانسیل (LSV)، الکتروکاتالیست چرخان (RDE) و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) برای ارزیابی واکنش کاهش اکسیژن در لایه کاتالیست کاتد در محیط اسیدی به‌کار گرفته شدند. نتیجه‌ها نشان داد که کارایی الکتروکاتالیست ساخته‌شده با نسبت Pt/C:TC برابر با ۱:۳ برای کاهش اکسیژن نسبت به سایر الکترودها بهتر است. همچنین، مقاومت انتقال بار کمتر، توزیع مناسب‌تر و سطح فعال الکتروشیمیایی ($7/1 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}$) بهتری دارند. افزون‌براین، تعداد الکترون‌های واکنش کاهش اکسیژن نیز محاسبه شد که برای نسبت ۱:۳ از مسیر چهار الکترونی پیروی کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های پلاتین، واکنش کاهش اکسیژن، الکتروکاتالیست، سدیم سیترات.

مقدمه

سلول‌های سوخت غشایی تبادل پروتون (PEMFC^2)، باتری‌های فلزی-هوای قابل شارژ و تولید هیدروژن پراکسید (H_2O_2) استفاده شود [۱ تا ۴]. با این وجود، در صنعت، کاربردی‌ترین کاتالیست‌های ORR مواد مبتنی بر Pt هستند که برای

واکنش کاهش اکسیژن (ORR^1) یکی از مهم‌ترین واکنش‌های تبدیل انرژی به O_2 و H_2O است و می‌تواند در

1. Oxygen reduction reaction

2. Proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC)

در سال ۲۰۰۸ سنتیل کومار^۲ و همکارش نانوذره‌های دوفلزی غیر آلیاژی Au-Pt را با روش پلی‌ال در دمای ۸۵ درجه سلسیوس سنتز کردند. ترکیب‌های متفاوت نانوذره‌های دوفلزی Au-Pt/C با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، فلورسانس پرتو ایکس (XRF^۳)، پراش پرتو ایکس و ولت-آمپرسنجی چرخه‌ای^۴ توصیف شدند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها نشان داد که ذره‌ها یک توزیع اندازه نزدیک به هم دارند و میانگین اندازه آن بین ۵ تا ۶ نانومتر است. فعالیت الکتروکاتالیستی نانوذره‌های Au-Pt/C برای واکنش کاهش اکسیژن با اندازه‌گیری قطبش رفت‌وبرگشت خطی به‌دست‌آمده با الکترود دیسک چرخان (RDE^۵) مطالعه شد. نتیجه‌ها نشان داد که مسیر انتقال ۴ الکترونی به‌طور عمده برای ORR به‌دست آمده است و پتانسیل نیم‌موج برای ORR بر کاتالیست دوفلزی Au-Pt/C (۲۰٪ : ۲۰٪)، وقتی با نمونه Pt/C تجاری (E-Tek) مقایسه شود، ۱۰ mV کمتر است [۲۳]. در سال ۲۰۰۹ متیو^۶ و همکارانش نانوذره‌های کلوئیدی پلاتین را با کاهش شیمیایی نمک فلزی در حضور پلی (N-وینیل-۲-پیرولیدون) که نقش عامل محافظت‌کننده را دارد، سنتز کردند. شرایط آماده‌سازی برای به‌دست‌آوردن نانوذره‌های پلاتین با تجزیه و تحلیل تصاویر SEM و HRTEM نمونه مشخص شد. اندازه نانوذره‌های پلاتین سنتز شده در گستره ۲٫۵ تا ۸٫۵ نانومتر، بسته به مولاریته PtCl₄ استفاده شده برای آماده‌سازی کلوئید، بود. ویژگی‌های الکتروشیمیایی نانوذره‌های پلاتین بارگذاری شده روی پایه کربن با تجزیه‌وتحلیل پاسخ کاتالیستی آن‌ها به واکنش کاهش اکسیژن بررسی شد. فعالیت کاتالیست آماده‌شده با نمونه تجاری در دسترس Pt/C برای ORR قابل مقایسه بود. عامل‌های کاتالیستی مانند ضریب انتقال بار، ثابت تافل و چگالی جریان تبدیلی برای کاتالیست آماده‌شده، محاسبه شد [۲۴]. در این

کاربردهای گسترده‌تر بسیار گران هستند [۵]. تلاش‌های قابل‌توجهی برای توسعه مواد جایگزین مانند اکسیدهای فلزهای واسطه، آلیاژها، قاب‌های فلزی آلی، کاتالیست تک اتمی و بررسی سازوکارهای کاتالیستی آن‌ها انجام شده است [۶ تا ۱۲]. دلیل استفاده از پلاتین، فعالیت بالا، گزینش‌پذیری و پایداری خوب آن در شرایط سخت محیط واکنش است. با این حال پلاتین فلزی گران‌قیمت و منابع آن در جهان محدود است. از این رو، به‌عنوان مانعی برای تجاری‌سازی جهانی پیل سوختی بسیار در نظر گرفته می‌شود. راه حل عمده برای کاهش هزینه سلول سوختی بسیار استفاده از کمترین مقدار ممکن پلاتین در کاتالیست است. بنابراین، نیاز به بیشینه‌کردن جرم فعال پلاتین در الکتروکاتالیست است. عمده‌ترین راهکار افزایش بهره‌وری پلاتین، افزودن فلز دوم ارزان قیمت به پلاتین برای تشکیل ساختارهای هسته-پوسته یا آلیاژ پلاتین است. افزون‌براین، افزایش سطح نانوذره‌های پلاتین از راه کاهش اندازه ذره‌های پلاتین، منجر به افزایش جرم فعال پلاتین می‌شود [۱۳ تا ۱۵]. در مقایسه با کاتالیست‌های مبتنی بر فلز، مواد کربنی ویژگی‌های چشمگیری از کارایی پادخوردگی و دوام الکتروشیمیایی برجسته دارند و کم‌هزینه نیز هستند. به‌بیان-دیگر، مواد کربنی برای جایگزینی فلزهای گران‌بها در ORR بسیار امیدوارکننده دیده شده‌اند [۱۶ تا ۲۰]. کربن به‌علت سطح بزرگ، رسانندگی الکتریکی بالا و ساختار متخلخل بهبودیافته، یک ماده انتخابی برای بستر کاتالیست در سلول‌های سوختی است [۲۰]. مینهوا شاو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ وابستگی اندازه و فعالیت جرمی برای کاهش اکسیژن در محلول HClO₄ بر ذره‌های Pt را در گستره ۱ تا ۵ نانومتر بررسی کردند. بیشترین فعالیت جرمی در ۲٫۲ نانومتر بود که به خوبی برپایه محاسبه‌های نظریه تابع چگالی انجام‌شده بر نانوذره‌ها به‌طور کامل شرح داده شده است. حضور مکان‌های موجود در لبه دلیل اصلی برای فعالیت ویژه کم نانوذره‌ها است [۲۲].

1. Minhua Shao

2. Senthil Kumar

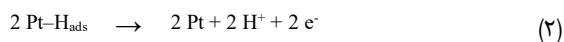
3. X-Ray Fluorescence

4. Cyclic Voltammetry

5. Rotating Disk Electrode

6. Mathew

این موضوع منجر به نقصان کارکرد کاتالیست می‌شود. نتیجه‌های یادشده ز بیانگر آن است که نسبت ۱:۳، نسبت بهینه می‌تواند باشد. در شکل ۲ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای واکنش کاهش اکسیژن روی الکترودهای متفاوت Pt(20wt%)/C در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و با اتمسفر نیتروژن با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دمای محیط ارائه شده است. همان‌طور که از این نمودارها می‌توان نتیجه گرفت، قله‌های جذبی هیدروژن که ناشی از کاهش H^+ بر سطح پلاتین است، در ولتاژهای ۰/۲- تا ۰/۲ ولت مشاهده می‌شود. قله‌های واجذب که ناشی از اکسایش اتم‌های هیدروژن جذب‌شده بر سطح پلاتین است نیز به تقریب در همین گستره ولتاژ مشاهده می‌شود. واکنش‌های ۱ و ۲، واکنش‌های مربوط هستند. عامل‌های مستخرج از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای روی الکتروکاتالیست‌های Pt(20wt%)/C در جدول ۱ آورده شده‌اند.



جدول ۱ عامل‌های الکتروشیمیایی مستخرج از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای بر الکتروکاتالیست‌های ساخته‌شده

الکتروکاتالیست	سطح فعال الکتروشیمیایی
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۳)	۷,۱
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۶)	۶,۹
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۹)	۶,۱
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۱۲)	۵,۰

نمودارهای قطبش الکتروکاتالیست‌های Pt/C در سرعت‌های چرخش متفاوت الکترودها دیسک چرخان از ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ دور بر دقیقه در سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه در حضور اکسیژن به دست آمد (شکل ۳).

پژوهش، به منظور افزایش نسبت سطح به حجم پلاتین و هسته‌زایی بیشتر آن‌ها و در نتیجه ریزتر شدن اندازه ذره‌های پلاتین، اثر نسبت تری‌سدیم سیترات ($Na_3C_6H_5O_7$) به کاتالیست پلاتین ۲۰ درصد وزنی با پایه کربن ولکان (۱:۱۲)، ۱:۹، ۱:۶، ۱:۳، بر واکنش کاهش اکسیژن بررسی شد.

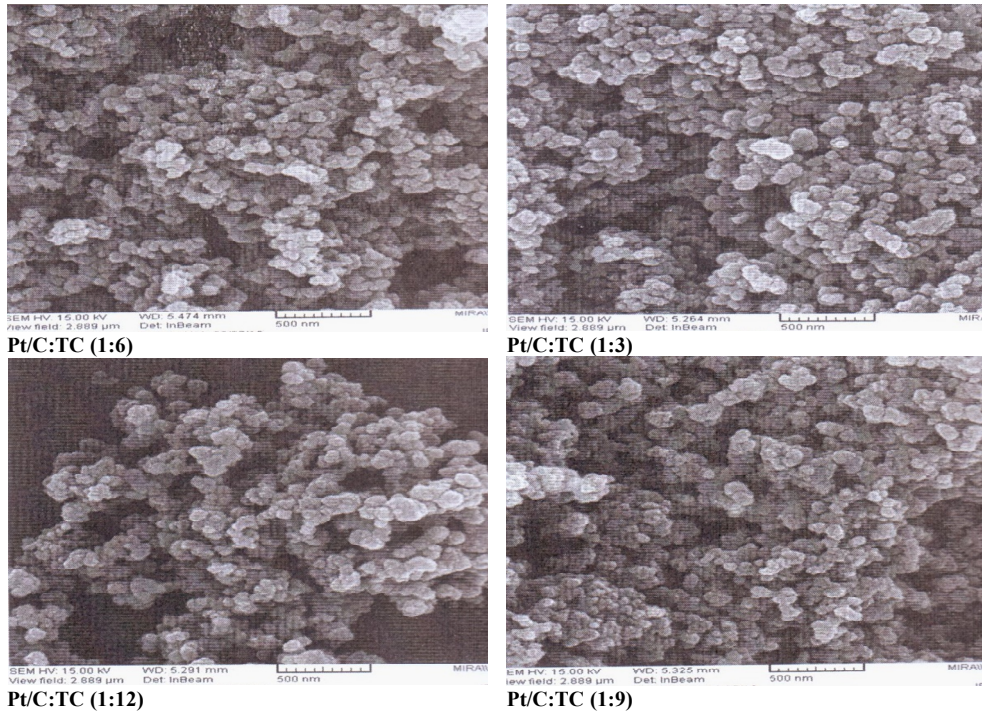
بخش تجربی

برای بارگذاری ۲۰ درصد وزنی پلاتین با مقدارهای متفاوت تری‌سدیم سیترات، پودر کربن ولکان اصلاح‌شده با نیتریک اسید ۶۵ درصد وزنی (مرک) با ۲۴/۱۳ میلی‌لیتر نمک $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ به غلظت ۰/۰۲ M و ۰/۰۴۵ گرم تری‌سدیم سیترات (مرک) حل‌شده در آب و اتانول (۱:۱) مخلوط شدند. مخلوط در دستگاه فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه همگن شد. سپس، به مدت یک ساعت هم‌زده شد و ۵۰ میلی‌لیتر محلول ($0.02M$) $NaBH_4$ به صورت قطره قطره در حال هم‌زدن محلول در مدت ۲ ساعت به آن افزوده شد. هم‌زدن به مدت ده ساعت دیگر ادامه یافت. در نهایت مخلوط صاف و فرآورده چند بار با آب دوبار تقطیر، شسته و در دمای اتاق در خشکانه (Desiccator) تحت خلاء خشک شد. برای ۳ نمونه دیگر فقط مقدار تری‌سدیم سیترات متفاوت بود (۰/۰۹۰، ۰/۱۳۰ و ۰/۱۸۰ گرم).

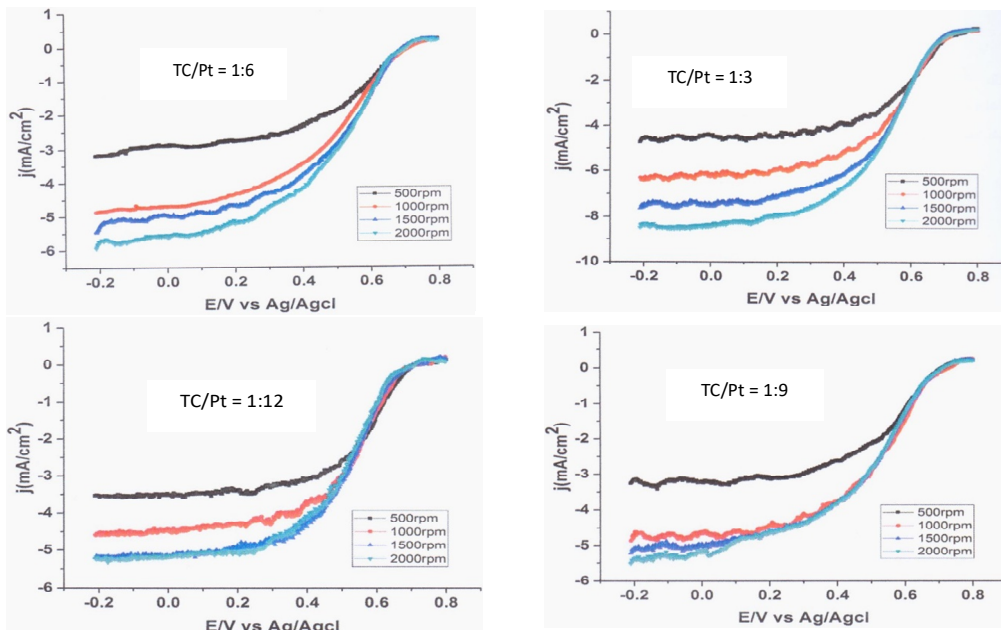
نتیجه‌ها و بحث

بر پایه تصویرهای SEM نشان‌داده شده در شکل ۱، نانوذره‌های تشکیل‌شده به صورت نانوخوشه‌های پلاتین بر بستر کربنی تشکیل شده است. نسبت‌های متفاوت تری‌سدیم سیترات منجر به تغییر در ریخت و تراکم کاتالیست شده است. از آنجاکه واکنش کاهش اکسیژن متأثر از انتقال الکترون و پروتون و در دسترس بودن گاز اکسیژن است، این سه ویژگی بر ریخت و تراکم کاتالیست موثر است. با افزایش مقدار تری‌سدیم سیترات، اندازه ذرات کاتالیست بر سطح کربن بیشتر شده است.

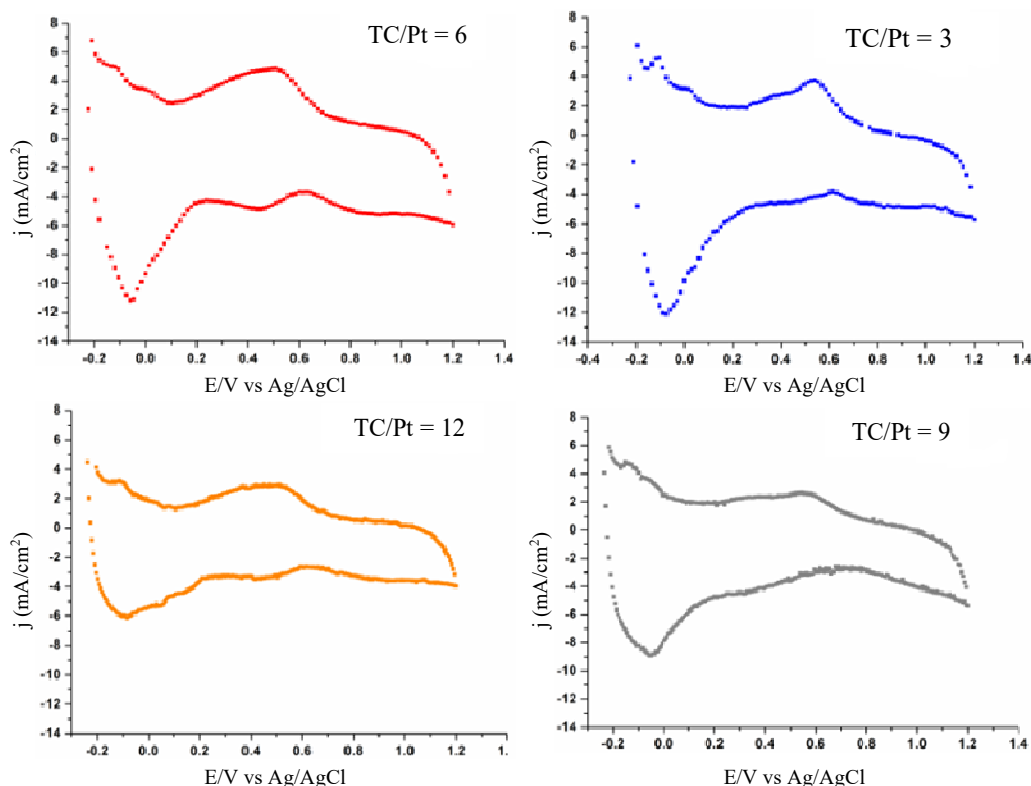
فعالیت الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست Pt/C پایدار شده با ...



شکل ۱ تصویرهای SEM الکتروکاتالیستهای C/Pt(20wt%) سنتز شده با نسبت‌های متفاوت پلاتین به تری‌سدیم سیترات



شکل ۲ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای واکنش کاهش اکسیژن روی الکترودهای متفاوت C/Pt(20wt%) در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و در اتمسفر نیتروژن با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه



شکل ۳ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی واکنش کاهش اکسیژن برای الکتروکاتالیست‌های Pt(20wt%)/C با نسبت‌های متفاوت Pt/C:TC در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و در اتمسفر اکسیژن با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه

جدول ۲ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از ولت‌آمپرسنجی کاهش

اکسیژن برای الکتروکاتالیست‌های Pt(20wt%)/C با نسبت‌های متفاوت Pt/C:TC در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و اتمسفر اکسیژن با سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه

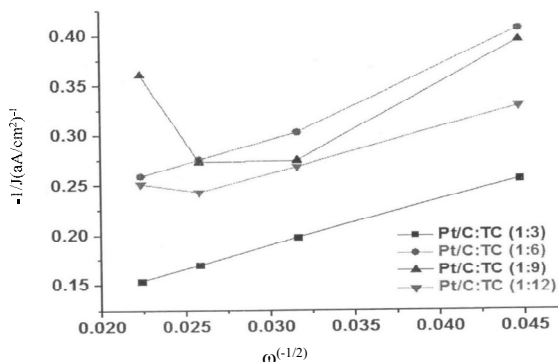
جریان کاتالیز	نسبت Pt/C:TC
۹,۸۷	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۳)
۶,۹۲	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۶)
۶,۴۲	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۹)
۶,۰۸	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۱۲)

نتیجه‌های کارکرد الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از ولت‌آمپرسنجی با دیسک چرخان برای الکتروکاتالیست‌های متفاوت در سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm با هم مقایسه شدند. به‌منظور بررسی سنتیک واکنش کاهش اکسیژن و دستیابی به تعداد الکترون‌های مبادله‌شده، نتیجه‌های RDE به‌صورت نمودار $1/j$ برحسب $\omega^{(-1/2)}$ رسم شد (شکل ۴).

نمودارهای نایکوئیست از فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز (به صورت لگاریتمی) در اتمسفر اکسیژن و در پتانسیل ۰/۲ ولت و صفر نسبت به الکتروده نقره-نقره کلرید اشباع به دست آمد. نتیجه مقایسه نمودارهای نایکوئیست بیانگر آن است که مقاومت انتقال بار برای الکتروده با نسبت ۱:۳ نسبت به سایرین کمتر است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، دست‌یابی به بهره‌وری بیشتر الکتروکاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن در محیط اسیدی، بررسی شد. در سنتز نانوذره‌های پلاتین، به مقدار تری‌سدیم سیترات به‌عنوان یک عامل پایدارکننده توجه شد. در آزمون رهنمندی در ولتاژ مازاد صفر ولت، در مقایسه با ۰/۲ ولت، مقاومت انتقال بار کاهش یافت. الکتروکاتالیست سنتز شده با نسبت پلاتین به تری‌سدیم سیترات برابر با ۱ به ۳، مقاومت انتقال بار کمتری را به اعتبار بهبود سینتیک واکنش کاهش اکسیژن از خود نشان داد. نتیجه‌های ولت‌آمپرسنجی روشی خطی نیز نشان داد با افزایش در سرعت چرخش الکتروده، چگالی جریان افزایش می‌یابد. که با نتیجه‌های به دست آمده از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای همخوانی داشت. با توجه به نتیجه‌های تجزیه کوئی-لویچ هم، تعداد الکترون مبادله شده الکتروکاتالیست با نسبت ۱:۳ بیشترین مقدار را نشان داد، ولی با توجه به مقاومت کمتر و جریان بیشتر نسبت ۱:۳، می‌توان نتیجه گرفت که نسبت ۱:۳ یک نسبت مطلوب برای کنترل اندازه ذره‌های پلاتین و افزایش فعالیت کاتالیستی است. نتیجه‌های به دست آمده نیز بیانگر کارایی بهتر الکتروکاتالیست با این نسبت، بودند (شکل ۵).



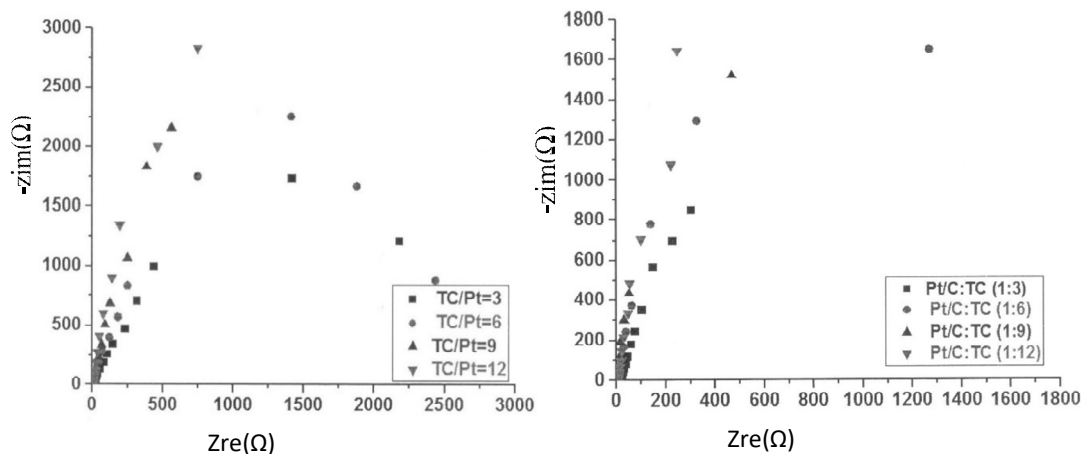
شکل ۴ منحنی‌های کوئی-لویچ به دست آمده از نتیجه‌های ولت-آمپرسنجی الکتروده دیسک چرخان در سولفوریک اسید نیم مولار و اتمسفر اکسیژن در دمای محیط

تعداد الکترون‌های مبادله شده با معادله کوئی-لویچ تعیین و در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳ تعداد الکترون‌های دخیل در واکنش کاهش اکسیژن (عددها بدون گرد کردن گزارش شده‌اند)

تعداد الکترون مبادله - شده در کاهش اکسیژن (به ازای هر مولکول اکسیژن)	الکتروکاتالیست
۳,۴۶	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۳)
۲,۷۵	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۶)
۲,۳۰	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۹)
۱,۵۸	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۱۲)

به‌منظور تکمیل ارزیابی کارکرد کاتالیست‌های ساخته شده، طیف‌سنجی رهنمندی الکتروشیمیایی^۱ کاتالیست‌ها ارزیابی شد.



شکل ۵ مقایسه نمودارهای نایکوئیست الکترودهای متفاوت به ترتیب از راست به چپ در ولتاژهای ۰ و ۰٫۲ ولت به منظور واکنش کاهش اکسیژن در گستره ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز

مراجع

- [1] Li M, Bi X, Wang R, Li Y, Jiang G, Li L, et al. Relating catalysis between fuel cell and metal-air batteries. *Matter*. 2020;2(1):32–49. doi: [org/10.1016/j.matt.2019.10.007](https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.10.007)
- [2] Siahrostami S, Verdager-Casadevall A, Karamad Deiana M, Malacrida, P, Escribano B. Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design. *Nature Materials*. 2013;12:1137-1143. doi: [org/10.1038/NMAT3795](https://doi.org/10.1038/NMAT3795)
- [3] Chang Q, Zhang P, Mostaghimi B, Zhao X, Denny R, Lee H, et al. Promoting H₂O₂ production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon. *Nat. Commun*. 2020;11:2178. doi: [org/10.1038/s41467-020-15843-3](https://doi.org/10.1038/s41467-020-15843-3)
- [4] Zhao Z, Hossain D, Liu S, Hsieh, H, Lee, I, Gao W, et al. Tailoring a three-phase microenvironment for high-performance oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Matter*. 2020;3(5):1774–1790. doi: [org/10.1016/j.matt.2020.09.025](https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.09.025)
- [5] Lin G, Zhou Y, Liu Q, Zhang T, Shan G, Yang M, Wang J. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. *npj Comput. Matter*. 2019;5:78. doi: [org/10.1038/s41524-019-0210-3](https://doi.org/10.1038/s41524-019-0210-3)
- [6] Cao L, Zhao Z, Liu Z, Gao W, Dai S, Gha J, et al. Differential surface elemental distribution leads to significantly enhanced stability of PtNi-based ORR catalysts. *Matter*. 2019;1(6):1567-1580. doi: [org/10.1016/j.matt.2019.07.015](https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.07.015)
- [7] Chen L, Xu Q. Metal-organic framework composites for catalysis. *Matter*. 2019;1(1):57-89. doi: [org/10.1016/j.matt.2019.05.018](https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.018)
- [8] Zhang N, Zhou T, Lin Y, Zhong C, Wang W, Jiao Q, et al. High-density planar-like Fe₂N₆ structure catalyzes efficient oxygen reduction. *Matter*. 2020;3(2):509-521. doi: [org/10.1016/j.matt.2020.06.026](https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.06.026)
- [9] Wang H, Zhang L, Wilkinson P, Zhang J. Recent progresses in oxygen reduction reaction electrocatalysts for electrochemical energy applications. *Electrochem. Energy Rev*. 2019;2:518–538. doi: [org/10.1007/s41918-019-00052-4](https://doi.org/10.1007/s41918-019-00052-4)
- [10] Liu, J.; Jiao, M.; Barkholtz, M.; Wang, Y.; Jiang, L.; Liu, D, et al. Erratum: High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen


- reduction reaction. *Nature Communications*. 2017;8:16160. doi: /10.1038/ncomms15938
- [11] Jiang K, Back S, Akey J, Xia C, Liang W, Schaak D, et al. Highly selective oxygen reduction to hydrogen peroxide on transition metal single atom coordination. *Nature Communications*. 2019;10:3997. doi: org/10.1038/s41467-019-11992-2
- [12] Huang F, Song J, Dou S, Wang J, Wang X. Strategies to break the scaling relation toward enhanced oxygen electrocatalysis. *Matter*. 2019;1(6):1494-1518. doi: org/10.1016/j.matt.2019.09.011
- [13] Zhang J, Dai L. Heteroatom-doped graphitic carbon catalysts for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction. *ACS Catalysis*. 2015;5(12):7244–7253. doi: org/10.1021/acscatal.5b01563
- [14] Dekel R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2018;375:158-169. doi: org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117
- [15] Hagesteijn L, Jiang S, Ladewig B. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes. *Mater Sci*. 2018;53: 11131–11150. doi: org/10.1007/s10853-018-2409-y
- [16] Wang X, Yang G, Chai G, Nasir MS, Wang S, Zheng X, et al. Fabrication of heterostructured UIO-66-NH₂/CNTs with enhanced activity and selectivity over photocatalytic CO₂ reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(55):30634-30646. doi: org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.273
- [17] Kobayashi R, Ishii T, Imashiro Y, Ozaki J. Synthesis of P-and N-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction via controlled phosphoric acid treatment of folic acid. *Beilstein J. Nanotechnol*. 2019;(17):1497–1510. doi: org/10.3762/bxiv.2019.2. v1
- [18] Tan H, Jiang X, Tang J, Wang Z, Qian H, Mei P, et al. Perfectly ordered mesoporous iron-nitrogen doped carbon as highly efficient catalyst for oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic electrolytes. *Nano Energy*. 2017;35: 286-294. doi: org/10.1016/j.nanoen.2017.04.014
- [19] Jiang Y, Yang L, Sun T, Zhao J, Lyu Z, Zhou O, Wang X. Significant contribution of intrinsic carbon defects to oxygen reduction activity. *ACS Catalysis*. 2015;5(11): 6707–6712. doi: org/10.1021/acscatal.5b01835
- [20] Liu Y, Quan X, Fan X, Wang H, Chen S. High-yield electrosynthesis of hydrogen peroxide from oxygen reduction by hierarchically porous carbon. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2015;127(23):6941-6945. doi:/10.1002/ange.201502396
- [21] Garsuch A, Michaud X, Wagner G, Klepel O, Dahn JR. Templated Ru/Se/C electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. 2009;54(4):1350-1354. doi: org/10.1016/j.electacta.2008.09.018
- [22] Shao M, Peles A, Shoemaker K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: Particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett*. 2011;11(9):3714-3719. doi: org/10.1021/nl2017459
- [23] Kumar SS, Phani KLN. Exploration of unalloyed bimetallic Au–Pt/C nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2009;187(1):19-24. doi:/10.1016/j.jpowsour.2008.10.121.
- [24] Peng Z, Yang H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nanotoday*. 2009;4(2):143-164. doi: org/10.1016/j.nantod.2008.10.010

استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین بسیار سریع و دقیق نقاط تعادلی ترمودینامیکی سامانه‌های گاز-آب-هیدرات در حجم ثابت

اکبر ایراندوخت

استادیار بازنشسته مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1402.1044787>

چکیده

در این پژوهش، یک روش بسیار سریع و دقیق برای تعیین نقاط تعادلی در سامانه‌های گاز-آب-هیدرات ارائه شده است. در این روش فقط داده‌های دما و فشار در مرحله سردکردن برای تعیین نقاط تعادلی تشکیل هیدرات مورد نیاز است. با به‌کارگیری مفاهیم آماری تحلیل سری‌های زمانی و همچنین، روش جمع تجمعی در تشخیص نقطه تغییر، زمان مورد نیاز برای تعیین نقاط تعادلی تشکیل/تجزیه هیدرات به شدت کاهش می‌یابد و نتیجه‌های دقیق‌تری به دست می‌آید. با این روش، چهار آزمایش برای تعیین شرایط تعادلی دما و فشار برای گاز اتان انجام شد. درصد میانگین انحراف مطلق با داده‌های تجربی دیتون-فراست، معادله تصحیح کامات و نرم‌افزارهای CSMHYD و AQUAlibrium برای داده‌های تکراری به ترتیب ۵٫۶۷، ۲٫۴۹، ۹٫۵۴ و ۱٫۸۹ به دست آمد. همچنین، یکی از آزمایش‌های پژوهشگران دانشگاه کرتین استرالیا در باره اثر ۱۰۰۰ ppm از ماده سطح‌فعال pTSA در هیدرات متان با این روش بررسی شد. درصد انحراف مطلق نسبت به داده تجربی و تخمین مدل‌سازی ترمودینامیکی آماری ایشان به ترتیب ۰٫۲۳ و ۱٫۸۹ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: روش هم‌حجم در تعیین نقاط تعادلی، نمودار سردشدن، تشخیص نقطه تغییر، روش جمع تجمعی، تحلیل سری‌های زمانی

مقدمه

تشکیل و تجزیه هیدرات یکی از موضوع‌های مهم در هیدرات‌های گازی بشمار می‌رود. اسلون^۱ دستگاه‌ها و واکنشگاه‌های بررسی‌های ترمودینامیکی هیدرات گازی و روند توسعه تاریخی آن‌ها را به صورت گسترده بررسی کرده است [۱ و ۲]. در حالت کلی سامانه‌های مطالعه‌های هیدرات به دو گروه دینامیک و ایستا

هیدرات‌های گازی مواد جامدی هستند که در دماهای پایین و فشارهای بالا به علت حبس شدن مولکول‌های گازی میهمان در حفره‌های بین شبکه‌های مولکولی آب تشکیل می‌شوند. این ساختارهای شبکه‌ای نیز به دلیل وجود پیوندهای هیدرونی در آب و شرایط مناسب دما و فشار تشکیل می‌شوند. تعیین شرایط تعادلی

طیف‌سنجی رامان نیز در مطالعه‌های تعیین نقاط تعادلی هیدرات گزارش شده است [۸].

بیش از دو قرن و نیم از شروع مطالعه‌های هیدرات‌گازی گذشته، ولی به دلیل اختلاف نظر پژوهشگران در چگونگی تعیین نقاط ترمودینامیکی تعادلی هیدرات، تاکنون هیچ روش استاندارد برای این کار تدوین نشده است. روش حجم ثابت بیشترین کاربرد را برای بررسی نقاط تعادلی هیدرات‌های گازی دارد. در این روش پنج مرحله سردکردن، تشکیل هیدرات، گرم‌کردن، تجزیه و تعیین نقطه تعادلی تجزیه هیدرات وجود دارد. بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که در چگونگی انجام این مراحل بین پژوهشگران توافق وجود ندارد. در مرحله سردکردن، گروهی آن را به صورت پیوسته با یک شیب دمایی ثابت انجام می‌دهند [۱، ۹ تا ۱۱، ۱۳ و ۱۴]. گروهی دیگر از پژوهشگران سردکردن را به صورت پله‌ای و توقف ۳۰ دقیقه [۲۶]، ۵ ساعت [۱۶] و یا ۶ ساعت [۱۰] در هر مرحله توصیه می‌کنند. برای مرحله گرم‌کردن نیز گروهی آن را با یک شیب دمایی ثابت انجام می‌دهند. هر چند، مقدار عددی این شیب دمایی متفاوت گزارش شده است. برای مثال، می‌توان به ۱ [۱۷]، ۱/۸ [۹] و ۰/۱۵ درجه سلسیوس بر ساعت [۱۸]؛ همچنین، ۱/۵ تا ۲ درجه سلسیوس بر ساعت [۱۹] و صفر تا ۱/۵ درجه سلسیوس بر ساعت [۲۰] اشاره کرد. گروهی از پژوهشگران نیز برنامه‌های دمایی متفاوتی برای گرم‌کردن توصیه می‌کنند [۳، ۱۱، ۱۳، ۲۱ تا ۲۴]. زمان لازم برای تعیین یک نقطه تعادلی هیدرات نیز متفاوت گزارش شده است، مانند حدود ۲ روز [۱۰]، بیش از ۲ تا ۳ روز [۲ و ۲۱]، ۳ تا ۱۰ روز [۷]، ۴ تا ۷ ساعت [۱۳ و ۱۴]، چند هفته [۶] و در صورت متوقف‌شدن پروانه همزن در اثر تشکیل هیدرات، روزها یا هفته‌ها برای تجزیه تعادلی هیدرات زمان لازم است [۱۱]. برای تعیین «نقطه تعادلی تجزیه هیدرات» چند دیدگاه متفاوت گزارش شده است:

تقسیم می‌شود. در گروه سامانه‌های دینامیک عبور جریان گاز یا مایع به درون و یا بیرون سامانه صورت می‌گیرد. عمده بررسی‌های هیدرات در سامانه‌های ایستا انجام می‌شوند. سامانه‌های ایستا در دو گروه مشاهده‌ای و غیر مشاهده‌ای قرار می‌گیرند. در سامانه‌های مشاهده‌ای با استفاده از یک پنجره کوچک از جنس مقاوم مانند پلکسی گلس یا عقیق داخل سامانه از نظر تشکیل یا تجزیه، هیدرات قابل‌دیدن است. تجربه پژوهشگران نشان داده است که سامانه‌های غیرمشاهده‌ای از نظر ایمنی و دقت در تعیین نقاط تعادلی هیدرات بهتر از سامانه‌های مشاهده‌ای عمل می‌کنند. عملیات واکنشگاه‌های ایستا برای تشکیل و تجزیه هیدرات در سه حالت متفاوت هم‌دما، هم‌فشار و هم‌حجم^۱ عمل می‌کنند [۱ تا ۴]. عملیات غیرمشاهده‌ای حجم ثابت تشکیل هیدرات با منحنی فشار-دما انجام می‌شود. ابتدا دما از ناحیه بخار-مایع کاهش داده می‌شود. سرمایش حجم ثابت موجب می‌شود که فشار به تدریج و به آرامی کم شود. هنگام تشکیل هیدرات افت چشمگیری در فشار دیده می‌شود. با افزایش تدریجی دما، هیدرات تجزیه می‌شود. در منحنی فشار-دما محل برخورد منحنی سردشدن با منحنی تجزیه هیدرات، به‌عنوان نقطه تجزیه تعادلی هیدرات در نظر گرفته می‌شود. این روش به‌طور معمول برای تشکیل هیدرات در فشارهای بالا و به‌عنوان جایگزین روش‌های مشاهده‌ای به‌کار گرفته می‌شود. افزون بر سه روش یادشده، پژوهشگران از دستگاه‌ها و روش‌های پیچیده و گران‌قیمت دیگری نیز در مطالعه‌های مربوط به تعیین نقاط تعادلی هیدرات‌گازی استفاده کرده‌اند. یکی از این موارد روش میکروبالانس بلور کوارتز (QCM^۲) است [۳ و ۵ تا ۷]. اسلون و کوه از این روش انتقاد کرده‌اند [۲]. روش دیگر بررسی نقاط تعادلی هیدرات، روش گرماسنجی روبشی تقاضلی در فشار بالا^۳ است و به‌طور معمول تفسیر داده‌های این دستگاه پیچیده و زمان‌بر است [۳]. استفاده از

1. Isochor

2. Quartz crystal microbalance (QCM)

3. High pressure differential scanning calorimetry

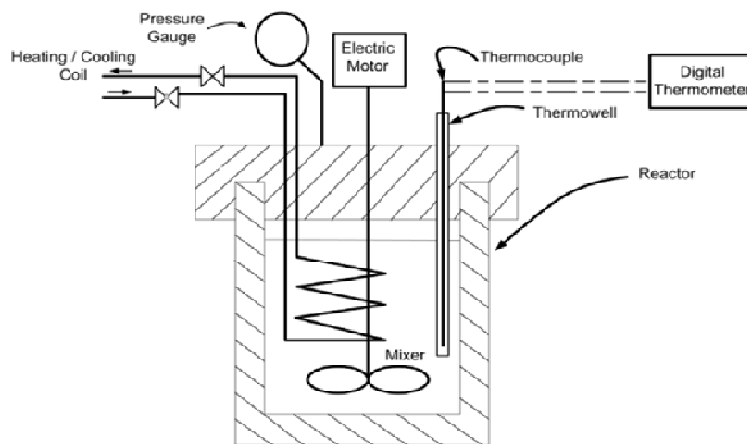
در این پژوهش، روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی و تشخیص نقطه تغییر، برای نخستین بار برای تعیین شرایط تعادلی ترمودینامیکی سه فازی گاز-آب مایع-هیدرات به-کارگرفته شد. برای تعیین شرایط تعادلی هیدرات اتان با روش جدید، ۴ آزمایش انجام شد. همچنین، با به‌کارگیری داده‌های مستقل پژوهشگران دانشگاه کرتین استرالیا درستی و دقت روش جدید بررسی شد. همچنین، یافته‌های به‌دست آمده با داده‌های تجربی و پیش‌بینی نرم‌افزارها مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در آزمایش‌ها از آب مقطر و کپسول گاز اتان از شرکت Linde Gas UK Ltd با خلوص ۹۹٫۹۸ درصد استفاده شد. از سامانه واکنشگاهی مدل bmd 300 ساخت شرکت سوئسی BuchiGlasUster برای انجام آزمایش استفاده شد. این سامانه در واقع از یک واکنشگاه ساده همزن‌دار تشکیل می‌شود که مجهز به حسگرهای دما، فشار، دور همزن، pH و گشتاور است. حسگر دما از نوع PT-100 با دقت ± 0.1 درجه سلسیوس و حسگر فشار از نوع KELLER با دقت ± 0.1 bar است. سامانه طوری طراحی و ساخته شده است که با توجه به نیاز کاربر، واکنشگاه‌های با حجم‌های متفاوت به آن وصل می‌شود. در این کار، واکنشگاه با حجم ۱٫۵ لیتر به‌کارگرفته شد. یک حمام گردشی Huber مدل Unistat 420w ساخت آلمان دمای سامانه را در مقدار مورد نظر تنظیم می‌کرد. ثبت داده‌ها با سامانه bds.sc مدل bds.Sc ساخت شرکت Buchi انجام می‌شد. شکل ۱ طرحواره سامانه واکنشی به-کار برده‌شده در آزمایش‌ها را به اختصار نشان می‌دهد.

۱. محل تلاقی نمودار تعادلی تجزیه با نمودار سردشدن هیدرات [۱۱].
۲. محل تلاقی نمودار تجزیه هیدرات با نمودار سردشدن آن [۴، ۱۸ و ۱۹].
۳. جایی که شیب نمودار گرم‌شدن ناگهان تغییر کند [۳، ۹، ۱۵ و ۲۲ تا ۲۵].
۴. محل تلاقی خط مماس بر نمودار گرم‌شدن با نمودار سردشدن هیدرات [۲۰] و
۵. محل تلاقی دو خط راست در نمودار T-P که بیانگر روند سردشدن (در گستره دمایی ۳ تا ۵ K) و گرم‌شدن (با توقف ۶ ساعتی در هر دما) است [۲۶].
اسلون و همکارانش به‌کارگیری چند حلقه متوالی تشکیل و تجزیه هیدرات و ازاین‌رو، کوچک‌شدن فاصله تشکیل و تجزیه هیدرات را برای یافتن نقطه تعادلی تجزیه هیدرات توصیه کرده‌اند [۱۸]. در سال‌های اخیر این روش برای بررسی ساختارهای متفاوت هیدرات مخلوط‌های دو تایی و سه تایی متان با اتان و پروپان به‌کار برده شده‌اند [۱۱].
در علم آمار و تحلیل سری‌های زمانی، موضوع «تشخیص نقطه تغییر» فرایندی با سابقه ۶۰ ساله است. مبانی نظری و کاربردی تشخیص نقطه تغییر توسط باسیویله و نیکیفورو [۲۷] به‌تفصیل آمده و از نظر عملی نیز این موضوع به اندازه کافی توسعه یافته است [۲۸ و ۲۹]. به‌کارگیری روش‌های تشخیص نقطه تغییر، افزون بر کنترل کیفیت تولید، سامانه‌های برخط ناوبری، پردازش داده‌های زلزله‌نگاری، پایش سامانه‌های مکانیکی، شامل بررسی نقطه تغییر در زمینه‌های گوناگون تجارت، اقتصاد، صنعت و پژوهش‌های پزشکی نیز می‌شود [۲۷ تا ۲۹].

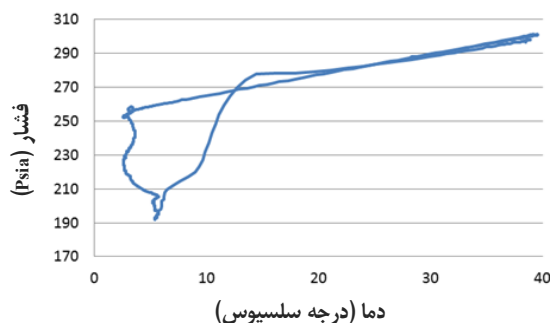


شکل ۱ طرحواره سامانه واکنشگاهی به همراه سامانه ثبت داده‌های به کاررفته در انجام آزمایش‌ها

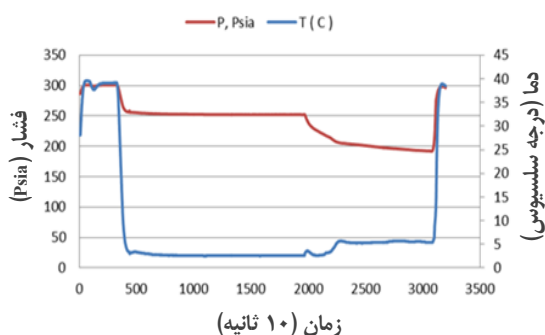
حال با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که در همه نقاط نمودار سردشدن، امکان تشکیل هیدرات وجود دارد. با معین بودن فشار اولیه سامانه، آشکار است که با زیاد شدن سرمای ΔT ، سرعت تشکیل هیدرات بیشتر خواهد شد. بنابراین، اگر بتوان نقطه تعادلی را در حین سردکردن شناسایی کرد، دیگر نیازی به گذشت زمان برای تشکیل مقدار بیشتر هیدرات نخواهد بود. همچنین، نیازی به طی کردن نمودار تجزیه هیدرات نیست. در این صورت نیاز به داشتن یک معیار برای تشخیص تعادلی تجزیه هیدرات که پژوهشگران در آن نظرهای متفاوت ارایه کرده‌اند هم برطرف می‌شود. از این رو، به طور خلاصه می‌توان گفت که تشخیص نقطه تعادلی تجزیه هیدرات که در آن آخرین ذره غیر قابل مشاهده چشمی هیدرات تجزیه می‌شود، در واقع منطبق بر تشخیص همین نقطه به عنوان نقطه تعادلی تشکیل هیدرات خواهد شد که در آن نخستین ذره غیرقابل مشاهده چشمی هیدرات تشکیل می‌شود. نیروی محرکه فرایند کاهش فشار، از نقطه اولیه تا نقطه تعادلی، در واقع سردکردن سامانه و کاهش دمای آن است. با توجه به معادله‌های حالت برای گازها ($PV = nZRT$)، اگر حجم را ثابت بگیریم مشتق فشار نسبت به دما، یک مقدار ثابت (nZR/V) می‌شود. حال اگر دمای سامانه با یک شیب ثابت کم

تشریح روش جدید تعیین نقاط تعادلی هیدرات گازی روش آزمایشی هم‌حجم در چهار مرحله سردکردن، تشکیل هیدرات، گرم کردن برای تجزیه هیدرات و تعیین نقطه تعادلی صورت می‌گیرد. انجام این مراحل به صورت متوالی در نمودار P-T یک حلقه پسماند را تشکیل می‌دهد که در آن ابتدا هیدرات تشکیل و با گرم کردن تجزیه می‌شود. دنبال کردن این حلقه به صورت تعادلی نیازمند زمان بسیار طولانی برای تعیین شرایط یک نقطه تعادلی است. روش حلقه‌های متوالی نیز هر چند فاصله بین شرایط تشکیل با تجزیه هیدرات را کاهش می‌دهد، لیکن زمان مورد نیاز را برای تعیین یک نقطه تعادلی حلقه‌های پسماند تشکیل و تجزیه هیدرات بینهایت باشد، نقطه تعادلی تجزیه هیدرات بر نقطه تشکیل هیدرات منطبق خواهد شد. به عبارت دیگر اگر نمودار P-T تعادلی سه فازی گاز-آب-هیدرات جامد در نظر گرفته شود، هر نقطه بر این نمودار در واقع نقاط تشکیل تعادلی و تجزیه تعادلی هیدرات هستند. مطلب دیگری که از بررسی منابع علمی نتیجه می‌شود این است که نقطه شروع تشکیل هیدرات را در اواسط ناحیه آب-هیدرات معرفی کرده‌اند.

۱ برحسب شماره سری داده‌ها که هر واحد آن معادل ۱۰ ثانیه می‌شود، در شکل ۳ مشاهده می‌شوند. در این آزمایش سرعت همزن در ۱۰۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد.



شکل ۲ تغییرهای فشار برحسب دما برای آزمایش ۱



شکل ۳ تغییرهای دما و فشار برحسب شماره سری داده‌ها برای آزمایش ۱

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، ۳۱۹۹ سری داده‌های متغیرهای سامانه واکنشگاهی ثبت شده است. از بین تمام این داده‌های P و T بر حسب شماره داده‌ها، ناحیه باریکی که در آن دمای سامانه با سرد شدن از حدود ۳۰ درجه سلسیوس به حدود ۵ درجه سلسیوس می‌رسد، مورد نظر است. این ناحیه باریک که داده‌های شماره ۳۵۰ تا ۴۰۰ را شامل می‌شود، در شکل ۴ نشان داده شده است.

شود که به معنی ثابت بودن مقدار عددی dT/dt است، در این صورت dp/dt نیز که سرعت کاهش فشار است، مقدار ثابتی خواهد داشت.

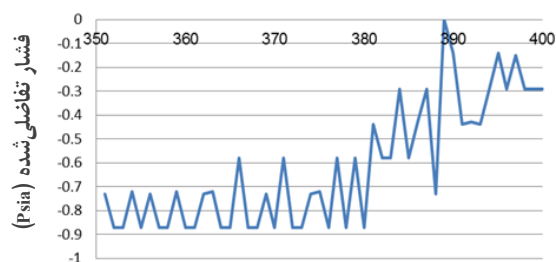
در نمودار P-T افزون بر فعال بودن عامل سرد کردن با کاهش دما به عنوان نیروی محرکه در کاهش فشار سامانه، نیروی محرکه دیگری نیز فعال می‌شود که تشکیل هیدرات است و اثر خود را با کاهش بیشتر در فشار سامانه نشان می‌دهد. از این رو، سرعت کاهش فشار در ناحیه تشکیل هیدرات بیشتر از سرعت کاهش فشار در ناحیه نقطه اولیه تا شروع تشکیل هیدرات است. به بیان دیگر، می‌توان گفت که سرعت کاهش فشار سامانه، از نقطه اولیه تا نقطه پایان تشکیل هیدرات، یک تغییر را در نقطه شروع تشکیل هیدرات، تجربه می‌کند. اگر بتوان این «نقطه تغییر» را تشخیص داد، در واقع افزون بر معین شدن دما و فشار سامانه، می‌توان نشان داد که این پدیده «نقطه تغییر» در چه زمانی اتفاق افتاده است.

انجام آزمایش‌های هیدرات گازی اتان

ابتدا ۳۰۰ میلی‌لیتر از آب مقطر به واکنشگاه ریخته شد. پس از نشتیابی و برطرف کردن آن، واکنشگاه با گاز اتان چند بار پر و خالی شد تا هرگونه هوای موجود در آن، خارج شود. سپس، فشار واکنشگاه با گاز اتان بالا برده شد. برای از بین بردن حافظه هیدرات و به دست آوردن داده‌های تکرارپذیر، دمای سامانه تا ۴۰ درجه سلسیوس بالا برده و ۳۰ دقیقه در این دما نگه‌داشته شد. پس از این مرحله، دمای حمام گردش در ۲ درجه سلسیوس و شیب کاهش دما در ۱ درجه بر دقیقه و ثبت داده‌های دما، فشار، دور همزن، pH و گشتاور به صورت یک بار در هر ۱۰ ثانیه، تنظیم شد. این کار موجب شد که داده‌های ثبت شده P و T ویژگی‌های مورد نیاز سری‌های زمانی را پیدا کنند تا بتوان از روش‌های مربوط به تحلیل سری‌های زمانی [۳۰ و ۳۱]، استفاده کرد. به دلیل محدودیت در فشار طراحی واکنشگاه، فشار اولیه در مقدار کمتری از ۲۰ bar بود. نمودار P-T در شکل ۲ و تغییرهای دما و فشار سامانه واکنشی آزمایش

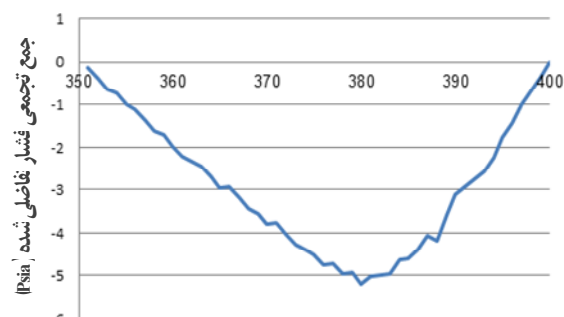
استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین ...

گازی اتان انجام شد. برای رعایت اختصار از آوردن مشابه شکل‌های ۲ تا ۶ برای هر آزمایش صرف نظر شد. نتیجه‌های به‌دست آمده به‌صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده‌اند.



شکل ۵ سری فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

شکل ۵ سری فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

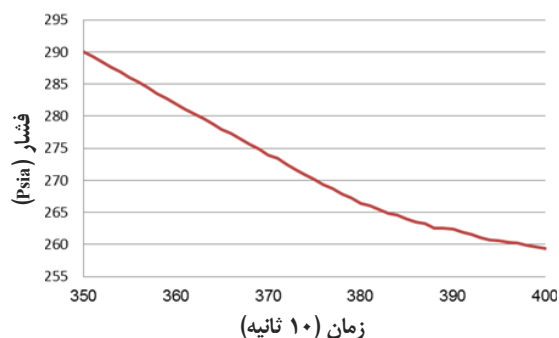


شکل ۶ جمع تجمعی فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

شکل ۶ جمع تجمعی فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

تحلیل داده‌های دیگران با روش توسعه داده شده در این پژوهش در یک کار پژوهشی نظری-تجربی اثر ماده سطح فعال پاراتولون سولفونیک اسید را در غلظت‌های ppm تا ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ ppm بر روی شرایط تعادلی تجزیه هیدرات متان بررسی شده است [۹]. در شکل ۷ تغییرهای فشار سامانه در برابر شماره داده نمایش داده شده‌اند. در این نمونه در مجموع ۶۰۲۵ سری داده فشار و دما در هر ۱۰ ثانیه یک بار ثبت شده است. سردکردن سامانه واکنشگاهی با شیب دمایی ثابت ۳ درجه سلسیوس بر ثانیه و گرم کردن با شیب دمایی ثابت ۸/۱ درجه

سال هفدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۲



شکل ۴ ناحیه باریک سردشدن برای بررسی نخستین ذره غیرقابل مشاهده چشمی تشکیل هیدرات در آزمایش ۱

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در اینجا شماره داده‌ها در واقع معیاری از گذشت زمان است. و از این رو سری زمانی دما و فشار ویژگی‌های سری‌های زمانی را دارند. با توجه به اینکه مقدار فشار یک روند کاهشی دارد، این سری زمانی ناپایستا است.

برای تبدیل این سری زمانی ناپایستا به یک سری زمانی ایستا روی آن یک بار عمل تفاضلی کردن را بر پایه ΔP_i برابر با $P_i - P_{i-1}$ انجام شد. با تفاضلی کردن فشار، یک سری زمانی دیگری تولید می‌شود که ایستا است. در شکل ۵ سری زمانی تفاضلی شده نشان داده شده است. در این شکل به آسانی دو رفتار متفاوت در شیب سری تفاضلی شده قابل مشاهده است.

حال با به‌کارگیری تابع CUSUM که در واقع جمع تجمعی سری تفاضلی شده و ترسیم آن بر حسب شماره داده‌ها است، به نمودار جدیدی (شکل ۶) می‌توان دست یافت. این شکل نشان می‌دهد که در شماره ۳۸۰ که نقطه قعر نمودار است، یک تغییر عمده در جهت تغییرهای سری تفاضلی شده فشار سامانه روی داده است. این نقطه در واقع محل تغییر در شیب فشار سامانه است. در نقطه ۳۸۰، دما و فشار به ترتیب ۲/۱۱ درجه سلسیوس و Psia ۲۶۶/۴۴ است. بنابراین، دما و فشار نقطه ۳۸۰ در واقع دما و فشار یک نقطه تعادلی تشکیل هیدرات اتان به حساب می‌آید. با همین روش، ۳ آزمایش دیگر برای بررسی شرایط تشکیل تعادلی هیدرات

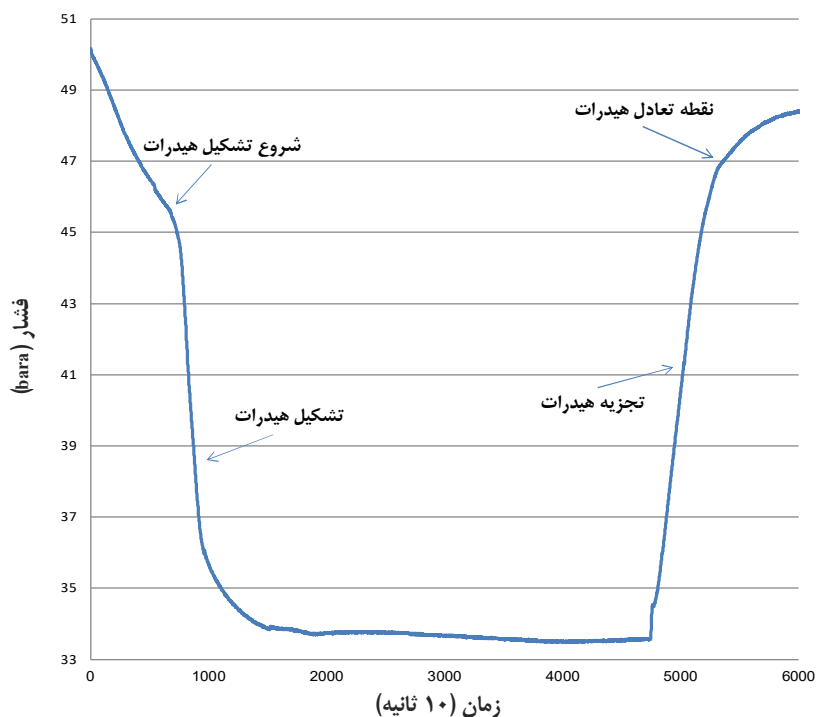
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

غیرقابل مشاهده هیدرات به دست آمد (آزمایش ۵). برای این کار، ابتدا فایل اکسل داده‌های فشار و دما در برابر زمان یا شماره سری داده‌ها از پژوهشگران مربوط [۹] دریافت شد.

سلسیوس بر ثانیه انجام شده است. معیار تشخیص نقطه تعادلی تجزیه هیدرات در اینجا تغییر شیب نمودار گرم کردن در نظر گرفته شده است. با روش توسعه داده شده این پژوهش، فقط با داده‌های مرحله سرد کردن نقطه تعادلی، نخستین ذره

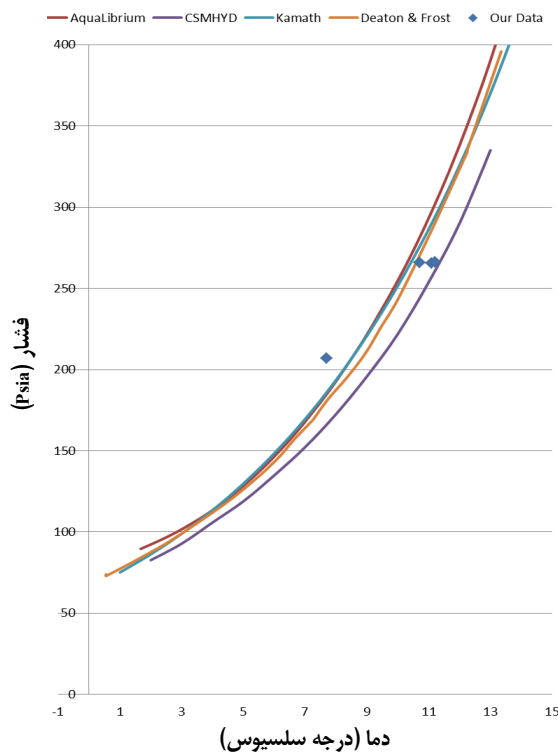
جدول ۱ خلاصه نتیجه‌های آزمایش‌های تشکیل تعادلی هیدرات گازی اتان

شماره آزمایش	دور همزن RPM	فشار اولیه	تعداد داده‌ها	شماره داده‌ها در گستره باریک	شماره داده در نقطه تغییر	دما (درجه سلسیوس)	فشار (psia)
۱	۱۰۰۰	۲۸۶	۳۱۹۹	۴۰۰-۳۵۰	۳۸۰	۱۱٫۲	۲۶۶٫۴۴
۲	۷۳۰	۲۸۷	۱۹۴۸	۴۵۰-۳۰۰	۴۳۰	۱۰٫۷	۲۶۶٫۰۰
۳	۱۰۰	۲۸۵	۲۹۷۹	۵۷۰-۵۰۰	۵۳۴	۱۱٫۱	۲۶۵٫۵۷
۴	۱۰۰۰	۲۲۵	۲۴۷۵	۵۰۰-۴۰۰	۴۸۵	۷٫۷	۲۰۷٫۱۲



شکل ۷ تغییرهای فشار برای نمونه ۱۰۰۰ ppm از ماده سطح فعال pTSA در برابر زمان یا شماره داده‌ها

استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین ...

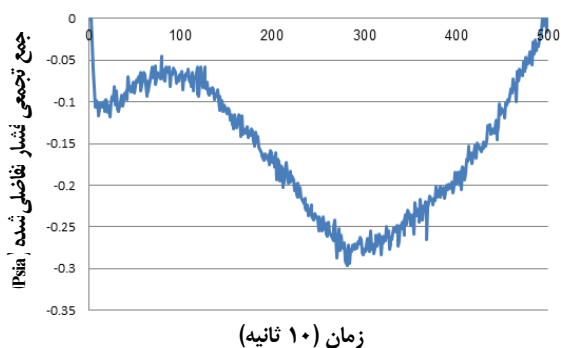


شکل ۹ مقایسه داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های ۱ تا ۴ در این پژوهش (نقطه‌ها) با سایر روش‌های تخمین فشار تعادلی هیدرات اتان (خط‌های پر)

دما و فشار برای آزمایش ۵ توسط پژوهشگران ۱۶/۲۳ درجه سلسیوس و ۴۷/۹ bara گزارش شده و همچنین، فشار تخمین‌زده‌شده برپایه مدل نظری ترمودینامیک آماری در همین دما، ۴۶/۹ bara اعلام شده است [۹]. درصد انحراف مطلق یافته‌های این پژوهش نسبت به داده تجربی و تخمین مدل‌سازی ترمودینامیکی آماری ایشان به ترتیب ۰/۲۳ و ۱/۸۹ به‌دست آمد.

مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در این پژوهش با معیار اسلون^۴ برپایه نظریه اسلون [۱۲]، در مقایسه داده‌های آزمایشگاهی برای نقاط تعادلی هیدرات در صورتی که فشار

در شکل ۸ جمع تجمعی سری تفاضلی فشار در داده‌های شماره ۱ تا ۵۰۰ که مرحله سردکردن را شامل می‌شود، نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نقطه ۲۸۴ شکل ۸ تغییر عمده در سری تفاضلی شده روی داده است. فشار در این نقطه تغییر، ۴۷/۷۹ بار است.



شکل ۸ نمودار جمع تجمعی سری فشار تفاضلی سامانه در آزمایش ۵

مقایسه با داده‌های تجربی و نرم‌افزارهای تخمین شرایط تعادلی هیدرات

داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های ۱ تا ۴ با داده‌های تجربی دیتون^۱ و فراست^۲ [۱ و ۲]، نرم‌افزار AQUALibrium [۳۲]، رابطه تصحیح کامات^۳ [۲] و نرم‌افزار CSMHY [۱ و ۲] در شکل ۹ مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که همخوانی بسیار خوبی بین آن‌ها برقرار است. برای کمی کردن این همخوانی از درون‌یابی خطی بین دو سری از نزدیک‌ترین مقادیرهای گزارش‌شده در هر یک از روش‌های یادشده استفاده شد. لازم به ذکر است که روش کامات نیازی به درون‌یابی نداشت. در جدول ۲ مقادیرهای فشار در دمای موردنظر برای داده‌های این پژوهش و روش‌های تخمین دیگر آورده شده است. در جدول ۳ نیز درصد انحراف مطلق بین داده‌های این پژوهش و تخمین فشار با روش‌های دیگر و نیز خطای میانگین در هر روش آورده شده است.

1. Deaton

2. Frost

3. Kamath

4. Sloan

داده‌های آزمایش ۴ مشاهده می‌شود که انحراف مطلق فشار به مراتب بیشتر از ۱۰ درصد است. از این رو، نتیجه‌های آزمایش ۴ به‌عنوان داده مشکوک حذف می‌شوند. همچنین، درصد انحراف مطلق فشار در روش جدید این پژوهش نسبت به داده‌های تجربی و تخمین مدل‌سازی ترمودینامیکی آماری پژوهشگران دانشگاه کترین استرالیا همان‌گونه که مشاهده شد به مراتب کمتر از ۱۰ درصد قابل قبول است.

تعادلی یکسان باشد، دمای تعادلی در روش‌های متفاوت نباید از $\pm 2 K$ تجاوز کند. همچنین، در صورتی که دماهای تعادلی یکسان باشد، بیشینه تفاوت فشار نباید از ± 10 درصد زیادتر شود. در جدول ۳ با توجه به این که برای میانگین آزمایش‌های ۱، ۲ و ۳ درصد انحراف مطلق فشار برای داده‌های دیتون و فراست، رابطه تصحیح کامات، نرم افزار CSMHYD و نرم‌افزار AQUAlibrium به ترتیب ۵/۶۶، ۲/۴۹، ۱/۸۸ و ۹/۵۳ است که کمتر از ۱۰ درصد قابل قبول است. در مورد

جدول ۲ مقدارهای درون‌یابی شده فشار برحسب Psia برای سایر روش‌های گزارش شده در منابع علمی در دمای به‌دست‌آمده در

این پژوهش برحسب درجه سلسیوس

شماره آزمایش (درجه سلسیوس)	دما	فشار تجربی در این پژوهش (Psia)	نرم افزار AQUAlibrium	نرم افزار CSMHYD	تصحیح کامات	داده‌های تجربی دیتون و فراست
۱	۱۱٫۲	۲۶۶٫۴۴	۳۰۲٫۵۴	۲۶۱٫۰۷	۲۶۸٫۲	۲۹۰٫۱۴
۲	۱۰٫۷	۲۶۶	۲۸۱٫۴۲	۲۴۴٫۲۵	۲۵۳٫۱۵	۲۷۰٫۴۲
۳	۱۱٫۱	۲۶۵٫۵۷	۲۹۹٫۰۵	۲۵۷٫۴۵	۲۶۱٫۰۱	۲۸۶٫۱۷
۴	۷٫۷	۲۰۷٫۱۲	۱۸۵٫۰۳	۱۶۶٫۵۱	۱۸۶٫۴۳	۱۸۰٫۷۲

جدول ۳ درصد انحراف مطلق فشار به‌دست‌آمده از این پژوهش در مقایسه با سایر روش‌های

تخمین فشار تعادلی و میانگین انحراف مطلق آن‌ها

شماره آزمایش	نرم افزار AQUAlibrium	نرم افزار CSMHYD	تصحیح کامات	داده‌های تجربی دیتون و فراست
۱	۱۱/۹۳	۲/۰۶	۰/۶۶	۸/۱۷
۲	۵/۴۸	۰/۴۵	۵/۰۷	۱/۶۳
۳	۱۱/۱۹	۳/۱۵	۱/۷۴	۷/۱۹
۴	۱۱/۹۴	۲۴/۳۹	۱۱/۰۹	۱۴/۶
میانگین آزمایش‌های ۱، ۲ و ۳	۹/۵۳	۱/۸۸	۲/۴۹	۵/۶۶

نتیجه‌گیری

آمده از سه آزمایش در سامانه واکنشگاهی Buchi برای تشکیل هیدرات گازی اتان همخوانی بسیار خوبی با داده‌های دیتون-فراست و نیز با تخمین نرم‌افزارهای AQUAlibrium و

در این پژوهش، تغییرهای فشار سامانه در مدت سردکردن با مفاهیم سری‌های زمانی و تشخیص نقطه تغییر برای تعیین نقاط تعادلی تشکیل هیدرات به‌کارگرفته شد. نتیجه‌های به‌دست-

را که به‌طور دقیق برابر با شرایط تجزیه تعادلی هیدرات است، با دقت زیاد تعیین کند.

سپاسگزاری

نویسنده مقاله از پژوهشگاه صنعت نفت برای تامین مالی و نیز از پروفسور Nimalan Gnanendran به‌خاطر در اختیار قرار دادن فایل داده‌های مربوط به ماده سطح‌فعال 1000 ppm pTSA صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نماید.

CSMHYD از خود نشان داد. همچنین، داده‌های پژوهشگران دانشگاه کترین استرالیا در نمونه حاوی 1000 ppm از ماده سطح‌فعال pTSA برای تشکیل هیدرات گازی متان با روش این پژوهش، بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که فشار تعادلی هم به داده‌های تجربی و هم به تخمین مدل‌سازی برمبنای ترمودینامیک آماری نویسندگان بسیار نزدیک بود. از این‌رو، می‌توان گفت روش جدید ارائه‌شده در این پژوهش قادر است در زمان بسیار کوتاهی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی

مراجع

- [1] Sloan ED. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Second Edition. USA: Marcel Dekker Inc; 1998.
- [2] Sloan ED, Koh CA. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Third edition. USA: CRC Press; 2008.
- [3] Smith A. Phase Equilibria of Refrigerant Gas Hydrate Systems in the Presence of Sucrose [dissertation]. [South African]: University of KwaZulu-Natal; 2015.
- [4] Englezos P. Phase equilibria in gas hydrate forming systems in the presence of electrolytes or methanol, and estimation of interaction of parameters in equations of state. [PhD Dissertation]. [Canada]: University of Calgary; 1990.
- [5] Burgass RW, Tohidi B, Danesh A, Todd AC. Application of quartz crystal microbalance to gas hydrate stability zone measurements. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 19-23. Yokohama Japan.
- [6] Burgass RW, Tohidi B, Danesh A, Todd AC. Clathrate hydrate dissociation point detection and measurement. Heriot- Watt University: US Patent 6298724. 1999.
- [7] Burgass RW. Applications of quartz crystal microbalance technology in petroleum engineering, demonstrated by studies of wax, asphaltene, hydrates, ice, diesel additives and anti-deposition coatings. [Dissertation]. [Scotland]: Heriot-Watt University; May 2015.
- [8] Gaikwad N, Kim H, Bhattacharjee G, Sangwai JS, Kumar R, and Linga P. Thermodynamics, kinetics, morphology, and raman studies for sH hydrate of methane and cyclo octane. Energy & Fuels. 2023;3(3):173-183. doi: org10.1021/acsengineeringau.2c00050
- [9] Gnanendran N, Amin R. Equilibrium hydrate formation conditions for hydrotrope-water-natural gas systems. Fluid Phase Equilibria. 2004;221(1-2):175-187. doi: org/10.1016/j.fluid.2004.04.013
- [10] Kawasaki T, Kikuchi K, Terasaki D, Okui T, Miyata K, Hiramaya H, Ihara M. Composition of guests in hydrates from gas mixtures. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 19-23. Yokohama Japan.
- [11] Aminnaji M, Anderson R, Tohidi B. Experimental measurement of multiple hydrate structure formation in binary and ternary natural gas analogue systems by isochoric equilibrium methods. Energy & Fuels. 2021;35(11):9341-9348. doi: org/10.1021/acs.energyfuels.1c00792
- [12] Sloan ED. Personal communication.
- [13] Irandoukht A, Brijanian H, Dehghani-Mobarakeh M. Determination of thermodynamic equilibrium conditions for the formation of methane gas hydrate using a fast

- empirical method. JARC (Journal of Applied Research in Chemistry). 2014;8(2):27-35.
- [14] Irandoukht A, Brijanian H. Determination of thermodynamic equilibrium conditions of ethane and propane gas hydrates using a direct and fast empirical method. JARC (Journal of Applied Research in Chemistry). 2022; 16(3):99-108. **doi: org/10.30495/jacr.2022.1964583.2051**
- [15] Yamotomo Y, Komia T, Kawamura T, Yoon JH, Kang SP, Okita S. Studies on separation and purification of guest component studies on separation and purification of guest component. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 10-23. Yokohama, Japan.
- [16] Tohidi B, Burgass RW, Danesh A, Todd AC. Experimental study on the causes of disagreements in methane hydrate dissociation data. Annals New York Academy of Sciences. 1994;715:532-534. **doi: org/10.1111/j.1749-6632.1994.tb38877.x**
- [17] Ouar H, Cha SB, Wildeman TR, Sloan ED. The formation of natural gas hydrates in water-based drilling fluids. Trans IChemE. 1992;70(A):48-54.
- [18] Ivanic J, Huo Z, Sloan ED. Improved hydrate equilibrium measurements in ternary gas and black oil systems. Fluid Phase Equilibria. 2004;222-223:303-310. **doi: org/10.1016/j.fluid.2004.06.044**
- [19] Tohidi B, Ostergaard KK, Danesh A, Todd AC, Burgass RW. Structure-H gas hydrates in petroleum reservoir fluids. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2001;79:384-391. **doi: org/10.1002/cjce.5450790311**
- [20] Song KY, Kobayashi R. Final hydrate stability conditions of methane and propane mixtures in the presence of pure water and aqueous solutions of methanol and ethylene glycol. Fluid Phase Equilibria. 1989;47:295-308. **doi: org/10.1016/0378-3812(89)80181-5**
- [21] Tohidi B, Burgass RW, Danesh A, Østergaard KK, Todd AC. Improving the accuracy of gas hydrate dissociation point measurements. Annals of the New York Academy of Sciences. 2006;912(1):924-931. **doi: org /10.1111/j.1749-6632.2000.tb06846.x**
- [22] Eslamimanesh A. Thermodynamic studies on semi-clathrate hydrates of TBAB + gases containing carbon dioxide. [PhD Dissertation]. [Paris]: MINES Paris Tech.; 2012.
- [23] Najibi SH, Abkhiz V, Naderi A, Kordestani A. Experimental investigation of hydrate formation in a high pressure cell and comparison of the results with thermodynamic models. International Conference on Chemistry and Chemical Engineering. 2010 August 1-3; Kyoto, Japan. **doi: 10.1109/ICCCENG.2010.5560392**
- [24] Najibi SH, Chapoy A, Haghghi H, Tohidi B. Experimental determination and prediction of methane hydrate stability in alcohols and electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria. 2009;275(2):127-131. **doi: org/10.1016/j.fluid.2008.09.020**
- [25] Aliya K. Determination of hydrate formation conditions of drilling fluids [MSc Dissertation]. [Turkey]: Middle East Technical University; 2007.
- [26] Chen GJ, Sun CY, Ma CF, and Guo TM. A new technique for separating (Hydrogen + Methane) gas mixtures using hydrate technology. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 19-23; Yokohama, Japan.
- [27] Basseville M. and Nikiforov IV. Detection of abrupt changes: Theory and application. USA: Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs; 1993.
- [28] BS 5701-1. Guide to data analysis, quality control and improvement using cusum techniques, Part 1-4. UK: British Standards Institution; 2003.
- [29] ISO/TR 7871. Cumulative sum chart–Guidance on quality and data analysis using CUSUM techniques. First edition. Switzerland: International Organization for Standardization; 1997.
- [30] Box GEP, Jenkins GM, Reinsel GC. Time series analysis forecasting and control. Fourth edition. USA: John Wiley & Sons Inc; 2008.

استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین ...

[31] Montgomery DC, Jennings CL, Kulahchi M. Introduction to time series analysis and forecasting. Second edition. USA: John Wiley & Sons Inc; 2015.

[32] Carroll JJ. Natural gas hydrates a guide for engineers. Second edition. USA: Gulf Professional Publishing; 2009.

حذف برخی رنگ‌های کاتیونی نساجی از پساب‌های صنعتی با نانوذره‌های گاما آلومینای اصلاح‌شده


مسعود سعادت^{۱*}، سید ایمان موسوی^۲ و مرتضی ایرانفام^۳

۱. استادیار گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و فناوری نانو، دانشکده علوم، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران.

۳. استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1402.1044851>

چکیده

مطالعه حاضر به بررسی حذف دو رنگ کاتیونی از محلول‌های آبی با نانوذره‌های گاما آلومینای اصلاح‌شده با ماده سطح‌فعال می‌پردازد. سنتز نانوذره در آزمایشگاه با روش سل-ژل انجام شد و پس از اصلاح سطح آن با ماده سطح‌فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) به‌عنوان یک جاذب با موفقیت برای حذف رنگ‌های بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶ از محلول‌های آبی پساب‌های صنعتی نساجی به‌کارگرفته شد. تصویرهای میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) نشان دادند که سنتز و به دنبال آن اصلاح سطح نانوذره‌ها به‌درستی انجام شده است. وابستگی بین عامل‌های متفاوت شامل زمان تماس، غلظت اولیه رنگ‌ها، مقدار جاذب و pH محلول با روش سطح‌پاسخ (RSM) بررسی شد و زمان تماس ۱۵ دقیقه و pH برابر ۶ و غلظت‌های ۲۷/۵ و ۴۱/۶ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۳ و ۰/۰۳۵ گرم به‌ترتیب برای رنگ‌های بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶ به‌عنوان مقادیر بهینه به‌دست آمد. تاثیر دما و مزاحمت گونه‌های دیگر نیز مطالعه شد و مقدار حذف رنگ‌های بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶ در شرایط بهینه به‌ترتیب ۹۳/۱۲ و ۹۷/۳۴ درصد به‌دست آمد و مشخص شد که مقدار حذف رنگ با نانوذره‌های اصلاح‌شده کارایی بیشتری داشت.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های گاما آلومینا، حذف رنگ نساجی، طیف‌نورسنجی، نانوالومینای اصلاح‌شده، روش سطح‌پاسخ.

مقدمه

منسوجات به کالایی اساسی برای بقای بشریت تبدیل شده است و ارزش این صنعت روزبه‌روز در حال افزایش است. رنگ‌آمیزی منسوجات امروزه به جزئی جدایی‌ناپذیر در این صنعت بدل شده است. رنگ در مد و پوشش نقش بسیار زیادی دارد و کالاهای سفید را هرکسی ترجیح نمی‌دهد و این یک واقعیت است که مردم به کالاهای رنگ‌شده تمایل بیشتری دارند [۱]. صنایع نساجی به‌طور تقریبی ۲۰ درصد از آب شیرین را مصرف و مقدار زیادی پساب تولید می‌کنند. به‌طور کلی مقادیر زیادی از مواد معلق، فسفات‌ها، رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها، مواد آلی غیرقابل تجزیه و فلزهای سنگین در این پساب‌ها وجود دارند. به‌دلیل کمبود آب و مقررات متفاوت محیط‌زیست، صنایع نساجی بر روش‌های پایدار تصفیه آب برای کاهش آلودگی پساب‌ها و همچنین، کاهش هزینه‌های عملیاتی تمرکز کرده‌اند [۲]. پساب‌های صنعتی نباید به‌طور مستقیم وارد طبیعت و با ذخایر آب‌های طبیعی ترکیب شوند، زیرا موجب آلودگی ذخایر آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند. پساب صنایع نساجی به دلیل داشتن مقادیر زیادی از انواع رنگ‌های نساجی و سایر مواد شیمیایی پیش از ورود به طبیعت باید از آلودگی‌ها زدوده شود، زیرا هزینه لازم برای تصفیه آب‌های آلوده برای استفاده انسان‌ها، خیلی بیشتر از هزینه لازم برای تصفیه پساب‌ها و جلوگیری از آلوده شدن ذخایر آب‌های طبیعی است. برپایه گزارش‌ها، افرادی که در نزدیکی رودخانه‌های حاوی پساب‌های نساجی ساکن بوده‌اند، دچار مشکلاتی از جمله از دست‌دادن حس بویایی شده‌اند. با توجه به اینکه آب‌ها به هم متصل هستند می‌توان یک تصویر بزرگتری را متصور شد که این آلودگی در نهایت به کل آب‌های اقیانوس‌ها منتقل می‌شود و زندگی را برای آبزیان غیرممکن می‌کند [۳]. رنگ‌های نساجی از جمله رنگ‌های مصنوعی هستند که خود به چندین نوع رنگ گروه‌بندی می‌شوند.

گروه‌بندی ساختاری برپایه گروه‌های عاملی مثل آنتراکینون، آزو، فتالوسیانین، گوگرد، نیلی، نیترو، نیتروزو و غیره و گروه-بندی برپایه روش کاربرد این رنگ‌ها در مقیاس صنعتی با عنوان پراکنده، مستقیم، اسیدی (آنیونی)، راکتیو، بازی (کاتیونی) و غیره انجام می‌شود [۴]. رنگ‌های کاتیونی نوعی رنگ محلول در آب با رنگ قوی هستند و با رنگ‌های بازی^۱ با هم گروه-بندی می‌شوند. استفاده از رنگ‌های کاتیونی برای رنگ‌کردن، به‌طور معمول در یک محیط اسیدی انجام می‌شود. از رنگ‌های کاتیونی در ابریشم، چرم، کاغذ و پنبه و همچنین، تولید جوهرکاغذ کپی در نوشت افزار استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، با توسعه روزافزون ایفای مصنوعی، استفاده از رنگ‌های کاتیونی برای رنگ‌رزی منسوجات بسیار افزایش یافته است [۵].

تصفیه پساب با بهره‌گیری از روش‌های بهینه و کم‌هزینه از موضوعاتی است که بحث و تبادل نظر فراوانی بر روی آن صورت گرفته است. نانوذره‌های آلومینا افزون بر کاربردهای صنعتی گسترده می‌توانند به‌عنوان جاذب‌های زیستی در جذب آلاینده‌ها استفاده شوند [۶]. نیکل یکی از بدترین آلاینده‌ها در جریان‌های پساب صنایع است. برای جلوگیری از آلودگی آب‌های زیرزمینی، جذب یون‌های نیکل از فاضلاب ضروری است. برای انجام این کار، از نانوجاذب‌های گاما آلومینای سنتز شده استفاده می‌شود [۷]. این جاذب همچنین، برای حذف بور و برمید از محلول‌های آبی نیز به‌کار گرفته شده است [۸]. به‌کارگیری فناوری نانو برای تصفیه رنگ جدیدترین رویکرد امیدوارکننده است. از نانومواد و نانوذره‌ها برای جذب و حذف رنگ‌ها از فاضلاب به‌صورت گسترده‌ای استفاده می‌شود. اندازه نانوذره‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است [۹]. با اصلاح سطح نانوذره‌های آلومینا، می‌توان از آن‌ها به‌عنوان یک جاذب جدید و کارآمد با بازده بالا برای حذف رنگ و سایر آلاینده‌ها از محلول‌های آبی استفاده کرد [۱۰ و ۱۱]. نانوآلومینای اصلاح‌شده با ماده سطح-فعال برای حذف رنگ رودامین B از فاضلاب نساجی [۱۲].

کوره الکتریکی ساخت شرکت فن آزما گستر ایران در این پژوهش به کار گرفته شد.

سنتز نانوذره‌های گاما آلومینا

سنتز نانوگاما آلومینا در آزمایشگاه به صورت سل-ژل انجام شد. به این منظور ۲۲٫۵ گرم آلومینیم نیترات به یک بشر تمیز حاوی ۱۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده و با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا به طور کامل مخلوط شود. محلول با کاغذ صافی و قیف صاف و به عنوان محلول شماره یک ذخیره شد. از طرفی ۰٫۱۱ گرم ستیل تری متیل آمونیم برومید (CTMAB) به داخل بشر حاوی ۵ میلی لیتر آب مقطر ریخته شد و پس از هم‌زدن به مدت ۴۰ دقیقه به عنوان محلول شماره دو ذخیره شد. برای تهیه محلول شماره سه، ۲٫۵ گرم آمونیم بی کربنات با خلوص ۹۹ درصد به داخل یک بشر ۵۰ میلی لیتری ریخته و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. سپس، با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا به طور کامل حل شد. پس از تهیه محلول‌ها، محلول شماره ۲ با بورت مدرج به آهستگی و در مدت ۵ ساعت به محلول شماره ۱ افزوده شد. سپس، محلول شماره ۳، به آرامی و به تدریج در مدت ۲۴ ساعت به آن افزوده شد. این مخلوط یک ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا محلولی همگن ایجاد شود. ظرف محتوی محلول به مدت ۷۲ ساعت در دمای آزمایشگاه قراردادده شد تا ژل تشکیل شود، در این مدت روی ظرف، با پارافیلیم پوشانده شده بود. ژل به دست آمده به مدت ۱۰ ساعت داخل یک آون با دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا همه آب موجود در نمونه بخار شود. پس از این مرحله نمونه به کمک یک میله شیشه‌ای از ته ظرف با ضربه‌زدن جدا شد. مواد جمع‌آوری شده پس از گذشت یک روز، به مدت ۵ ساعت داخل یک کوره الکتریکی با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا آلومینای ساخته شده در اثر کلسینه شدن به شکل بافت متخلخل درآید [۱۷].

حذف هم‌زمان رنگ‌های سبز بریلیانت^۱ و بنفش بلوری^۲ از محلول آبی [۱۳]، حذف رنگ آلی متیلن بلو از فاضلاب صنعتی [۱۴] حذف رنگ مالاکیت سبز (MG) از آب پرورش ماهی [۱۵] و حذف رنگ‌های آنیونی آلیزارین زرد آر^۳ و رنگ کاتیونی متیلن بلو^۴ [۱۶] به کار گرفته شده است.

در این پژوهش، نانوذره‌های گاما آلومینا به روش سل-ژل سنتز و اصلاح سطح این نانوذره‌ها به کمک ماده سطح فعال سدیم دودسیل سولفات آنیونی انجام شد. ویژگی جذب پذیری آن برای حذف دو رنگ پر کاربرد در صنعت نساجی ایران یعنی رنگ بازی قهوه‌ای ۱ (BB1^۵) و بازی قرمز ۴۶ (BR46^۶) از پساب‌های صنعت نساجی، بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

همه واکنشگرها و معرف‌های شیمیایی با درصد خلوص بالا، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. رنگ‌های نساجی بازی قهوه‌ای ۱، بازی قرمز ۴۶، بازی زرد ۲۸، بازی آبی ۴۱، اسیدی زرد ۱۷ و اسیدی آبی ۷ از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شدند.

برای ثبت طیف‌های جذبی و اندازه‌گیری جذب، دستگاه طیف‌سنجی UV/Vis SPEKOL 2000 مدل UV/Vis ساخت آلمان و برای بررسی ساختار نانوذره‌های سنتز شده، طیف‌سنج FTIR مدل Tensor 27 ساخت آمریکا، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW 1730 ساخت هلند و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل TESCAN MIRA3 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. همچنین،

1. Brilliant Green

2. Crystal Violet

3. Alizarin yellow R

4. Methylene blue

5. Basic brown 1 (BB1)

6. Basic red 46 (BR46)

اصلاح سطح نانوذره‌های آلومینا

رنگ (ppm) به‌عنوان عامل‌های اصلی موثر در نظر گرفته شدند و هر کدام در سه سطح ۱۵، ۳۷٫۵ و ۶۰ دقیقه (زمان تماس)، ۵، ۳۰ و ۵۵ ppm (غلظت اولیه رنگ‌ها)، ۲، ۴ و ۶ گرم برای یک لیتر (مقدار جاذب مصرفی) و ۲، ۴ و ۶ (pH) بررسی شد. طراحی آزمایش‌ها و بررسی نتیجه‌های به‌دست‌آمده با نرم‌افزار Design Expert 12 انجام شد. برپایه طراحی باکس-بنکن، ۲۹ آزمایش برای بررسی تاثیر ۴ متغیر در ۳ سطح متفاوت انجام شد (جدول ۱).

آزمایش‌های بهینه‌سازی

برای انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی محلول‌هایی از دو رنگ بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶ در سه غلظت (۵، ۳۰ و ۵۵ ppm) تهیه شد. ابتدا از هر محلول ۱۰ میلی‌لیتر به داخل بشر منتقل شد. با بافر آماده‌شده برای هر pH، pH محلول‌ها تنظیم و با کمک دستگاه pH متر واپایش شدند. سپس، مقدار نانوجاذب لازم برای هر بشر برپایه وزن پیشنهادی به داخل بشرها ریخته شد. نمونه تا زمان تعیین‌شده، روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا فرایند جذب رنگ از محلول‌ها به وسیله نانوجاذب انجام شود. در ادامه نانوذره‌ها از محلول جدا و مقدار جذب محلول باقی‌مانده با طیف‌سنج UV/Vis در طول موج بیشینه رنگ موردنظر اندازه‌گیری شد. با طیف مرئی-فرابنفش رنگ‌های مورد مطالعه، طول موج بیشینه اندازه‌گیری جذبی رنگ‌های بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶ (به ترتیب ۴۶۷ و ۵۳۲ نانومتر) مشخص شد. درصد حذف رنگ با مقایسه مقدار جذب اندازه‌گیری شده پیش و پس از افزودن نانوذره برای هر کدام از آزمایش‌های ۲۹ گانه محاسبه شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذره‌های گاما آلومینا

برای بررسی و تایید سنتز نانوذره‌های گاما آلومینا روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. بر پایه رابطه شر هرچه اندازه

سطح پودر نانوگاما آلومینای به‌دست‌آمده برای استفاده در فرایند رنگ‌زدایی با سطح‌فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS^۱) اصلاح شد. برای آنکه بر سطح آلومینا ریشال‌های ماده سطح‌فعال شکل بگیرد، نباید غلظت ماده سطح‌فعال از غلظت بحرانی ریشال در محیط مورد استفاده کمتر باشد. در شرایط بهینه مورد بررسی، غلظتی بین ۴ تا ۸ برابر برای بالابردن مقدار جذب و تشکیل ریشال‌ها بر سطح نانوذره‌ها مناسب هست. غلظت بحرانی ریشال مربوط به محلول‌های SDS در مراجع، ۰/۰۰۸ مولار گزارش شده است. به این منظور ۲ گرم نانوالومینا به ۲۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۰/۴ گرم سدیم دودسیل سولفات افزوده شد و ۰/۰۵ گرم سدیم کلرید نیز به محلول افزوده شد. پس از این مراحل، pH محلول روی ± 0.2 تنظیم شد و به مدت ۷ ساعت با همزن مغناطیسی، هم‌زده شد. پس از هم‌زدن و ته‌نشین شدن ذره‌های جامد، مایع رویی دور ریخته شد و نانوگاما آلومینای اصلاح‌شده ۵ بار با آب مقطر شسته شد. جاذب تهیه‌شده به مدت ۲۴ ساعت داخل آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا به‌طور کامل خشک شود. نانوذره‌های آلومینای اصلاح‌شده خشک و برای نگهداری به داخل ظرف دربسته منتقل شد [۱۴].

بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرایند حذف رنگ با روش سطح پاسخ^۲ برای بهینه‌سازی فرایند حذف رنگ‌های کاتیونی و دست-یابی به بیشترین مقدار حذف رنگ با نانوذره‌های اصلاح‌شده از روش سطح پاسخ و روش طراحی باکس-بنکن^۴ استفاده شد. در این روش، متغیرهای ورودی شامل عامل‌هایی هستند که هر کدام در سطوح متفاوت بررسی می‌شوند. در این پژوهش، چهار عامل pH، زمان هم‌زدن یا زمان تماس (دقیقه)، مقدار جاذب (مقدار جاذب برای حجم مشخصی از محلول رنگ) و غلظت

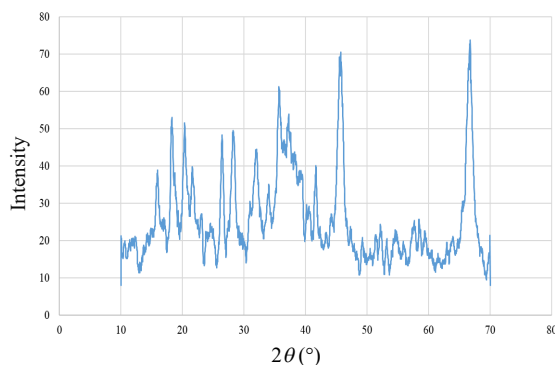
1. Sodium dodecyl sulfate (SDS)

2. Micelle

3. Response surface method (RSM)

4. Box-Behnken designs

بنابراین، قله نانوذره‌ها در مقایسه با مواد معمولی باید پهنای بیشتری داشته باشند. الگوی XRD نمونه سنتز شده (شکل ۱) وجود ساختار بلوری فرمی کج و لوزی شکل در اندازه حدود ۲۵ نانومتر و قله شاخص با 2θ در حدود 66.78° را نشان می‌دهد که سنتز نانوگاما آلومینا را ثابت می‌کند.



شکل ۱ الگوی XRD نانوذره‌های آلومینا سنتز شده

شکل ۲ طیف FTIR نانوگاما آلومینای سنتز شده اصلاح-نشده و اصلاح شده و SDS را نشان می‌دهد. در طیف نانوذره‌های آلومینا اصلاح نشده، قله‌های مشاهده شده در حدود 873 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Al-O و در حدود 1428 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه متیل هستند. قله‌های مشاهده شده در حدود 1527 و 1637 cm^{-1} بیانگر حضور گروه‌های کربوکسیلیک است. قله پهن در حدود cm^{-1} 3452 مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H در مولکول‌های H_2O جذب سطحی شده است [۱۸ و ۱۹]. در طیف FTIR ترکیب SDS، قله‌های 590 ، 632 و 834 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی نامتقارن گروه CH_2 - است. قله مشاهده شده در حدود 1083 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی پیوند C-C است و قله‌های حدود 1220 و 1252 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند S-O است [۲۰]. قله‌های مشاهده شده در حدود 1470 ، 2852 ، 2920 و 2958 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی متقارن و نامتقارن گروه CH_2 - است.

ذره‌های ماده کوچک‌تر باشد، پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع $(FWHM^1)$ بزرگتر است.

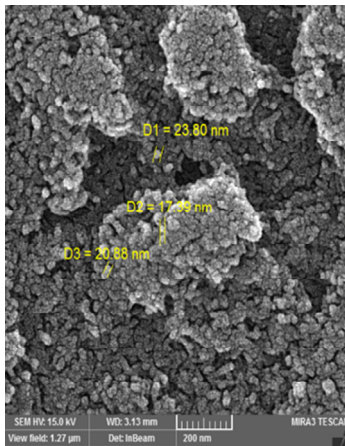
جدول ۱ مقادیر عامل‌های استفاده شده در طراحی آزمایش

شماره آزمایش	زمان (دقیقه)	pH	غلظت رنگ (ppm)	مقدار جاذب (گرم)
۱	۳۷٫۵	۶	۵۵	۴
۲	۶۰٫۰	۲	۳۰	۴
۳	۱۵٫۰	۴	۵	۴
۴	۳۷٫۵	۲	۳۰	۲
۵	۱۵٫۰	۴	۵۵	۴
۶	۳۷٫۵	۴	۳۰	۴
۷	۳۷٫۵	۴	۵۵	۶
۸	۳۷٫۵	۲	۳۰	۴
۹	۶۰٫۰	۶	۳۰	۴
۱۰	۳۷٫۵	۴	۵۵	۲
۱۱	۳۷٫۵	۲	۵	۴
۱۲	۳۷٫۵	۴	۳۰	۴
۱۳	۳۷٫۵	۶	۵	۴
۱۴	۶۰٫۰	۴	۵	۴
۱۵	۳۷٫۵	۴	۳۰	۴
۱۶	۶۰٫۰	۴	۳۰	۶
۱۷	۳۷٫۵	۲	۵۵	۴
۱۸	۳۷٫۵	۶	۳۰	۲
۱۹	۳۷٫۵	۲	۳۰	۶
۲۰	۳۷٫۵	۴	۳۰	۶
۲۱	۶۰٫۰	۴	۳۰	۲
۲۲	۶۰٫۰	۴	۵۵	۴
۲۳	۳۷٫۵	۴	۵	۲
۲۴	۳۷٫۵	۴	۵	۶
۲۵	۱۵٫۰	۴	۳۰	۲
۲۶	۳۷٫۵	۶	۳۰	۶
۲۷	۱۵٫۰	۲	۳۰	۴
۲۸	۱۵٫۰	۶	۳۰	۴
۲۹	۱۵٫۰	۴	۳۰	۶

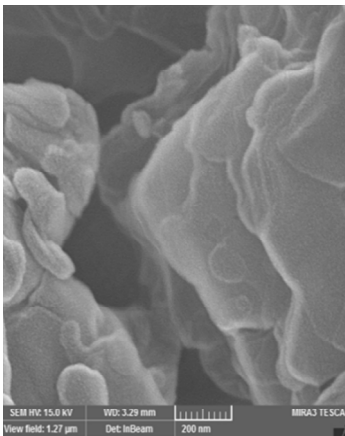
1. Full-width at half-maximum (FWHM)

حذف برخی رنگ‌های کاتیونی نساجی از پساب‌های صنعتی با ...

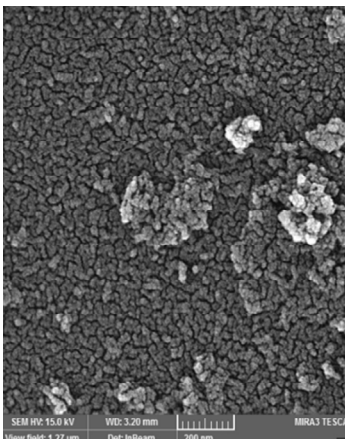
قله پهن مشاهده شده در حدود 3465 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند H-OH است [۲۱]. قله‌های طیف نانوذره‌های اصلاح‌نشده و SDS در طیف نانوذره‌های اصلاح‌شده با شدت کمتر مشاهده می‌شود که برهم‌کنش اصلاح سطح نانوذره‌های گاما آلومینا با سدیم دودسیل سولفات را تایید می‌کند. قله مشاهده شده در حدود 1259 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند S=O است که در طیف نانوالومینا اصلاح‌نشده دیده نمی‌شود و در طیف SDS و نانوذره‌های اصلاح‌شده دیده می‌شود که مفهوم آن جذب شدن SDS بر سطح نانوذره‌های آلومینا از سر منفی است. همچنین، حضور اثر قله‌های 2852 ، 2920 و 2958 cm^{-1} در طیف SDS، در طیف نانوذره‌های آلومینا اصلاح‌شده در قله‌های حدود 2856 و 2926 cm^{-1} بیانگر حضور SDS در سطح نانوذره‌های آلومینا اصلاح‌شده است [۱۲]. جذب SDS آنیونی بر نانوگاما آلومینا در اینجا با جذب SDS بر دانه‌های فعال Al_2O_3 که در آن جاذبه الکترواستاتیک نیروی محرکه اصلی است، متفاوت است. در این مورد، جذب SDS بر نانوگاما آلومینا با هر دو برهم‌کنش الکترواستاتیک و آب‌گریز واپایش می‌شود [۱۰].



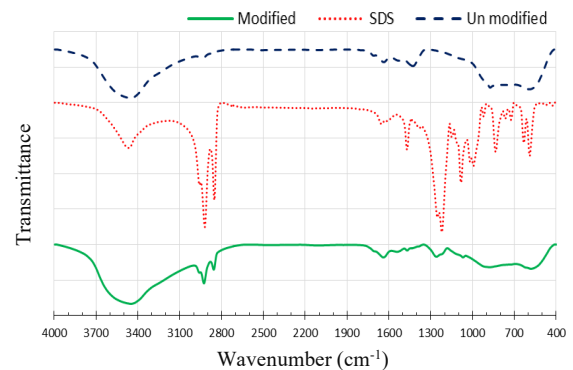
الف



ب



ج



شکل ۲ طیف‌های FTIR نانوگاما آلومینای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده و SDS

تصویر SEM نانوذره‌های آلومینا اصلاح‌نشده (شکل ۳- الف) نشان می‌دهد اندازه ذره‌های سنتز شده در مقیاس نانو است.

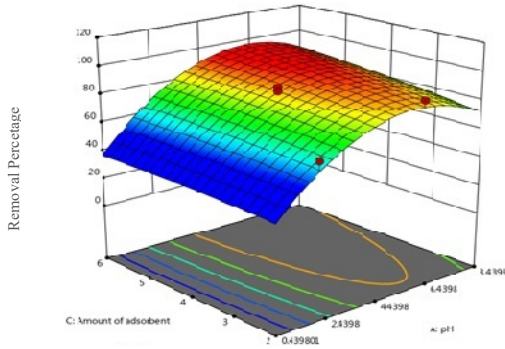
شکل ۳ تصویرهای SEM نانوذره‌های اصلاح‌نشده (الف)، SDS (ب) و نانوذره‌های اصلاح‌شده (ج)

این مقدار، درصد حذف رنگ کاهش پیدا می‌کند و همچنین، بیشترین مقدار حذف رنگ در کمترین مدت هم‌زدن صورت گرفته است که با افزایش مدت هم‌زدن درصد حذف با شیب ملایمی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، بیشترین حذف برپایه شکل ۴-الف، در pH حدود ۶ و مدت هم‌زدن حدود ۱۵ دقیقه است. شکل ۴-ب نمودار سطح‌پاسخ تاثیر pH و مقدار دوز جاذب در سطوح مرکزی مدت زمان هم‌زدن (۳۷/۵ دقیقه) و غلظت رنگ (۳۰ ppm) و دمای محیط را نشان می‌دهد. همان‌طور که گفته شده بود pH تاثیر بسزایی در کارایی فرایند حذف رنگ دارد. در نمودار سه بعدی سطح پاسخ به‌دست‌آمده نیز این تاثیر به‌طور کامل دیده می‌شود. با افزایش pH از ۱ تا ۸ درصد حذف رنگ به‌طور چشمگیری به‌صورت صعودی افزایش پیدا می‌کند. در مقابل، تاثیر افزایش درصد حذف رنگ با افزایش مقدار جاذب از مقدار ۲ گرم بر لیتر تا ۶ گرم بر لیتر با شیب خیلی ملایمی افزایش پیدا کرده است که تاثیر کمی بر درصد حذف رنگ گذاشته است. برپایه شکل ۴-ب بیشترین درصد حذف رنگ در pH حوالی ۶ صورت گرفته که با افزایش مقدار pH درصد حذف رنگ شروع به کاهش کرده است و همچنین، بیشترین مقدار حذف رنگ در مقدار دوز جاذب حدود ۶ صورت گرفته است. هر چند مقدار تاثیر جاذب با شیب ملایم انجام شده است. شکل ۴-ج نمودار سطح‌پاسخ، تاثیر pH و مقدار غلظت رنگ را در سطوح مرکزی زمان هم‌زدن (۳۷/۵ دقیقه) و مقدار جاذب (۰/۰۴ گرم بر ۱۰ میلی‌لیتر) و دمای محیط، برای درصد حذف رنگ نشان می‌دهد. با افزایش pH و کاهش غلظت رنگ بیشترین درصد حذف رنگ صورت می‌گیرد ولی با افزایش غلظت رنگ درصد حذف رنگ به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد و تاثیر کمی بر درصد حذف دارد. همچنین، بیشترین میزان حذف تا pH برابر ۶ صورت می‌گیرد و پس از آن شروع به کاهش می‌کند. برپایه شکل ۴-ج بهترین شرایط و بیشترین درصد حذف در مقادیر غلظت رنگ پایین و pH های بالا حدود ۶ است.

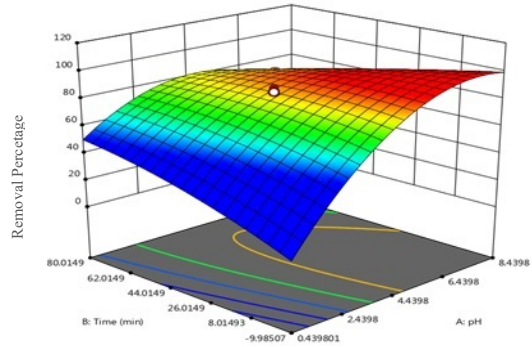
شکل ۳-ب تصویر SEM ماده سطح‌فعال SDS است. این تصویر نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای (ورقه‌ورقه‌بودن) و همچنین، متخلخل آن است که به خاطر همین ویژگی نانوذره‌ها با SDS اصلاح سطح می‌شود. شکل ۳-ج تصویر نانوذره‌های اصلاح‌شده با ماده سطح‌فعال سدیم دودسیل سولفات را نشان می‌دهد. با توجه به این تصویر می‌توان دریافت که سنتز نانوذره‌ها به‌درستی صورت گرفته و اصلاح سطح نانوذره‌ها نیز به‌درستی انجام شده است. با توجه به شکل ۳-ج مشخص است که نانوذره‌های آلومینا با حفظ ساختار و اندازه کلی خود و همچنین، قرار گرفتن سدیم دودسیل سولفات بر سطح نانوذره‌ها موجب افزایش درصد حذف رنگ از پساب‌های صنعتی نساجی با نانوذره‌های اصلاح‌شده نسبت به نانوذره‌های اصلاح‌نشده است. اندازه نانوذره‌های به‌دست‌آمده در تصویرهای SEM با اندازه به‌دست‌آمده از معادله شرر که در حدود ۲۵ nm بود، همخوانی داشت.

بررسی تاثیر عامل‌های موثر بر مقدار حذف رنگ با روش *RSM* برپایه مطالعه‌های انجام‌شده عامل‌های متداول موثر بر مقدار حذف رنگ شامل pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت رنگ با نمودارهای سه بعدی سطح‌پاسخ بررسی شد (شکل‌های ۴ و ۵). پس از این که آزمون‌های پیشنهادشده برای هر رنگ انجام شد و نتیجه‌های آن به‌دست آمد، داده‌های به‌دست‌آمده داخل برنامه Design-Expert 12 نوشته شد و این برنامه بر-پایه داده‌ها و نتیجه‌های به‌دست‌آمده، بهترین شرایط بهینه برای به‌دست‌آوردن بیشترین مقدار حذف رنگ با کمترین مقدار نانوذره‌های اصلاح‌شده را ارائه داد. شکل ۴-الف نمودار سطح-پاسخ تاثیر pH و مدت زمان هم‌زدن در سطوح مرکزی یعنی ۴ گرم بر لیتر (۰/۰۴ گرم بر ۱۰ میلی‌لیتر) مقدار جاذب و غلظت رنگ (۳۰ ppm) و دمای محیط در فرایند حذف رنگ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار pH از صفر تا ۸ درصد حذف رنگ به‌طور چشمگیری افزایش پیدا می‌کند و مناسب‌ترین pH برای این فرایند ۶ است، چون پس از

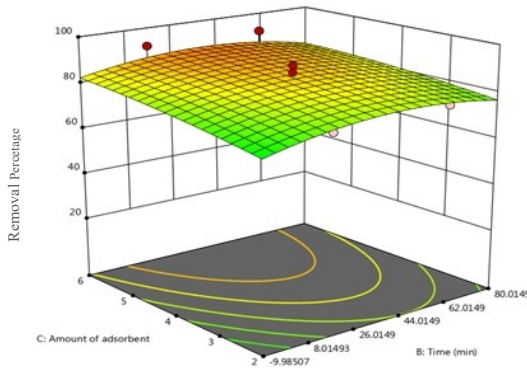
حذف برخی رنگ‌های کاتیونی نساجی از پساب‌های صنعتی با ...



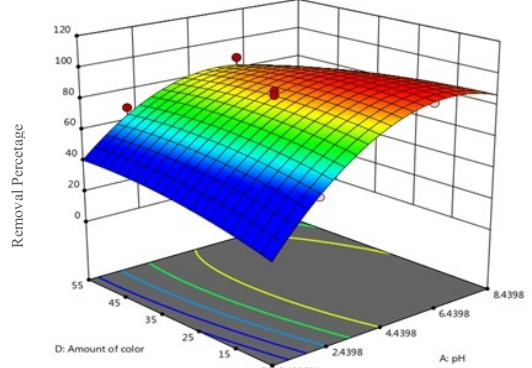
ب



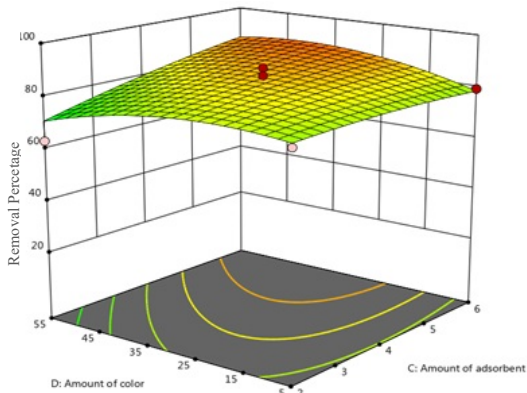
الف



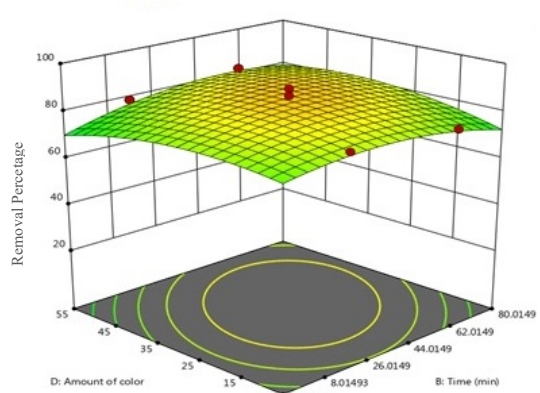
د



ج

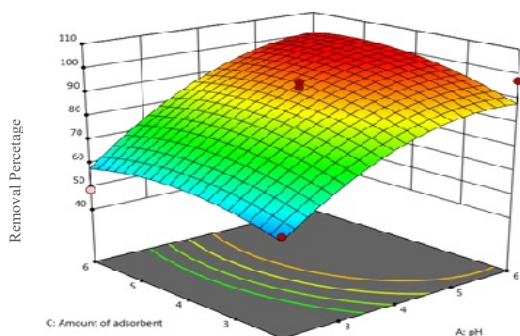


ه

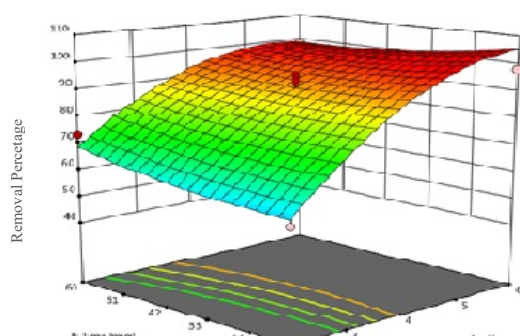


و

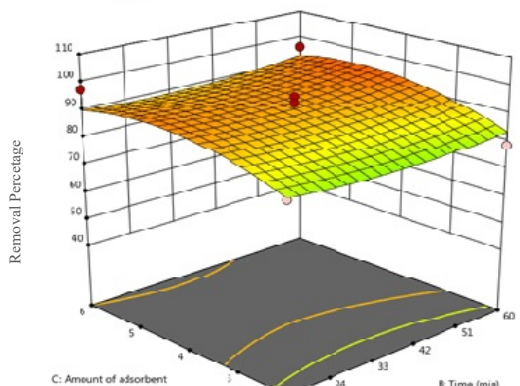
شکل ۴ نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ نمودارهای مربوط به حذف رنگ بازی قهوه‌ای ۱ به‌عنوان تابعی از pH و مدت هم‌زدن (الف)، pH و غلظت رنگ (ب)، مدت هم‌زدن و مقدار جاذب (ج)، مدت هم‌زدن و غلظت رنگ (د)، غلظت رنگ و مقدار جاذب (ه) و مقدار جاذب (و)



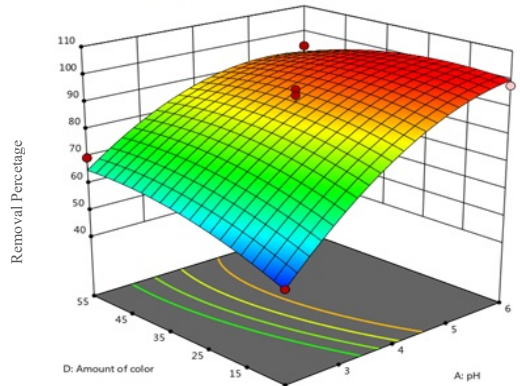
ب



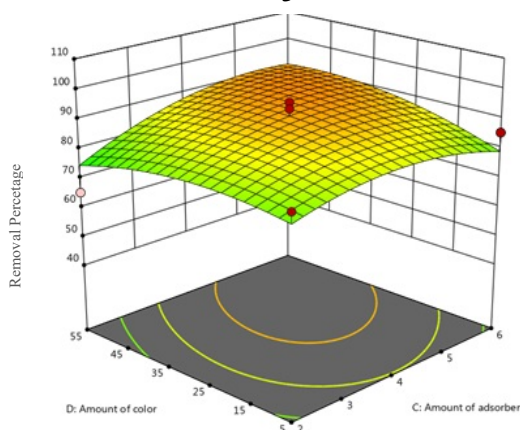
الف



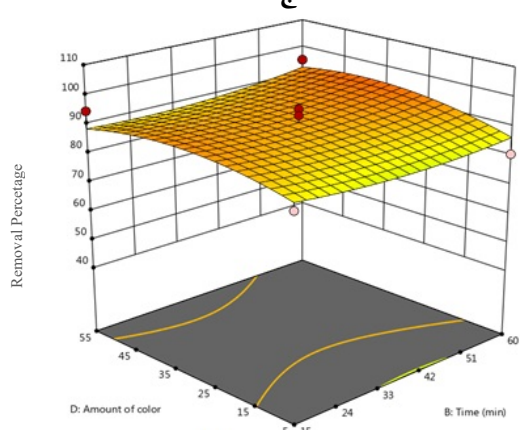
د



ج



ه



و

شکل ۵ نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ مربوط به حذف رنگ بازی قرمز ۴۶ به عنوان تابعی از pH و مدت زمان هم‌زدن (الف)، pH و مقدار جاذب (ب)، pH و غلظت رنگ (ج)، مدت هم‌زدن و مقدار جاذب (د)، مدت هم‌زدن و غلظت رنگ (ه) و غلظت رنگ و مقدار جاذب (و)

حذف برخی رنگ‌های کاتیونی نساجی از پساب‌های صنعتی با ...

شیب ملایمی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، بیشترین درصد حذف رنگ در pH حدود ۶ و مدت هم‌زدن حدود ۱۵ دقیقه به دست می‌آید.

شکل ۵-ب نمودار سطح‌پاسخ تاثیر pH و مقدار دوز جاذب در سطوح مرکزی مدت هم‌زدن (۳۷/۵ دقیقه) و غلظت رنگ (۳۰ ppm) و دمای محیط را نشان می‌دهد. در نمودار سه بعدی سطح پاسخ به‌طور کامل دیده می‌شود که pH تاثیر بسزایی در کارایی فرایند حذف رنگ دارد. با افزایش pH از ۱ تا ۶ درصد حذف رنگ به‌طور چشمگیری به‌صورت صعودی افزایش پیدا می‌کند. در مقابل، درصد حذف رنگ با افزایش مقدار جاذب از مقدار ۲ گرم بر لیتر تا ۶ گرم بر لیتر با شیب خیلی ملایمی افزایش پیدا کرده است و تاثیر کمی بر درصد حذف رنگ گذاشته است. بنابراین، بیشترین درصد حذف رنگ در pH حوالی ۵ صورت گرفته و با افزایش مقدار pH درصد حذف رنگ شروع به کاهش کرده است. همچنین، بیشترین درصد حذف رنگ در مقدار جاذب حدود ۵ صورت گرفته است. هرچندکه مقدار تاثیر جاذب با شیب ملایم انجام شده است. شکل ۵-ج نمودار سطح‌پاسخ تاثیر pH و مقدار غلظت رنگ (ppm) را در سطوح مرکزی زمان هم‌زدن (۳۷/۵ دقیقه) و مقدار جاذب (۰/۰۴ گرم بر ۱۰ میلی‌لیتر) و دمای محیط، برای حذف رنگ را نشان می‌دهد. با افزایش pH و کاهش غلظت رنگ بیشترین درصد حذف رنگ صورت می‌گیرد ولی با افزایش غلظت رنگ، درصد حذف رنگ به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد و تاثیر کمی بر درصد حذف دارد. درصد حذف رنگ با افزایش غلظت رنگ از ۵ تا حدود ۳۰ ppm هیچ تغییری نکرده و پس از آن شروع به کاهش تدریجی کرده است. همچنین، بیشترین درصد حذف تا pH برابر ۶ صورت می‌گیرد و پس از آن شروع به کاهش می‌کند. برپایه شکل ۵-ج بهترین شرایط و بیشترین درصد حذف در مقادیر غلظت رنگ پایین و pH های بالای حدود ۶ است.

شکل ۵-د نمودار سطح‌پاسخ تاثیر مدت هم‌زدن و مقدار جاذب را در سطوح مرکزی غلظت رنگ ۳۰ ppm و pH برابر ۶

شکل ۴-د نمودار سطح‌پاسخ، تاثیر مدت هم‌زدن و مقدار جاذب را در سطوح مرکزی غلظت رنگ ۳۰ ppm و pH برابر ۶ و دمای محیط برای درصد حذف رنگ، نشان می‌دهد. برپایه این شکل با افزایش مقدار دوز جاذب، درصد حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد ولی این میزان افزایش با شیب ملایمی صورت می‌گیرد. همچنین، مدت هم‌زدن حدود ۱۵ تا ۲۰ دقیقه، بیشترین مقدار حذف رنگ را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار حذف رنگ برپایه شکل ۴-د در مدت هم‌زدن حدود ۱۵ دقیقه و مقدار دوز جاذب ۰/۰۶ گرم بر ۱۰ میلی‌لیتر انجام می‌شود. شکل ۴-ه نمودار سطح پاسخ تاثیر مدت هم‌زدن و غلظت رنگ را در سطوح مرکزی pH برابر ۴ و مقدار جاذب ۴ گرم بر لیتر و دمای محیط برای حذف رنگ نشان می‌دهد. برپایه این شکل، با کاهش غلظت درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد و همچنین، با افزایش مدت هم‌زدن درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. در نهایت این تغییرها با شیب ملایمی صورت می‌گیرد. شکل ۴-و نمودار سطح پاسخ تاثیر غلظت رنگ و مقدار دوز جاذب در pH برابر ۴ و مدت هم‌زدن ۳۷/۵ دقیقه و در دمای محیط را نشان می‌دهد. برپایه شکل، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد و همچنین، با کاهش غلظت رنگ درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. بنابراین، برپایه این شکل، بیشترین درصد حذف رنگ در مقدار جاذب ۶ گرم بر لیتر و غلظت رنگ حوالی ۳۰ ppm صورت گرفته است.

شکل ۵-الف نمودار سطح‌پاسخ تاثیر pH و مدت هم‌زدن در سطوح مرکزی یعنی ۴ گرم بر لیتر (۰/۰۴ گرم بر ۱۰ میلی‌لیتر)، مقدار جاذب و مقدار غلظت رنگ (۳۰ ppm) و دمای محیط در فرایند حذف رنگ را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار pH، درصد حذف رنگ به‌طور چشمگیری افزایش پیدا می‌کند. برپایه مشاهده‌های مناسب‌ترین pH برای این فرایند ۶ است، چون پس از این مقدار درصد حذف رنگ کاهش پیدا می‌کند. همچنین، بیشترین درصد حذف رنگ در کمترین مدت هم‌زدن صورت گرفته است و با افزایش مدت هم‌زدن درصد حذف با

جدول ۲ جدول ANOVA رنگ بازی قرمز ۴۶

منبع	جمع مربع‌ها	درجه آزادی (df)	میانگین مربع‌ها	مقدار F	مقدار p
مدل	۵۷۰۰/۷۲	۱۴	۴۰۷/۱۹	۷/۸۲۰	۰/۰۰۰۲
A (pH)	۴۲۱۰/۵۰	۱	۴۲۱۰/۵۰	۸۰/۸۶۰	< ۰/۰۰۰۱
B (زمان)	۸/۸۴	۱	۸/۸۴	۰/۱۷۰	۰/۶۸۶۵
C (مقدار جذب)	۱۶۸/۸۳	۱	۱۶۸/۸۳	۳/۲۴۰	۰/۰۹۳۳
D (مقدار رنگ)	۴۳/۴۳	۱	۴۳/۴۳	۰/۸۳۴	۰/۳۷۶۵
AB	۵۶/۲۵	۱	۶۵/۲۵	۱/۰۸۰	۰/۳۱۶۳
AC	۱۱/۴۹	۱	۱۱/۴۹	۰/۲۲۱	۰/۶۴۵۷
AD	۱۲۳/۶۵	۱	۱۲۳/۶۵	۲/۳۷۰	۰/۱۴۵۶
BC	۱/۵۰	۱	۱/۵۰	۰/۰۲۹	۰/۸۶۷۶
BD	۵/۳۶	۱	۵/۳۶	۰/۱۰۳	۰/۷۵۳۱
CD	۶۶/۷۵	۱	۶۶/۷۵	۱/۲۸۰	۰/۲۷۶۶
A ²	۷۰۶/۶۵	۱	۷۰۶/۶۵	۱۳/۵۷۰	۰/۰۰۲۵
B ²	۲۹/۱۵	۱	۲۹/۱۵	۰/۵۶۰	۰/۴۶۶۷
C ²	۲۲۶/۴۶	۱	۲۲۶/۴۶	۴/۳۵۰	۰/۰۵۵۸
D ²	۱۲۱/۲۶	۱	۱۲۱/۲۶	۲/۳۲۰	۰/۱۴۹۳
باقی‌مانده	۷۲۸/۹۸	۱۴	۵۲/۰۷		
نبود برازش	۶۷۸/۶۵	۱۰	۶۷/۸۶	۵/۳۹۰	۰/۰۵۹۳
خطای خالص	۵۰/۳۳	۴	۱۲/۵۸		
مجموع	۶۴۲۹/۷۱	۲۸			

در مورد نبود برازش یا به عبارتی عدم توانایی یک مدل طراحی شده برای همخوانی با مقدارهای تجربی را گویند، باید مقدار p بزرگتر از ۰/۰۵ باشد که برای رنگ بازی قرمز ۴۶ برابر با ۰/۰۵۹۳ و برای رنگ بازی قهوه‌ای ۱ برابر با ۰/۰۵۶۳ به دست آمد که در گستره قابل پذیرش است. برپایه این نتیجه‌ها می‌توان فهمید که pH بیشترین تاثیر را در بین سایر عامل‌ها بر درصد حذف رنگ داشته است.

برپایه برنامه شرایط بهینه‌شده برای حذف رنگ بازی قرمز ۴۶، مدت زمان هم‌زدن ۱۵ دقیقه، pH برابر با ۵/۸۸، مقدار دوز جذب برابر با ۳/۵ گرم بر لیتر و مقدار غلظت رنگ برابر با ۴۱/۴۴ ppm بودند و تخمین برنامه برای درصد حذف رنگ در این

و دمای محیط برای فرایند حذف رنگ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار دوز جذب، درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد ولی شیب افزایش ملایم است. بیشترین درصد حذف رنگ در مدت هم‌زدن حدود ۱۵ دقیقه و مقدار جذب ۰/۰۵ گرم بر ۱۰ میلی‌لیتر انجام می‌شود. شکل ۵-۵ نمودار سطح پاسخ تاثیر مدت هم‌زدن و غلظت رنگ را در سطوح مرکزی pH برابر ۴ و مقدار دوز جذب ۴ گرم بر لیتر و دمای محیط برای حذف رنگ نشان می‌دهد. برپایه این شکل، با کاهش غلظت حذف رنگ افزایش می‌یابد و با افزایش مدت هم‌زدن درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد.

شکل ۵-۵ و نیز نمودار سطح پاسخ تاثیر غلظت رنگ و مقدار دوز جذب در pH برابر ۴ و مدت هم‌زدن ۳۷/۵ دقیقه و در دمای محیط را نشان می‌دهد. برپایه این شکل، با افزایش مقدار جذب، درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد و با کاهش غلظت رنگ درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. بنابراین، برپایه این شکل، بیشترین میزان حذف رنگ در مقدار جذب ۶ گرم بر لیتر و غلظت رنگ حوالی ۳۰ ppm صورت گرفته است.

بررسی جدول‌های ANOVA

برای بررسی مقدار کفایت یک مدل، در جدول ANOVA باید مقدارهای P برای مدل و نبود برازش^۱ را بررسی کرد. مقدار p برای مدل باید کوچکتر از ۰/۰۵ باشد تا درصد اطمینان مدل طراحی شده بالای ۹۵ درصد باشد که بتوان به نتیجه‌های به دست آمده استناد کرد. در این مدل‌سازی مقدار p برای مدل برای رنگ بازی قرمز ۴۶ برابر با ۰/۰۰۰۲ و برای رنگ بازی قهوه‌ای ۱ برابر با ۰/۰۰۰۱ بود که نشان‌دهنده اطمینان ۹۹/۹۸ درصد برای رنگ بازی قرمز ۴۶ و ۹۹/۹۹ درصد برای رنگ بازی قهوه‌ای ۱ بود (جدول‌های ۲ و ۳).

1. Lack of fit

حذف برخی رنگ‌های کاتیونی نساجی از پساب‌های صنعتی با ...

رنگ ۹۳/۱۲ درصد به‌دست آمد که تفاوت بسیار کمی با پیش‌بینی برنامه دارد.

در شرایط بهینه، بهترین pH برای حذف رنگ ۶ معرفی شد. برای اطمینان از این که درصد حذف در pHهای بالاتر از ۶ افزایش نمی‌یابد، آزمایش حذف رنگ در شرایط بهینه و تنها با تغییر مقدار pH تکرار شد. حذف رنگ بازی قهوه‌ای ۱ در pH برابر با ۷ و ۸ به ترتیب برابر با ۹۰/۳۸ و ۸۸/۹۳ درصد به‌دست آمد. برای رنگ بازی قرمز ۴۶، حذف رنگ در pHهای برابر با ۷ و ۸ به ترتیب برابر با ۷۶/۰۹ درصد و در pH برابر با ۸ و ۶۷/۹۳ درصد به‌دست آمد که این مقادارها نشان‌دهنده کاهش حذف رنگ با افزایش pH از ۶ است.

بررسی شرایط بهینه در نمونه حقیقی

برای اطمینان از کارایی نانوذره‌های اصلاح‌شده در حذف رنگ از نمونه حقیقی (آب شهری) و همچنین، محاسبه مقدار تغییرهای درصد حذف هر رنگ در نمونه حقیقی، اقدام به بررسی حذف هر رنگ در شرایط بهینه به‌دست‌آمده در نمونه حقیقی شد. نمونه حقیقی برپایه مواد و عناصر موجود در نمونه واقعی در آزمایشگاه تهیه شد. درصد حذف رنگ در شرایط بهینه نمونه حقیقی برای رنگ بازی قهوه‌ای ۱، ۹۰/۲۸ درصد به‌دست آمد. همچنین، درصد حذف رنگ در شرایط بهینه نمونه حقیقی برای رنگ بازی قرمز ۴۶، ۹۶/۹۵ درصد به‌دست آمد. گونه‌های شیمیایی موجود در نمونه حقیقی شامل نیترات و نیتريت، آهن و منگنز، جامدات معلق، سولفات، فسفات، کلرید، فلورید، کلسیم و سدیم و سایر عناصر ناچیز بود.

بررسی تاثیر دما در مقدار حذف رنگ

برای به‌دست‌آوردن تاثیر دما بر درصد حذف رنگ در شرایط بهینه، دماهای متفاوت در ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سلسیوس در شرایط بهینه بررسی شد تا مقدار تاثیر دما در این شرایط معین شود. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده (شکل ۶)، دمای ۲۰ درجه سلسیوس به‌عنوان دمای بهینه انتخاب شد. این دما

شرایط ۹۹/۳۲ درصد بود. با انجام آزمایش حذف رنگ به‌صورت عملی در این شرایط درصد حذف رنگ ۹۷/۳۴ درصد به‌دست آمد.

جدول ۳ جدول ANOVA رنگ بازی قهوه‌ای ۱

منبع	جمع مربع‌ها	درجه آزادی (df)	میانگین مربع‌ها	مقدار F	مقدار p
مدل	۳۴۱۱٫۹۴	۱۴	۲۴۳٫۷۱	۹٫۴۰	< ۰٫۰۰۰۱
A (pH)	۳۴۶۰٫۱۸	۱	۲۴۶۰٫۱۸	۹۴٫۸۶	< ۰٫۰۰۰۱
B (زمان)	۱٫۶۵	۱	۱٫۶۵	۰٫۰۶۳۶	۰٫۸۰۴۵
C (مقدار جذب)	۲۰۴٫۷۷	۱	۲۰۴٫۷۷	۷٫۹۰	۰٫۰۱۳۹
D (مقدار رنگ)	۱٫۲۵	۱	۱٫۲۵	۰٫۰۴۸۴	۰٫۸۲۹۱
AB	۱۱۰٫۵۷	۱	۱۱۰٫۵۷	۴٫۲۶	۰٫۰۵۸۰
AC	۱۰٫۷۳	۱	۱۰٫۷۳	۰٫۴۱۳۶	۰٫۵۳۰۶
AD	۹۶٫۲۴	۱	۹۶٫۲۴	۳٫۷۱	۰٫۰۷۴۶
BC	۱٫۰۷	۱	۱٫۰۷	۰٫۰۴۱۳	۰٫۸۴۱۹
BD	۱۰٫۹۹	۱	۱۰٫۹۹	۰٫۴۲۳۷	۰٫۵۲۵۶
CD	۷۵٫۰۸	۱	۷۵٫۰۸	۲٫۹۰	۰٫۱۱۰۹
A ²	۳۳۹٫۶۷	۱	۳۳۹٫۶۷	۱۳٫۱۰	۰٫۰۰۲۸
B ²	۱۲٫۰۹	۱	۱۲٫۰۹	۰٫۴۶۶۱	۰٫۵۰۵۹
C ²	۹٫۹۴	۱	۹٫۹۴	۰٫۳۸۳۱	۰٫۵۴۵۹
D ²	۱۶۹٫۶۴	۱	۱۶۹٫۶۴	۶٫۵۴	۰٫۰۲۲۸
باقی‌مانده	۳۶۳٫۰۹	۱۴	۲۵٫۹۳		
نبود برآزش	۳۳۹٫۷۴	۱۰	۳۳٫۸۷	۵٫۵۶	۰٫۰۵۶۳
خطای خالص	۲۴٫۳۵	۴	۶٫۰۹		
مجموع	۳۷۷۵٫۰۲	۲۸			

برپایه برنامه شرایط بهینه‌شده برای حذف رنگ بازی قهوه‌ای ۱، مدت زمان هم‌زدن ۱۵ دقیقه، pH = ۶، مقدار دوز جذب ۳ گرم بر لیتر و مقدار غلظت رنگ ۲۷/۵۰ ppm بودند و درصد حذف رنگ پیش‌بینی‌شده ۹۳/۲۹ درصد بود. با انجام عملی حذف رنگ در شرایط بهینه به‌دست‌آمده درصد حذف

حضور این مقدار مزاحم به‌دست آمد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در جدول ۴ آورده شده است. غلظت مشخص شده برای هر یون یا رنگ نشان‌دهنده غلظتی است که بیشتر از آن مقدار موجب تغییر بیش از ۵ درصد در حذف رنگ اصلی می‌شود.

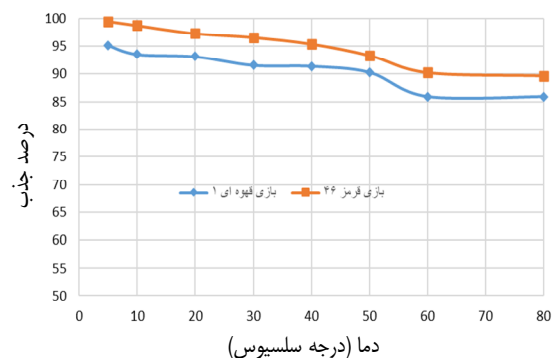
جدول ۴ مزاحمت برخی رنگ‌ها و یون‌ها در حذف رنگ‌های مورد مطالعه

آنالیت مورد مطالعه		گونه مزاحم
رنگ بازی قرمز ۴۶	رنگ بازی قهوه‌ای ۱	
۵۰	۴۰	رنگ بازی آبی ۴۱
۵۰	۳۰	رنگ بازی زرد ۲۸
۵۰	-	رنگ بازی قهوه‌ای ۱
-	۴۰	رنگ بازی قرمز ۴۶
۱۰۰	۱۰۰	رنگ اسید زرد ۱۷
۱۰۰	۱۰۰	رنگ اسید آبی ۷
۳۰۰	۶۰۰	Na ⁺
۱۰۰	۹۰۰	Ca ²⁺ , Mg ²⁺
۳۰۰	۹۰۰	Fe ³⁺
۲۰۰	۲۵۰	K ⁺

بررسی بیشینه ظرفیت حذف رنگ با جاذب

برای مطالعه ظرفیت جذب رنگ با مقدار مشخصی از جاذب نانوالومینای اصلاح‌شده یا توانایی جاذب در حذف رنگ‌های مورد مطالعه، آزمایش در شرایط بهینه ارائه‌شده برای هر رنگ و با تغییر غلظت آنالیت انجام شد. در هر بار مطالعه حذف رنگ بازی قهوه‌ای ۱ مقدار ۰/۱۵ گرم جاذب و در مطالعه رنگ بازی قرمز ۱ مقدار ۰/۱۷۵ گرم جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر آنالیت حاوی مقدار متغیری از آنالیت بین ۵ تا ۶۰ ppm افزوده (گستره غلظت رنگ موجود در پساب‌های نساجی) و در شرایط بهینه مقدار حذف رنگ یا جذب رنگ با جاذب محاسبه شد. نتیجه‌ها در شکل ۵ آورده شده است.

از این جهت هم مهم است که دمای متداولی است و ایجاد آن آسان و نیاز به زمان و انرژی زیادی ندارد.



شکل ۶ تاثیر دما بر مقدار حذف رنگ‌های بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶

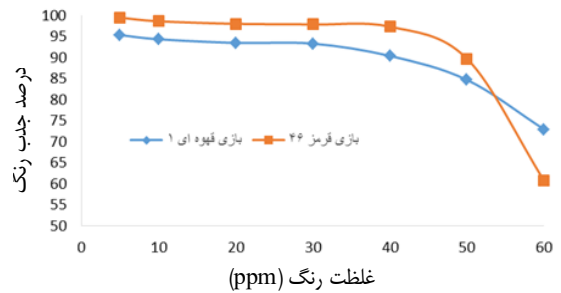
بررسی شرایط بهینه با استفاده از نانوذره اصلاح‌نشده

برای به‌دست‌آوردن تاثیر اصلاح سطح نانوذره‌ها بر درصد حذف رنگ، از نانوذره‌های اصلاح‌نشده در شرایط بهینه استفاده شد. با ثابت نگه‌داشتن مقدارهای همه عامل‌ها در شرایط بهینه و استفاده از نانوذره‌های اصلاح‌نشده، مقدار حذف رنگ بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶ به ترتیب ۴۱/۹۷ و ۲۰/۶۷ درصد به‌دست آمد. نتیجه‌های به‌دست آمده و مقایسه آن با نتیجه‌های به‌دست‌آمده برای نانوذره اصلاح‌شده به روشنی اهمیت اصلاح سطح نانوذره سنتز شده و تاثیر بسیار زیاد آن در کارایی نانوذره در حذف رنگ را نشان می‌دهد.

بررسی تاثیر مقدار مزاحمت سایر رنگ‌ها و یون‌های متفاوت در حذف رنگ‌های مورد مطالعه

برای مطالعه کارایی روش پیشنهادی در حذف رنگ‌های بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶، روش پیشنهادی در حضور برخی از رنگ‌های دیگر و یون‌های پرکاربرد احتمالی مطالعه شد. مقدار تاثیر بیش از ۵ درصد در کاهش حذف رنگ مورد مطالعه به معنی مزاحمت در نظر گرفته شد. در این بررسی، مقدار غلظت رنگ‌های مورد مطالعه ثابت و برابر ۵ ppm در نظر گرفته شد و با تغییر مقدار غلظت رنگ و یون مزاحم، مقدار حذف رنگ در

حذف برخی رنگ‌های کاتیونی نساجی از پساب‌های صنعتی با ...



شکل ۷ مقدار حذف رنگ با مقدار مشخصی از جاذب در غلظت‌های متفاوت رنگ

نتیجه‌گیری

نانوذره‌های گاما آلومینا سنتز و با سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) اصلاح و به‌عنوان یک جاذب جدید و کارآمد برای حذف رنگ‌های کاتیونی بازی قهوه‌ای ۱ و بازی قرمز ۴۶ از محلول آبی پساب‌های صنعتی استفاده شد. اصلاح سطح نانوذره‌ها به‌طور کامل انجام و موجب ایجاد تخلخل در ساختار نانوذره‌ها شد که این کار موجب افزایش درصد حذف رنگ شد. انجام آزمایش‌های طراحی شده و همچنین، انجام آزمون شرایط بهینه و به‌دست‌آوردن درصد حذف‌های بالای ۹۰ درصد نشان-دهنده درستی سنتز نانوذره‌های اصلاح سطح آن بود. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش RSM و طراحی باکس-بنکن برای دستیابی به بیشترین مقدار حذف رنگ با کمترین مقدار

مراجع

- [1] Kodžoman D, Hladnik A, Pavko Čuden A, Čok V. Exploring color attractiveness and its relevance to fashion. *Color Research & Application*. 2022;47(1):182-93. doi: org/10.1002/col.22705
- [2] Yadav M, Gupta R, Sharma RK. Chapter 14 - Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification. In: Ahuja S, editor. *Advances in Water Purification Techniques*: Elsevier; 2019. p. 355-83. doi: org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00014-4
- [3] Kharisova O, Torres-Martínez L, Kharisov B. *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*. Edinburgh: Springer Cham; 2021. doi: org/10.1007/978-3-030-11155-7
- [4] Benkhaya B, El Harfi S, El Harfi A. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*.

- 2017;3(3):311-320. doi: [org/10.48422/IMIST.PRSM/ajees-v3i3.9681](https://doi.org/10.48422/IMIST.PRSM/ajees-v3i3.9681)
- [5] Leube H. Textile Dyeing. In: Hunger K, Ed., Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA; 2002. p. 339-425.
- [6] Fawzy MM, Salem HM, Orabi AH, Ibrahim SS. Preparation of gamma alumina nanoparticles from kaolinitic sandstone and their application as a selective adsorbent for REEs from liquid waste. Hydrometallurgy. 2022;213:105940. doi: [org/10.1016/j.hydr o met.2022.105940](https://doi.org/10.1016/j.hydr o met.2022.105940)
- [7] Keshtkar Z, Tamjidi S, Vaferi B. Intensifying nickel (II) uptake from wastewater using the synthesized γ -alumina: An experimental investigation of the effect of nano-adsorbent properties and operating conditions. Environmental Technology & Innovation. 2021;22:101439. doi: [org/10.1016/j.eti.2021.101439](https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101439)
- [8] Al-Ghouti MA, Khan M, Malik A, Khraisheh M, Hijazi D, Mohamed S, et al. Development of novel nano- γ - Al_2O_3 adsorbent from waste aluminum foil for the removal of boron and bromide from aqueous solution. Journal of Water Process Engineering. 2022;50:103312. doi: [org/10.1016/j.jwpe.2022.103312](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103312)
- [9] Valli Nachiyar C, Rakshi AD, Sandhya S, Britlin Deva Jebasta N, Nellore J. Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2023;7:100339. doi: [org/10.1016/j.cscee.2023.100339](https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339)
- [10] Chu TPM, Nguyen NT, Vu TL, Dao TH, Dinh LC, Nguyen HL, et al. Synthesis, characterization, and modification of alumina nanoparticles for cationic dye removal. Materials. 2019;12(3):450. doi: [org/10.3390/ma12030450](https://doi.org/10.3390/ma12030450)
- [11] Kam OR, Garikoe I, Bakouan C, Guel B. Low-Cost Synthesis of Alumina Nanoparticles and Their Usage for Bisphenol-A Removal from Aqueous Solutions. Processes. 2021;9(10):1709. doi: [org/10.3390/pr9101709](https://doi.org/10.3390/pr9101709)
- [12] Yen Doan TH, Minh Chu TP, Dinh TD, Nguyen TH, Tu Vo TC, Nguyen NM, et al. Adsorptive Removal of Rhodamine B Using Novel Adsorbent-Based Surfactant-Modified Alpha Alumina Nanoparticles. Journal of Analytical Methods in Chemistry. 2020;2020:6676320. doi: [org/10.1155 /2020 /6676320](https://doi.org/10.1155 /2020 /6676320)
- [13] Zolgharnein J, Bagtash M, Shariatmanesh T. Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015;137:1016-28. doi: [org/10.1016/j.saa.2014.08.115](https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.115)
- [14] Ali S, Abbas Y, Zuhra Z, Butler IS. Correction: Synthesis of γ -alumina (Al_2O_3) nanoparticles and their potential for use as an adsorbent in the removal of methylene blue dye from industrial wastewater. Nanoscale Advances. 2019;1(1):437-9. doi: [org/10.1039/C8NA90001A](https://doi.org/10.1039/C8NA90001A)
- [15] Mohammadifar E, Shemirani F, Majidi B, Ezoddin M. Application of modified nano- γ -alumina as an efficient adsorbent for removing malachite green (MG) from aqueous solution. Desalination and Water Treatment. 2015;54(3):758-68. doi: [org/10.1080/19443994.2014.890549](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.890549)
- [16] Al-Rubayee WT, Abdul-Rasheed OF, Ali NM. Preparation of a Modified Nanoalumina Sorbent for the Removal of Alizarin Yellow R and Methylene Blue Dyes from Aqueous Solutions. Journal of Chemistry. 2016;2016:4683859. doi: [org/10.1155 /2016/4683859](https://doi.org/10.1155 /2016/4683859)
- [17] Soleimani F, Givian Rad MH, Haghightay AH. Application of Nano-Gamma Alumina Adsorbent for Nickel and Cobalt Removal from Mining Industry Wastewater. Journal of Environmental Science and Technology. 2020;12(21):41-56. doi: [org/10.22034/jest.2020.30090.3863](https://doi.org/10.22034/jest.2020.30090.3863)


- [18] Boumaza A, Djelloul A, Guerrab F. Specific signatures of α -alumina powders prepared by calcination of boehmite or gibbsite. Powder Technology. 2010;201(2):177-80. doi: org/10.1016/j.powtec.2010.03.036
- [19] Singh SK, Singh MK, Nayak MK, Kumari S, Shrivastava S, Grácio JJA, et al. Thrombus inducing property of atomically thin graphene oxide sheets. ACS Nano. 2011;5(6):4987-96. doi: org/10.1021/nn201092p
- [20] Prem Ananth K, Shanmugam S, Jose SP, Nathanael AJ, Oh TH, Mangalaraj D, et al. Structural and chemical analysis of silica-doped β -TCP ceramic coatings on surgical grade 316L SS for possible biomedical application. Journal of Asian Ceramic Societies. 2015;3(3):317-24. doi: org/10.1016/j.jascer.2015.06.004
- [21] Buongiorno J, Venerus DC, Prabhat N, McKrell T, Townsend J, Christianson R, et al. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids. Journal of Applied Physics. 2009;106(9):094313. doi: org/10.1063/1.3245330

حذف نیترات از محلول آبی با زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

داریوش یوسف پور^۱، آزاده جدائی^{۲،۳*} و اعظم آفاقی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد، صوفیان، ایران.
۲. استادیار شیمی کاربردی گروه شیمی، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی، صوفیان، ایران.
۳. استادیار مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی صنعتی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.
۴. استادیار گروه زیست فناوری، واحد صوفیان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد، صوفیان، ایران.

دریافت: اسفند ۱۴۰۱ بازنگری: مرداد ۱۴۰۲ پذیرش: مرداد ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1402.1044859>

چکیده

یون‌های نیترات به دلیل حلالیت بالا در آب به‌عنوان تهدیدی جدی برای منابع آب سطحی و زیرزمینی بشمار می‌روند. بنابراین، حذف آن‌ها از منابع آبی لازم است. برای حذف نیترات از آب روش‌های زیادی وجود دارد که از ساده‌ترین آن‌ها می‌توان به حذف آن‌ها با جاذب‌هایی مانند زئولیت‌ها اشاره کرد. در این کار پژوهشی، ذره‌هایی از مس اکسید و آهن اکسید بر زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت شهر میانه نشانده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوجاذب‌های تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی بازتابی پخش (DRS) و اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها با روش (BET) بررسی شد. پس از انتخاب جاذب مناسب، سایر عامل‌های عملیاتی مانند غلظت آلاینده، مقدار جاذب، pH محلول بر بازده حذف بررسی شد. بیشترین بازده جذب نیترات بر زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری‌شده با مس اکسید ۵ درصد در pH حدود ۴ تا ۹ در غلظت‌های پایین نیترات و مقدار جاذب ۱۵ میلی‌گرم به ازای هر لیتر به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، مس اکسید، آهن اکسید، حذف سدیم نیترات.

مقدمه

شده نشان می‌دهند که در بسیاری از مناطق دنیا، آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی با نیترات، به یک مشکل جدی تبدیل شده است. اگرچه نیترات یک ماده معدنی است، ولی آلودگی با نیترات در شاخه آلودگی با مواد آلی گروه‌بندی شده است، زیرا نیترات از فرایندهای زیستی به‌دست می‌آید [۱].

نیترات از آلاینده‌های عمده‌ای است که به‌طور گسترده در منابع آب بسیاری از کشورهای توسعه‌یافته و در حال توسعه یافت می‌شود. آلودگی آب‌ها با نیترات موجب کاهش کیفیت آب‌های زیرزمینی شده است، به‌گونه‌ای که پژوهش‌های انجام-

حذف نیترات از محلول آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

این بار منفی با کاتیون‌های فلزی موازنه می‌شود. این کاتیون‌های فلزی، متحرک بوده و می‌توانند در تماس با محلول‌های حاوی سایر کاتیون‌ها با آن‌ها جایگزین شوند [۹] و [۱۰].

به‌طور کلی فرمول ساختاری یک ژئولیت برای سلول واحد بلوری به‌صورت زیر بیان می‌شود: $(M^{n+})_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ که n ظرفیت کاتیون و M یون فلزی در هر قفس آلومینوسیلیکات است. کلینوپتیلولیت، ژئولیت آلومینوسیلیکاتی است که ظرفیت تبادل کاتیونی آن بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌اکی‌والان به‌ازای هر ۱۰۰ گرم متغیر است [۱۱]. این جاذب به دلیل وجود خلل و فرج، مقاومت بالا در برابر گرمای شدید و ساختار پایه شیمیایی خشی، برای برنامه‌های کاربردی مناسب است. این ماده به‌آسانی آمونیاک و سایر گازهای سمی آب‌وهوا را جذب می‌کند و در نتیجه می‌تواند به‌عنوان صافی مصارف بهداشتی و جاذب یو استفاده شود. همچنین، قدرت جذب‌کنندگی برخی از کاتیون‌های فلزهای سنگین مانند سرب، روی، کادمیم و نیکل را هم داشته و می‌تواند به‌عنوان یک مبادله‌کننده یونی برای حذف یون‌های آمونیم استفاده شود [۱۲] و [۱۳].

با توجه به مشکل‌های بهداشتی ناشی از آلاینده‌های آب، در این پژوهش، حذف نیترات از محلول‌های آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی و نوع اصلاح‌شده آن با مس اکسید و آهن اکسید به‌روش آزمایشگاهی بررسی شد. ویژگی ساختاری چندسازه‌های تهیه‌شده با روش‌های دستگاهی متفاوت، شناسایی و تأثیر عامل‌های متفاوت عملیاتی مانند غلظت اولیه نیترات، مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر فرایند حذف نیترات، بررسی شد.

اصلی‌ترین منبع ورود نیترات به منابع آبی، کودهای کشاورزی و آبیاری مزارع با پساب‌های خانگی است. از خطرهای ورود بیش‌ازحد نیترات به منابع آب آشامیدنی، می‌توان به مت‌هموگلوبینا یا نشانگان آبی نوزاد^۱ اشاره کرد که کشنده است و در افراد بزرگ‌سال نیز با تشکیل نیتروزآمین منجر به سرطان معده و دستگاه گوارش می‌شود [۲]. در دام‌ها نیز بالابودن نیتروژن در آب و علفه آبیاری‌شده با فاضلاب، منجر به مشکل در تولید مثل، سقط جنین و کاهش تولید شیر شده است. بنابراین، حذف نیترات از آب‌های مصرفی لازم است [۳]. روش‌های متعارف برای حذف نیترات شامل تعدادی از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی هستند که شامل تبادل یونی، تصفیه زیستی، الکترودیالیز [۴]، اسمز معکوس، فرایند انعقاد، جذب با کربن فعال [۵]، یا ژئولیت‌ها [۶]، و نیترودار کردن با ازن زنی و مخلوط کردن آن با آب‌هایی که نیترات کمتری دارند، هستند [۷]. در سال‌های اخیر، پژوهشگران نانوصافش را هم روشی کارآمد دانسته‌اند، البته برخی هم آن را فقط به‌عنوان پیش‌تصفیه‌ای مناسب برای اسمز معکوس عنوان کرده‌اند. به‌رحال سادگی فرایند، دسترسی آسان، هزینه پایین و به-کارگیری آسان در هر سامانه‌ای، عمده مزیت‌های فرایند جذب برای تصفیه آب است. با مواد جاذب متفاوت مانند کربن فعال یا ژئولیت و سیلیکا می‌توان انواع آلاینده‌های غیر آلی مثل فلورید، نیترات، برومات، پر کلرات را حذف یا کاهش داد [۸].

ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری، متشکل از واحدهای ساختاری SiO_4 و AlO_4 هستند. این چهاروجهی‌ها به‌وسیله پل‌های اکسیژن، به یکدیگر متصل هستند و شبکه‌ای از کانال‌ها و حفره‌ها با اندازه‌ها و شکل‌های گوناگون پدید می‌آورند. ژئولیت‌ها در واقع از جایگزینی تعدادی از یون‌های Si^{4+} با Al^{3+} در آلومینوسیلیکات‌ها به‌وجود می‌آیند. قرار گرفتن Al^{3+} به‌جای Si^{4+} تولید بار منفی در شبکه ژئولیت می‌کند که

1. Blue baby syndrom

برای انجام آزمایش‌ها تعلیقه‌ای از ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰ ppm سدیم نیترات و ۰/۲ گرم جاذب تهیه و روی همزن مغناطیسی، در حال هم‌زدن قرار گرفت. در فاصله‌های زمانی معین از این نمونه، ۵ میلی‌لیتر برداشته و گریزانه شد. از محلول رویی ظرف گریزانه با سرنگ برداشته و جذب آن با دستگاه طیف‌سنج UV-Vis اندازه‌گیری شد. کسر تبدیل از معادله ۱ محاسبه شد. برای هر یک، نمودار کسر تبدیل بر حسب زمان به دست آمد.

$$X = (C_0 - C) / C_0 \quad (1)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه سدیم نیترات و C غلظت سدیم نیترات در هر لحظه است.

روش اندازه‌گیری جذب سدیم نیترات

برای اندازه‌گیری نیترات از روش‌های متفاوت می‌توان استفاده کرد که در این پژوهش از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis استفاده شد. برای تعیین بیشینه طول‌موج جذبی، محلولی از سدیم نیترات به غلظت ۳۰ ppm تهیه شد و طیف جذبی آن با دستگاه طیف‌سنج دو شعاعی اندازه‌گیری شد و طول‌موج بیشینه برابر ۲۹۶ نانومتر به دست آمد. برای محاسبه غلظت باقی‌مانده نیترات در نمونه‌ها، جذب در طول موج ۲۹۶ نانومتر اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوهای XRD

برای ارزیابی ساختار و همچنین، تأثیر نوع ذره‌های مس و آهن بارگذاری روی زئولیت کاینوپتیلولیت، الگوهای XRD نمونه‌ها در گستره 2θ از ۶ تا ۶۱° بررسی شدند. این الگوها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. الگوی XRD زئولیت کاینوپتیلولیت طبیعی مورد استفاده با الگوی XRD استاندارد زئولیت کاینوپتیلولیت (JCPDS No.: 39-1383) همخوانی خوبی داشت که ساختار

بخش تجربی

مواد شیمیایی

سدیم نیترات، سولفوریک اسید، کلریدریک اسید، مس (II) استات، آهن (III) نیترات همگی از شرکت مرک، خریداری شدند. زئولیت کاینوپتیلولیت طبیعی شهر میانه، تهیه و خالص‌سازی شد.

اصلاح و آماده‌سازی زئولیت کاینوپتیلولیت

برای آماده‌سازی زئولیت کاینوپتیلولیت میانه، ابتدا زئولیت خرد و سپس، با آب مقطر شسته شد. پس‌از آن، ۵۰ میلی‌گرم از نمونه زئولیتی با ۳۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار کلریدریک اسید در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد تا فرم پروتونی زئولیت به دست آید. در پایان نمونه مورد نظر در مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک شد.

تهیه زئولیت‌های کاینوپتیلولیت بارگذاری‌شده با آهن اکسید و مس اکسید

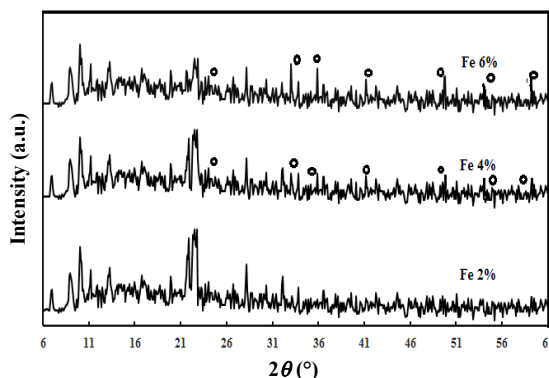
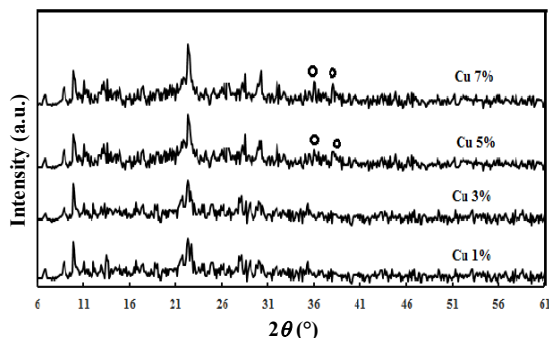
برای تهیه این جاذب‌ها، ابتدا ۵ گرم زئولیت کاینوپتیلولیت آماده‌شده به همراه مقدار مشخصی آهن (III) نیترات یا مس (II) استات به ۵۰ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد. مخلوط‌های به-دست‌آمده در شرایط بازروانی، ۱۲ ساعت هم‌زده و سپس، صاف شدند. پس‌از آن، نمونه‌های جامد در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا حلال تبخیر شود. برای حذف نیترات موجود و تبدیل یون‌های آهن به شکل اکسیدی، نمونه مربوط به مدت ۳ ساعت در داخل کوره با دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و برای حذف استات موجود و تبدیل یون‌های مس به شکل اکسیدی، نمونه مربوط به مدت ۳ ساعت در داخل کوره با دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس، قرار داده شد.

بررسی فرایند جذب سدیم نیترات با جاذب‌های تهیه‌شده

در این مرحله از پژوهش، همه آزمایش‌ها به صورت ناپوسته انجام گرفت. وسایل به‌کاررفته شامل بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر به‌عنوان واکنشگاه و همزن مغناطیسی با آهن‌ربا بود.

حذف نیترات از محلول آبی با زئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

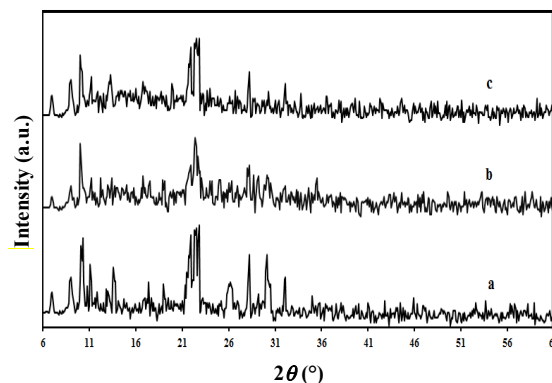
بلوری زئولیت کلینوپتیلولیت را اثبات می‌کند. با افزودن ذره‌های مس و آهن، قله‌های مربوط به زئولیت در همه نمونه‌ها قابل مشاهده است که نشان می‌دهد ساختار زئولیت ضمن فرایند بلورینگی و کلسینه‌شدن و افزوده‌شدن مس یا آهن پایدار بوده و نمونه دچار تغییر ساختار نشده است.



شکل ۲ الگوهای XRD زئولیت‌های کلینوپتیلولیت با درصدهای متفاوت مس و آهن (قله‌های شاخص اکسیدهای مربوط با نشانه o مشخص شده‌اند).

اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها

سطح ویژه و حجم حفره‌های جاذب‌های بارگذاری شده با مس و آهن و مساحت ویژه زئولیت کلینوپتیلولیت اندازه‌گیری شدند که نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با بارگذاری مس تا ۷ درصد و آهن تا ۶ درصد، سطح ویژه جاذب کلینوپتیلولیت تغییر چشمگیری نداشته است. این نتیجه را می‌توان به سطح پایین زئولیت مورد استفاده و درصد کم بارگذاری گونه شیمیایی مربوط، نسبت داد.



شکل ۱ الگوهای XRD زئولیت کلینوپتیلولیت (a)، زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس (b) و زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با آهن (c)

در شکل ۲ الگوی XRD مربوط به بارگذاری کردن مقادیر مختلف مس و آهن بر زئولیت کلینوپتیلولیت آورده شده است. همان‌طور که در الگوی XRD این ترکیب‌ها مشاهده می‌شود، پس از بارگذاری کردن زئولیت با درصدهای متفاوت مس یا آهن، ساختار ترکیب اولیه حفظ شده است. هرچند که قله‌های مربوط به اکسیدهای مربوط نیز، در الگوهای نمونه‌های با درصدهای بالای مس و آهن دیده می‌شود. وجود قله‌هایی در 2θ برابر 36° و 38° وجود مس اکسید را با توجه به نتیجه‌های گزارش شده [۱۴]، تأیید می‌کنند. همچنین، وجود قله‌هایی در 2θ برابر 24° ، 33° ، 35.5° ، 41° ، 50° و 54° و 58° وجود آهن اکسید به صورت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ را با توجه نتیجه‌های گزارش شده [۱۵] تأیید می‌کنند.

جدول ۱ سطح ویژه و حجم حفره‌های نمونه‌ها

مساحت سطح (m^2g^{-1}) (با روش تک‌نقطه‌ای BET)	حجم کل حفره‌ها (cm^3g^{-1})	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	نمونه‌ها
۲۳	۰٫۱۱۳۶	۱۹٫۶۳	زئولیت طبیعی
۲۳	۰٫۱۲۴۷	۲۱٫۹۲	Cu 3% - Clin
۲۲	۰٫۱۳۵۶	۲۳٫۷۵	Cu 7% - Clin
۲۲	۰٫۱۱۷۴	۱۹٫۶۸	Fe 4% - Clin
۲۰	۰٫۱۲۶۶	۱۹٫۹۹	Fe 6% - Clin

۳٫۷۴ و آهن اکسید ۳٫۸۲ الکترون‌ولت است. بنابراین، این جاذب‌های بارگذاری شده می‌توانند تحت نور خورشید عمل کرده و حتی در فرایندهای کاتالیستی کارایی مناسب‌تری نسبت به زئولیت پایه داشته باشند.

جدول ۲ بیشینه طول موج جذب و انرژی کاف نوار نمونه‌های تهیه‌شده

λ_{max} (nm)	E_g (eV)	کاتالیست
۳۰۷٫۴۶	۴٫۰۳	زئولیت کلینوپتیلولیت
۳۲۸٫۰۴	۳٫۷۴	Cu 3% - Clin
۳۴۲٫۶۱	۳٫۸۲	Fe 4% - Clin

تصویرهای SEM

تصویرهای SEM زئولیت بارگذاری شده با مس اکسید در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، اندازه ذره‌ها حدود ۱۰۰ نانومتر است. طیف EDS نمونه (شکل ۴) وجود عنصر مس را نشان می‌دهد که می‌تواند مؤید حضور و پخش مس اکسید در سطح کاتالیست باشد.

طیف‌سنجی بازتابی پخشی مرئی-فرابنفش (*UV-Vis DRS*) و انرژی کاف نوار نمونه‌ها

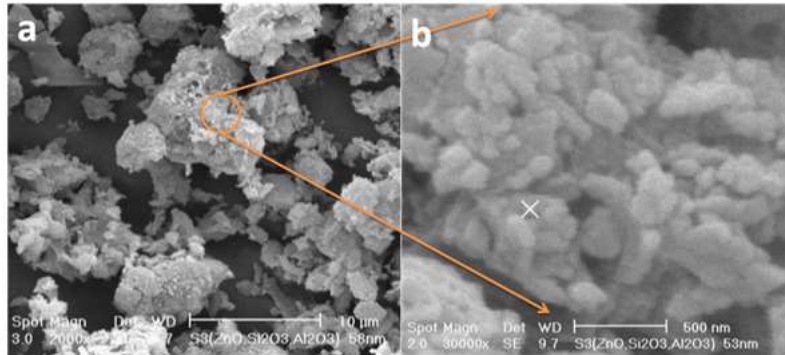
مطالعه انتقال‌های الکترونی که بیشتر با طیف‌سنج UV-Vis انجام می‌شود، اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار الکترونی مواد متفاوت ارائه می‌کند، ولی در مورد چندسازه‌ها و بیشتر نیم‌رساناها به دلیل محدودیت در به دست آوردن محلول‌های شفاف (نامحلول یا کم‌محلول بودن آن‌ها) استفاده از طیف‌سنج UV-Vis به‌تنهایی مفید نیست. طیف‌سنجی UV-Vis بازتابی پخشی فن مناسبی است که امکان مطالعه انتقال‌های الکترونی، لبه جذب و کاف انرژی را فراهم می‌کند. بیشینه طول موج جذب و انرژی کاف نوار در نمونه‌ها را با معادله ۲ محاسبه شد.

$$\lambda_{max} = 1240/E_g \quad (2)$$

که در آن λ_{max} طول موج پیک مشخصه و E_g انرژی کاف نوار است.

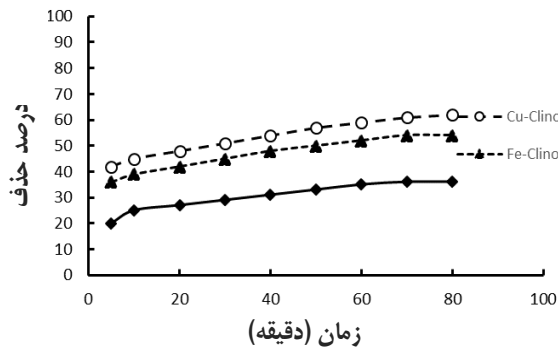
همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، بیشینه جذب طول موج برای زئولیت کلینوپتیلولیت ۳۰۷٫۴۶ nm و انرژی کاف نوار ۴٫۰۳ eV است. درحالی‌که با افزایش اکسیدهایی از آهن و مس به زئولیت، این مقادیر به سمت طول‌موج‌های بالاتر و انرژی پایین‌تر جابه‌جا شده است که برای مس اکسید

حذف نیترات از محلول آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده



شکل ۳ تصویرهای SEM ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید با بزرگنمایی متفاوت

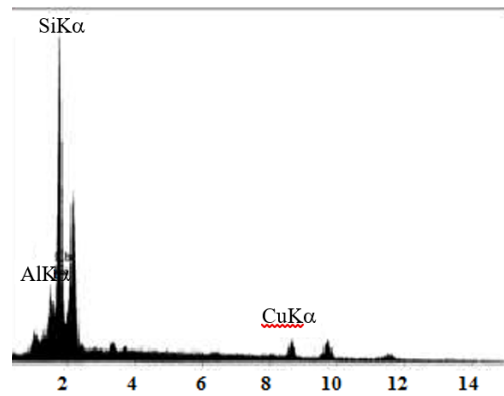
انرژی کاف کمتر ژئولیت‌های بارگذاری شده با مس اکسید نسبت به ژئولیت‌های بارگذاری شده با آهن اکسید، باشد. بنابراین، قابلیت جذب نیترات با ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید نسبت به کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با آهن اکسید، بالاتر است.



شکل ۵ نمودار بازده جذب نیترات بر جاذب‌های متفاوت

بررسی تأثیر زمان تماس

شکل ۶ اثر زمان تماس در زمان‌های صفر تا ۱۵۰ دقیقه را بر بازده حذف نیترات با جاذب کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با CuO نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، با گذشت زمان، مقدار جذب افزایش یافته به طوری که بازده حذف در زمان ۱۰ دقیقه ۴۶/۹ درصد است، ولی پس از ۸۰ دقیقه، این مقدار به

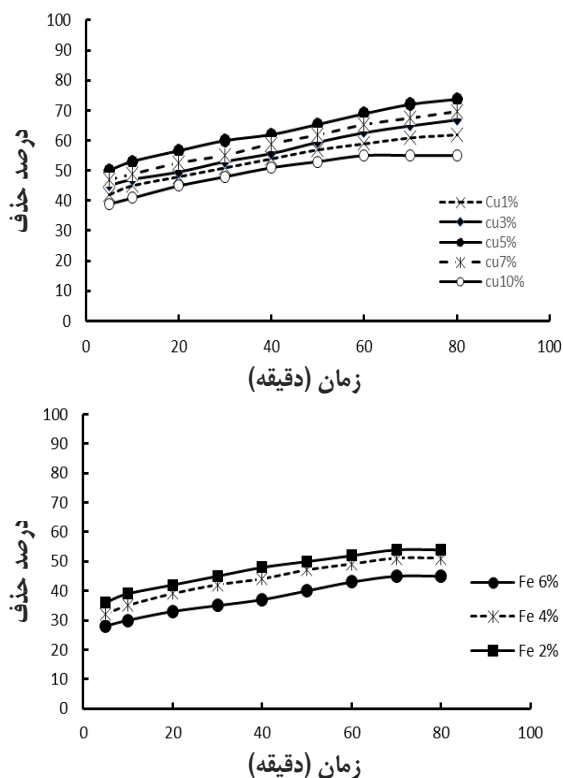


شکل ۴ طیف EDS ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس

مس

بررسی فرایند حذف نیترات و کارایی جاذب‌های تهیه شده برای بررسی کارایی ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده، جذب نیترات در شرایط یکسان بر ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح نشده و ژئولیت‌های بارگذاری شده با مس اکسید و آهن اکسید بررسی شد. نتیجه‌های این بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قابلیت ژئولیت کلینوپتیلولیت در حذف نیترات از محلول را می‌توان با افزودن اکسیدهایی از مس و آهن، افزایش داد. البته ژئولیت‌های حاوی مس اکسید جذب بالاتری نسبت به ژئولیت‌های حاوی آهن اکسید با درصد مشابه نشان دادند. این نتیجه می‌تواند مربوط به

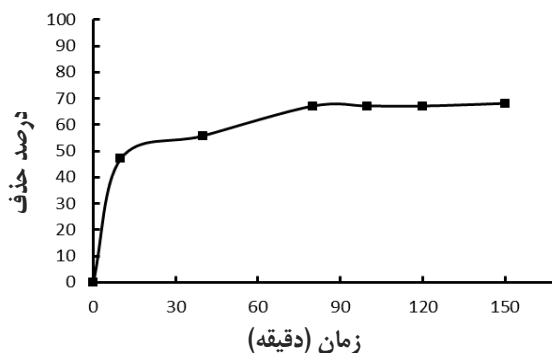
همچنین، این نمودارها نشان می‌دهند با افزایش آهن اکسید از ۲ به ۴ و ۶ درصد نیز، درصد جذب نیترات کاهش می‌یابد. بنابراین، اکسیدهای آهن تمایل چندانی برای جذب نیترات‌ها از خود نشان نمی‌دهند [۱۷].



شکل ۷ تأثیر درصد مس اکسید و آهن اکسید بارگذاری شده بر بازده حذف نیترات

مقدار واجذب نیترات نیز از زئولیت‌های بارگذاری شده بررسی شدند. برای این منظور از کلسیم کلرید به‌عنوان فراوان‌ترین یون محلول در آب و خاک استفاده شد، تا قدرت احتمالی یون‌های کلر در جایگزینی و تبادل با نیترات جذب‌شده بر سطوح ارزیابی شود. در شکل ۸ مقدار واجذب نیترات از جاذب‌ها نشان داده شده است. مقدار واجذب نیترات برای زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید در غلظت

۶۷ درصد رسیده است. همچنین، با توجه به این شکل مشخص است که پس از ۹۰ دقیقه، بازده حذف ثابت مانده و با افزایش زمان تغییر نمی‌کند و مشخص می‌شود که زمان تعادل جذب ۸۰ دقیقه است. با افزایش زمان تماس، فرصت و احتمال برخورد یون‌های نیترات با جاذب افزایش یافته و در نتیجه موجب افزایش کارایی جذب می‌شود. ولی پس از رسیدن به زمان تعادل مکان‌های خالی روی سطح جاذب اشغال می‌شود و بازده جذب ثابت می‌ماند [۱۶].

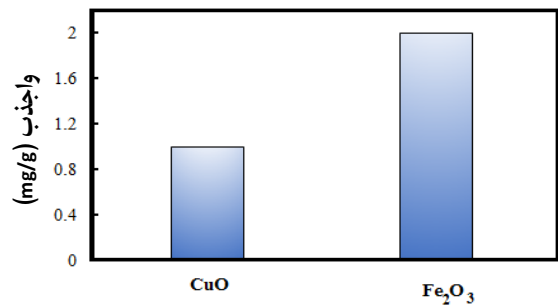


شکل ۸ اثر زمان تماس بر درصد حذف نیترات با جاذب کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید (در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر و pH اولیه محلول ۷)

بررسی تأثیر درصد اکسیدهای فلزی بر مقدار حذف نیترات برای بررسی تأثیر درصد اکسیدهای فلزی بارگذاری شده بر درصد حذف نیترات، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد مس اکسید و ۲، ۴ و ۶ درصد آهن اکسید بر زئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شد که نتیجه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. نمودارهای شکل ۷ نشان می‌دهند که با افزایش مس اکسید از ۱ تا ۵ درصد بازده حذف نیترات افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر مس اکسید (از ۷ درصد به بعد) بازده حذف کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، با افزایش بارگذاری مس اکسید، هم‌پوشانی روی مکان‌های خالی در طی فرایند جذب، منجر به کاهش بازده حذف می‌شود.

حذف نیترات از محلول آبی با ژئولیت کلینوپتیلولیت اصلاح شده

اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات برابر ۰/۹۸ میلی‌گرم بود که این مقدار نسبت به جذب نیترات خیلی پایین بود، درحالی‌که برای ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با آهن اکسید در غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر نیترات، برابر ۱/۹۹ میلی‌گرم در گرم بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید توانایی بالایی در نگهداری نیترات در شرایط طبیعی دارد.

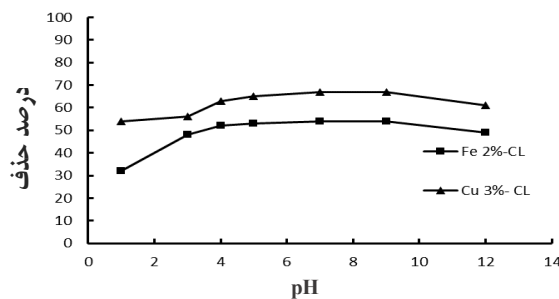


شکل ۸ مقدار واجذب نیترات از جاذب‌های ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید و آهن اکسید

بررسی اثر pH بر حذف نیترات

برای بررسی اثر pH، محلول‌هایی از نیترات با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر با pH های ۱، ۳، ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۲ تهیه شد. همچنین ۲ گرم پودر جاذب برای ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه افزوده و زمان تماس ۸۰ دقیقه انتخاب شد. اثر pH بر بازده حذف نیترات با ژئولیت‌های بارگذاری شده در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، بیشترین حذف نیترات در زمان ۸۰ دقیقه با کلینوپتیلولیت حاوی ۲ درصد در Fe₂O₃ در گستره pH از ۴ تا ۹، برابر ۵۴ درصد و با ژئولیت کلینوپتیلولیت حاوی ۳ درصد در CuO در گستره pH از ۴ تا ۹، برابر ۶۷ درصد به دست آمد. با افزایش pH از ۲ تا ۹ بازده حذف نیترات افزایش، ولی با افزایش بیشتر pH، بازده حذف نیترات دوباره کاهش می‌یابد.

دلیل این افزایش و کاهش بازده را pH پتانسیل زتا تعیین می‌کند [۱۸]. pH پتانسیل زتا ژئولیت کلینوپتیلولیت برابر با ۸ است. برپایه مطالعه خان^۱ و همکارانش، در pH بالاتر از ۸، بار سطحی نیترات منفی است. از این رو، در pH های بالا، تعداد بارهای منفی بر سطح جاذب به شدت افزایش می‌یابد و با توجه به ماهیت آنیونی نیترات، نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان آلاینده و جاذب کاهش می‌یابد. در نتیجه مقدار بازده حذف به تدریج کاهش می‌یابد. همچنین، زمانی که بار سطحی جاذب منفی شود، بین نیترات و هیدروکسید رقابت صورت می‌گیرد. در نتیجه وجود هیدروکسید بیشتر، مانع جذب نیترات بر سطح جاذب می‌شود، ولی در pH های پایین مقدار یون‌های هیدروکسید که دارای بار منفی هستند، کاهش می‌یابد، همچنین بار سطح جاذب مثبت شده و شرایط برای جذب بیشتر نیترات مهیا می‌شود [۱۵]. در محیط‌های خیلی اسیدی نیز رقابت یون‌های کلرید و نیترات برای جذب بر جاذب افزایش می‌یابد و با توجه به اندازه یون‌ها، کلریدها بیشتر از نیترات‌ها جذب سطحی جاذب می‌شوند. در این پژوهش، در pH های ۴ تا ۹، درصد حذف نیترات به‌طور تقریبی ثابت بود و چون pH منابع آبی در این گستره قرار می‌گیرد، بنابراین، در مقیاس صنعتی نیازی به اصلاح pH آب ورودی نیست. چون pH در این بازه بر مقدار جذب تأثیر چشمگیری نداشت.



شکل ۹ بازده حذف نیترات در pH های متفاوت

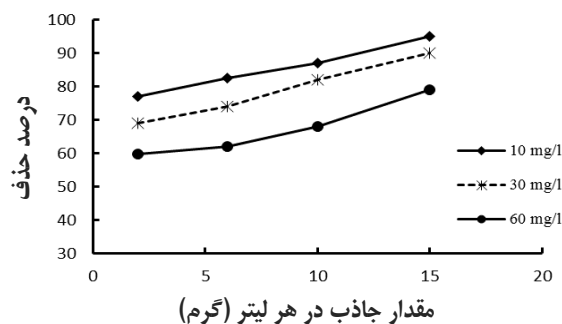
درصد می‌رسد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد محل‌های جذب‌کننده در دسترس برای حذف آنیون در زمان کوتاه، افزایش می‌یابد که موجب برخورد بیشتر نیترات آنیونی با سطح کاتیونی ژئولیت اصلاح‌شده و در نتیجه منجر به افزایش بازده حذف می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، برای حذف نیترات از آب ژئولیت کلینوپتیلولیت میانه به دلیل فراوانی و در دسترس بودن استفاده شد. ژئولیت موجود به‌تنهایی نتوانست نیترات موجود در آب را به‌طور فراوان کاهش دهد. بنابراین، مس اکسید و آهن اکسید جداگانه با روش هم‌رسوبی بر ژئولیت نشانده شد. بررسی‌ها نشان داد که قابلیت جذب ژئولیت کلینوپتیلولیت با افزودن مس اکسید بیشتر افزایش یافت. به همین دلیل درصد مس اکسید بارگذاری شده هم بررسی شد. از سایر عوامل تأثیرگذار pH محلول، غلظت آلاینده، زمان تماس و مقدار جاذب نیز بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد در pH های متداول، این ژئولیت‌های تهیه‌شده می‌توانند باعث حذف نیترات در آب‌ها شوند.

اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب کلینوپتیلولیت حاوی ۵ درصد مس بر درصد حذف نیترات از جاذب در گستره ۲ تا ۱۵ گرم برای هر لیتر در غلظت‌های ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات در pH برابر ۷ و با سرعت ثابت ۱۵۰ rpm همزن در زمان تماس‌های ۰ تا ۸۰ دقیقه استفاده شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۰ آورده شده است.



شکل ۱۰ بازده حذف نیترات در غلظت‌های متفاوت نیترات در حضور مقدارهای متفاوت ژئولیت کلینوپتیلولیت بارگذاری شده با مس اکسید

همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب از ۲ تا ۱۵ گرم در هر لیتر، غلظت تعادلی نیترات در محیط کاهش یافته و برای یک نمونه بازده حذف از ۷۶ به ۹۵

مراجع

- [1] Tyagi S, Rawtani D, Khatri N, Tharmavaram M. Strategies for nitrate removal from aqueous environment using nanotechnology: A review. *Journal of water process engineering*. 2018;21:84-95. doi: [org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005)
- [2] Salehi S, Hosseinifard M. Optimized removal of phosphate and nitrate from aqueous media using zirconium functionalized nanochitosan-graphene oxide composite. *Cellulose*. 2020;27:8859-83. doi: [10.1007/s10570-020-03382-5](https://doi.org/10.1007/s10570-020-03382-5)
- [3] Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical engineering journal*. 2011;168(2):493-504. doi: [org/10.1016/j.cej.2011.01.103](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103)
- [4] Omorigie MO, Helmreich B. Exploring the potential of amino-functionalized zeolite series/H₃PO₄-biochar for environmental microplastic removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2024;63(9):3947-3961. doi: [org/10.1021/acs.iecr.3c03971](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03971)

- [5] Hidayat E, Yoshino T, Yonemura S, Mitoma Y, Harada H. A carbonized zeolite/chitosan composite as an adsorbent for copper (II) and chromium (VI) removal from water. *Materials*. 2023;16(6):2532. doi: [org/10.3390/ma16062532](https://doi.org/10.3390/ma16062532)
- [6] Hosseini Nami S, Mousavi SB. Nitrate removal performance of different granular adsorbents using a novel Fe-exchanged nanoporous clinoptilolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023;62(8):3659-71. doi: [org/10.1021/acs.iecr.2c03308](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03308)
- [7] Goff F, Goff CJ, Chipera S, Schiferl D, Waters L, Konishi E, Iverson N, Gindreau J. The Goblin Colony: Spectacular Monoliths and Walls of Altered Bandelier Tuff South of the Valles Caldera, New Mexico. *New Mexico Geology*. 2023;44(1). doi: [org/10.58799/NMG-v44n1.1](https://doi.org/10.58799/NMG-v44n1.1)
- [8] Mohseni Bandpi A, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Rezaei Kalantary R. Removal of nitrate from water using supported zero-valent nano iron on zeolite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(3):343-354. 2012. URL: <http://ijhe.tums.ac.ir/article-1-16-en.html> [In Persian]
- [9] Jodaei A, Salari D, Niaei A, Khatamian M, Hosseini SA. Oxidation of ethyl acetate by a high performance nanostructure (Ni, Mn)-Ag/ZSM-5 bimetallic catalysts and development of an artificial neural networks predictive modeling. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2011;46(1):50-62. doi: [org/10.1080/10934529.2011.526899](https://doi.org/10.1080/10934529.2011.526899)
- [10] Zhang J, Xu X, Zhao S, Meng X, Xiao FS. Recent advances of zeolites in catalytic oxidations of volatile organic compounds. *Catalysis Today*. 2023;410:56-67. doi: [org/10.1016/j.cattod.2022.03.031](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.031)
- [11] Dyanati-Tilaki RA, Zazooli MA, Yazdani J, Alam-Ghaliloo M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2013;22(2):196-201. URL: <http://jmums.mazums.ac.ir/article-1-2968-en.html> [In Persian]
- [12] Stylianou MA, Hadjiconstantinou MP, Inglezakis VJ, Moustakas KG, Loizidou MD. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*. 2007 May 8;143(1-2):575-81. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.096](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.096)
- [13] Divband B, Jodaie A, Khatmian M. Enhancement of photocatalytic degradation of 4-nitrophenol by integrating Ag nanoparticles with ZnO/HZSM-5 nanocomposite. *Iranian Journal of Catalysis*. 2019;9(1):63-70. Retrieved from <https://magiran.com/p1954073>
- [14] Nezamzadeh-Ejhih A, Moeinirad S. Heterogeneous photocatalytic degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite. *Desalination*. 2011;273(2-3):248-57. doi: [org/10.1016/j.desal.2010.12.031](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.031)
- [15] Jodaei A, Salari D, Niaei A, Khatamian M, Caylak N. Preparation of Ag-M (M: Fe, Co and Mn)-ZSM-5 bimetal catalysts with high performance for catalytic oxidation of ethyl acetate. *Environmental technology*. 2011;32(4):395-406. doi: [10.1080/09593330.2010.501088](https://doi.org/10.1080/09593330.2010.501088)
- [16] Hawash HB, Chmielewska E, Netriová Z, Majzlan J, Pálková H, Hudec P, Sokolík R. Innovative comparable study for application of iron oxyhydroxide and manganese dioxide modified clinoptilolite in removal of Zn (II) from aqueous medium. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018;6(5):6489-503. doi: [10.1016/j.jece.2018.09.024](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.024)
- [17] Leyva-Ramos R, Jacobo-Azuara A, Diaz-Flores PE, Guerrero-Coronado RM, Mendoza-Barron J, Berber-Mendoza MS. Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;330(1):35-41. doi: [org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025)

[18] Khan MA, Ahn YT, Kumar M, Lee W, Min B, Kim G, Cho DW, Park WB, Jeon BH. Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated

carbon. Separation science and Technology. 2011;46(16):2575-84. doi: [org/10.1080/01496395.2011.601782](https://doi.org/10.1080/01496395.2011.601782)

Synthesis of NiO nanoparticles doped with Cu (II) by a planetary ball mill and its characterization

E. Sajjadi¹, M. Darbandi^{2,*}

1. M.Sc. Student of Chemistry, Nano Materials Research Laboratory, Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran.
2. Associate Prof. of Chemistry, Nano Materials Research Laboratory, Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran.

Abstract: In this research, first mesoporous nickel hydroxide nanoparticles were synthesized by solvothermal method. Then the nickel hydroxide nanoparticles were converted into nickel oxide nanoparticles by maintaining the structure and morphology during heat treatment and then doped with copper (II) by ball milling method. Since no toxic, expensive, and complex chemicals were used during the synthesis process, the results of this research can be considered scientifically and industrially in the production of other doped nanomaterials. Methods such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and surface area and porosity measurement by nitrogen absorption and desorption method (BET) were used to study the structure and chemical composition of the synthesized nanomaterials. XRD patterns showed FCC structure of the synthesized nanoparticles and the absence of impurity phase. Also, BET measurements showed the mesoporous nature of nanoparticles and good specific surface area and pore volume. The catalytic behavior of copper doped nickel oxide nanoparticles in the removal and sonophotocatalytic degradation of phenol pollutant under visible light and ultrasound waves was studied. It was observed that the phenol substance soluble in water as a model pollutant was destroyed by about 86.5% under visible light and ultrasonic waves after adding copper doped nickel oxide catalyst.

Keywords: Nickel oxide, Sonophotocatalyst, Ball mill, Phenol, Copper (II) oxide, Doping.

Chemical ionization of valine amino acid at atmospheric pressure using ion mobility spectrometer equipped with corona discharge ionization source

M. Tozihi^{1,*}, N. Najafloo², H. Bahrami³

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. M.Sc. Student of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
3. Associate Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract: In this research, chemical ionization of valine amino acid in atmospheric pressure has been investigated through its interaction with hydronium and ammonium ions by using ion mobility spectrometer equipped with corona discharge ionization source. It was found that in the presence of hydronium as reactant ion and ammonium as dopant, the ionization of valine took place through its protonation, fragmentation of protonated molecule, and also formation of adduct ions. At least six ionic species were identified as product. In ion mobility spectrum of valine, two signals were assigned to the protonated valine and its symmetric proton-bound dimer, respectively. Identification of two other signals were conducted by comparison of the ion mobility spectrum of valine and isobutylamine. Using mass-mobility correlation equation based on two standard masses, two other signals were assigned. One of them was attributed to an ionic cluster obtained from the interaction of the ionic fragment with the neutral molecule of valine and the other one was related to a carbocation resulting from the fragmentation of protonated valine through the elimination of water. By the study of time, evolution of product and reactant ions signals and also the change of cell temperature, the proposed origin of the signals was confirmed. Therefore, the identification of ion products without need to couple the ion mobility spectrometer to the mass spectrometer was performed.

Keywords: Valine amino acid, Ion mobility spectrometry, Protonation, Fragmentation, Adduct ions.

Investigating the antibacterial effects of polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone composite nanofiber mat containing clindamycin

S. Yousefi Mogadam¹, H. Ziyadi^{2,*}, M. Hekmati³, F. Seyedi⁴

1. M.Sc. Student of Organic Chemistry, Active Pharmaceutical Ingredients Research Center, Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences, Tehran, Iran.
4. PhD Student of Organic Chemistry, Active Pharmaceutical Ingredients Research Center, Islamic Azad University, Tehran Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract: Due to the expansion and importance of nano fibers in the field of pharmaceutical sciences and the ability to use them as skin patches, in this study, nanofibers carrying clindamycin was obtained from adding pure clindamycin to poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) polymers followed by electrospinning of polymeric solution. The obtained nanofibers were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Element Mapping (EMPA), and contact angle analysis. The nature of the bond between clindamycin drug and poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) substrate was investigated using the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). Antibacterial effects of non-electrospun polymer solution and obtained nanofibers mats were investigated on standard strains of *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter* and *Staphylococcus aureus* bacteria. According to the obtained results, *Pseudomonas aeruginosa* bacteria was resistant to non-electrospun polymer solution and clindamycin nanofibrous mats. *Acinetobacter* bacteria was resistant to polymer solution, but clindamycin nanofiber had moderate effect on it. Clindamycin nanofibers mats and non-electrospun polymer solution were very effective against *Staphylococcus aureus* bacteria. Therefore, clindamycin nanofibrous mats can be used as transdermal patches to treat infections caused by *Staphylococcus aureus* and *Acinetobacter* bacteria. In addition, the polymer solution can be useful as a medicinal solution in the transdermal treatment of *Staphylococcus aureus* bacterial infections.

Keywords: Nanofiber, Clindamycin, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter*.

Electrocatalytic activity of Pt/C nanocatalyst stabilized by different amounts of sodium citrate in oxygen reduction reaction

K. Mehrabinejad¹, M. Khairmand^{2,*}

1. PhD Student of Physical Chemistry, Payam Noor Ardakan University, Yazd Center, Iran.

2. Associate Prof. of Chemistry Department, Yasouj University, Yasouj, Iran.

Abstract: In the present study, Pt(20wt%)/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the cathode of fuel cells were synthesized with different amounts of trisodium citrate as stabilizing agent, to achieve higher efficiency of platinum electrocatalyst. The electrocatalysts containing platinum and trisodium citrate with ratios of 1:12, 1:9, 1:6, and 1:3 (Pt/C:TC) were prepared by using the saturation-reduction method. To evaluate the oxygen reduction reaction in the cathode catalyst layer in an acidic environment cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), rotating disk electrode (RDE), and finally electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were applied. Also, morphology of the catalysts was studied with scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the efficiency of the synthesized electrocatalysts at a ratio of 1:3 (Pt/C:TC) was better for oxygen reduction. It also had lower charge transfer resistance, more suitable distribution, and higher electrochemically active surface area ($14.7 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}$). In addition, the number of electrons involved in the oxygen reduction reaction was calculated to follow the four-electron pathway for the electrocatalyst prepared at ratio of 1:3.

Keywords: Platinum nanoparticles, Oxygen reduction reaction, Electrocatalyst, Sodium citrate.

Application of statistical methods of time series analysis for a very fast and accurate determination of equilibrium thermodynamic conditions of gas-liquid water-hydrate systems in isochoric operation

A. Irandokht

Retired Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: In this research work, a very fast and accurate new method for determining equilibrium thermodynamic conditions in gas-liquid water-hydrate systems is presented. In this method, only temperature and pressure data in the cooling trace are needed to determine the equilibrium points of hydrate formation. The required time to obtain equilibrium thermodynamic conditions for gas hydrate formation are greatly reduced and more accurate results are obtained, using statistical concepts of time series analysis as well as cumulative sum technique in change point detection. With this method, four experiments were performed to determine the equilibrium thermodynamic conditions for ethane gas hydrate. The average percentage of absolute deviations obtained with Deaton-Frost experimental data, Kamath's correction relationship, and AQUAlibrium and CSMHYD softwares were 5.67, 2.49, 9.54, and 1.89, respectively. In addition, the experimental data obtained by Curtin University researchers in Australia about the effect of 1000 ppm of pTSA surfactant in methane hydrate were investigated with this method. The absolute deviation percentage compared to the experimental data and their statistical thermodynamic modeling estimate were 0.23 and 1.89, respectively.

Keywords: Isochoric operation, Cooling trace, Change point detection, Cumulative sum technique, Time series analysis

Removal of some textile cationic dyes from industrial wastewater using modified gamma alumina nanoparticles

M. Saadadi^{1,*}, S.I. Mosavi², M. Iranifam³

1. Assistant Prof. of Department of Sciences, Farhangian University, Tehran, Iran.

2. M.Sc. Student of Nanotechnology, Faculty of Sciences, Maragheh University, Maragheh, Iran.

3. Professor of Department of Chemistry, Maragheh University, Maragheh, Iran.

Abstract: The present study deals with the removal of two cationic dyes from aqueous solutions by surfactant-modified gamma alumina nanoparticles. The nanoparticles were synthesized by sol-gel method and after modifying with sodium dodecyl sulfate (SDS), an anionic surfactant, had been successfully performed to remove basic brown 1 (BB1) and basic red 46 (BR46) from textile industrial effluents. The SEM images, FTIR spectra, and XRD patterns showed a successful synthesis of the nanoparticles followed by surface modification. The relationships between different condition factors (contact time, concentration of dyes, amount of adsorbent, and pH) were investigated by response surface methodology (RSM). The optimal conditions were determined to be a contact time of 15 minutes, pH of 6, initial concentrations of 27.5 mg/l and 41.6 mg/l for BB1 and BR46, respectively; and adsorbent doses of 0.030g and 0.035 g for BB1 and BR46, respectively. The effect of other parameters including temperature and interfering species on the removal of dyes were also investigated and the dye removal obtained under optimal conditions were 93.12% for BB1 and 97.34% for BR46. The obtained results showed that the removal of dye with modified nanoparticles was better than unmodified nanoparticles.

Keywords: Gamma alumina nanoparticles, Textile dye removal, Spectrophotometry, Modified nano-alumina, Response surface method.

Nitrate removal from aqueous solution with modified clinoptilolite zeolite

D. Yousefpoor¹, A. Jodaei^{2,3,*}, A. Afaghi⁴

1. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.
3. Assistant Prof. of Industrial Nanotechnology Research Center, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
4. Assistant Prof. of Department of Biotechnology, Sofian Branch, Islamic Azad University, Sofian, Iran.

Abstract: Nitrate ions are considered as a serious threat to surface and underground water sources due to their high solubility in water. Therefore, it is necessary to remove them from water sources. There are many ways to remove nitrate from water. Among the simple ones, removal with adsorbents such as zeolites can be mentioned. In this research, particles of copper oxide/iron oxide were loaded on the Miyaneh clinoptilolite zeolite. The physical and chemical properties of prepared nanosorbents were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflection spectroscopy (DRS), and specific surface area measurement by BET method. After choosing the appropriate adsorbent, The effects of operating parameters such as pollutant concentration, adsorbent dose, and solution pH on the removal efficiency were investigated. The highest nitrate adsorption efficiency was obtained on clinoptilolite zeolite loaded with 5% copper oxide at pH around 4-9, at low nitrate concentrations, and adsorbent dose of 15 mg/l.

Keywords: Natural Clinnoptiolite zeolite, Copper oxide, Iron oxide, Removal of sodium nitrate

Editorial Board

<i>H. R. Aghabozorg</i>	<i>Prof., Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>M. R. Jafari Nasr</i>	<i>Prof., Petrochemical Research and Technology Co.</i>
<i>A. A. Katbab</i>	<i>Prof., Polymer Science Faculty, Amirkabir University of Technology</i>
<i>M. Khosravi</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch</i>
<i>H. Mahdavi</i>	<i>Prof., Department of Chemistry, University of Tehran</i>
<i>A. R. Mahjoub</i>	<i>Prof., Department of Chemistry, Tarbiat Modares University</i>
<i>M. R. Sohrabi</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, University of Tehran</i>
<i>S. Taghvaei-Ganjali</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch</i>
<i>R. Zadmand</i>	<i>Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran</i>

Advisory Board

<i>Abbasian, A.</i>	<i>Assistant Prof. of Organic Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch</i>
<i>Davallo M.</i>	<i>Associate Prof. of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Ehsani, M.R.</i>	<i>Professor of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology</i>
<i>Ezzatzadeh E.</i>	<i>Assistant Prof. of Organic Chemistry, Islamic Azad University, Ardabil Branch</i>
<i>Fakoor M.</i>	<i>Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Fatoorehchi, H.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, University of Tehran</i>
<i>Ganjali, M.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, University of Tehran</i>
<i>Hadi Bidakhavidi, M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, University of Qome</i>
<i>Heidari H.</i>	<i>Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Alzahra University</i>
<i>Honarkar, H.</i>	<i>Assistant Prof., of Polymer Chemistry, Iran Polymer and Petrochemical Institute</i>
<i>Ipaktschi, Y.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, University of Giessen, Germany</i>
<i>Irاندokht, A.A.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Islampour, R.</i>	<i>Professor of Physical Chemistry, Kharazmi University</i>
<i>Mirzaaghayan, M.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Moghimi, A.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, Imam-Hossein University</i>
<i>Mojtahedi, M.M.</i>	<i>Professor of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Parastar Shahri, H.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Sharif University of Technology</i>
<i>Pirsa, S.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Urmia University</i>
<i>Pouretedal H.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, Malek Ashtar University of Technology</i>
<i>Pourmortazavi, S.M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Malek Ashtar University of Technology</i>
<i>Rahmani F.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, University of Kurdistan</i>
<i>Rezapour, M.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Saber Tehrani M.</i>	<i>Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Sadegh Hassani, S.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Sedaghat S.</i>	<i>Professor of Applied Chemistry, Islamic Azad University Shahr-e-Qods Branch</i>
<i>Sheydaei M.</i>	<i>Professor of Applied Chemistry, Kharazmi University</i>
<i>Tadayon, F.</i>	<i>Assistant Prof., of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Tarlani, A.A.</i>	<i>Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Zahedi P.</i>	<i>Associate Prof. of Chemical Engineering, University of Tehran</i>

Synthesis of NiO nanoparticles doped with Cu (II) by a planetary ball mill and its characterization 87

E. Sajjadi, M. Darbandi

Chemical ionization of valine amino acid at atmospheric pressure using ion mobility spectrometer equipped with corona discharge ionization source 88

M. Tozihi, N. Najafloo, H. Bahrami

Investigating the antibacterial effects of polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone composite nanofiber mat containing clindamycin 89

S. Yousefi Mogadam, H. Ziyadi, M. Hekmati, F. Seyedi

Electrocatalytic activity of Pt/C nanocatalyst stabilized by different amounts of sodium citrate in oxygen reduction reaction 90

K. Mehrabinejad, M. Khairmand

Application of statistical methods of time series analysis for a very fast and accurate determination of equilibrium thermodynamic conditions of gas-liquid water-hydrate systems in isochoric operation 91

A. Irandokht

Removal of some textile cationic dyes from industrial wastewater using modified gamma alumina nanoparticles 92

M. Saadadi, S.I. Mosavi, M. Iranifam

Nitrate removal from aqueous solution with modified clinoptilolite zeolite 93

D. Yousefpoor, A. Jodaei, A. Afaghi